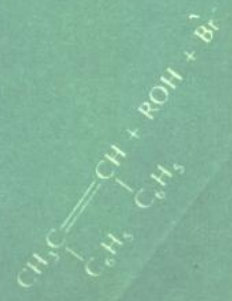
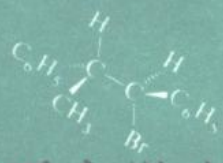
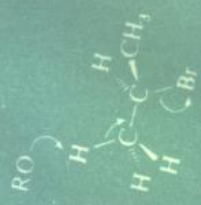
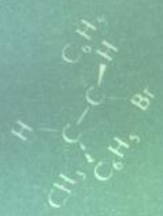
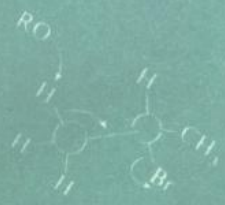
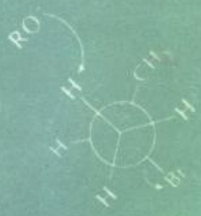
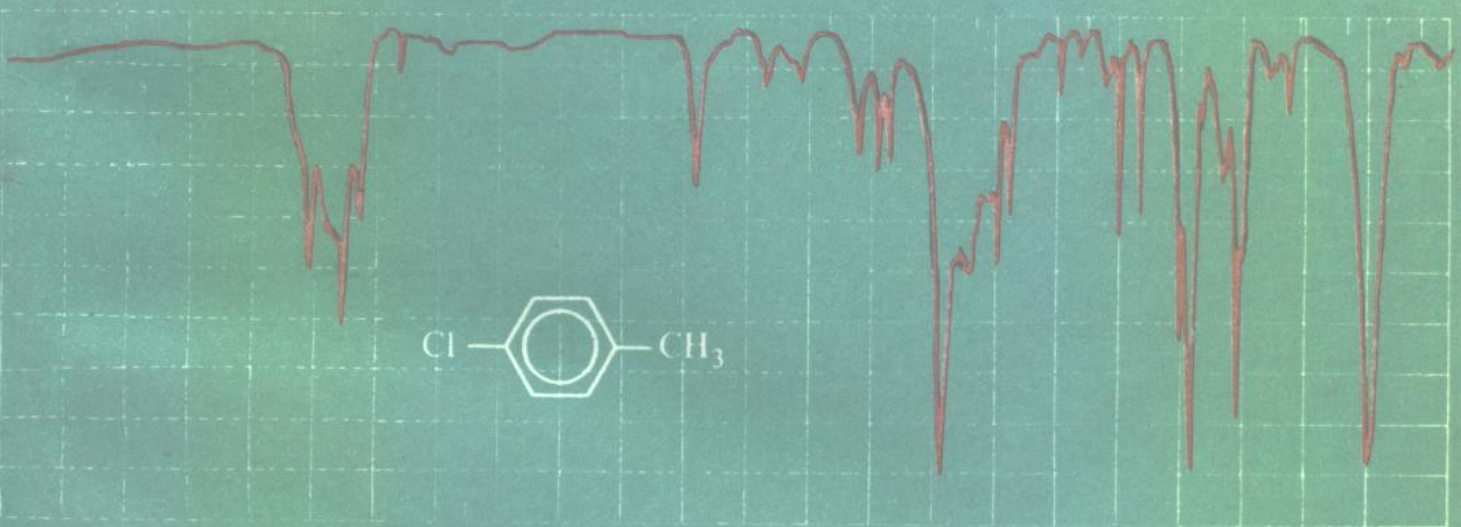


# 高分子材料近代测试技术

高家武 主编  
 雷渭媛 张复盛 编  
 张秋禹 伍必兴



北京航空航天大学出版社

# 高分子材料近代测试技术

高家武 主编

雷渭媛 张复盛 编  
张秋禹 伍必兴

北京航空航天大学出版社

(京)新登字 166 号

## 内 容 简 介

本书系航空航天工业高等院校高分子材料专业学生的试用教材。根据目前教学计划的要求和科学技术的发展,精选了较为重要的且广泛应用的技术,包括差热分析和差示扫描量热法、热重法和微商热重法、热机械分析和动态力学分析、动态介电分析、气相色谱和裂解气相色谱、红外光谱、核磁共振波谱、X射线衍射、电子显微镜以及表面分析能谱等,分别介绍各种技术的发展简况,测试原理,结构组成,影响因素以及在高分子材料与工程研究中的应用实例。

全书内容丰富,实用性强,并附有思考题,可供有关专业教师和科技人员参考。

# 高分子材料近代测试技术

GAOFENZI CAILIAO JINDAI CESHU JISHU

高家武 主编

雷渭媛 张复盛 张秋禹 伍必兴 编

责任编辑 陶金福

北京航空航天大学出版社出版

朝阳科普印刷厂印装

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经销

\*

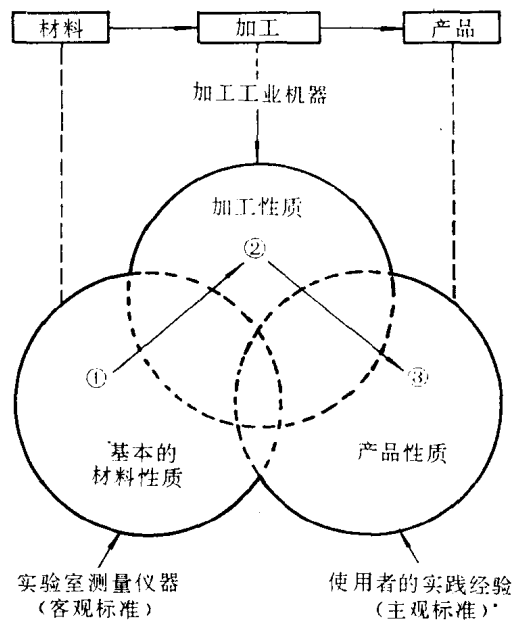
787×1092 1/16 印张:23 字数:582千字

1994年12月第一版 1994年12月第一次印刷 印数:3000册

ISBN 7-81012-500-1/TB·055 定价:13.30元

# 前 言

高分子材料及其成品的性能与其化学、物理的组成、结构以及加工条件密切相关。为了表征性能与组成、结构和加工参数之间的关系,分析测试技术将起到唯一的决定作用;并为评定材料质量,改进产品性能和研制新材料提供依据。正如 D W Van Krevelen 1967 年提出的材料-加工-产品性能关系的概貌图所示,不管是基本的材料性质,还是加工性质(或加工参数)以及产品性质,客观标准的评定都需要某种测试技术提供参数进行表征。鉴此,为适应高分子材料(含复合材料)专业的发展,北京航空航天大学 and 西北工业大学陆续为学生新开设了《高分子材料近代测试技术》课程,同时编写了教学讲义,经六届学生试用,实践证明,效果很好,进而合编此书。



材料—加工—产品性能关系概貌图

值得提出的是,书中有些内容系笔者多年的科研成果,因而,更具有针对性。除此,还对某些虽然目前因条件所限应用尚不普遍,但具有重要科学意义的新技术也给以介绍。这就使得毕业的学生既能掌握现行实用的技术,又能拓宽眼界,展望未来。这也是本书的目的所在。

\* 虽然某些产品性质的评价因人而异,但评价产品性质还是有客观标准的。

本书由北京航空航天大学高家武编写第一、二、三章,伍必兴编写第四章,张复盛编写第五、六章,西北工业大学张秋禹编写第七、八章,雷渭媛编写第九、十章。全书承蒙清华大学化学系李余增审阅,并提出一些有益的意见。对此,编者表示衷心的感谢。

由于本书内容涉及面较广,加之各种技术的特殊性,因此,全书所用符号和缩写不作统一表示,请读者按章理解其义。

限于编者水平,又因教学急需而时间仓促,书中谬误之处在所难免,恳请读者批评指正,以备修订。

编 者

于北京航空航天大学

一九九三年九月

# 目 录

## 第一章 差热分析和差示扫描量热法

1.0 热分析 .....	(1)
1.1 差热分析和差示扫描量热法发展简史 .....	(4)
1.1.1 差热分析 .....	(4)
1.1.2 差示扫描量热法 .....	(6)
1.2 差热分析和差示扫描量热法的测试原理与仪器组成 .....	(7)
1.2.1 差热分析的测试原理与仪器组成 .....	(7)
1.2.2 差示扫描量热法测试原理与仪器组成 .....	(14)
1.3 影响差热分析曲线和差示扫描量热法曲线的因素 .....	(23)
1.3.1 仪器方面因素 .....	(23)
1.3.2 操作条件的影响 .....	(24)
1.3.3 样品方面的影响因素 .....	(26)
1.4 差热分析和差示扫描量热法的应用 .....	(30)
1.4.1 一般应用 .....	(30)
1.4.2 高分子材料研究中应用 .....	(31)
思考题 .....	(53)
参考文献 .....	(54)

## 第二章 热重法和微商热重法

2.1 热重法和微商热重法的起源与发展 .....	(55)
2.1.1 热重法和微商热重法的起源 .....	(55)
2.1.2 热重法和微商热重法定义 .....	(57)
2.2 热重法和微商热重法测试原理和仪器结构组成 .....	(58)
2.2.1 测试原理 .....	(58)
2.2.2 WRT-1 型微量热天平结构及测试原理 .....	(61)
2.2.3 失重量(率)的计算 .....	(62)
2.3 影响热重曲线(TG 曲线)的因素 .....	(63)
2.3.1 仪器方面的影响因素 .....	(63)
2.3.2 操作条件方面的影响 .....	(66)
2.3.3 样品方面的影响因素 .....	(68)
2.3.4 热重法的温度和质量校准 .....	(71)
2.4 热重法(微商热重法)在 高分子材料研究中应用 .....	(73)
2.4.1 热重法用于高分子材料热稳定性的评定 .....	(74)
2.4.2 热重法用于高分子材料的添加剂的分析 .....	(77)
2.4.3 热重法用于高分子材料的共聚物和共混物的分析 .....	(78)

2.4.4	热重法用于高分子材料中挥发物的分析	(80)
2.4.5	热重法用于高分子材料中水分(含湿量)的测定	(80)
2.4.6	热重法用于高分子材料氧化诱导期的测定	(81)
2.4.7	热重法用于高分子材料固化过程分析	(81)
2.4.8	热重法预测高分子材料的使用寿命	(83)
	思考题	(84)
	参考文献	(84)

### 第三章 静、动态热—力学分析

3.1	热机械分析	(85)
3.1.1	热膨胀法	(85)
3.1.2	热机械分析	(86)
3.2	动态热机械分析	(93)
3.2.1	动态热机械分析定义与特点	(94)
3.2.2	动态热机械分析测试原理与仪器	(94)
3.2.3	动态热机械分析在 高分子材料中应用	(114)
	思考题	(125)
	参考文献	(126)

### 第四章 动态介电分析

4.1	动态介电分析概述	(127)
4.2	动态介电分析基本原理	(127)
4.2.1	介电分析的基本原理	(127)
4.2.2	动态介电分析的基本原理	(137)
4.3	动态介电分析仪器	(139)
4.3.1	动态介电分析仪的组成	(139)
4.3.2	动态介电分析仪的测试原理	(139)
4.4	动态介电分析在 高分子材料研究中应用	(140)
4.4.1	聚合物基复合材料固化工艺条件拟定的研究	(141)
4.4.2	聚合物基复合材料固化工艺过程监控的研究	(143)
	思考题	(147)
	参考文献	(147)

### 第五章 气相色谱和裂解气相色谱

5.1	色谱法概述	(148)
5.1.1	色谱法的产生及其发展	(148)
5.1.2	气相色谱法的特点	(149)
5.1.3	色谱流出曲线和有关术语	(149)
5.2	气相色谱仪	(151)
5.2.1	气相色谱仪的组成	(151)
5.2.2	气相色谱仪的检测器	(152)

5.3	气相色谱分离原理 .....	(154)
5.3.1	试样中各组分在气-固色谱柱中的分离原理 .....	(154)
5.3.2	试样中各组分在气-液色谱柱中的分离原理 .....	(154)
5.3.3	分配系数 .....	(155)
5.4	色谱分离条件的选择 .....	(155)
5.4.1	固定相的选择 .....	(155)
5.4.2	分离条件的选择 .....	(157)
5.5	定性分析方法 .....	(159)
5.5.1	利用纯物质对照的定性分析方法 .....	(159)
5.5.2	利用文献保留数据的定性分析法 .....	(160)
5.5.3	与其它方法结合的定性法 .....	(161)
5.6	定量分析方法 .....	(161)
5.6.1	峰面积的测量 .....	(161)
5.6.2	校正因子 .....	(162)
5.6.3	几种定量分析方法 .....	(163)
5.7	裂解气相色谱法 .....	(164)
5.7.1	概述 .....	(164)
5.7.2	高分子化合物的热裂解机理 .....	(165)
5.7.3	裂解装置 .....	(166)
5.7.4	裂解气相色谱法的应用 .....	(166)
	思考题 .....	(171)
	参考文献 .....	(171)

## 第六章 红外光谱

6.1	红外光谱概述 .....	(172)
6.2	红外光谱基本原理 .....	(173)
6.2.1	吸收峰的位置 .....	(174)
6.2.2	吸收峰的强度及其影响因素 .....	(178)
6.2.3	红外光谱的特征区、指纹区及 8 个重要区段 .....	(179)
6.3	有机官能团的红外吸收谱带 .....	(180)
6.3.1	烷烃 .....	(180)
6.3.2	烯烃 .....	(181)
6.3.3	炔烃 .....	(182)
6.3.4	芳香环 .....	(183)
6.3.5	醇和酚 .....	(185)
6.3.6	醚 .....	(185)
6.3.7	胺 .....	(186)
6.3.8	醛和酮 .....	(188)
6.3.9	羧酸 .....	(188)
6.3.10	羧酸衍生物 .....	(190)
6.4	红外光谱仪器和实验技术 .....	(194)



6.4.1 红外光谱仪 .....	(194)
6.4.2 样品制备 .....	(198)
6.5 红外光谱应用 .....	(199)
6.5.1 定性分析 .....	(199)
6.5.2 定量分析 .....	(202)
6.5.3 高聚物方面的应用 .....	(204)
思考题 .....	(206)
参考文献 .....	(209)

## 第七章 核磁共振波谱

7.1 概况 .....	(210)
7.2 核磁共振的基本原理 .....	(210)
7.2.1 核磁共振的产生 .....	(210)
7.2.2 弛豫过程 .....	(212)
7.2.3 核磁共振参数 .....	(213)
7.3 核磁共振波谱仪及实验技术 .....	(217)
7.3.1 核磁共振波谱仪简介 .....	(217)
7.3.2 实验方法和技术 .....	(219)
7.4 $^1\text{H}$ 核磁共振波谱 .....	(222)
7.4.1 质子化学位移 .....	(222)
7.4.2 偶合常数 .....	(225)
7.4.3 谱图解析 .....	(228)
7.5 $^{13}\text{C}$ 核磁共振波谱 .....	(229)
7.5.1 $^{13}\text{C}$ -NMR 与 $^1\text{H}$ -NMR 的比较 .....	(229)
7.5.2 $^{13}\text{C}$ -化学位移 .....	(230)
7.5.3 偶合常数 .....	(232)
7.5.4 谱图解析 .....	(233)
7.6 NMR 在高聚物研究中的应用 .....	(236)
7.6.1 应用简介 .....	(236)
7.6.2 NMR 在聚合物研究中的一般应用 .....	(236)
7.6.3 固体 NMR 技术在高聚物研究中的应用 .....	(240)
思考题 .....	(242)
参考文献 .....	(243)

## 第八章 X 射线衍射

8.1 概况 .....	(245)
8.2 晶体学基本知识简介 .....	(245)
8.2.1 晶体结构的周期性和点阵 .....	(245)
8.2.2 晶体结构的对称性、点群和空间群 .....	(246)
8.2.3 晶面与晶向指数 .....	(248)
8.2.4 倒易点阵 .....	(249)

8.3	X 射线衍射原理 .....	(251)
8.3.1	X 射线的产生及性质 .....	(251)
8.3.2	X 射线衍射原理 .....	(255)
8.4	X 射线衍射实验方法 .....	(260)
8.4.1	X 射线照相法 .....	(260)
8.4.2	X 射线衍射仪法 .....	(264)
8.5	X 射线衍射在高聚物研究中的应用 .....	(268)
8.5.1	高聚物的物相分析 .....	(268)
8.5.2	结晶度的测定 .....	(270)
8.5.3	取向度的测定 .....	(272)
8.5.4	微晶大小的测定 .....	(274)
8.5.5	高聚物晶体结构分析 .....	(275)
8.6	小角 X 射线散射 .....	(276)
8.6.1	小角散射 .....	(277)
8.6.2	小角衍射 .....	(278)
	思考题 .....	(279)
	参考文献 .....	(280)

## 第九章 电子显微镜

9.1	光学显微镜与电子显微镜 .....	(281)
9.1.1	光学显微镜的成像原理和分辨本领的极限 .....	(281)
9.1.2	电子束和电子显微镜的诞生 .....	(285)
9.2	透射电子显微镜 .....	(287)
9.2.1	电子透镜与象差 .....	(287)
9.2.2	透射电子显微镜图象的衬度原理 .....	(293)
9.2.3	透射电子显微镜的结构及主要性能指标 .....	(294)
9.2.4	透射电子显微镜用聚合物试样的制备技术 .....	(296)
9.2.5	透射电子显微镜在聚物质研究中的应用 .....	(300)
9.3	扫描电子显微镜 .....	(305)
9.3.1	扫描电子显微镜的成像原理 .....	(305)
9.3.2	扫描电子显微镜的结构及主要性能指标 .....	(310)
9.3.3	扫描电子显微镜用聚合物试样的制备技术 .....	(312)
9.3.4	扫描电子显微镜在聚合物研究中的应用 .....	(313)
	思考题 .....	(319)
	参考文献 .....	(319)

## 第十章 表面分析能谱

10.1	概述 .....	(320)
10.1.1	表面分析的重要性 .....	(320)
10.1.2	表面分析能谱发展简史 .....	(321)
10.1.3	表面能谱的分类 .....	(322)

10.2	光电子能谱和俄歇电子能谱的基本原理	(324)
10.2.1	光电子能谱(ESCA)的基本原理	(324)
10.2.2	俄歇电子能谱(AES)的基本原理	(331)
10.3	ESCA 和 AES 能谱仪的主要组成与结构	(332)
10.3.1	能谱仪的主要组成部分	(333)
10.3.2	ESCA 和 AES 能谱仪的结构	(336)
10.4	XPS 能谱分析实验方法和谱图的解析	(337)
10.4.1	XPS 能谱分析实验方法	(337)
10.4.2	XPS 能谱图的解析方法	(339)
10.5	ESCA (XPS) 能谱的应用	(342)
10.5.1	聚合物表面结构研究应用	(342)
10.5.2	在界面粘结研究上的应用	(344)
10.5.3	特种表面研究中的应用	(349)
	思考题	(352)
	参考文献	(352)

# 第一章 差热分析和差示扫描量热法

## 1.0 热分析

热分析 (Thermal Analysis), 国际热分析协会 (International Confederation for Thermal Analysis 简称 ICTA\*), 在 1968 年第二次国际热分析会议上通过一个命名报告中作过阐明, 而后在 1977 年第五次国际热分析会议上又作了修订。定义如下:

“在程控温度下, 测量物质的物理性质与温度关系的一类技术。”此处所说的物质是指被测样品和(或)它的反应产物, 而程序温度一般采用线性程序, 但也可以是温度的对数或倒数程序。

Thermal Analysis: “A group of techniques in which a physical property of a substance and/or its reaction products is measured as function of temperature whilst the substance is subjected to a controlled temperature program.”

按照定义, 称为热分析技术必须满足下述三条标准:

1. 必须测量物质的某种物理性质。诸如热学的、力学的、电学的、光学的、磁学的和声学的等。因此, 热分析技术所涉及的范围极其广泛。
2. 测量的物理量必须直接或间接表示为温度关系。
3. 测量的物理量必须在程控温度下测定。

上述定义, 若用数学表达式, 即

$$P = f(T) \quad (1.1)$$

$P$  是物质的物理性质,  $T$  是物质的温度, 而程控温度就是把温度作为时间的函数, 即

$$T = \varphi(t) \quad (1.2)$$

$t$  代表时间, 则

$$P = f(T \text{ 或 } t) \quad (1.3)$$

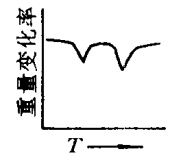
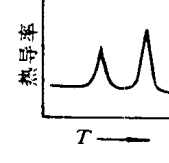
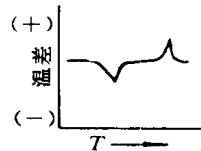
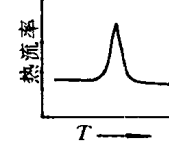
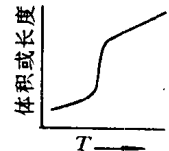
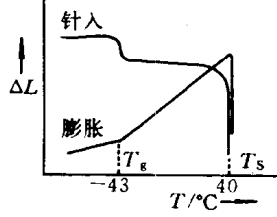
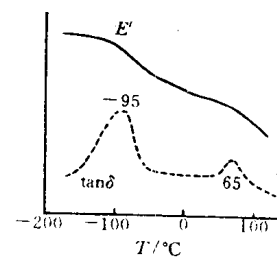
根据热分析定义, 其方法的分类及命名均列入表 1-1 中。

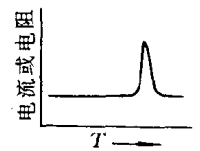
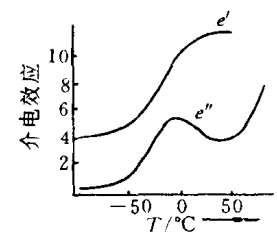
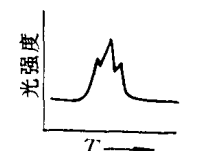
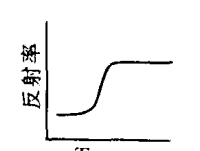
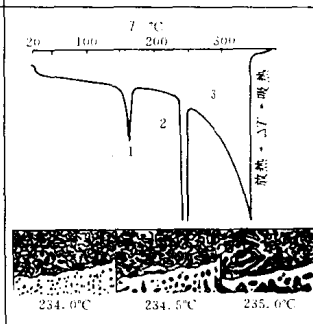
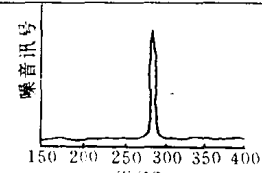
表 1-1 热分析方法的分类及其定义

物理性质	方法名称	定义	典型曲线
质量	热重法 Thermogravimetry (TG)	在程控温度下, 测量物质的质量与温度关系的技术。横轴为温度或时间, 从左到右逐渐增加; 纵轴为质量, 自上向下逐渐减少	

\* 1992.8 在英国召开的第十届会议, 拟将 ICTA 改为 ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry)

续表 1-1

物理性质	方法名称	定义	典型曲线
质 量	微商热重法 Derivative Thermogravimetry (DTG)	将热重法得到的热重曲线对时间或温度一阶微商的方法。横轴同上;纵轴为重量变化速率	
	逸出气体检测 Evolved Gas Detection (EGD)	在程控温度下,定性检测从物质中逸出挥发性产物与温度关系的技术(指明检测气体的方法)	
	逸出气体分析 Evolved Gas Analysis (EGA)	在程控温度下,测量从物质中释放出的挥发性产物的性质和(或)数量与温度关系的技术(指分析方法)	
温 度	差热分析 Differential Thermal Analysis (DTA)	在程控温度下,测量物质和参比物之间的温度差与温度关系的技术。横轴为温度或时间,从左到右逐渐增加;纵轴为温度差,向上表示放热,向下表示吸热	
焓 (热量)	差示扫描量热法 Differential Scanning Calorimetry (DSC) (1)Power-Compensation DSC (2)Heat-Flux DSC	在程控温度下,测量输入到物质和参比物之间的功率差与温度关系的技术。横轴同上;纵轴为热流率,有两种: (1) 功率补偿 DSC (2) 热流 DSC	
尺 寸	热膨胀法 Thermodilatometry (linear; volume) (TD)	在程控温度下,测量物质在可忽略负荷时的尺寸与温度关系的技术。其中有线性热膨胀法和体热膨胀法	
力 学 性 质	热机械分析 Thermomechanical Analysis (TMA) (length or volume)	在程控温度下,测量物质在非振动负荷下的形变与温度关系的技术。负荷方式有拉、压、弯、扭、针入等	
	动态热机械法 Dynamic Thermomechanometry; Dynamic Mechanical Analysis (DMA) Torsional Braid Analysis (TBA)	在程控温度下,测量物质在振动负荷下的动态模量和(或)力学损耗与温度关系的技术。其方法有悬臂梁法、振簧法、扭摆法、扭辫法和粘弹谱法等	

物理性质	方法名称	定义	典型曲线
电 学 性 质	热电学法 Thermoelectrometry	在程控温度下,测量物质的电学特性与温度关系的技术。常用测量电阻、电导和电容	
	热介电法 Thermodielectric Analysis Dynamic Dielectric Analysis (DDA)	在程控温度下,测量物质在交变电场下的介电常数和(或)损耗与温度关系的技术	
光 学 性 质	热光学法 Thermophotometry	在程控温度下,测量物质的光学特性与温度关系的技术	
	热光谱法 Thermospectrometry	在程控温度下,测量物质在一定特征波长下透过率和吸光系数与温度关系的技术	
	热折光法 Thermorefractometry	在程控温度下,测量物质折光指数与温度关系的技术	
	热释光法 Thermoluminescence	在程控温度下,测量物质发光强度与温度关系的技术	
	热显微镜法 Thermomicroscopy	在程控温度下,用显微镜观察物质形态变化与温度关系的技术	
声 学 性 质	热发声法 Thermosonimetry	在程控温度下,测量物质发出的声音与温度关系的技术	
	热传声法 Thermoacoustimetry	在程控温度下,测量通过物质后的声波特性与温度关系的技术	

续表 1-1

物理性质	方法名称	定义	典型曲线
磁学性质	热磁法 Thermomagnetometry	在程控温度下,测量物质的磁化率与温度关系的技术	
联用技术 Multiple Technies	同时联用技术 Simultaneous Techniques	在程控温度下,对一个试样同时采用两种或多种热分析技术。例如热重法和差热分析联用,即以 TG-DTA 表示	
	耦合联用技术 Coupled Simultaneous Techniques	在程控温度下,对一个试样同时采用两种或多种分析技术,而所用的这两种仪器是通过一个接口(interface)相连接。例如差热分析或热重法与质谱联用,并按测量时间上的次序,标以 DTA-MS 或 TG-MS(GC)	
	间歇联用技术 Discontinuous Simultaneous Techniques	对同一试样应用两种分析技术,而对第二分析技术的取样是不连续的。如差热分析和气相色谱的间歇联用	

## 1.1 差热分析和差示扫描量热法发展简史

### 1.1.1 差热分析

热对物质影响的研究,最早于公元前八千年,人们企图生产陶器、提炼金属。公元前三千四百年企图制造玻璃,贯穿着炼金(丹)术士们关于火、空气、地球和水的元素的哲学讨论。到公元一千五百年关于矿物成分的化验的早期工作,显然具有很长的历史。

温度的测量,从 1724 年 Fahrenheit(1686~1736)定义了华氏温标、1742 年 Celsius(1701~1744)定义了摄氏温标以后,熔点、沸点等相变点的测定用升温或冷却的方法。

最简单、最古老的热分析技术是温度测量法。其发展始于 1821 年,T J Seebeck 发现了热

电效果后,又经历了 66 年,直到 1887 年法国科学家 Henry Lonis Le Chatelier 在《法国科学院周报》上发表了两篇论文:《热对粘土的作用》和《粘土的结构》。他的实验是把 Pt-Pt 10%Rh 热电偶接头插入粘土里,装在一个 5mm 铂坩埚中,再放到较大的坩埚内,周围填入焙烧过的苦土(氧化镁),一同放进炉子内。采用每 2s 升温 4℃ 的加热速率,用检流计测定热电势,并依据它的反射光点,使照相底片感光自动记录出如图 1.1 所示的一系列线条。

当温度匀速上升时,如果照相记录出现一系列均匀间隔的线条,那就说明试样没有发生热

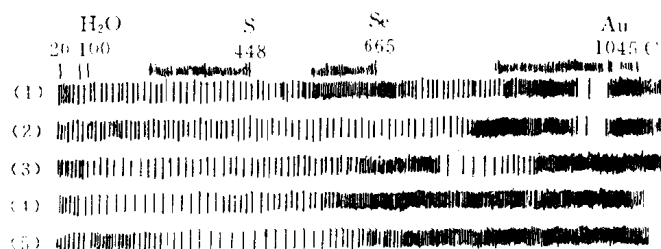


图 1.1 1887 年 H Le Chatelier 发表的加热曲线数据的原始记录

最上端的一行是以水、硫和硒的沸点及金的熔点标定仪器的记录,下面是粘土试样的记录:

(1)多水高岭土;(2)水铝石英;(3)高岭土;(4)叶蜡石;(5)蒙脱土

效应;当粘土出现吸热的脱水作用时,试样的温度就滞后低于炉温,这时照相记录的线条间隔就增大,直到这个过程结束,才恢复原来均匀的间隔。相反,如果出现线条间隔缩小,并密集在一起,则表示试样有放热效应。他用这种方法,获得了一系列粘土样品的热谱图,并以此鉴定一些矿石样品,诸如多水高岭土、水铝石英、高岭土、叶蜡石和蒙脱石。

这位著名的法国科学家也应用了现在常用的以高纯物质的熔点或沸点来标定他的仪器。他采用的是常压下水的沸点(100℃)、硫的沸点(448℃)、硒的沸点(665℃)和金的熔点(1045℃)。括号内的温度是当时所公认的数值。然而,他的方法并不是采用差示热电偶,不是差示法,不够灵敏,但是人们还是公认他是差热分析技术的创始人。

12 年以后即 1899 年,英国的 W C Roberts-Austen 在“合金研究委员会”上第五次报告:《钢》一文刊登在《机械工程师学会会刊》和《冶金家》两种杂志上。这是形成现代差热分析仪的基本基础,即发明了差热分析。他实验用的原始仪器线路图如图 1.2 所示,方法如下:用两对热电偶反向连接,输出讯号由一个灵敏的镜式检流计显示。研究的圆柱形钢样(试样),中心打孔,一对热电偶的接点插入其中。参比物的大小与试样相同,可用铜-铝合金或耐火粘土,取决于实验时的温度范围,另一对热电偶放入其中。然后将两者放入管式炉中,并将炉子抽空。用另一

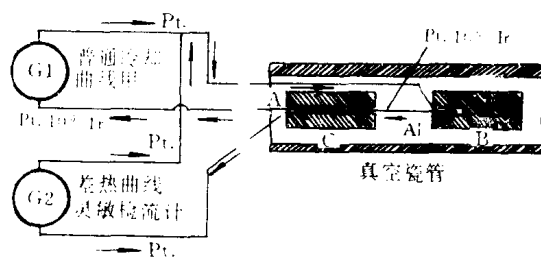


图 1.2 1899 年 W C Roberts 用的原始仪器线路图  
检流计 G<sub>1</sub> 记录参比物温度, G<sub>2</sub> 记录差示温度



个灵敏度较低的检流计记录参比物的温度。他研究的电解铁的典型差热分析曲线如图 1.3 所示。冷却过程中放热峰的起始温度为 1132°C、895°C 和 766°C，宽的放热峰在 600~550°C 和 550~450°C 之间，最后一个锐峰在 261°C。这种技术可用于测定碳钢的相图，也用来研究不同来源和不同方法制造的铁路路轨各部分的性质。

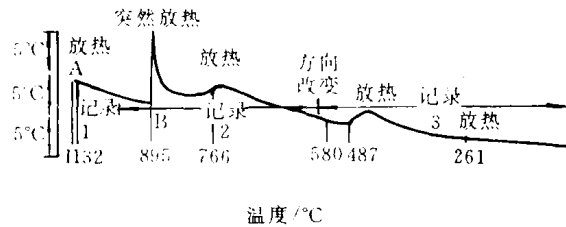


图 1.3 1899 年 W C Roberts-Austen 用铂作为参比物研究电解铁获得的差热分析曲线

差热分析的实验步骤以及表示和说明数据的方法在以后的四分之三世纪里变化很少。技术上的改进主要是温度控制和热电偶信号的处理及其记录显示等方面。

然而，最初采用“热分析”这个名词的是德国的 Tammann 教授。他于 1905 年在《应用与无机化学学报》上发表有关热分析的论文时，首创性地用了德文的“Thermische Analyse”这个名词，后来为许多人所采纳，于是各国均直译成本国文字，即英文“Thermal Analysis”、法文“Thermal Analyse”、俄文“тепловой анализ”、日文“热分析”均原自于德文。

差热分析，在 1955 年以前，实验时是把热电偶的接头直接插入试样和参比物中，如图 1.4 (a) 所示。1955 年美国的 S L Boersma 在《美国陶瓷学会杂志》上发表一篇经典的论文，针对以前方法的缺陷提出了改进，即坩埚里面放样品，坩埚的外壁与热电偶接头接触，如图 1.4 (b) 所示。直到目前，我们所用的商品差热分析仪都是采用 Boersma 的方法。

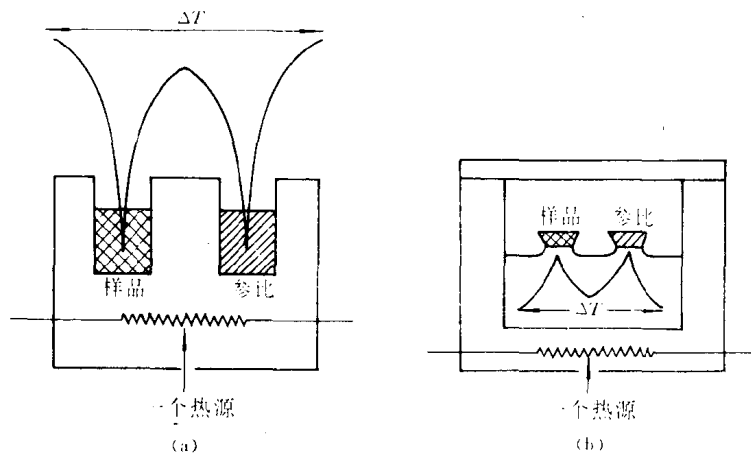


图 1.4 差热分析示意图  
(a) 经典差示热分析； (b) 博尔斯马差示热分析

### 1.1.2 差示扫描量热法

60 年代以后，由于相继合成出许多有机化合物，特别是石油化工的日益发展，更促进了各种高分子材料的开发。对这些材料的研究，需要小型、定量、灵敏和较低温度的热分析仪器。