

## Analiza termiczna

## Interpretacja krzywej (cz. I)

Jürgen Schawe

Wykorzystywane w praktyce programy pomiarowe z zakresu analizy termicznej najczęściej składają się z pojedynczego segmentu ogrzewania. W tak prostych eksperymentach możliwości metod pomiarowych nie są oczywiście w żaden sposób wyczerpane. Ze względu na stosunkowo niewielką ilość uzyskiwanych informacji możliwe są błędne interpretacje mierzonych efektów. W niniejszej serii artykułów przedstawiamy kilka prostych sposobów zwiększenia ilości pozyskiwanych informacji pomiarowych. W pierwszym artykule przedyskutujemy możliwości powtarzania procedury ogrzewania po ochłodzeniu próbki, zmiany szybkości wzrostu temperatury oraz pomiary w różnych atmosferach.

## Wstęp

W najściślejszym znaczeniu analiza termiczna obejmuje następujące metody analityczne:

- DSC (różnicowa kalorymetria skaningowa),
- TGA (analiza termogravimetryczna),
- TMA (analiza termomechaniczna),
- DMA (dynamiczna analiza mechaniczna).

Metody te zostały dobrze wdrożone w przemyśle i badaniach, ponieważ w stosunkowo krótkim czasie dostarczają wiarygodne i obszerne informacje o materiałach lub substancjach. Jednakże, ze względu na wiele możliwości zmian programów pomiarowych, metody te posiadają

wielki potencjał, który nie jest wykorzystywany.

Powodem tego, jest pomiar składający się zwykle z pojedynczego przebiegu i rejestracja danych tylko dla jednej szybkości wzrostu temperatury (np. 10 K/min w DSC).

Niniejszy artykuł jest pierwszym z serii pięciu artykułów, które opisują sposoby, za pomocą których można zwiększyć ilość informacji zawartych w krzywych z pomiarów analizy termicznej oraz polepszyć jakość ich oceny. Tutaj chcielibyśmy pokazać, w jaki sposób można uzyskać dodatkowe informacje poprzez modyfikację warunków eksperymentu, jak powtórzenie pomiarów, zmianę zakresu

temperatury lub zmianę atmosfery pomiarowej.

W drugim artykule skupimy się na informacjach, które można otrzymać dzięki zmianie szybkości wzrostu temperatury i chłodzenia. Ostatnie trzy artykuły opisywać będą, w jaki sposób uzyskać można

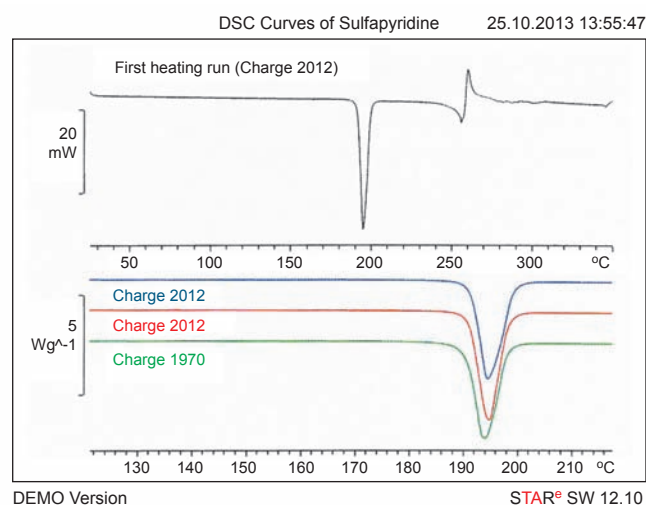
informacje o materiale przez połączenie różnych technik analizy termicznej.

## Wykrywanie małych różnic przy użyciu DSC

W praktyce, w celu wykrycia różnic między próbkami wykonuje się często tylko pojedynczy

Tabela 1. Wyniki oceny pliku topnienia z rysunku 1

Partia	$T_m$ w °C	$\Delta h$ w J/g	$c_m$ w mol%
2012	191,0	145,6	99,89
2012	190,6	147,4	99,89
1970	190,3	145,7	99,72



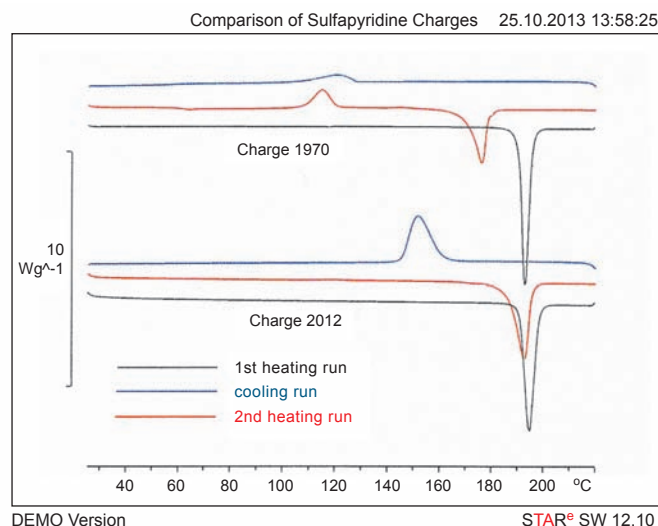
Rys. 1. Krzywe DSC sulfapirydyny. Powyżej: pomiar z pojedynczego nagrzewania do temperatury powyżej rozkładu. Poniżej: topnienie próbek z dwóch różnych partii. Ocena w tabeli 1



pomiar DSC. Zwykle prowadzony jest on przy szybkości wzrostu temperatury 10 K/min. Ograniczenia będące wynikiem takiej strategii pomiarowe przedstawiono na rysunku 1 na podstawie pomiaru DSC dla sulfapyridyn (2-sulfanilamidopirydyna). Przykład pokazuje typowy pomiar DSC od 30 do 400°C przy szybkości wzrostu temperatury 10 K/min. Takie jak ten pomiary DSC są często wykonywane w celu zbadania w jednym przebiegu wszystkich zachodzących procesów termicznych. W tym przypadku oznaczone zostały pik topnienia z temperaturą 190°C i entalpią właściwą topnienia równą 145 J/g, jak również reakcja rozkładu zachodząca przy około 250°C. Pytaniem jest, czy ten pomiar opisuje specyficzną charakterystykę próbki. Aby udzielić odpowiedzi zbadano dwie partie o numerach 2012 oraz 1970. Niższy wykresy na rysunku 1 pokazuje zmierzone piki topnienia, przy czym dla partii 2012 wykonano dwa pomiary. Poza tym oceniono także temperaturę topnienia,  $T_m$ , entalpię właściwą topnienia,  $\Delta h$  oraz czystość,  $c_m$ . Wyniki zebrano w tabeli 1. Nie jest pewne, czy niewielkie różnice wartości pomiarowych między obydwoa partiami są wystarczające, aby wykryć rzeczywiste różnice. Jednak, jeśli próbka była ogrzewana tylko do temperatury powyżej punktu topnienia, gdzie nie zachodzi znaczący rozkład, dodatkowe informacje mogą pochodzić z krzywej chłodzenia oraz z drugiego przebiegu nagrzewania. Krzywe pomiarowe na rysunku 2

pokazują duże różnice między partiami. Partia 2012 krystalizuje podczas ochładzania między 160 a 140°C. Przy ponownym nagrzewaniu topi się powstała faza polimorficzna z pikiem o maksimum przy 190°C. Przeciwnie, partia 1970 krystalizuje znacznie wolniej podczas ochładzania. Pik związany z krystalizacją pojawia się przy około 120°C, lecz krystalizacja nie jest jeszcze zakończona. Podczas nagrzewania występuje zimna krystalizacja w temperaturze tuż poniżej 120°C. Powstała faza krystaliczna topi się z pikiem o maksimum między 170 a 180°C. Zmiana warunków eksperymentu pokazała, że bardzo małe chemiczne cechy specyficzne mogą utrudniać krystalizację partii 1970. Partia ta krystalizuje w znacząco niższej temperaturze niż partia 2012. W przypadku partii 1970 występuje niestabilna modyfikacja kryształu. Wyniki pokazują, że ilość informacji zawartych w pomiarze DSC może być znacznie zwiększona przez zmianę warunków pomiarowych. W kolejnych częściach artykułu, używając jako przykładów różnych materiałów i technik pomiarowych, chciałbym przedyskutować kilka strategii uzyskiwania bardziej szczegółowej charakterystyki próbek, jak również możliwość ich zastosowania i zalety. Skoncentruję się na następujących, prostych zmianach programów pomiarowych:

- pomiary z powtarzaniem nagrzewania przy takiej samej szybkości wzrostu temperatury (w części 1 tej serii),
- pomiar ze zmianą zakresu temperatury,



Rys. 2. Krzywe DSC z pomiarów nagrzewania – chłodzenia – nagrzewania dwóch różnych partii sulfapyridyny

- zmiana używanych gazów (w części 1 tej serii),
- pomiary ze zmianą szybkości chłodzenia między nagrzewaniem (w części 2 tej serii),
- zmiana szybkości nagrzewania po zdefiniowanym chłodzeniu (w części 2 tej serii),
- zastosowanie DSC z modulacją temperatury (w części 2 tej serii).

Strategie pomiarowe, takie jak ta, okazały się szczególnie skuteczne, zwłaszcza dla próbek, które tworzą struktury metastabilne. Systemy metastabilne zawarte są między innymi w:

- polimerach,
- substancjach polimorficznych,
- mieszaninach i stopach, które powstały przy stosunkowo dużej szybkości chłodzenia lub pod wpływem mechanicznego nacisku,
- materiałach z geometryczną lub kinetyczną przeszkodą,
- szklach,
- systemach reakcyjnych,
- materiałach o nanostrukturach,

- przemianach i reakcjach z ograniczoną dyfuzją.

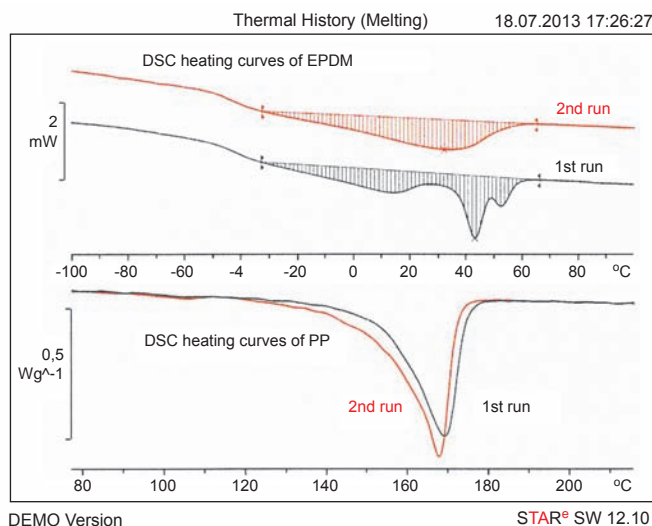
### Dwa pomiary z nagrzewaniem w tych samych warunkach Poprawa kontaktu termicznego

Kontakt termiczny między próbką a tygłem wpływa na stałą czasową sygnału. Ponadto, zmiana kontaktu termicznego w pierwszym przebiegu z topnieniem może wpływać na kształt pików na krzywej i prowadzić do zwiększenia błędów pomiarowych w niektórych obliczeniach. Efekt ten jest szczególnie wyraźny w przypadku proszków i pianek, które w trakcie topnienia tworzą zwarte próbki. Z tego względu wielkości charakterystyczne, jak temperatura topnienia lub entalpia właściwa przemian takich substancji wyznaczone są w drugim pomiarze z nagrzewaniem. Oczywiście w tym przypadku zakłada się, że nie występuje żadna zmiana chemiczna

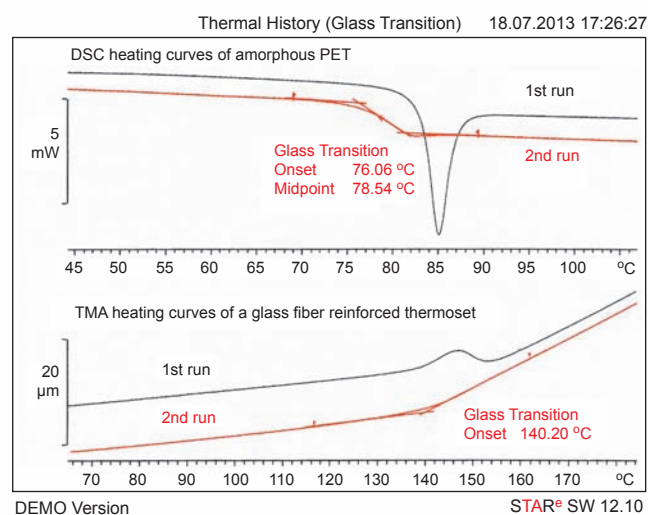
podczas pierwszego pomiaru z nagrzewaniem oraz że podczas krystalizacji tworzy się ta sama postać substancji. Z tego powodu maksymalna temperatura podczas pierwszego pomiaru musi być niższa niż temperatura, w której rozpoczynają się reakcje rozkładu. Ponadto, przy pomiarach kalibracyjnych z wykorzystaniem czystych substancji metalicznych zmiana kontaktu termicznego między próbką a tygłem może także mieć wpływ na wynik. Druga krzywa nagrzewania zwykle daje bardziej dokładne wyniki, co spowodowane jest lepszym kontaktem termicznym. Dlatego materiały powinny być co najmniej jeden raz stopione przed wykonaniem rzeczywistego pomiaru kalibracyjnego.

### Usunięcie historii termomechanicznej

Reguła często używana w pomiarach DSC stanowi, że najpierw należy ogrzać próbkę dwukrotnie w tych samych warunkach pomiarowych. Między obydwojoma pomiarami z nagrzewaniem następuje zdefiniowany przebieg chłodzenia. Próbkę nie może ulec rozkładowi przed wykonaniem drugiego pomiaru. Takie podejście okazało się prawidłowe, szczególnie w przypadku polimerów. Pierwsza krzywa pomiarowa odpowiada próbce, jaka została dostarczona i często zawiera efekty wynikające z procesów przetwórczych i magazynowania. Drugi pomiar z ogrzewaniem dostarcza informacje o prawdziwej naturze materiału. Rysunek 3



Rys. 3. Pierwszy i drugi przebieg nagrzewania dla gumy etyleno-propyleno-dienowej, EPDM, (powyżej) oraz poli-propylenu, PP, (poniżej)



Rys. 4. Pomiary zeszklenia z i bez relaksacji. Powyżej: krzywe DSC amorficznego PET. Poniżej: Krzywe TMA polimeru termoutwardzalnego wzmocnionego włóknami

(powyżej) pokazuje krzywe DSC z pierwszego i drugiego przebiegu nagrzewania próbki gumy etyleno-propyleno-dienowej (EPDM). Między pomiarami próbka była chłodzona z szybkością 5 K/min. Pierwszy przebieg nagrzewania pokazuje zeszklenie przy -40°C i szeroki pik topnienia z maksimum przy 10°C, po którym występują dwa dalsze

piki przy 45°C i 50°C. W drugim przebiegu po zeszkleniu występuje tylko szeroki pik topnienia między -30°C a 60°C. Przed drugim przebiegiem nagrzewania próbka była chłodzona w zdefiniowany sposób. W tym czasie nastąpił proces krystalizacji. Utworzona struktura krystaliczna zależy od struktury cząsteczkowej oraz warunków

chłodzenia. Z tego względu pik występujący w drugim przebiegu nagrzewania może być wykorzystany do porównania różnych materiałów polimerowych. Piki z pierwszego przebiegu nagrzewania zależą natomiast także od historii termicznej próbki. Na przykład, pik przy 45°C jest wynikiem przechowywania w temperaturze pokojowej. Podczas tego stosunkowo długiego czasu utworzyły się formy krystaliczne, które topią się tuż powyżej temperatury pokojowej. Pik przy 50°C jest obserwowany tylko na pierwszej krzywej pomiarowej. Przyczyną jest topienie się form krystalicznych, które wykazują wyższą temperaturę topnienia niż powstałe podczas normalnego chłodzenia. Takie struktury krystaliczne tworzą się często pod wpływem nacisku mechanicznego występującego podczas przetwarzania materiału. Z tego powodu topnienie w wyższej temperaturze jest często obserwowane dla filmów i włókien. Drugi przykład na rysunku 3 (poniżej) pokazuje krzywe pomiarowe dla poli-propylenu (PP). Tutaj znowu drugi przebieg nagrzewania zarejestrowany po chłodzeniu ze stosunkowo niską szybkością (5 K/min) odpowiada porządkowi krystalicznemu wynikającemu z chemicznej struktury. Różnice między topnieniem pokazanym na pierwszej i drugiej krzywej pomiarowej spowodowane są wpływem historii termicznej (produkcji, przechowywania, przygotowania próbki) na proces topnienia. W przypadku materiałów amorficznych





historia termomechaniczna próbki powoduje pojawienie się efektów relaksacji przy zeszkleniu. Efekty te mogą zakłócać powtarzalność ocen. W pierwszym przebiegu pomiaru z nagrzewaniem piki związane z relaksacją entalpii, występujące w krzywej DSC, powodują przesunięcie temperatury zeszklenia (rysunek 4, górny wykres). W pomiarach TMA zmiana kształtu próbki w obszarze zeszklenia utrudnia rzetelną ocenę (rysunek 4, dolny wykres). W takich przypadkach krótki przebieg nagrzewania do temperatury nieco powyżej zeszklenia oraz chłodzenie prowadzi do poprawy odtwarzalności ocen zeszklenia w drugim przebiegu nagrzewania. Tutaj ponownie próbka musi pozostawać stabilna termicznie.

### Badanie przemian złożonych

W materiałach złożonych (kompozytach) występuje wiele efektów termicznych. Interpretacja poszczególnych efektów na podstawie pojedynczego pomiaru jest często niemożliwa. Przedstawiono to na przykładzie na rysunku 5, pokazującym krzywe pomiarów DMA filmu kompozytowego. Próbką składa się z termicznie stabilnej taśmy o grubości 3  $\mu\text{m}$  powleczonej na obu stronach warstwą adhezyjną. Warstwy adhezyjne mają grubość 15  $\mu\text{m}$ . Jedna strona jest bardziej lepka niż druga. Taśma była tak cienka, że trudno było uzyskać znaczący wynik z pomiaru DSC. Masa próbki była zbyt mała. Pomiary ścinania przy użyciu DMA są techniką, która oferuje większą czułość

dla cienkich warstw. Pomiary ścinania DMA cienkich próbek wymagają użycia przyrządu, który ma wysoką specyfikację sztywności (aby nie występowała własna deformacja) oraz zapewniającego znakomitą rozdzielczość odkształcenia (aby nawet najmniejsze amplitudy odkształceń mogły być mierzone). Przyrząd METTLER TOLEDO DMA/SDTA 861, który ma sztywność 140 MN/m i rozdzielczość odkształcenia w zakresie subnanometrów jest idealny do tego typu analiz. Rysunek 5 pokazuje krzywe sprężystości poprzecznej pierwszego i drugiego przebiegu nagrzewania. W pierwszym przebiegu sprężystość zmniejsza się w dwóch etapach z początkiem sygnału przy 18°C i 56°C. Etapy te odpowiadają zeszkleniom dwóch warstw adhezyjnych, gdzie bardziej lepka powłoka wykazuje niższe zeszklenie. Zwiększenie sprężystości między 90°C a 140°C spowodowane jest reakcją utwardzania. W drugim przebiegu nagrzewania obie warstwy adhezyjne są utwardzone i wykazują zeszklenie w tej samej temperaturze około 104°C.

### Wyznaczanie linii bazowej piku reakcyjnego

Procesy reakcyjne mogą zachodzić w bardzo szerokim zakresie temperatury. W pomiarach DSC często trudno jest wybrać odpowiednią linię bazową dla oceny, ze względu na szerokość piku reakcyjnego. W takich przypadkach pomocne może być powtórzenie pomiaru dla próbki przereagowanej. Przykład na rysunku 6 pokazuje krzywe DSC

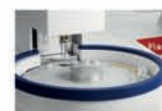


## Pomiary w laboratorium chemicznym

Rozwiązania METTLER TOLEDO do laboratorium obejmują automatyczne pomiary analityczne, wydajne opracowywanie procesów chemicznych oraz automatyzację pomiarów laboratoryjnych i procesów produkcyjnych. Dodatkowe usługi gwarantują zgodność z oficjalnymi normami oraz spójne i dokładne dane pomiarowe.

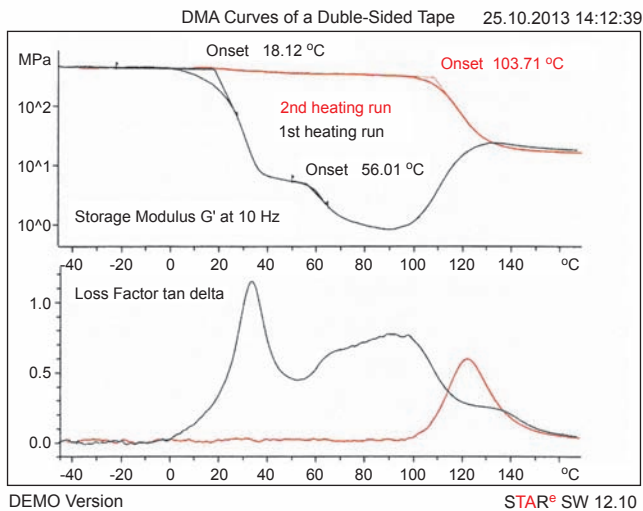
### Produkty i rozwiązania

Automatyzacja badań chemicznych  
Wagi, ważenie laboratoryjne  
Instrumenty analityczne  
Pipety i końcówki  
Analiza termiczna

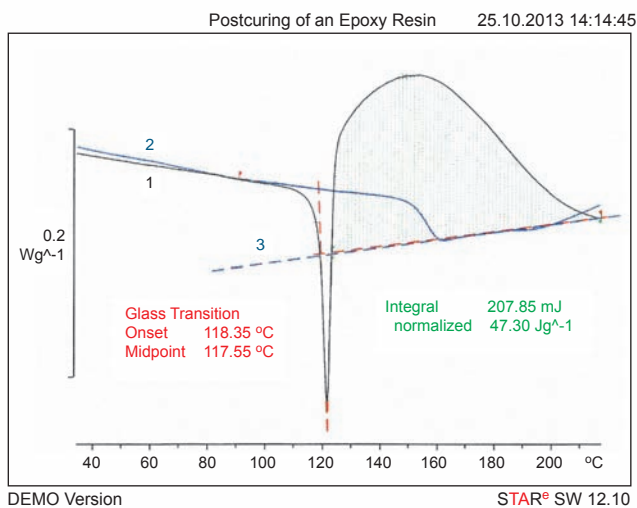


[www.mt.com](http://www.mt.com)

**METTLER TOLEDO**



Rys. 5. Krzywe pomiaru ścinania DMA taśmy samoprzylepnej o grubości 33  $\mu\text{m}$  powlekanej po obu stronach (czarna krzywa: pierwszy przebieg, czerwona krzywa: drugi przebieg)



Rys. 6. Krzywe DSC częściowo utwardzonej żywicy epoksydowej.

- 1: pierwsza krzywa pomiarowa
- 2: druga krzywa pomiarowa
- 3: ekstrapolowana linia bazowa dla oceny reakcji dotwardzania w pierwszym pomiarze

częściowo utwardzonej żywicy epoksydowej. W pierwszym przebiegu nagrzewania (czarna krzywa) po pikie endotermicznym przy 120°C występuje od razu szeroki pik reakcji egzotermicznej (dotwardzanie). Powodem występowania pików endotermicznych przy 120°C

jest nakładanie się zeszklenia i entalpii relaksacji. Druga krzywa pomiarowa (niebieska) wykazuje tylko zeszklenie przy około 150°C. Materiał jest utwardzony. Jak pokazano na rysunku 6 przebieg tej krzywej powyżej zeszklenia może być wykorzystany do ekstrapolacji linii prostej (kropkowana), którą można użyć jako linię bazową dla pików reakcyjnego. Linia bazowa odpowiada (ekstrapolowanemu) przebiegowi krzywej przepływu ciepła przereagowanej próbki powyżej temperatury zeszklenia [1, 2].

polacji linii prostej (kropkowana), którą można użyć jako linię bazową dla pików reakcyjnego. Linia bazowa odpowiada (ekstrapolowanemu) przebiegowi krzywej przepływu ciepła przereagowanej próbki powyżej temperatury zeszklenia [1, 2].

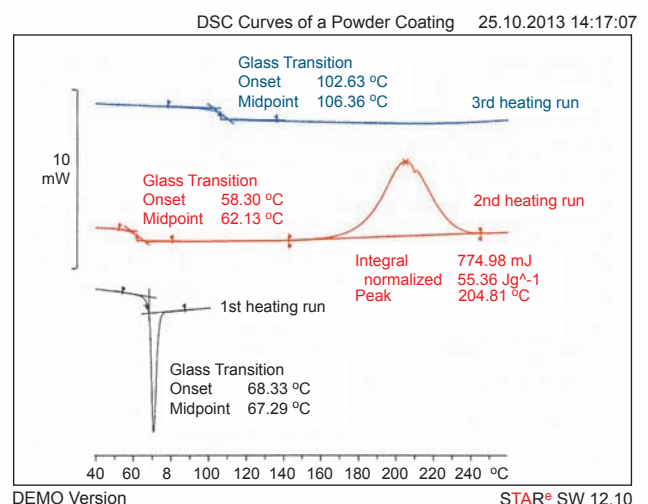
### Zmiana zakresu temperatury

W przypadkach, gdzie interpretacja mierzonych efektów termicznych nie jest jednoznaczna, często pomocne okazuje się zatrzymanie pomiaru po nieznanym lub trudnym do oceny efekcie, ochłodzenie próbki i ponowne jej ogrzanie. Procedura ta może być także użyta do usunięcia określonej historii termicznej. Rysunek 7 pokazuje jako przykład krzywe z pomiaru DSC powłoki proszkowej. Pierwszy przebieg nagrzewania (czarna krzywa) zatrzymuje się przy 100°C, krótko po zakończeniu zeszklenia. Następnie próbka jest chłodzona do temperatury pokojowej z szybkością 10 K/min. W drugim prze-

biegu nagrzewania (krzywa czerwona) duży pik związany z relaksacją entalpii znika i mierzona jest czysto definiowana temperatura zeszklenia przy 62°C, która odpowiada stopniowi utwardzenia. Takie proste przypisanie nie jest możliwe dla pierwszej krzywej, ponieważ na wyznaczaną tutaj temperaturę zeszklenia wpływ ma termomechaniczna historia próbki. Podczas dalszego nagrzewania na krzywej widoczny jest proces utwardzania między 140°C a 250°C o specyficznej entalpii 55 J/g. W trzecim przebiegu nagrzewania (krzywa niebieska) próbka jest utwardzona. Temperatura zeszklenia utwardzonego materiału wynosi 106°C.

### Zmiana atmosfery pomiaru

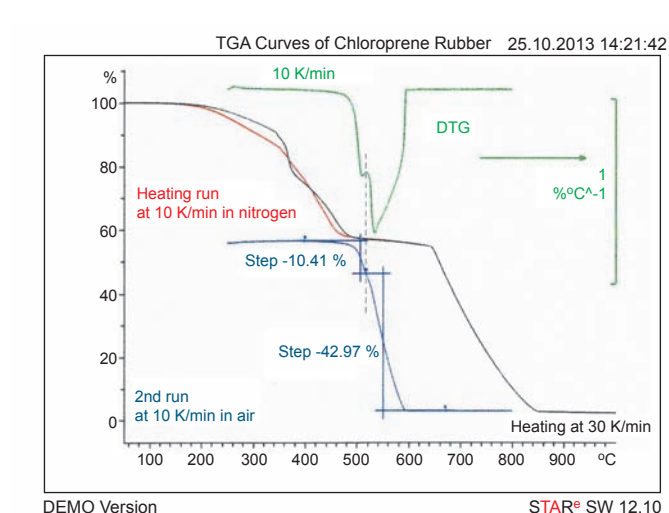
We wcześniej diskutowanych przykładach zmieniany był program temperatury. Więcej informacji można często uzyskać przez zmianę atmosfery pomiaru, to znaczy zmianę gazu wokół próbki. Bardzo często rozróżnia się pomiary



Rys. 7. Krzywe z pomiarów DSC dla powłoki proszkowej



w atmosferze gazów biernych oraz w gazach utleniających (jak tlen lub powietrze). W innych aplikacjach, głównie w TGA, używanie gazów redukujących może także prowadzić do otrzymania nowych informacji. Pomiar DSC w powietrzu lub tlenie są często wykorzystywane do porównywania stabilności oksydacyjnej materiałów. Początek reakcji rozkładu oksydacyjnego daje informacje o możliwej obecności stabilizatorów. W TGA w szczególności, specyficzne zmiany gazów stosowane są do badań określonych składników w materiale. Przykład na rysunku 8 pokazuje krzywe TGA dla elastomeru, w którym sadza jest produktem pirolizy. Zawartość sadzy w próbce elastomeru jest często oznaczana przez ogrzewanie do 600°C w atmosferze gazu biernego (zwykle azotu). W tej temperaturze piroliza polimeru zwykle jest zakończona. Gaz jest następnie zmieniany i próbka ogrzewana jest do wyższej temperatury i w atmosferze utleniającej (tlen lub powietrze), gdzie dodatki sadzy ulegają spaleni. Zawartość sadzy oznaczana jest na podstawie wysokości skoku krzywej. Jeśli jednak sadza jest także produktem pirolizy, metoda nie może rozróżnić tych dwóch typów sadzy, tzn. dodatku i produktu pirolizy. Taki przypadek występuje dla polimerów zawierających chlor (patrz czarna krzywa na rysunku 8) [3]. Oddzielenie dwóch typów sadzy jest jednak możliwe, jeśli próbka zostanie schłodzona w atmosferze gazu biernego po



Rys. 8. Oznaczanie zawartości sadzy w próbce gumy chloroprenowej (CR). Czarna krzywa: przebieg nagrzewania ze zmianą gazu przy 600°C. Czerwona krzywa: piroliza w atmosferze azotu do 650°C. Niebieska i zielona krzywa: krzywe TGA i DTG z pomiaru nagrzewania w powietrzu

zakończeniu pirolizy polimeru (czerwona krzywa). Przed rozpoczęciem drugiego przebiegu nagrzewania atmosfera pomiaru zostaje przełączona na powietrze (dolna niebieska krzywa). W tych warunkach oba rodzaje sadzy ulegają spaleni wolniej i w niższej temperaturze. Ze względu na dużą powierzchnię sadza powstała podczas pirolizy spala się szybciej niż sadza będąca dodatkiem. Oba etapy mogą być dobrze widoczne na krzywej DTA (zielona krzywa, krzywa DTG jest pierwszą pochodną krzywej TGA). Pozwala to na rozdzielenie obu typów sadzy. Jako przykład rysunek 8 pokazuje krzywą pomiarową gumy chloroprenowej (CR) z dodatkiem sadzy o zawartości 43%. Przy drugim przebiegu nagrzewania (krzywe niebieska i zielona) wykonanym w powietrzu po pirolizie polimeru można zobaczyć, że najpierw, w niższej temperaturze, spaleni uległo

10% sadzy z pirolizy. Zmiany atmosfery pomiaru obejmują także eksperymenty, w których względna wilgotność powietrza (lub próbki) są zdefiniowane lub zmienne. Ogólnie mówiąc, eksperymenty tego typu prowadzone są w połączeniu z TGA lub DMA [4-6]. Wykorzystanie przyrządu TGA/DSC 1 w pomiarach uwzględniających zmienną wilgotność względną jest korzystne, jeśli użytkownik chce użyć posiadany przyrząd TGA do badań sorpcji i desorpcji w materiałach.

### Wnioski

W praktyce, metody analizy termicznej zwykle składają się z pojedynczego pomiaru ogrzewania. Jednak ilość informacji z takich pomiarów, wiarygodność interpretacji i, co nie mniej ważne, dokładność pomiarowa wyników mogą być znacząco poprawione poprzez odpowiednie zmiany warunków pomiaro-

wych. W pierwszym artykule podkreśliliśmy trzy sposoby podejścia:

- proste powtórzenie pomiaru po (bardziej lub mniej) kontrolowanym chłodzeniu,
- zmianę zakresu temperatury w celu poprawy oceny niektórych efektów termicznych,
- zmianę atmosfery pomiaru w celu badania reakcji próbek z gazami lub oceny wpływu wilgotności względnej na właściwości fizyczne i chemiczne.

W kolejnym artykule z tej serii skoncentrujemy się na tym, jak można uzyskać dodatkowe informacje przez zmianę warunków nagrzewania i chłodzenia.

### Literatura

- [1] J.E.K. Schawe, A description of chemical and diffusion control in isothermal kinetics of cure kinetics, *Thermochimica Acta*, 388 (2002) 299-312.
- [2] J.E.K. Schawe, Reproducible evaluation of DSC measurements: glass transition followed by chemical reaction, *UserCom* 14, 16-17.
- [3] J.E.K. Schawe, METTLER TOLEDO Collected Applications Handbook: Elastomers Volume 2.
- [4] M.Wagner, Determination on the adsorption and desorption of moisture in pharmaceutical substances, *UserCom* 21, 9-11.
- [5] M.Zappa, Influence of absorber moisture on the mechanical properties of polyamide 6, *UserCom* 24, 1-5.
- [6] N.Fedelich, DMA measurements in humid atmospheres, *UserCom* 36.