

**Dr. sc. Jasminka Bonato / Ph. D.**  
Sveučilište u Rijeci / *University of Rijeka*  
Pomorski fakultet u Rijeci /  
*Faculty of Maritime Studies Rijeka*  
Studentska 2, 51000 Rijeka  
Hrvatska / *Croatia*

**Pregledni članak**  
*Review article*  
UDK / *UDC*:  
678.7.01  
543.42

Primljeno / *Received*:  
9. listopada 2012. / *9<sup>th</sup> October 2012*  
Odobreno / *Accepted*:  
10. studenoga 2012. / *10<sup>th</sup> November 2012*

## **METODE ISPITIVANJA STRUKTURNIH SVOJSTAVA POLIMERNIH MATERIJALA U POMORSTVU**

### ***METHODS OF TESTING STRUCTURE PROPERTIES OF POLYMER MATERIALS IN SHIPBUILDING***

#### **SAŽETAK**

Karakterizacija polimernih materijala je vrlo složen zadatak, jer je potrebno utvrditi mehanička, toplinska, električna i druga fizička svojstva, kao i ponašanja u različitim uvjetima. Polimeri su posebno osjetljivi na oštećenja ultraljubičastim zračenjem. Fotoni ovoga zračenja imaju energiju dovoljnu za prekid C-C veze u mnogim linijski ulančanim polimerima, pa prekinuta veza postaje mjesto oksidacijske razgradnje. Zračenje može osim na mehanička, djelovati i na električna i magnetska svojstva materijala [1]. Proučavanje tih promjena je važno radi utvrđivanja vijeka trajanja materijala koji se koriste u pomorskim konstrukcijama [2, 3].

**Ključne riječi:** karakterizacija polimernih materijala, ispitivanje mehaničkih svojstava, termoanalitičke metode, spektroskopijske metode

#### **SUMMARY**

The characterization of polymer materials is a very complex assignment because it is necessary to determine mechanical, thermal, electrical and other physical properties, as well as the behavior of materials in various conditions. Polymers are especially sensitive to damage caused by ultraviolet radiation. Photons of this radiation have enough energy to break C-C bonds in numerous linear polymers. Consequently, this breakage becomes a place of oxidation degradation. Radiation can affect mechanical properties, but also electrical and magnetic properties of materials [1]. The study of these changes is significant in the determination of the material lifespan [2, 3] for polymer materials used in maritime construction.

**Key words:** characterization of polymer materials, mechanical properties testing, thermal-analytical methods, spectroscopic methods

## 1. UVOD

Svojstva elastomernih materijala se mijenjaju ovisno o vanjskim uvjetima (temperatura, relativna vlažnost, magnetsko polje, radijacija) ili pod utjecajem nekog od oblika mehaničkog naprezanja. Postoje različite metode ispitivanja svojstava polimera, odnosno metode karakterizacije polimera [5].

Metode ispitivanja mehaničkih svojstava polimernih materijala su metode ispitivanja ovisnosti *naprezanje-deformacije* zbog kratkotrajnog ili dugotrajnog opterećenja. Ispituju se deformacijska svojstva, trajnost materijala i njegove površine.

Metode kojima se mjere fizička svojstva neke tvari ili njenih reakcijskih produkata u funkciji temperature, pri čemu je materijal izložen kontroliranom temperaturnom programu su termoanalitičke metode.

Spektroskopijske metode bilježe koliko je elektromagnetskog zračenja uzorak apsorbirao ili propustio pri pojedinim frekvencijama (valnim duljinama) zračenja. Molekule izložene elektromagnetskom zračenju će energiju apsorbirati ako je ispunjen frekventni uvjet (frekvencija elektromagnetskog zračenja jednaka je frekvenciji gibanja u molekuli) ili će je propuštati. Apsorbirana energija –  $E$ , jednaka je razlici energije molekule nakon apsorpcije –  $E_2$  i početne energije molekule –  $E_1$ :

$$E = E_2 - E_1 = h \nu. \quad (1)$$

$h$  – Planckova konstanta

$\nu$  – frekvencija zračenja.

Apsorbirana energija može izazvati povećanje vibracije ili rotacije atoma, prijelaz elektrona u više energijsko stanje ili promjenu smjera vrtnje elektrona ili jezgre. Promjena koja će se dogoditi ovisi o građi molekule. Zapisani dijagram, koji se naziva spektrom, obilježje je kemijske strukture ispitivane tvari.

## 2. SPEKTROSKOPIJSKE METODE

IR spektroskopija je metoda karakterizacije polimera, koja daje informacije o kemijskoj strukturi (identifikacija polimera) i mikrostrukturi. Ovom metodom se može pratiti tijek kemijskih reakcija (npr. razgradnje polimera),

## 1 INTRODUCTION

Properties of elastomer materials vary either depending on the external conditions (temperature, relative humidity, magnetic field, radiation) or under influence of some other form of mechanical stress. There are various methods of polymer properties testing, i.e. polymer characterization methods [4].

Methods of testing the mechanical properties are methods of testing the *stress – deformation* correlation under the influence of short term or long term load. Deformation properties are tested, as well as the durability of both the material and its surface.

Methods for measuring physical properties of a substance or its reaction products for the purpose of temperature, where the material is exposed to a controlled temperature program, are known as thermal-analytical methods.

Spectroscopic methods record the amount of electromagnetic radiation absorbed by a specimen, or how much was left out under specific frequencies (wavelength) of radiation. Molecules exposed to electromagnetic radiation will absorb energy if the frequency condition is fulfilled (frequency of electromagnetic radiation is equal to motion frequency in a molecule) or the energy will leak. The absorbed energy,  $E$ , is equal to the difference between molecule energy after absorption,  $E_2$ , and the initial molecule energy  $E_1$ :

$$E = E_2 - E_1 = h \nu. \quad (1)$$

$h$  – Planck's constant

$\nu$  – radiation frequency.

The energy absorbed can cause vibration raise or atom rotation, transition of electrons to a higher energy state or a change of rotation direction of electrons or nucleus. The molecule structure defines the type of change to occur. The above written diagram, called a spectrum, is a characteristic of the chemical structure of the tested substance.

## 2 SPECTROSCOPIC METHODS

IR spectroscopy is a method of polymer characterization which renders information on the chemical structure (polymer identification) and microstructure. This method enables observation of the course of chemical reactions (ex. polymer degradation), identification and

identifikacija i kvantitativna analiza aditiva te utvrditi postojanje sekundarnih kemijskih veza.

NMR (*Nuklearna magnetska rezonancija*) je spektroskopijska metoda kojom se karakteriziraju organske tvari (spojevi) i pritom koristi elektromagnetsko zračenje čije valne duljine odgovaraju radiovalovima. To se zračenje interagira sa spinovima jezgara u magnetskom polju. Neke atomske jezgre imaju spin i ponašaju se kao mali magneti. Apsorpcija ili emisija radiovalova mijenja orijentaciju jezgre u magnetskom polju. Elektronski omotači zasjenjuju magnetsko polje, pa svaka jezgra u atomu s različitom elektronskom strukturom, ima drukčiji odziv u NMR spektru. Jezgre osjećaju i magnetske momente susjednih jezgara, pa je iz NMR spektra moguće utvrditi i broj istovjetnih atoma u susjedstvu.

ESR (*Elektronska spinska rezonancija*) je spektroskopijska metoda kojom se detektira apsorpcija energije mikrovalnog zračenja kada se paramagnetski sustav nalazi u vanjskom magnetskom polju [6]. Umjesto jezgara detektiraju se nespareni elektroni. Paramagneteske tvari sadrže atome s rezultatnim magnetskim momentom. Postoje i ferromagnetske tvari kod kojih su magnetski dipoli orijentirani strogo u istom smjeru, odnosno tvari posjeduju veliki makroskopski magnetski moment. Orijeentacija dipola ostaje i onda kada se tvar više ne nalazi u vanjskom magnetskom polju. Dijamagnetske tvari su gotovo neosjetljive na vanjsko magnetsko polje. Budući da je većina polimernih molekula dijamagnetska, u polimernu matricu se miješanjem (spinska proba) unose stabilne organske molekule s nesparenim spinom. Najčešće se koriste slobodni nitroksidni radikali. Molekula nitroksida mora biti kompatibilna sa sustavom koji se proučava.

### 3. METODA ELEKTRONSKE SPINSKE REZONANCIJE

Magnetske rezonancije su *spektroskopijske metode* koje se temelje na apsorpciji i emisiji elektromagnetskih valova pod utjecajem magnetskog polja. Magnetske rezonancije dijele se na dva osnovna tipa vezana uz apsorpciju elektromagnetskih valova od strane atomskih jezgri ili elektrona.

NMR (*Nuklearna magnetska rezonancija*) je spektroskopijska metoda kod koje se najčešće

quantitative analysis and determination of the presence of secondary chemical bonds.

NMR (*Nuclear magnetic resonance*) is a spectroscopic method which enables the characterization of organic carbon (compounds), in the process of which electromagnetic radiation is used, wavelengths of which are equal to radio waves. This radiation interacts with nucleus spins in a magnetic field. Some atomic nuclei have spins and behave as little magnets. The absorption or emission of radio waves changes the nucleus orientation in a magnetic field. The electron configuration shields the magnetic field and each nucleus in atom, with a different electron structure, has a different response in the NMR spectrum. The nuclei feel magnetic moments of adjacent nuclei, too. Therefore, it is possible to decipher the number of identical atoms from the NMR spectrum.

ESR (*Electronic spin resonance*) is a spectroscopic method which detects the absorption of energy from microwave radiation when paramagnetic system is in external magnetic field [5]. Unpaired electrons are detected instead of nuclei. Paramagnetic substances contain atoms with resultant magnetic moment. There are ferromagnetic substances where magnetic dipoles are strictly oriented in the same direction, i.e. the substances possess a strong macroscopic magnetic moment. The dipoles orientation continues even when the substance is no longer in external magnetic field. Diamagnetic substances are hardly sensitive to external magnetic field. Since the majority of polymer molecules are diamagnetic, stable organic molecules with unpaired spin are mixed into (spin trial) polymer matrix. Free nitroxide radicals are used most frequently. The nitroxide molecule must be compatible with the system researched.

### 3 ELECTRON SPIN RESONANCE METHOD

Magnetic resonance is a spectroscopic method based on the absorption and emission of electromagnetic waves under the influence of magnetic field. Magnetic resonances are classified into two basic types, according to the absorption of electromagnetic waves by atomic nuclei or electrons.

NMR (*Nuclear magnetic resonance*) is a spectroscopic method where most frequently absorbed are the electromagnetic waves with ra-

apsorbiraju elektromagnetski valovi radiovalnih dužina u atomskim jezgrama uzorka koji se pritom nalazi u magnetskom polju magnetske indukcije od nekoliko tesla (T).

ESR (*Elektronska spinska rezonancija*) je spektroskopijska metoda u kojoj elektroni apsorbiraju elektromagnetske valove valnih dužina u području od 1 cm u polju magnetske indukcije od 0,4 T.

Elektronska spinska rezonancija omogućuje detekciju paramagnetskih čestica, odnosno čestica koje posjeduju nesparene elektrone. Velika osjetljivost ESR spektroskopije je zasnovana na detekciji vrlo malih koncentracija paramagnetskih čestica u nekom materijalu (manjih od 1: 1000 000), što nije slučaj kod ostalih spektroskopija [5].

Polimerni sustavi najčešće ne posjeduju nesparene elektrone, što je slučaj i s prirodnim kaučukom. Da bi takve sustave mogli proučavati pomoću ESR *metode* u njih moramo ugraditi nitroksidne radikale koji posjeduju slobodne stabilne nesparene elektrone. Najčešće se koriste slobodni nitroksidni radikali (Slika 1).

Radikali se u željeni sustav mogu ugraditi tako da ih se mehanički umiješa u sustav (spinska proba) ili da ih se kemijski veže na dijelove polimernih lanaca (taj način primjene se naziva spinska oznaka). Pri odabiru nitroksida treba uzeti u obzir da molekula nitroksida mora biti kompatibilna sa sustavom koji se želi proučavati [7]. Pravilno odabran nitroksid odražava molekulsku dinamiku sustava i daje informacije o njegovoj nanostrukтури.

Kad se slobodni nitroksidni radikal nađe u magnetskom polju on međudjeluje s magnetskim poljem i ostalim magnetskim momentima

dio wave lengths in atomic nuclei with core samples located in the magnetic field of magnetic induction of several teslas (T).

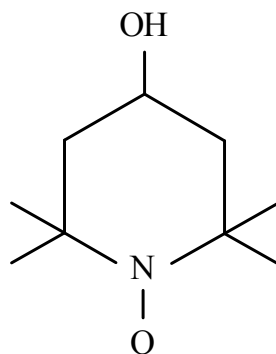
ESR (*Electron spin resonance*) is a spectroscopic method where electrons absorb electromagnetic waves with a wavelength within **1 cm** in the field of magnetic induction of 0.4 T.

The electron spin resonance enables the detection of paramagnetic particles, i.e. particles which have unpaired electrons. The great sensitivity of ESR spectroscopy is based on the detection of a very small concentration of paramagnetic particles in a certain material (less than 1: 1000 000) which is not the case with other spectroscopies [4].

Polymer systems usually do not possess unpaired electrons, the example of which is rubber. To enable the research of these systems, by using the ESR method, we have to build nitroxide radicals, which possess free stable unpaired electrons, into them. Free nitroxide radicals are most frequently used (picture 1).

Radicals can be incorporated in a system by mechanically mixing them into one (spin trap) or by chemical bonding to the parts of polymer chains (this way of application is called spin label). When choosing a nitroxide, we have to take into consideration that a nitroxide molecule must be compatible with the system we want to analyze [7]. Nitroxide which is properly chosen reflects molecular dynamics of the system and gives the information of its nanostructure.

When a free radical enters a magnetic field it interrelates with the magnetic field and other magnetic moments in its environment. These interrelations are described by means of Hamiltonian:



Slika 1. Shematski prikaz slobodnog nitroksidnog radikala [6]  
Picture 1 Scheme of a free nitroxide radical [6]

u svojoj okolini, a ta međudjelovanja se mogu opisati pomoću hamiltonijana:

$$H = \mu_B \bar{B} \bar{g} \bar{S} + \bar{S} \bar{A} \bar{I} \quad (2)$$

$\mu_B$  – Bohrov magneton ( $9,26 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ )

Ta veličina je orbitalni moment količine gibanja elektrona koji kruži oko protona po Bohrovoj kružnici:

$$\mu_B = \frac{e \cdot h}{4 \cdot \pi \cdot m_e \cdot c} \quad (3)$$

$B$  – magnetsko polje (T)

$g$  – za slobodni elektron » 2,0023.

Vrijednost  $g$  je mjera lokalnog magnetskog polja koje osjeća elektron

$S$  – kvantni broj elektronskog spina

$A$  – nukleonski (maseni) broj

$I$  – kvantni broj jezgrenog spina

$e$  – naboj elektrona (C)

$h$  – Planckova konstanta ( $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ )

$m_e$  – masa elektrona ( $9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ )

$c$  – brzina svjetlosti ( $3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ).

Prvi član u izrazu (2) opisuje interakciju nesparenog elektrona s vanjskim poljem koja je poznata pod nazivom Zeemanova interakcija, a drugi član u izrazu (2) se odnosi na slabu interakciju između spina nesparenog elektrona i nuklearnog spina jezgre. Spin nesparenog elektrona može međudjelovati sa susjednim jezgrama koje imaju rezultatni spin različit od nule (osim međudjelovanja s vanjskim magnetskim poljem).

To se međudjelovanje naziva hiperfino međudjelovanje, a u spektru uzrokuje cijepanje osnovne rezonantne linije na više linija tzv. hiperfino cijepanje.

Broj linija i omjer njihovog intenziteta daju informaciju o broju i vrsti jezgara s kojima nespareni elektron međudjeluje. Uzrok cijepanju osnovne rezonantne linije je dodatno magnetsko polje koje potječe od spina jezgre, a koje osjeća nespareni elektron u svojoj blizini.

Međudjelovanje spina elektrona i spina jezgre uzrokuje  $2I+1$  orijentacija, a svaka orijentacija odgovara drugoj energiji, što uzrokuje cijepanje osnovne linije na  $2I+1$  linija jednakog intenziteta. Linije se mogu međusobno preklapati, pa ESR spektar može biti vrlo složen (Slika 2).

$$H = \mu_B \bar{B} \bar{g} \bar{S} + \bar{S} \bar{A} \bar{I} \quad (2)$$

$\mu_B$  – Bohr magneton ( $9,26 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ )

This proportion is the torque of momentum of the electron which circulates around protons in Bohr's circle.

$$\mu_B = \frac{e \cdot h}{4 \cdot \pi \cdot m_e \cdot c} \quad (3)$$

$B$  – magnetic field (T)

$g$  – for free electron » 2.0023.

Value  $g$  is the proportion of a local magnetic field that an electron feels.

$S$  – quantum number of electron spin

$A$  – nucleon (mass) number

$I$  – quantum number of nucleus spin

$e$  – electron charge (C)

$h$  – Planck's constant ( $6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ )

$m_e$  – electron mass ( $9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ )

$c$  – speed of light ( $3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ).

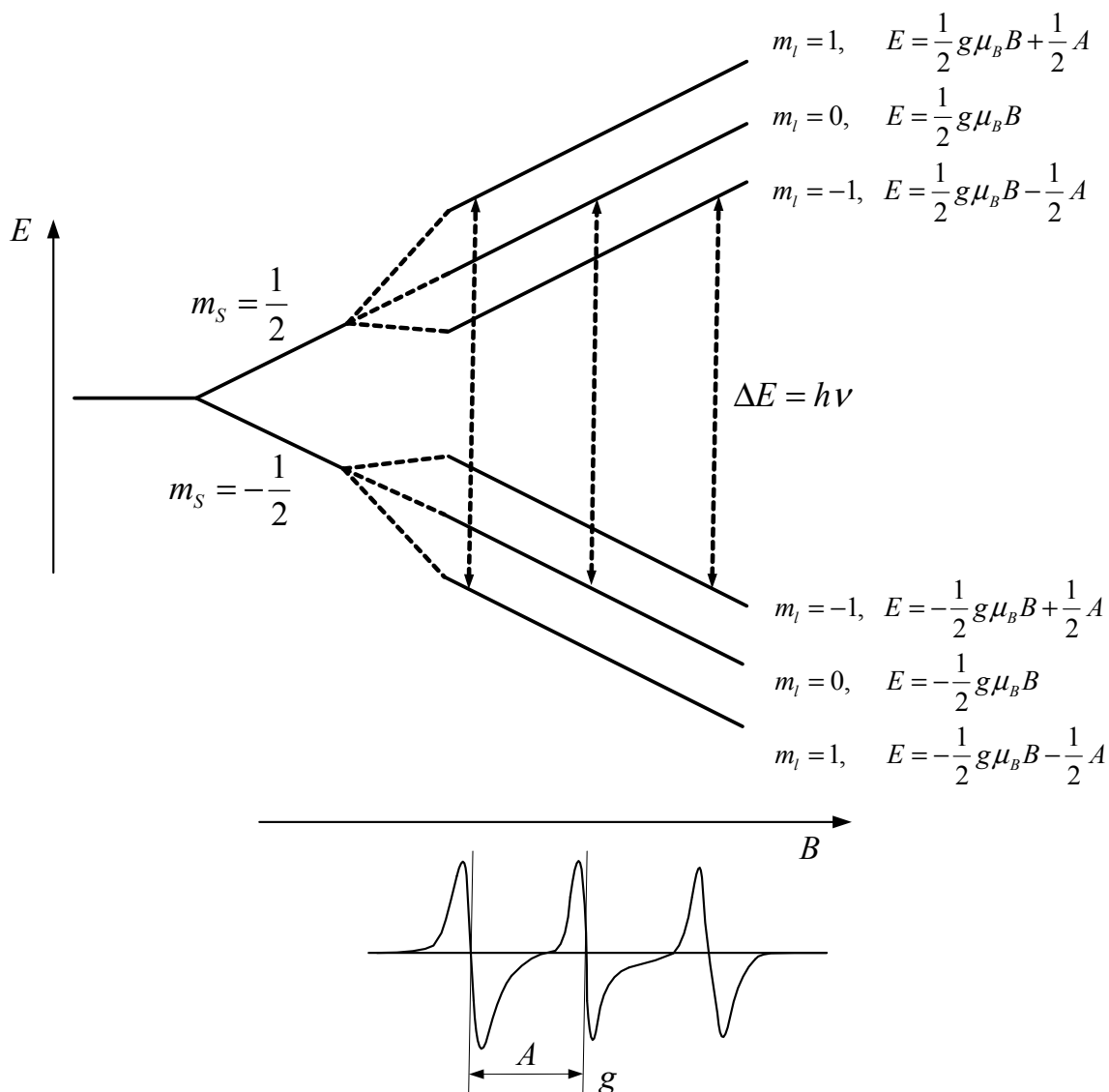
The first item in this phrase (2) describes the interaction of an unpaired electron with the external field known as Zeeman effect. The other item in the phrase (2) refers to the weak interaction between the spin of the unpaired electron and the nuclear spin of the nucleus. The spin of the unpaired electron can interact with adjacent nuclei which have the result spin other than zero (except for interrelation with external magnetic field).

This interaction is called hyperfine interaction, and it causes splitting of the basic resonant line into several lines, also known as, hyperfine splitting.

The number of lines and the ratio of their intensities give the information on the number and the type of nuclei that interact with the unpaired electron. The cause of the resonance line splitting is the additional magnetic field derived from the nuclear spin, which is felt by the unpaired electron in its vicinity.

The interaction of the electron spin and the nuclear spin causes  $2I+1$  orientation, and each orientation refers to another energy. This causes the basic line splitting to  $2I+1$  lines of equal intensity. Lines can overlap, so the ESR spectrum can be very complex (picture 2).

Information on nanostructure and molecule dynamics (faster and slower motion of mole-



**Slika 2.** Energijske razine nitroksidnog radikala u statičkom magnetskom polju [6]  
*Picture 2 Energy levels of nitroxide radical in a static magnetic field [6]*

Iz spektralnih parametara kao što su širina linije, oblik i intenzitet mogu se dobiti informacije o nanostrukтури i molekularnoj dinamici (brže i sporije gibanje molekula) proučavanog sustava [7]. Makroskopsko svojstvo polimera, kao npr. staklište  $T_g$  povezuje se s gibljivošću segmenta i takva svojstva polimernih molekula je moguće ocijeniti iz ESR spektara [8, 9].

Npr. polimeri na temperaturi ispod staklišta će imati sporiju molekularnu dinamiku što rezultira pojavom širokih linija u ESR spektrima. Iz temperature promjene širine linija u ESR spektrima mogu se dobiti korisni podaci o faznim prijelazima u ispitivanom sustavu.

cles) of the system we research can be obtained from spectrum parameters such as line width, shape and intensity [7].

The macroscopic property of polymers such as glass transition temperature  $T_g$  is related to the segment mobility. Such properties of polymers can be evaluated from the ESR spectrum [8, 9].

For example, polymers exposed to temperature lower than glass transition temperature will have slower molecular dynamics. This results in the emergence of wide lines in the ESR spectrum. From the temperature change of the width of lines in the ESR spectrum, we can obtain useful data about the phases of transfer in the system researched.

## 4. ZAKLJUČAK

Zahtjevi što veće pouzdanosti i sigurnosti, uz uporabu novih tehnologija i novih materijala, nameću primjenu novih metoda analize svojstva i ponašanja materijala. Zbog toga se danas provodi velik broj istraživanja različitim eksperimentalnim tehnikama, kako bi se što bolje mogla razumjeti povezanost strukture s npr. mehaničkim svojstvima.

Budući da velik broj materijala posjeduje nesparene elektrone na atomskoj i molekularnoj razini, ESR se koristi za mjerenja u interdisciplinarnim područjima (istraživanja prirodnih i sintetičkih tvari) i omogućuje istraživanje magnetskih svojstava.

## 4 CONCLUSION

Demands for permanently growing reliability and safety, along with the use of new technologies and new materials, impose the application of new methods of analysis of material properties and behavior. Therefore, a great number of researches with various experimental techniques are conducted today. Their aim is to obtain better understanding of correlation, for example the correlation of structure and mechanical properties.

Considering the fact that a large number of materials possess unpaired electrons on atomic and molecular level, the ESR is used for measuring in interdisciplinary areas (research of natural and synthetic substances) and it also enables the research of magnetic properties.

## LITERATURA / REFERENCES

- [1] Motyakin, M. V., J. L. Gerlock, S. Schlick, *Electron Spin Resonance imaging (ESRI) of Degradation and Stabilisation Processes in Polymers*. In: Mallinson L G, editor, *Ageing Studies and Lifetime Extension of Materials*, New York, Kluwer, 2001., 353.
- [2] Hell, Z., et al., *Primjena polimernih materijala u pomorstvu*, Zbornik radova MATEST '99 Zagreb, Hrvatsko društvo za kontrolu bez razaranja, 213-218, 1999.
- [3] Hell, Z., *Kemijska postojanost polimernih kompozita – uvjet primjene kao alternativnih materijala u brodogradnji*, Zbornik radova Visoke pomorske škole u Splitu, 1, 2000.
- [4] <http://www.astm.org/Standards/D6691.htm>, Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in the Marine Environment by a Defined Microbial Consortium or Natural Sea Water Inoculum
- [5] [http://www.ktf-split.hr/bib/karakterizacija\\_polimera.pdf](http://www.ktf-split.hr/bib/karakterizacija_polimera.pdf), Karakterizacije polimera, I. Klarić, Split 2007.
- [6] Rabek, J. F., *Polymer Photodegradation Mechanisms and Experimental Methods*, Published Chapman and Hall, 1995.
- [7] [http://www.vef.unizg.hr/org/phys/nast\\_mater/nast\\_materijal.html](http://www.vef.unizg.hr/org/phys/nast_mater/nast_materijal.html), Magnetske rezonancije njihova primjena u istraživanju prirodnih i sintetičkih tvari, Boris Rakvin
- [8] Smith, P. M. *Europ. Polym. J.* 2 (1979), 147.
- [9] Varghese, B., S. Shulamith, *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.* 40 (2002), 415.
- [10] [http://www.epr.ethz.ch/news/Bordignon\\_tutorial\\_Nitroxide\\_spectrum\\_analysis.pdf](http://www.epr.ethz.ch/news/Bordignon_tutorial_Nitroxide_spectrum_analysis.pdf)

