

## Viskoelastické chování reaktoplastických kompozitních materiálů při mechanickém zatížení

Viscoelastic behavior of thermosetting composite materials during mechanical stress

*Radek Polanský*

*rpolansk@ket.zcu.cz*

Fakulta elektrotechnická, ZČU v Plzni

**Abstrakt:** Článek se zabývá základním popisem viskoelastických dějů, které vznikají při proměnlivém mechanickém zatížení reaktoplastických kompozitních materiálů. Zmíněné děje jsou studovány pomocí dynamické mechanické analýzy a to jak v rovině teoretické, tak z praktického hlediska.

**Abstract:** Paper deals with description of viscoelastic processes rising during mechanical stress of thermosetting composite materials. Mentioned processes are studied by dynamic mechanical analysis from the both theoretical and practical point of view.

# Viskoelastické chování reaktoplastických kompozitních materiálů při mechanickém zatížení

Radek Polanský

Fakulta elektrotechnická, ZČU v Plzni  
Email: rpolansk@ket.zcu.cz

**Abstrakt** – Článek se zabývá základním popisem viskoelastických dějů, které vznikají při proměnlivém mechanickém zatížení reaktoplastických kompozitních materiálů. Zmíněné děje jsou studovány pomocí dynamické mechanické analýzy a to jak v rovině teoretické, tak z praktického hlediska.

## 1 Úvod

Reaktoplastické kompozitní materiály tvoří podstatnou část mnoha inženýrských struktur, nejčastěji se s nimi můžeme setkat ve formě skleněnými vlákny vyztužených desek pro výrobu plošných spojů v elektronickém průmyslu. Tyto materiály se díky jejich excelentním mechanickým vlastnostem a relativně dobré přilnavosti ke kovům používají také jako substráty v multičipových modulech (MCM) [1,2] nebo při výrobě zapouzdřených integrovaných obvodů do kreditních a identifikačních karet [2-4]. V neposlední řadě se s nimi můžeme setkat také v oblasti výroby výkonových elektrických zařízení. I zde mají velmi široké uplatnění – na výrobu plošných a profilových izolantů, jako drážkové klíny do elektrických strojů točivých, jako kryty elektrických přístrojů apod.

Při provozu jsou tyto kompozity vystaveny mnoha různorodým provozním podmínkám, zejména pak mechanickému a tepelnému namáhání, které mohou mít rozhodující vliv na jejich vlastnosti. Mechanické zatížení vyvolává ve vnitřní struktuře materiálů mnoho různorodých dějů. Za nejpřesnější techniku pro jejich analýzu je obecně považována dynamická mechanická analýza (DMA). Jedná se o měřicí techniku sledující viskoelastické chování materiálu zatíženého oscilující silou (obvykle sinusového průběhu) jako funkci teploty, zatímco je látka vystavena řízenému teplotnímu programu. DMA je díky tomuto principu jednou z nejcitlivějších technik schopných charakterizovat a interpretovat viskoelastické chování materiálů.

## 2 Podstata DMA

Dynamickou mechanickou analýzu můžeme jednoduše popsat jako aplikaci oscilující síly na vzorek a sledování odezvy materiálu na tuto sílu [5]. Tato všestranná technika umožňuje rychlé určení mnoha termomechanických vlastností polymerů (ale i jiných materiálů) jako funkci frekvence, teploty nebo času s použitím pouze malého množství materiálu. Dynamickou mechanickou analýzou lze měřit např. teplotu skelného přechodu, koeficienty teplotní roztažnosti, teplotu tavení, hustotu zesítní, krystalinitu i další materiálové vlastnosti [6,7].

Při DMA je vzorek pevně připevněn k držáku vzorku a působí na něj proměnlivé mechanické zatížení o určité frekvenci  $\omega$ , které vytváří v materiálu napětí  $\sigma$ . Pro toto napětí platí následující rovnice:[8,9]

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta), \quad (1)$$

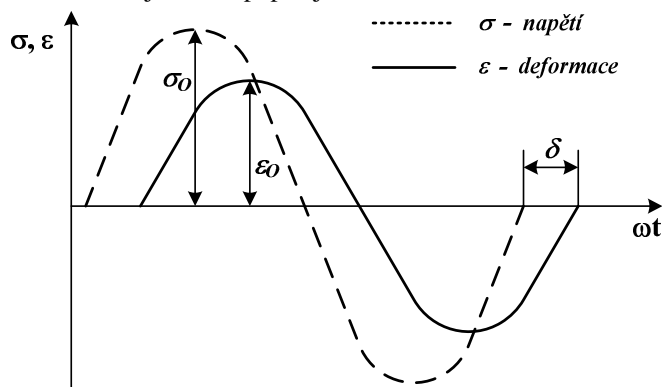
kde  $\sigma_0$  je maximální amplituda napětí.

Napětí způsobuje s jistým fázovým zpožděním  $\delta$  deformaci vzorku  $\varepsilon$ , kterou lze vyjádřit vztahem:[8,9]

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t), \quad (2)$$

kde  $\varepsilon_0$  je maximální amplituda deformace.

Přehledněji situaci popisuje obr. 1.



Obrázek 1: Obecný průběh napětí  $\sigma$  a deformace  $\varepsilon$  pro viskoelastický materiál [10]

Napětí a deformace jsou mezi sebou v tomto vzájemném vztahu:[8,9]

$$\sigma(t) = E^*(\omega) \cdot \varepsilon(t), \quad (3)$$

kde  $E^*(\omega)$  je tzv. dynamický modul (*dynamic modulus*) a platí pro něj:

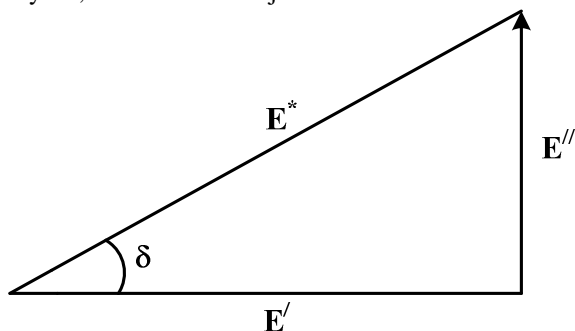
$$E^*(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega). \quad (4)$$

DMA je schopna oddělit viskoelastickou odezvu materiálu na dvě komponenty modulu ( $E^*$ ): reálnou část, kterou reprezentuje elastický modul (*dynamic storage modulus*)  $E'$  [MPa] a imaginární část, která představuje útlumovou (viskozitní) složku často označovanou jako ztrátový modul (*dynamic loss modulus*)  $E''$  [MPa]. Tato separace modulu do dvou komponent popisuje dva nezávislé procesy uvnitř materiálu: elasticitu (vratnou složku, která charakterizuje schopnost materiálu

akumulovat energii) a viskozitu (ztrátovou složku, která charakterizuje schopnost materiálu energii rozptýlit, tedy ztratit).[9,11] Fázový úhel mezi těmito moduly definujeme jako:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}, \quad (5)$$

kde  $\tan \delta$  je ztrátový činitel (*loss tangent*, příp. *damping factor*), který ovšem nelze zaměňovat s dielektrickým ztrátovým činitelem! Pokud je  $\tan \delta$  obecně vyšší, převládá v materiálu neelastická (viskózní) složka modulu, naopak menší  $\tan \delta$  poukazuje na více elastický materiál. Vzájemný vztah mezi moduly  $E^*$ ,  $E'$  a  $E''$  znázorňuje obr. 2.



Obrázek 2: Vzájemný vztah mezi moduly  $E^*$ ,  $E'$  a  $E''$

Z rovnice (3) můžeme psát:

$$|E^*| = \frac{\sigma}{\varepsilon}. \quad (6)$$

Z obrázku 3 pak vyplývá:

$$|E^*| = \sqrt{[E'(\omega)]^2 + [E''(\omega)]^2}, \quad (7)$$

nyň lze pro reálnou a imaginární část komplexního modulu psát:

$$E'(\omega) = |E^*| \cdot \cos \delta, \quad (8)$$

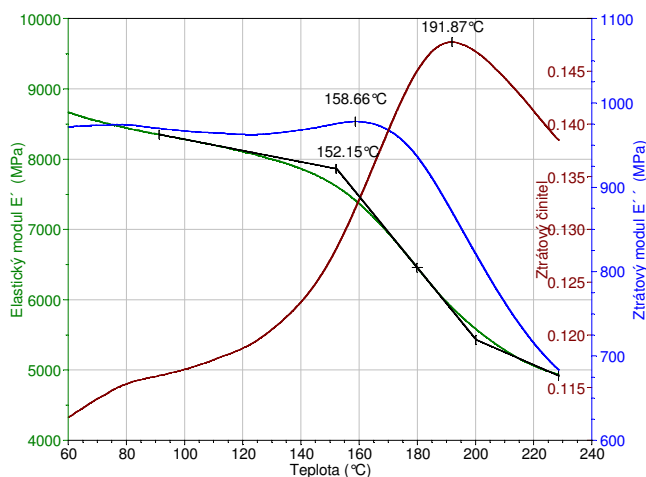
$$E''(\omega) = |E^*| \cdot \sin \delta. \quad (9)$$

U čistě elastických materiálů je amplituda napětí a deformace ve fázi (tudíž nedochází k žádnému posunu a úhel  $\delta = 0$ ), komplexní modul  $E^*$  je pak roven elastickému modulu, tedy  $E^* = E'$  ( $\delta = 0$ , tedy  $\cos 0 = 1$ ;  $\sin 0 = 0$ ). U čistě viskózních materiálů (jako jsou např. kapaliny) je fázový úhel  $\delta = 90^\circ$  a komplexní modul  $E^*$  je pak roven ztrátovému modulu  $E''$ . Při experimentech jsou jednotlivé moduly  $E'$ ,  $E''$  a ztrátový činitel  $\tan \delta$  vynášeny jako funkce času nebo teploty.

### 3 Viskoelastické chování materiálů

Obrázek 3 ukazuje příklad naměřených modulů  $E'$ ,  $E''$  a ztrátového činitele  $\tan \delta$  v závislosti na teplotě pro tříložkový

kompozitní izolační materiál složený ze slídy, skleněné tkaniny a epoxidového pojiva.



Obrázek 3: DMA tříložkového kompozitního izolačního materiálu (slída, skleněná tkanina a epoxidové pojivo)

U těchto materiálů je jedním z nejdůležitějších (a často sledovaných) parametrů teplota skelného přechodu ( $T_g$ ), teplota, při které přechází materiál ze skelného do kaučukovitého stavu. Při určování  $T_g$  bývá DMA považována dokonce za nejpřesnější metodu [12], proto má pro testování elektroizolačních materiálů velký význam.

Při pohledu na obr. 3 vidíme, že při měření docházelo k výrazné změně každého z vyhodnocovaných parametrů. Nabízí se tedy možnost, že jsou tyto změny způsobeny právě dosažením teploty skelného přechodu. Uvedená domněnka je správná, ovšem nastává zde problém, na který z těchto parametrů zaměřit svoji pozornost. Pokud vyhodnotíme změny všech tří parametrů, dostaneme pro teplotu skelného přechodu teploty hned tři: 152 °C, 159 °C a 192 °C. Každá z nich má svoji fyzikální podstatu. U elastického modulu ( $E'$ ) definuje odklon křivky od základní linie teplotu, při které začíná materiál ztrácet svoji pevnost, tj. materiál již nadále není schopen vydržet zatížení, aniž by se neprojevil jeho deformace. Maximum píku ztrátového modulu ( $E''$ ) reprezentuje teplotu, při které polymerní materiál podstupuje maximální změnu v pohyblivosti polymerních řetězců. Tato definice nejvíce koresponduje s chemickou definicí teploty skelného přechodu. A konečně, pík ztrátového činitele  $\tan \delta$  charakterizuje tlumící vlastnosti materiálu a má navíc historický význam, jelikož byl prvním měřeným parametrem u metody DMA. Z tohoto důvodu se lze v odborné literatuře nejčastěji setkat právě s vyhodnocením  $T_g$  z maxima průběhu  $\tan \delta$ . [12] Proto je při vyhodnocování výsledků DMA vždy nezbytné uvést postup, jakým bylo hodnoty  $T_g$  dosaženo. Obecně platí, že amorfni polymery mají pík ztrátového činitele výraznější v porovnání s polykrystalickými polymery, jelikož jejich struktura vykazuje menší uspořádanost. [13]

S pomocí DMA lze u některých polymerních materiálů zaznamenat kromě skelného přechodu i další, méně výrazné tzv. sekundární přechody. Ty jsou obvykle označovány písmenky řecké abecedy  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\gamma$  směrem od vyšších teplot k nižším. Podstatou těchto přechodů mohou být interakce a pohyby ve struktuře polymeru (např. rotace krystalických částí následovaná posunem podél osy řetězce, torzní kroucení krystalických

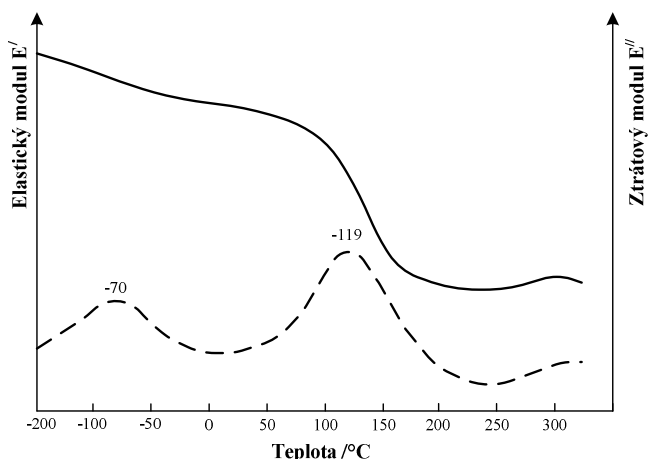
částí struktury, pohyby lomů apod.). Sekundární přechody nelze při vyhodnocení podceňovat, protože mohou být spojeny s nahromaděním tepla, vibracemi struktury polymeru a hlavně také se změnou elektrických vlastností. Fyzikální podstata sekundárních přechodů může být napříč různými materiály odlišná. Při studiu odborné literatury se lze setkat s velkým množstvím článků na toto téma. Analýzou sekundárních přechodů pro nízkohustotní polyetylen se zabýval např. Laredo a kol. [14]. Pro epoxidové systémy definoval názvosloví sekundárních přechodů Kaelble: [15]

- $\alpha$ -přechod – totéž co skelný přechod. Tento přechod je obecně spojen s kooperativním rotačním pohybem obvykle zahrnujícím 20-50 atomů podél hlavního řetězce. U vytvrzených epoxidů je spojen s rotační volností segmentů mezi příčnou vazbou.

- $\beta$ -přechod – obecně je spojen s pohybem pružné části řetězců polymerů s krátkou vazbou. V epoxidech tento přechod poukazuje na pohyb segmentu ( $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-$ ). Obvykle lze zaznamenat v teplotním intervalu od  $-60$  do  $-30$  °C.

- $\gamma$ -přechod – popisuje pohyb hlavního řetězce, který obsahuje 2, 3 nebo 4 atomy uhlíku. V epoxidech je tento přechod spojen se segmentem ( $-\text{CH}_2-$ ) alifatického diaminového tvrdidla. Nejčastěji se objevuje v intervalu od  $-120$  do  $-100$  °C.

Uvedme si také konkrétní příklad vyhodnocení křivek dynamické mechanické analýzy epoxidového laminátu, který publikoval ve své publikaci [16] Wendlandt.



Obrázek 4: DMA křivky epoxidového laminátu [16]

Křivka  $E'$  na obr. 4 vykazuje tři zajímavé regiony: region od  $-150$  do  $+20$  °C, ve kterém elastický modul mírně klesá; region od  $20$  do  $210$  °C, ve kterém elastický modul naopak klesá strmě a poslední region od  $210$  do  $330$  °C, v němž dochází ke změně sklovité struktury a modul vykazuje kaučukovité chování charakteristické zvýšením modulu v závislosti na teplotě, které překryje snižování modulu vlivem tepelné degradace. Na křivce ztrátového modulu  $E''$  se vyskytují dva výrazné píky. První, při teplotě  $-70$  °C, je  $\beta$ -přechodem epoxidu. Plocha píku a teplota jeho maxima může být použita při hodnocení stupně vytvrzení epoxidu. Pravděpodobně důležitější je ten fakt, že přítomnost a velikost  $\beta$ -píku se zdá být spojena s tuhostí epoxidu, vyskytuje se totiž u tužších diaminem tvrzených epoxidů a naopak se nevyskytuje u křehčích epoxidů tvrzených anhydridem. Absence výrazného píku v

oblasti od  $-120$  do  $-100$  °C naznačuje, že epoxidový laminát nebyl vytvrzen alifatickým diaminem. Další důležitou oblastí na křivce  $E''$  je pík při teplotě  $119$  °C, který reprezentuje teplotu skelného přechodu epoxidu.[16]

Výše uvedený teoretický rozbor viskoelastického chování polymerních materiálů bude ověřen na konkrétním zástupci reaktoplastických kompozitních materiálů.

## 4 Ukázkový experiment

V následující části článku bude v krátkosti prezentován experiment, jehož cílem bylo ověření vlivu zrychleného tepelného namáhání na teplotu skelného přechodu reaktoplastického epoxidového kompozitu.

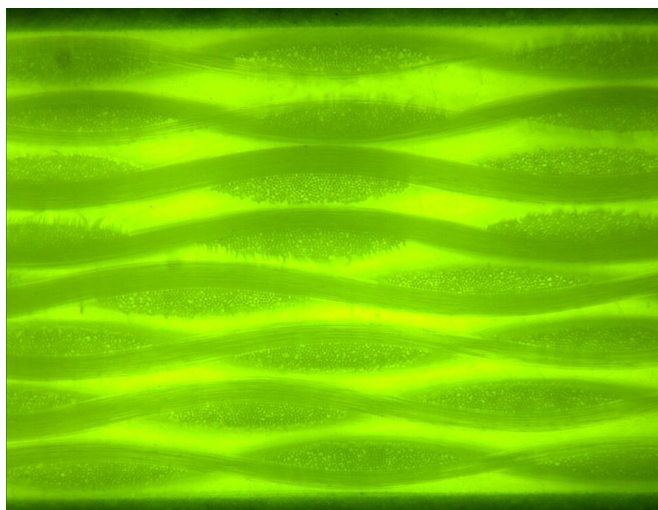
Experimenty podobného typu by měly být součástí každého zodpovědného návrhu elektrických zařízení obsahujících tyto multikomponentní materiály.

### 4.1 Experimentální podmínky

Pro analýzu byl použit komerčně dostupný substrát používaný pro výrobu desek plošných spojů. Jedná se o skleněnými vlákny vyztužený epoxidový laminát o jmenovité tloušťce  $1,5$  mm. Jeho základem je epoxidová pryskyřice B 201, jako rozpouštědlo se při výrobě používá metoxy propanol a metyl imidazol (2MI) a jako tvrdidlo dikyandiamid (DKDA). Jak vypadá vnitřní struktura řezu tohoto laminátu můžeme detailněji vidět na obr. 5.

Z dodaných desek laminátu byly připraveny vzorky o jmenovitých rozměrech  $100 \times 105$  mm, které byly podrobeny zrychlenému tepelnému stárnutí při teplotách od  $170$  do  $200$  °C a časech od  $10$  do  $480$  hodin. Expozice vzorků probíhala v laboratorní sušce Venticell (obr. 6).

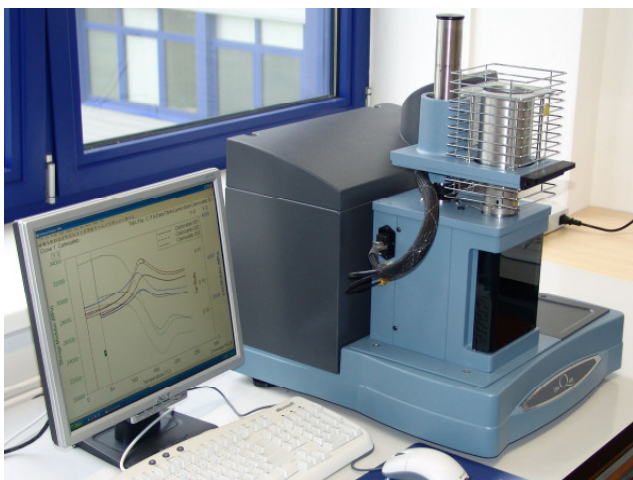
Dynamická mechanická analýza byla provedena na aparatuře TMA Q400EM firmy TA Instruments (obr. 7).



Obrázek 5: Vnitřní struktura řezu laminátu v dodaném stavu (fluorescenční mikroskop Leica MPV-SP)



Obrázek 6: Umístění vzorků v laboratorní sušce Venticell v průběhu zrychleného tepelného stárnutí



Obrázek 7: Aparatura TMA Q400EM



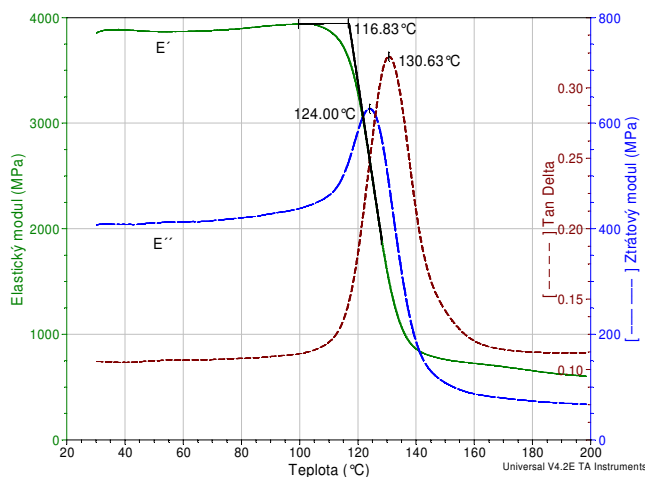
Obrázek 8: Uspořádání sondy a testovaného vzorku pro třibodový ohyb

Měření probíhala v módu třibodového ohybu (obr. 8). Rozpětí mezi podpěrnými válečky bylo 10,16 mm. Na vzorek byla aplikována základní přitlačná síla 0,3 N, amplituda sinusových oscilací byla +/- 0,2 N při frekvenci 1 Hz. Vzorek byl

zároveň podroben lineárnímu ohřevu rychlostí 5 °C/min od teploty okolí (30 °C) do teploty 200 °C. Všechna měření probíhala ve vzduchové atmosféře a pro každý stupeň tepelného stárnutí byly analyzovány tři vzorky (tj. četnost měření  $n = 3$ ) obdélníkového tvaru s nominálním rozměrem 18×4×1,5 mm.

#### 4.2 Dosažené výsledky

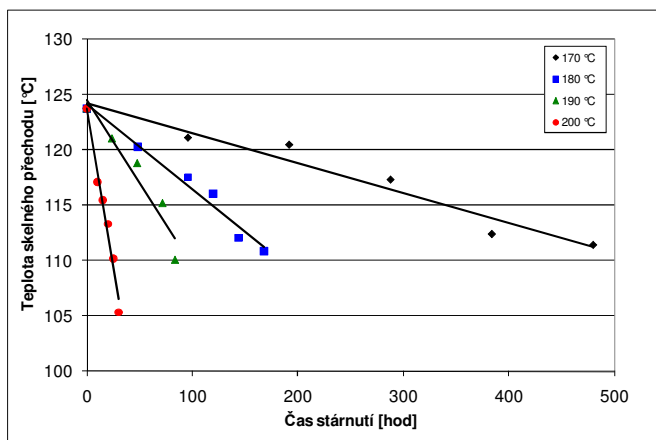
Na následujícím obrázku vidíme typický výsledek dynamické mechanické analýzy pro testovaný materiál. Na obrázku jsou pro zajímavost vyhodnoceny všechny tři naměřené moduly.



Obrázek 9: Ukázka výsledků DMA

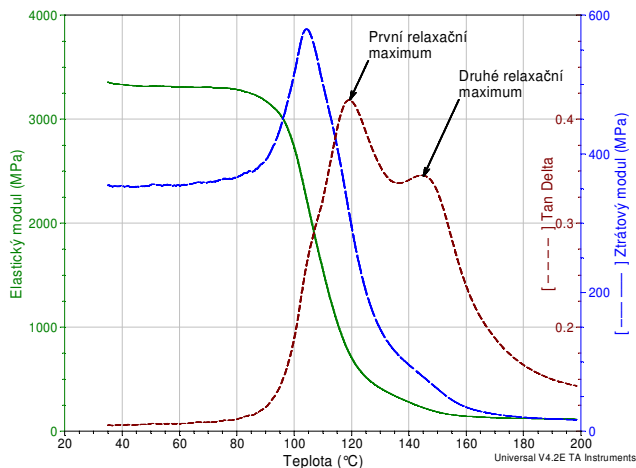
Jako skelný přechod byla uvažována (v souladu s normou ASTM E1640 – 04 Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature By Dynamic Mechanical Analysis) [17] maximální hodnota píku ztrátového modulu  $E''$ .

Pro každý stupeň stárnutí byly tímto způsobem vyhodnoceny a zprůměrovány tři hodnoty. Teplota skelného přechodu u vzorků v dodaném stavu byla naměřena 123,7 °C. Dále bylo zjištěno, že vlivem aplikovaného zrychleného tepelného stárnutí dochází k výraznému poklesu této teploty. Čím byly teplota a čas stárnutí vyšší, tím výrazněji teplota skelného přechodu klesala. Následující obrázek (obr. 10) ukazuje tento trend názorněji.



Obrázek 10: Vliv teploty a času stárnutí na teplotu skelného přechodu

Téměř u všech testovaných vzorků bylo na křivce ztrátového modulu zaznamenáno pouze jedno maximum (jeden relaxační děj), který odpovídal dosažení oblasti skelného přechodu. V některých případech (u nejvíce zestárnutých vzorků) ale zaznamenala DMA také další, méně výrazný relaxační děj (obr. 11).

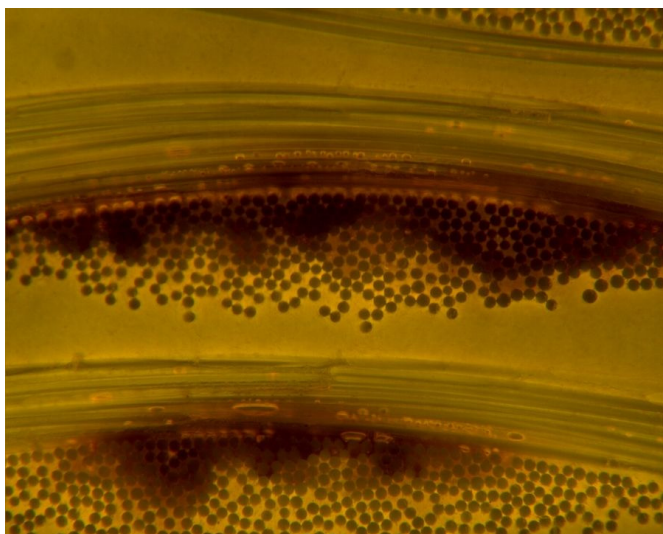


Obrázek 11: DMA vzorku po expozici teplotou 200 °C po dobu 30 hodin

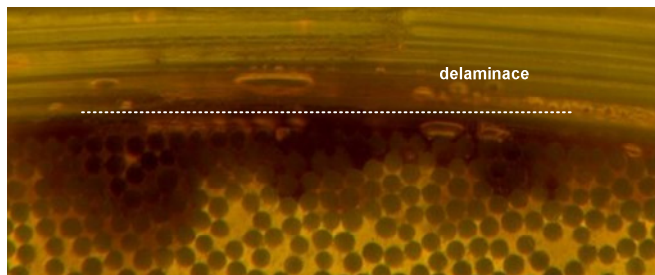
Toto nevýrazné relaxační maximum pravděpodobně odpovídá výrazné změně vnitřní struktury laminátu.

K ověření podstaty tohoto děje bylo nutné zabývat se detailněji vnitřní strukturou testovaného laminátu. Pro tyto účely byly vzorky laminátu v dodaném stavu a po tepelném stárnutí při teplotě 200 °C po dobu 30 hodin podrobeny také mikroskopické analýze. Ze vzorků byly nejprve připraveny výbrusy (kolmo k povrchu vzorku) a následně byla jejich struktura analyzována fluorescenčním mikroskopem Leica MPV-SP. Výsledky této analýzy jsou uvedeny na obr. 12 a 13.

Pokud porovnáme strukturu stárnutého laminátu na obr. 12 s obr. 5 (laminát v dodaném stavu), vidíme, že vlivem stárnutí dochází ke vzniku výrazných oblastí degradace pryskyřice. Na obrázcích 12 a 13 lze tyto náhodně rozmístěné oblasti uvnitř struktury laminátu velmi dobře postřehnout.



Obrázek 12: Analýza výbrusu stárnutého laminátu (200 °C po dobu 30 hodin)



Obrázek 13: Oblast delaminace (zvětšenina obr. 12)

Tyto zárodečné oblasti vedou v reálném provozu k delaminaci na rozhraní vlákno-pryskyřice a k počátečnímu zhoršování vlastností.

Provedené analýzy ukázaly, že pravděpodobnou příčinu druhého relaxačního děje zaznamenaného u některých měřených vzorků je pravděpodobně výrazná delaminace materiálu. Pokud by v provozu postoupila degradace laminátu až do této úrovně, způsobily by tyto defekty (kromě změny mechanických vlastností) především výrazný nárůst částečných výbojů a zvýšení dielektrických ztrát testovaného materiálu.

## 5 Závěr

Článek se zabýval teoretickým i praktickým popisem viskoelastických dějů, které vznikají při proměnlivém mechanickém zatížení polymerních materiálů. Podrobná znalost charakteru těchto dějů by měla být součástí každého zodpovědného návrhu všech zařízení obsahujících tyto materiály. Teoretické předpoklady byly ověřeny aplikací dynamické mechanické analýzy při praktickém experimentu, jehož cílem bylo ověření vlivu zrychleného tepelného namáhání na teplotu skelného přechodu reaktoplastického epoxidového kompozitu.

Bylo prokázáno, že teplota skelného přechodu kompozitu v reakci na tepelné namáhání strmě klesá. Dynamická mechanická analýza také zaznamenala, kromě hlavního relaxačního mechanismu (skelný přechod epoxidové pryskyřice), druhý, menší relaxační děj. Tento děj byl zaznamenán především u nejvíce zestárnutých vzorků. Následná mikroskopická analýza prokázala výskyt lokálních delaminací na rozhraní skleněné vlákno-pryskyřice. Tyto nehomogenity vznikají jako reakce na aplikované tepelné namáhání.

## Poděkování

Práce vznikla v rámci řešení výzkumného záměru MSM 4977751310 - Diagnostika interaktivních dějů v elektrotechnice. Autor by také rád poděkoval Ing. Janu Řebounovi za poskytnuté snímky z analýzy vnitřní struktury testovaného laminátu.

## Literatura

- [1] Nicholson ME, editor. Proceedings of the Electrical Packaging and Corrosion in Microelectronics. New York: ASM International, 1987. p. 2.
- [2] Y. Zhang et al., Thermal graft copolymerization-induced adhesion improvement of a FR-4®/PETG® laminate, In-

- ternational Journal of Adhesion & Adhesives 20 (2000) p. 165-171.
- [3] N. Kiyoshi, H. Yasuo, K. Tadayuki, T. Masahiro, Japan Patent, JP 09216485 A2, 1997.
- [4] V. Pennanen, O. Rudanem, J Electron Manuf 1997;7:287.
- [5] K.P. Menard, Dynamic mechanical analysis : a practical introduction. CRC Press LLC, 1999. 205 p.
- [6] S. Deng, M. Hou, L. Ye, Temperature-dependent elastic moduli of epoxies measured by DMA and their correlations to mechanical testing data. Polymer Testing. Vol. 26, Issue 6, 2007, p. 803-813.
- [7] TA Instruments, 2980 Dynamic Mechanical Analyzer Operator's Manual, 1997.
- [8] V. Mentlík, J. Pihera, R. Polanský, P. Prosr, P. Trnka, Diagnostika elektrických zařízení. 1. vyd. Praha : BEN - technická literatura, 2008. 440 s.
- [9] T. Hatakeyama, F.X. Quinn, Thermal Analysis : Fundamentals and Applications to Polymer Science. 2nd edition. Chichester : John Wiley & Sons Ltd., 1999. 189 s.
- [10] G. W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel, Thermal Analysis of Plastics : Theory and Practice. Munich : Carl Hanser, 2004. 368 s.
- [11] J. Vaníček, Metody termické analýzy : přednášky [online]. Liberec : TÚ Liberec, [199-] [cit. 2007-10-11]. 7 sv. (5, 5, 5, 6, 5, 4, 4 s.). Dostupný z WWW: <[http://www.ft.vslib.cz/databaze/skripta/list\\_aut.cgi?aut=49&skr=87&pro=>](http://www.ft.vslib.cz/databaze/skripta/list_aut.cgi?aut=49&skr=87&pro=>)>.
- [12] J. Foreman, S.R. Sauerbrunn, C.L. Marozzi, Exploring the Sensitivity of Thermal Analysis Techniques to the Glass Transition. TA Instruments : Applications Library Search [online]. 2006 [cit. 2007-09-15]. Dostupný z WWW: [http://www.tainstruments.com/main.aspx?n=2&id=181&main\\_id=348&siteid=11](http://www.tainstruments.com/main.aspx?n=2&id=181&main_id=348&siteid=11)>.
- [13] V.S. Ramachandran, et al., Handbook of thermal analysis of construction materials. Norwich, New York, U.S.A. : William Andrew Publishing, c2002. 680 s.
- [14] E. Laredo, N. Suarez, A. Bello, L. Marquez, The Glass Transition in Linear Low Density Polyethylene Determined by Thermally Stimulated Depolarization Currents, Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics, Vol. 34, s. 641-648 (1996).
- [15] D.H. Kaelbe, Epoxy resins: Physical and chemical properties of cured resins, Epoxy Resins: Chemistry and Technology, edited by C.A. May, New York : Marcel-Dekker, s. 327 – 371, 1973.
- [16] W.W. Wendlandt, Thermal Analysis. 3rd edition. USA : John Wiley & Sons Ltd., 1985. 814 s.
- [17] ASTM E1640 – 04, Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature By Dynamic Mechanical Analysis.