



**Методические указания для выполнения  
лабораторных работ**

**«Анализ кривых ТГ И ДТА  
термо- и реактопластов»**

**по дисциплине  
«Структура и свойства композитов»**

**Энгельсский технологический институт (филиал) федерального  
государственного бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования «Саратовский государственный технический  
университет имени Гагарина Ю.А.»**

**Методические указания для выполнения  
лабораторных работ**

**«Анализ кривых ТГ И ДТА  
термо- и реактопластов»**

по дисциплине  
«Структура и свойства композитов»  
для студентов направлений  
18.04.01 – Химическая технология,  
профиль «Химическая технология композиционных материалов и покрытий»  
очной формы обучения

*Электронное издание локального распространения*

Энгельс 2026

## ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛИМЕРОВ

Термический анализ применяется для исследования процессов, происходящих в индивидуальных веществах или многокомпонентных системах при нагревании или охлаждении и сопровождающихся изменением внутреннего теплосодержания системы. Термический анализ объединяет группу методов, отличающихся аппаратным оформлением и измеряемой характеристикой. Если измеряется температура образца, метод называется термографией, масса образца – термогравиметрией, количество выделившегося тепла – калориметрией, объем – дилатометрией и т.д.

## ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

При термографическом анализе регистрируемой характеристикой вещества является температура  $T$  как функция времени  $\tau$ . При этом записывается термограмма в координатах  $T-\tau$  (абсолютная схема эксперимента). Наиболее ценную информацию получают методом дифференциально-термического анализа (ДТА), при котором измеряется разность температур  $\Delta T$  исследуемого образца и инертного эталона (рис. 1). В качестве эталона используют вещество, не претерпевающее термических превращений в данном температурном интервале. Эта термограмма записывается в координатах  $\Delta T - \tau$  (дифференциальная схема эксперимента). На рис. 2 представлена схематическая кривая ДТА полимера, охватывающая всю температурную область существования полимера. Пики, расположенные над основной (базовой) линией, обычно соответствуют экзотермическим процессам (кристаллизация, окисление), а пики под основной (базовой) линией — эндотермическим (плавление, деструкция), для стеклования характерен перегиб на кривой ДТА.

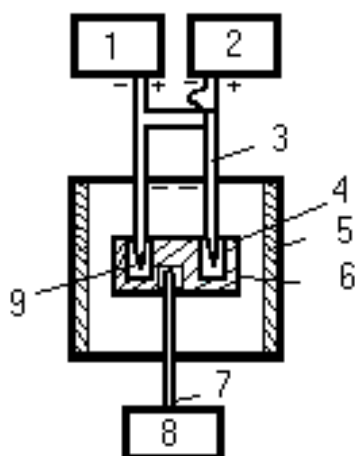


Рис. 1. Схема прибора для дифференциально-термического анализа:  
 1- регистратор разности температур; 2 -регистратор температуры образца; 3 -  
 комбинированная термопара; 4 - блок для исследуемого образца и инертного  
 вещества; 5 – печь; 6 - ячейка с исследуемым образцом;  
 7 - термопара; 8 - программный регулятор нагрева печи;  
 9 - ячейка с инертным веществом



Рис.2. Схематическая кривая дифференциально-термического анализа полимера

Преобразования, происходящие в полимерах при изменении температуры, можно разделить на две группы — физические и химические.

**Физические превращения.** Физические переходы в полимерах изучаемые методом ДТА, по мере повышения температуры располагаются в следующем порядке: стеклование, «холодная» кристаллизация, переходы типа кристалл — кристалл, кристаллизация из расплава, плавление. Стеклование, не являясь фазовым переходом, характеризуется постепенным

изменением теплоемкости с температурой. На кривых ДТА это отражается отклонением от базовой линии в сторону ступенчатого уменьшения  $\Delta T$ . За температуру стеклования обычно принимают начало этого отклонения.

Кристаллизация полимеров обычно сопровождается выделением скрытой теплоты, что на термограммах выражает, экзотермическими пиками (в том случае, если скорость кристаллизации выше скорости охлаждения или нагревания). Площади под пиками соответствуют теплоте фазовых превращений и по абсолютной величине одинаковы для кристаллизации и плавления. Однако отсутствие экзотермических пиков на термограммах не является доказательством того, что кристаллизации не происходит, поскольку она может осуществляться очень медленно. Характерными точками пика являются температуры его начала, максимума и окончания. Некоторые полимеры (например, полиэферы, полиуретаны) могут кристаллизоваться при нагревании при температурах значительно ниже температуры плавления, но выше их температуры стеклования. Это называется «холодной» кристаллизацией. При этом происходит упорядочение близлежащих соседних звеньев в аморфных областях, не сопровождающееся перестройкой в расположении молекул. Экзотермический пик «холодной» кристаллизации предшествует эндотермическому пику плавления полимера.

Особенно часто с помощью ДТА исследуют процесс плавления полимеров, т. е. переход из кристаллического состояния в аморфное. Из-за дефектности кристаллической структуры полимеров эндотермический пик плавления находится в температурном интервале, ширина которого обусловлена неоднородностью макромолекул по молекулярной массе и особенностью структуры полимеров (степенью кристалличности, размером и типом надмолекулярных образований). Начало плавления определяют по началу резкого отклонения кривой ДТА от базовой линии (см. рис.2), а за температуру плавления принимают температуру, соответствующую максимуму пика. Для многих полимеров характерно наличие на кривой ДТА

в области плавления не одного, а двух или нескольких пиков. Это объясняется существованием в полимерах кристаллитов различной степени совершенства, а также полиморфизмом полимера, т. е. его способностью существовать в нескольких кристаллических модификациях. По площадям пиков плавления можно определить теплоты плавления, предварительно прокалибровав прибор по веществу с известной теплотой:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{эт}} \cdot A \cdot m_{\text{эт}} / (A_{\text{эт}} \cdot m) \quad (1)$$

где  $\Delta H$  - теплота плавления полимера, Дж/г;  $\Delta H$  - теплота плавления эталона, Дж/г;  $m$  и  $m_{\text{эт}}$  - масса образца полимера и эталона, г;  $A$  и  $A_{\text{эт}}$  - площади пиков полимера и эталонного вещества.

Например, для расчета истинных теплот плавления полиэтилена прибор калибруют по бензойной кислоте, теплота плавления которой 142,4 Дж/г.

Если известна теплота плавления  $\Delta H^*$  полностью закристаллизованного полимера, то степень кристалличности  $\alpha$  можно определить по уравнению

$$\alpha = (\Delta H / \Delta H^*) \times 100 \quad (2)$$

В качестве  $\Delta H^*$  для полиэтилена принята теплота плавления кристаллического дотриаконтана  $C_{32}H_{66}$ , равная 271,3 Дж/г.

**Химические превращения.** С помощью ДТА можно изучать процессы получения полимеров, определять оптимальные условия реакции, исследовать влияние состава на их скорость и др. и химические превращения полимеров. Например, можно определить оптимальные условия вулканизации каучуков, отверждения эпоксидных смол, охарактеризовать способность полимера к окислению. Кроме того, ДТА широко применяют для оценки термостабильности и термодеструкции полимеров.

Более детальные сведения о термическом поведении полимеров дает совмещение ДТА с другими методами исследования: измерением электропроводности, термогравиметрией, термомеханическим методом,

газовой хроматографией.

Существует много приборов для проведения ДТА (дифференциальных термографов), отличающихся устройством нагревательных элементов, регистрирующих приборов и т. п. Однако принцип действия всех этих приборов в общем один и тот же (рис.1).

## **ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

Некоторые химические процессы, протекающие в веществе при нагревании, сопровождаются изменением его массы (термоокисление, деструкция и др.)- Поэтому метод ДТА может быть существенно дополнен применением термогравиметрического анализа (ТГА), сущность которого заключается в оценке изменения массы полимера в зависимости от температуры. Разновидностями ТГА являются: а) изотермическая (или статическая) термогравиметрия (ТГ), когда массу образца измеряют во времени при постоянной температуре; б) квазистатическая (или ступенчатая), когда образец выдерживают при какой-либо температуре до постоянного значения массы с последующим ступенчатым повышением температуры образца; в) динамическая, когда измеряют массу образца при непрерывном нагревании с определенной скоростью.

Кривая зависимости изменения массы от температуры называется термогравиметрической кривой или кривой ТГ. По кривой ТГ можно определить термостабильность (термостойкость) полимера. Термостабильность оценивается температурой начала разложения полимера  $T_n$ , при которой начинается потеря массы и кривая ТГ отклоняется от исходного нулевого значения, а также температурами  $T_{10}$ ,  $T_{20}$ ,  $T_{50}$ , при которых происходит потеря 10, 20 и 50% массы в одних и тех же условиях эксперимента (скорость нагрева, среда и т. д.). Температура, при которой происходит полное разложение вещества, называется конечной температурой разложения  $T_k$ .

## **ДЕРИВАТИВНАЯ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ**

Деривативная термогравиметрия (ДТГ) регистрирует скорость изменения массы вещества во времени. Кривая ДТГ записывается в виде ряда пиков, положение которых совпадает по температурной шкале со ступенями кривой ТГ (рис.3). С помощью кривых ДТГ можно определить температурные пределы реакции и температуру, соответствующую

максимальной скорости реакции. Математической обработкой кривых ТГ и ДТГ можно рассчитать кинетические параметры процесса деструкции вещества: энергию активации  $E_a$  и порядок реакции  $n$ . Предложено несколько методов расчета, из которых наибольшее применение нашли метод Фримена и Кэрола и метод двойного логарифмирования.

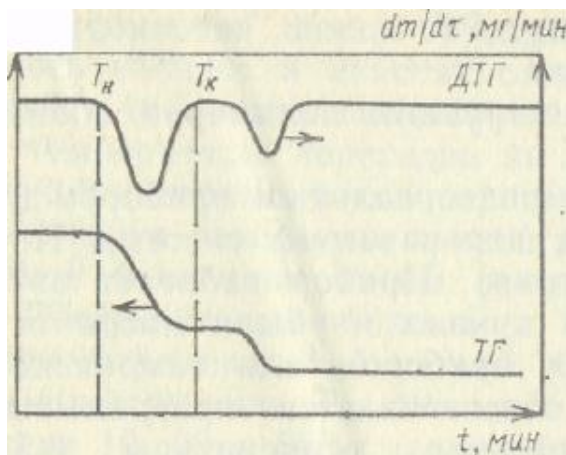


Рис. 3. Типичные кривые ТГ и ДТГ

*Метод Фримена и Кэрола.* Согласно этому методу для текущей скорости разложения конденсированного вещества  $\omega_T$ , соответствующей температуре  $T$ , в данный момент времени  $\tau$  справедливо выражение

$$\omega_\tau = -dG/dT = (Z/\beta)e^{E_a/RT} G^n, \quad (3)$$

где  $G$  - масса образца, расходуемого в реакции, мг;  $T$  - температура, К;  $Z$  - предэкспонента в уравнении Аррениуса;  $\beta$  - скорость нагрева, К/мин;  $R$  - универсальная газовая постоянная, кДж/(моль×К).

Если уравнение (3) применить для двух температур при  $\beta = \text{const}$ , то после логарифмирования и вычитания одного из другого получаются следующие выражения:

$$\Delta \lg \omega_\tau = n \Delta \lg G - (E_a/2,303R) \Delta (1/T), \quad (4)$$

или

$$\Delta \lg \omega_\tau = n \Delta \lg G - (E_a/2,303R) \Delta (1/T), \quad (5)$$

$$\omega_{\tau} = \omega_{\tau} \beta \quad (6)$$

Таким образом, из одной кривой ТГ могут быть найдены величины  $E_a$  и  $n$ . Для этого необходимо построить зависимости  $\lg \omega/\tau$  от  $\lg G$  и  $\lg \omega/\tau$  от  $1/T$ . По тангенсу угла наклона первой из них находят порядок реакции  $n$ , второй - энергию активации  $E_a = 2,303Rtg\alpha$ .

*Метод двойного логарифмирования.* При постоянной скорости нагревания с учетом того, что термоокислительная деструкция полимеров протекает, как правило, по реакции первого порядка, справедливо уравнение:

$$\ln[\ln(G_i/G)] = -\frac{E}{RT} + \ln\left[\frac{Z\Delta T}{\beta}\right], \quad (7)$$

где  $\Delta T = T - T_i$  - постоянная величина;  $G_i$  и  $G$  - масса образца при температурах  $T_i$  и  $T$ . Построив графическую зависимость в координатах  $\ln[\ln(G_i/G)] - 1/T$  и определив тангенс угла наклона полученной прямой, по уравнению  $E_a = tg\alpha RT$  можно рассчитать  $E_a$  процесса термодеструкции полимера.

Наиболее распространенным и универсальным прибором для проведения ДТА и ТГА является дериватограф системы Паулик - Эрдеи фирмы MOM (Венгрия). Прибор работает автоматически, запись температурных кривых и убыли массы осуществляется фоторегистрирующим прибором или самописцем. Равномерность прогрева печи обеспечивается программным управлением при скорости подъема температуры 0,5 - 20°C/мин; максимальная температура печи составляет 1200 - 1500 °C. С помощью дериватографа на одном образце можно одновременно определять потерю массы (кривая ТГ), скорость изменения массы (кривая ДТГ), тепловые эффекты (кривая ДТА) и изменение температуры (кривая Т). Типичные кривые, полученные на дериватографе, приведены на рис. 4.

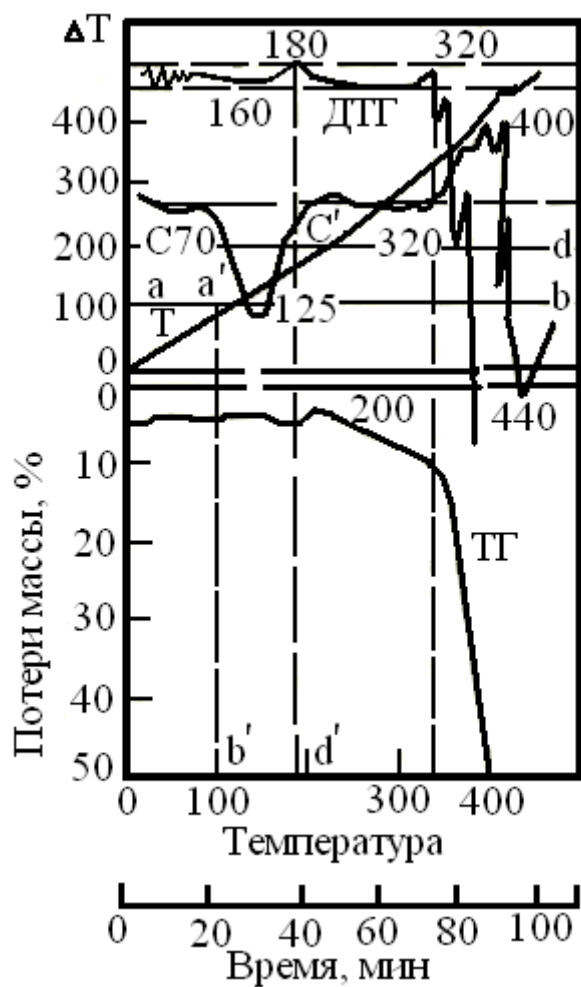


Рис. 4. Дериватограмма полиэтилена: ТГ – термогравиметрическая кривая;  
 ДТГ – кривая дифференциального термогравиметрического анализа;  
 ДТА – кривая дифференциально-термического анализа;  
 Т – кривая изменения температуры

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Работа 1. Оценка влияния антипирена на термостойкость эпоксидной смолы

**Цель работы:** определить ДТА и ТГА эпоксидной смолы и оценить влияние антипирена на ее свойства.

*Образцы и реактивы:* образец эпоксидной смолы ЭД-20 с добавкой антипирена и без.

*Приборы и принадлежности:* дериватограф, тигли (2 шт.).

#### **Порядок работы:**

- 1) проведение ДТА и ТГА образца полимера на дериватографе;
- 2) расчет энергии активации  $E_a$  процесса деструкции и порядка реакции.

**Методика работы.** Навеску исследуемого полимера ( $\approx 0,1$ г) помещают в один платиновый тигель, а в другой — такую же навеску эталонного вещества. Оба тигля помещают в дериватограф на термопары, накрывают кварцевым стаканом, опускают печь и образцы подвергают анализу согласно инструкции к прибору.

**Обработка результатов.** На дериватографе записывают кривые ДТА, ДТГ, ТГ и Т в виде функции определяемой величины от времени (рис.4). Для их обработки осуществляют перевод в кривые зависимости от температуры. Это осуществляется при помощи кривой Т, показывающей изменение температуры исследуемого образца от времени. Для нанесения на ось абсцисс температурной шкалы через точки пересечения горизонтальных калибровочных линий температуры ( $ab, cd \dots$ ) и кривой Т (точки  $a', b', c' \dots$ ) опускают перпендикуляры ( $a'b', c'd' \dots$ ) на ось абсцисс и наносят соответствующие значения температур. На основании полученной температурной шкалы определяют температуры переходов на кривых ДТА,

ДТГ, ТГ, проектируя характерные точки перегибов на ось абсцисс. Кроме того, проектируя минимумы кривой ДТГ на кривую ТГ, можно определить изменение массы, вызванное какими-либо переходами.

Потерю массы образцы (в %) находят на кривой ТГ, пользуясь штриховальной сеткой. Определяют температуру начала термодеструкции  $T_H$ , а также температуры, соответствующие потере 10, 20 и 50% массы образца полимера —  $T_{10}$ ,  $T_{20}$  и  $T_{50}$ .

**Задание.** По значениям  $E_a$  процесса деструкции и температуре начала термодеструкции  $T_H$  оценить влияние антипирена на термостойкость эпоксидной смолы.

## **Работа 2. Определение влияния модифицирующей добавки на свойства фенолформальдегидной смолы**

**Цель работы:** определить ДТА и ТГА фенолформальдегидной смолы и оценить влияние модифицирующей добавки на ее свойства.

*Образцы и реактивы:* образцы немодифицированной и модифицированной фенолформальдегидной смолы.

*Приборы и принадлежности:* дериватограф, тигли (2 шт.).

### **Порядок работы:**

- 1) проведение ДТА и ТГА образца полимера на дериватографе;
- 2) расчет энергии активации  $E_a$  процесса деструкции и порядка реакции.

**Методика работы.** Навеску исследуемого полимера ( $\approx 0,1$ г) помещают в один платиновый тигель, а в другой - такую же навеску эталонного вещества. Оба тигля помещают в дериватограф на термопары, накрывают кварцевым стаканом, опускают печь и образцы подвергают анализу согласно инструкции к прибору.

**Обработка результатов.** На дериватографе записывают кривые ДТА, ДТГ, ТГ и Т в виде функции определяемой величины от времени (рис.4). Для их обработки осуществляют перевод в кривые зависимости от температуры. Это осуществляется при помощи кривой Т, показывающей изменение температуры исследуемого образца от времени. Для нанесения на ось абсцисс температурной шкалы через точки пересечения горизонтальных калибровочных линий температуры (ab, cd...) и кривой Т (точки a', b', c'...) опускают перпендикуляры (a'b', c'd' ...) на ось абсцисс и наносят соответствующие значения температур. На основании полученной температурной шкалы определяют температуры переходов на кривых ДТА, ДТГ, ТГ, проектируя характерные точки перегибов на ось абсцисс. Кроме того, проектируя минимумы кривой ДТГ на кривую ТГ, можно определить изменение массы, вызванное какими-либо переходами.

Потерю массы образца (в %) находят на кривой ТГ, пользуясь штриховальной сеткой. Определяют температуру начала термодеструкции  $T_H$ , а также температуры, соответствующие потере 10, 20 и 50% массы образца полимера —  $T_{10}$ ,  $T_{20}$  и  $T_{50}$ .

**Задание.** По значениям  $E_a$  процесса деструкции и температуре начала термодеструкции  $T_H$  оценить влияние модифицирующей добавки на термостойкость фенолформальдегидной смолы.

#### Контрольные вопросы

1. Какую группу методов определяет термический анализ?
2. В чем сущность дифференциально-термического анализа (ДТА)?
3. Какие физические и фазовые переходы в полимерах можно исследовать методом ДТА?
4. Охарактеризуйте возможности ДТА в исследовании химических превращений полимеров.

5. Какую информацию можно получить в результате термогравиметрического анализа (ТГА) полимеров?
6. Какие разновидности термогравиметрии вы знаете?
7. Каким образом по кривым ДТА можно определить степень кристалличности полимера?
8. Какими температурными характеристиками оценивается термостабильность полимера?

#### Список литературы

1. Термический анализ в изучении полимеров: учебное пособие / О.Т. Шипина [и др.]. - Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2014. - 99 с. - ISBN 978-5-7882-1538-9. — Текст: электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS: [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/62010.html>
2. Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. - М.: Наука, 1970. - 419 с.
3. Павлова С.А. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений / С.А.Павлова, И.В.Журавлева, Ю.И.Толчинский. - М.: Химия, 1983. - 120 с.
4. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров: пер. с англ./ под ред. В.В.Коршака. - М.: Мир, 1983. Ч.2. С.171-202.

Все права на размножение и распространение в любой форме остаются за разработчиком.  
Нелегальное копирование и использование данного продукта запрещено.

Левкина Наталья Леонидовна

# **АНАЛИЗ КРИВЫХ ТГ И ДТА ТЕРМО- И РЕАКТОПЛАСТОВ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ИНТЕРВАЛОВ ПЕРЕХОДОВ**

Методические указания

Ответственный за выпуск Левкина Н.Л.  
Оригинал-макет Левкина Н.Л.

413100, Россия, Саратовская область, г. Энгельс, пл. Свободы, 17  
ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.

Регистрационный номер \_\_\_\_\_