

# Viscoelasticità nella frattura di un polimero vetroso modificato con gomma

P. Mariani, R. Frassine, M. Rink, A. Pavan

*Dipartimento di Chimica Industriale e Ingegneria Chimica  
Politecnico di Milano - Piazza Leonardo da Vinci 32 - 20133 Milano*

## RIASSUNTO

Negli ultimi venti anni sono state sviluppate alcune teorie di frattura che tenendo presente il comportamento viscoelastico del materiale, assumono come possibili parametri che caratterizzano l'evento frattura la distanza tra le superfici di frattura (crack opening displacement) o l'energia fornita dal continuo viscoelastico alla zona di processo per fare avanzare la cricca.

Nel presente lavoro è stata studiata la frattura nel polimetilmetacrilato modificato con gomma considerando la teoria di Schapery che assume come critica l'energia  $2\Gamma$  fornita dal materiale, considerato viscoelastico lineare, alla zona di processo, fino al momento di innesco della frattura.

L'analisi dei risultati è stata effettuata rielaborando la teoria di Schapery, in modo tale da calcolare l'energia  $2\Gamma$  in caso di comportamento viscoelastico non lineare. Il parametro critico  $2\Gamma$  così ottenuto è risultato indipendente sia dal tempo che dalla temperatura di prova.

## 1. Introduzione

I requisiti di affidabilità e sicurezza legati alle sempre più frequenti applicazioni ingegneristiche dei materiali polimerici hanno portato maggiore interesse verso gli aspetti di cedimento e frattura di questi materiali. Teorie tradizionali di meccanica della frattura lineare elastica (LEFM) si sono dimostrate, per molti versi, inadeguate, poichè il comportamento viscoelastico dei polimeri provoca una sensibile dipendenza dal tempo delle proprietà meccaniche e quindi anche dei fenomeni di frattura. Sono state sviluppate alcune teorie che, in base all'ipotesi di materiale a comportamento viscoelastico lineare e partendo dalle proprietà a piccole deformazioni, consentono di effettuare previsioni sull'innesco e la propagazione della frattura in questi materiali.

Il presente lavoro consta di una breve introduzione alle principali teorie di frattura viscoelastica lineare e di una sintetica descrizione della parte sperimentale, mentre maggiore spazio è dedicato alla descrizione e discussione dei risultati riguardanti l'innescò della frattura. Particolare attenzione è stata posta alla verifica dei limiti di comportamento lineare del materiale, ed è stato proposto un metodo per estendere queste teorie al caso in cui la frattura avviene a livelli di sollecitazione superiori al limite di comportamento viscoelastico lineare.

## 2. Teorie sulla frattura dei materiali a comportamento viscoelastico

Negli ultimi vent'anni sono state sviluppate alcune teorie di frattura per materiali viscoelastici, ossia che mostrano un comportamento dipendente dal tempo. Alcune di queste teorie assumono come parametro critico caratteristico dell'evento frattura la distanza fra le superfici di frattura  $v$  (crack opening displacement) [1,2]; altre considerano come parametro di criticità l'energia fornita dal continuo circostante la zona di processo che provoca un avanzamento unitario della cricca [3,4].

In questo lavoro è stata utilizzata la teoria formulata da Schapery [4-6], già in precedenza applicata allo studio della frattura di materiali polimerici di diversa natura [7,8]. Partendo da alcune semplici ipotesi, fra le quali quella che il materiale possa essere considerato viscoelastico lineare, Schapery assume come grandezza che caratterizza l'evento frattura l'energia  $\Gamma$  per unità di superficie fornita dal continuo viscoelastico alla zona di processo fino al momento di innescò della frattura .

Tale energia può essere calcolata in base alla seguente relazione:

$$2\Gamma = \int_0^{t_i} D(t_i - \tau) \frac{dK^2}{d\tau} d\tau \quad (1)$$

dove  $D(t)$  rappresenta la cedevolezza del materiale,  $K$  è il fattore di intensificazione degli sforzi applicato e  $t_i$  è il tempo necessario per innescare la frattura.

In alcuni casi può essere utilizzata la relazione approssimata

$$2\Gamma = K^2(t_i) D(t_i) \quad (2)$$

valida rigorosamente solo nel caso di frattura del materiale soggetto a carico costante ( $K=\text{cost.}$ ).

### 3. Dettagli sperimentali

Il materiale usato è un polimetilmetacrilato tenacizzato con gomma al 20% in peso, fornito da Elf Atochem (Rho, Italia) in lastre estruse di diverso spessore (3,6 ed 8 mm).

Dalle lastre sono stati ricavati provini rettangolari, di dimensioni variabili utilizzati poi in due diverse condizioni di sollecitazione: trazione [SE(T)], flessione a tre punti [SE(B)]. Su tutti i provini è stato praticato un intaglio di lunghezza  $a$ , in modo che il rapporto tra la lunghezza dell'intaglio e la larghezza del provino risulti circa 0.1, con due lavorazioni meccaniche successive, in modo da ottenere intagli con raggio all'apice di circa 15  $\mu\text{m}$ . Poichè le lavorazioni meccaniche possono talvolta produrre una zona di materiale snervato all'apice dell'intaglio, i provini sono stati in seguito sottoposti ad un trattamento termico di 5 h a  $T=90^\circ\text{C}$  con successivo raffreddamento lento, per permettere al materiale di recuperare il danneggiamento.

Le prove sono state svolte con un dinamometro Instron 1121 a velocità di deformazione costante da 0,1 mm/min a 100 mm/min e diverse temperature ( $23^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$ ,  $70^\circ\text{C}$  e  $90^\circ\text{C}$ ). Ogni singola prova è stata videoregistrata con una telecamera per l'individuazione del tempo di innesco  $t_i$  della frattura.

Sono anche state svolte prove di trazione a velocità di deformazione costante da 0,5 mm/min a 500 mm/min ed a diverse temperature su provini senza intaglio a "osso di cane", aventi una zona utile di misura di circa 15 mm. e con spessore pari a 3 mm. Dalle curve sforzo-deformazione è stato ottenuto il modulo di rilassamento del materiale come valore della tangente alla curva a diversi livelli di deformazione (fino a  $\epsilon=3\%$ ). La cedevolezza  $D(t)$  del materiale è stata poi ottenuta, in prima approssimazione, come reciproco del modulo di rilassamento. Anche i provini utilizzati per determinare la cedevolezza del materiale sono stati sottoposti allo stesso trattamento termico di 5h a  $90^\circ\text{C}$  già utilizzato per i provini di frattura.

### 4. Risultati

Le prove di trazione hanno mostrato che il comportamento del materiale risulta essere viscoelastico lineare fino ad una deformazione pari a circa lo 0.5%.

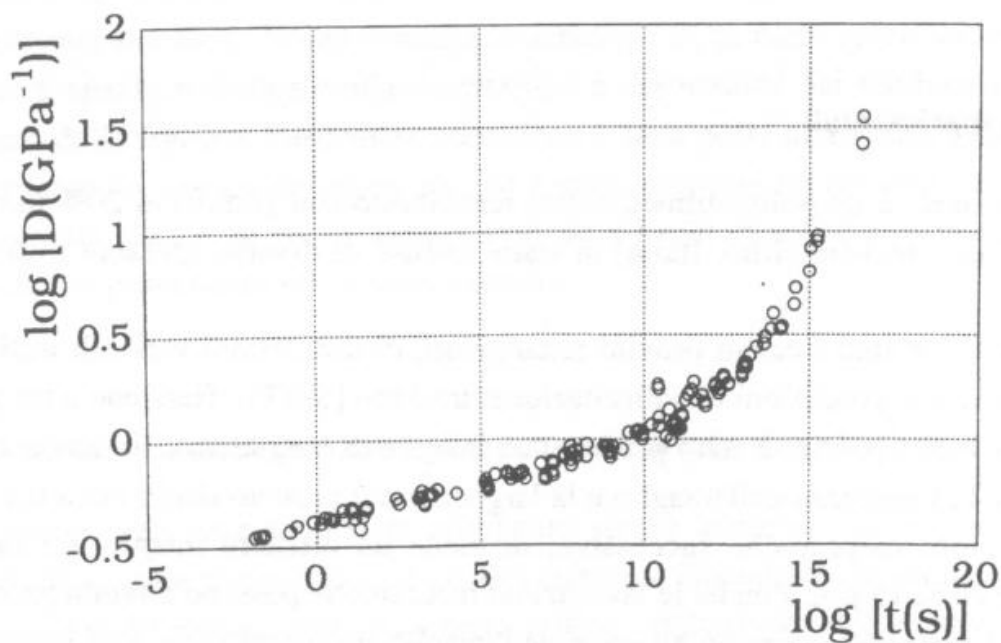


Figura 1 - Curva maestra di cedevolezza riferita a  $T_0=23^\circ\text{C}$  ed  $\epsilon_0=0.5\%$ .

I valori di cedevolezza ottenuti alle varie temperature al variare della deformazione imposta sono stati traslati orizzontalmente secondo il principio di sovrapposizione tempo-temperatura, ottenendo così una curva maestra per ogni livello di deformazione considerato.

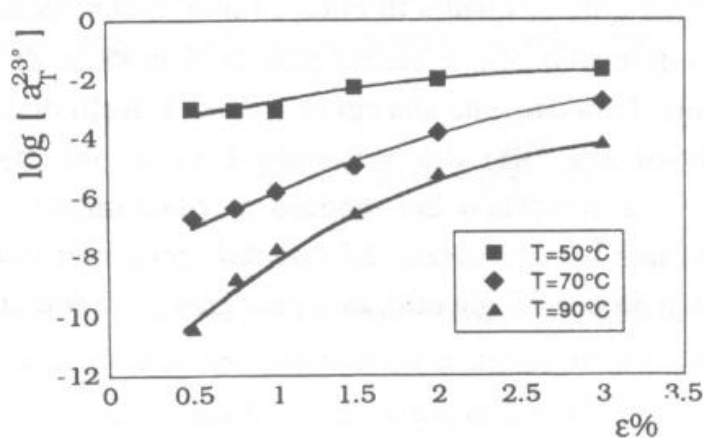


Figura 2 - Fattore di spostamento tempo-temperatura al variare della deformazione raggiunta (temperatura di riferimento  $T_0=23^\circ\text{C}$ ).

Le curve maestre sono state poi traslate verticalmente ed orizzontalmente fino a sovrapposizione relativa, mantenendo come riferimento la cedevolezza ottenuta alla deformazione  $\epsilon_0 = 0.5\%$  già indicata come limite del comportamento lineare. Si ottiene così un'unica curva, come mostrato in Figura 1. Il fattore di spostamento tempo-temperatura  $a_T^{23^\circ\text{C}}$  per i diversi livelli di deformazione ed i fattori di spostamento orizzontale ( $b_{\epsilon_0}^{\epsilon_0}$ ) e verticale ( $c_{\epsilon_0}^{\epsilon_0}$ ) relativi al livello di deformazione raggiunto rispetto alla deformazione  $\epsilon_0 = 0.5\%$  così ottenuti sono mostrati nelle Figure 2 e 3 (per maggiori dettagli vedi [9]).

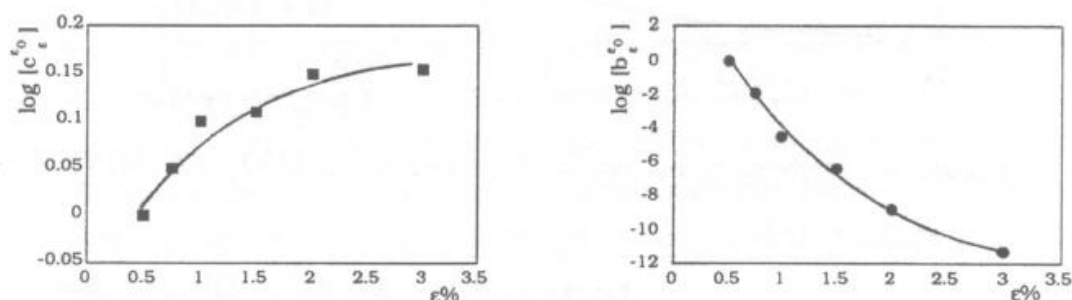


Figura 3 - Fattori di spostamento orizzontale ( $b_{\epsilon_0}^{\epsilon_0}$ ) e verticale ( $c_{\epsilon_0}^{\epsilon_0}$ ) ottenuti al variare della deformazione e riferiti al livello di deformazione  $\epsilon_0 = 0.5\%$ .

Per la determinazione dell'energia di frattura  $2\Gamma$  (equazione 1) è stata utilizzata dapprima la curva maestra di cedevolezza  $D(t)$  ottenuta in campo lineare. Sono stati così ottenuti alcuni risultati che, soprattutto nell'elaborazione dei dati per prove SE(T) a temperature elevate, sono apparsi dubbi e comunque di difficile interpretazione.

Alcune prove di trazione [SE(T)] svolte a  $70^\circ\text{C}$  su provini dotati di estensometro hanno mostrato che, al momento d'innescò della frattura, la deformazione del materiale raggiunge valori (circa  $\epsilon = 1,5\%$ ) assai più elevati del limite di comportamento viscoelastico lineare come mostrato in Figura 4. Ne deriva che la curva mostrata in Figura 1 non rappresenta correttamente l'effettiva cedevolezza del materiale durante una prova di frattura.

E' necessario quindi considerare che la cedevolezza sia funzione oltre che del tempo anche del livello di deformazione,  $\epsilon(t)$ , raggiunto durante la prova, cioè:

$$2\Gamma = \int_0^{t_i} D[(t_i - \tau) \epsilon(t_i - \tau)] \frac{dK^2}{d\tau} d\tau \quad (3)$$

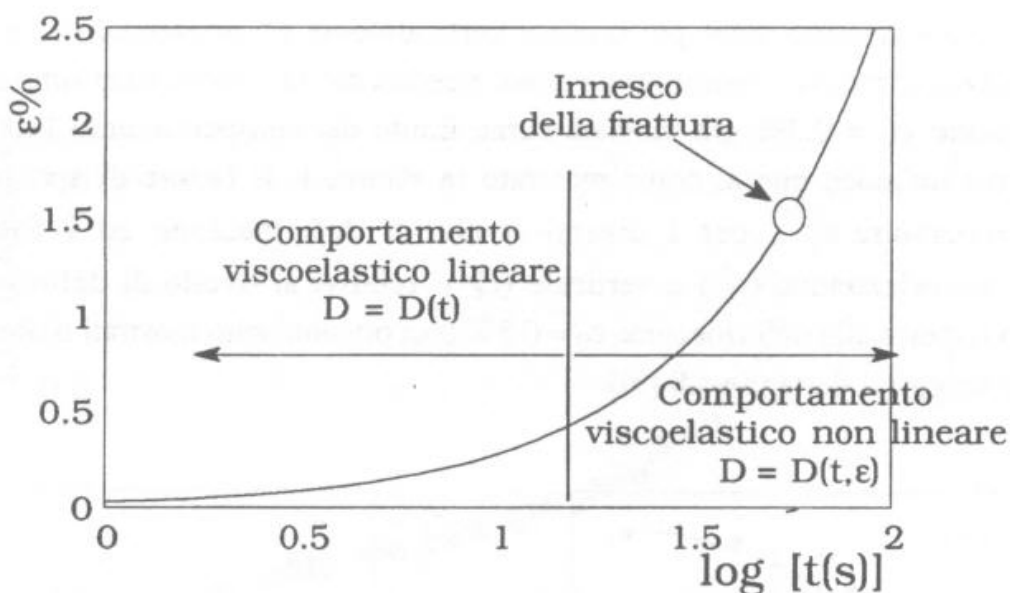


Figura 4 - Deformazione misurata in una prova SE(T) a  $T=70^{\circ}\text{C}$

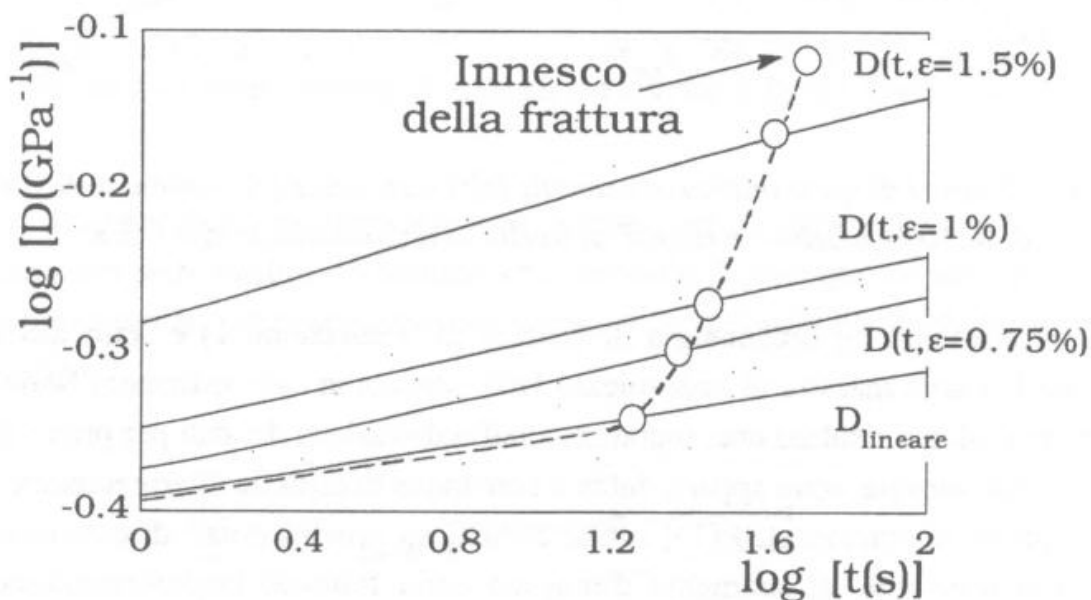


Figura 5 - Variazione della curva di cedevolezza durante una prova di frattura SE(T) a  $70^{\circ}\text{C}$  (linee continue: curve maestre a diversi livelli di deformazione in base ai dati di Figg. 1 e 3; linea tratteggiata: valori di cedevolezza istante per istante).

La cedevolezza  $D[t, \epsilon(t)]$  del materiale sottoposto alla storia di deformazione  $\epsilon(t)$  durante la frattura avrà l'andamento previsto dalla curva lineare di Figura 1 soltanto fino all'istante in cui la deformazione risulta pari a 0,5%. Da questo momento in poi assumerà valori che giacciono su curve isometriche corrispondenti a deformazioni maggiori raggiunte al trascorrere del tempo (Figura 5).

La cedevolezza  $D[t, \epsilon(t)]$  è stata ottenuta in base alla curva in campo lineare mediante la seguente relazione:

$$D[t, \epsilon(t)] = c_{\epsilon(t)}^{\epsilon_0} D(t^*) \quad (4)$$

in cui  $t^*$  indica un tempo ridotto  $t^* = \int_0^t \frac{1}{b_{\epsilon(t)}^{\epsilon_0}} dt'$  e  $c_{\epsilon(t)}^{\epsilon_0}$  e  $b_{\epsilon(t)}^{\epsilon_0}$  sono i fattori di

spostamento verticale ed orizzontale mostrati in Figura 3.

In Figura 6 è riportato il confronto tra i valori di energia  $2\Gamma$  alle diverse temperature di prova in funzione del tempo ottenuti utilizzando la relazione (1) (punti vuoti, comportamento viscoelastico lineare del materiale) e quelli ottenuti tramite la relazione (3) (punti pieni, comportamento viscoelastico non lineare). Si osserva che  $2\Gamma$  risulta essere costante sia rispetto al tempo di innesco della frattura  $t_i$  che rispetto alla temperatura  $T$  a cui sono state svolte le prove.

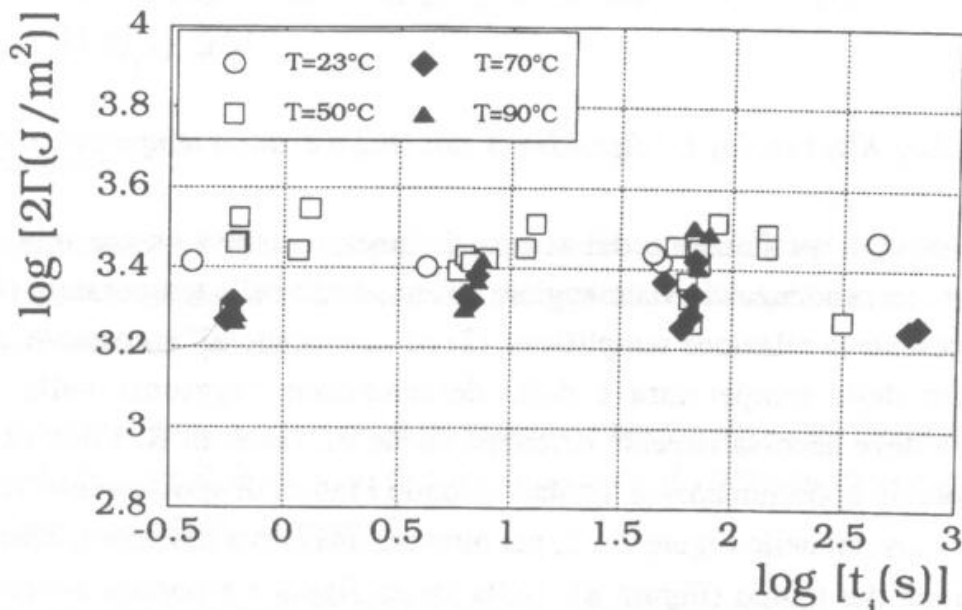


Figura 6-  $\log 2\Gamma$  vs.  $\log t_i$  (simboli vuoti e pieni sono riferiti rispettivamente a risultati ottenuti nell'ambito di comportamento lineare e non-lineare).

L'indipendenza di  $2\Gamma$  dalle variabili tempo e temperatura indica questo parametro come un valido criterio di frattura per questo materiale in grado di tenere conto del comportamento viscoelastico del materiale. Per confronto, il fattore di intensificazione degli sforzi  $K$ , calcolato considerando il carico  $P(t_i)$  all'innescò della frattura ed utilizzando gli opportuni fattori di forma [10,11], rappresenta invece una misura istantanea delle condizioni di sforzo cui è sottoposto il materiale e non tiene conto della viscoelasticità del materiale stesso.

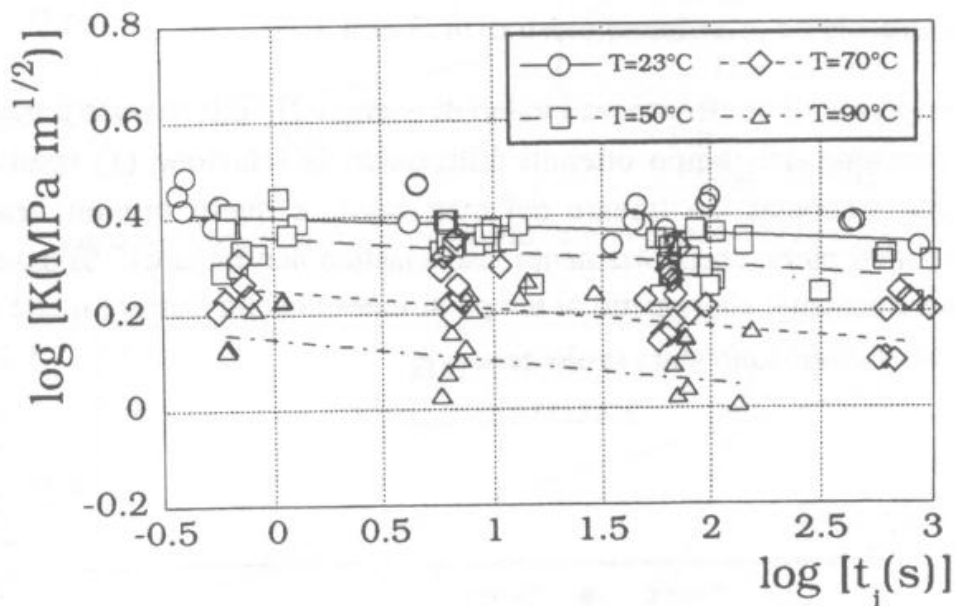


Figura 7 -  $\log K(t_i)$  vs.  $\log t_i$  : dipendenza dal tempo e dalla temperatura di prova.

L'andamento di  $K$  in funzione del tempo di innescò risulta essere una funzione decrescente con pendenza via via maggiore all'aumentare della temperatura (Figura 7). Tenendo presente la relazione semplificata (2) ed assumendo  $2\Gamma = \text{costante}$ , si deduce che l'effetto della temperatura e della deformazione raggiunta sulla curva di cedevolezza deve necessariamente riflettersi anche sui valori di  $K$ . I dati di Figura 7 sono stati perciò opportunamente traslati secondo i fattori di spostamento verticali ed orizzontali mostrati nelle Figure 2 e 3, per ottenere una curva maestra sperimentale di  $K$  in funzione del tempo (Figura 8). Nella stessa figura è riportata anche la curva teorica ottenuta dalla stessa relazione (2) introducendo il valore  $2\Gamma$  costante e la funzione di cedevolezza  $D(t)$ . L'accordo tra risultati sperimentali e curva teorica risulta essere soddisfacente.



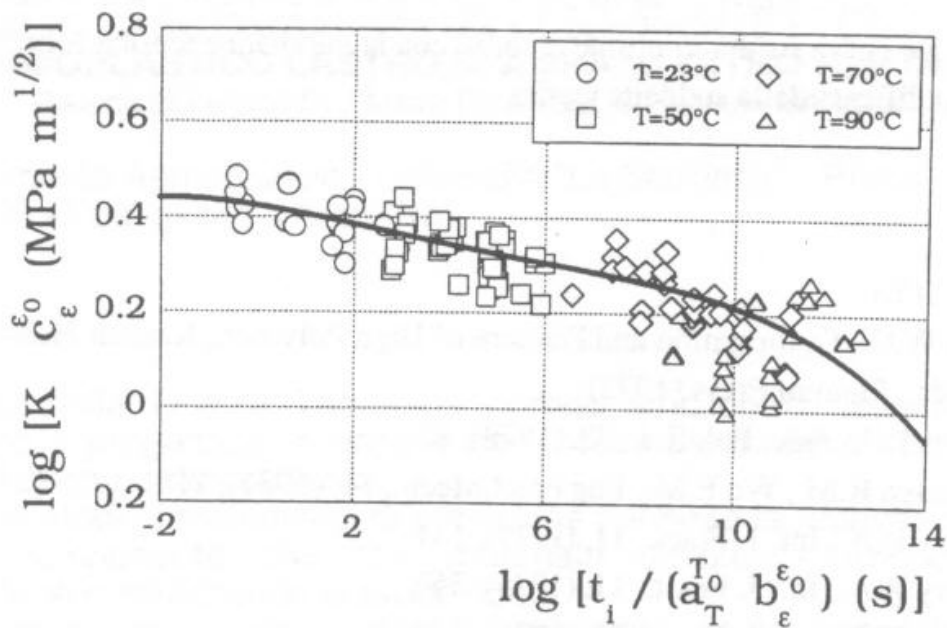


Figura 8 - Curva maestra del fattore di intensificazione degli sforzi  $K$  in funzione del tempo ottenuta per spostamento dei dati di Figura 7 (vedi testo). La linea rappresenta la previsione fornita dal modello di frattura per materiali viscoelastici qui considerato.

## 5. Conclusioni

Il comportamento a frattura del polimetilmetacrilato modificato con gomma è stato studiato alla luce di una teoria di frattura per materiali a comportamento viscoelastico lineare formulata da Schapery.

E' stato già mostrato in alcuni lavori precedenti come questa teoria possa descrivere in modo soddisfacente il fenomeno di frattura quando il comportamento del materiale risulti essere viscoelastico lineare.

Nel caso studiato il livello di deformazione subita dal provino durante la prova di frattura si è talvolta collocato in campo non lineare. Tuttavia è stato possibile tenere in conto l'effetto della non linearità ridefinendo l'energia di frattura  $2\Gamma$  della teoria di Schapery e considerando la cedevolezza del materiale dipendente sia dal tempo che dal livello di deformazione  $\epsilon(t)$  raggiunto durante le prove di frattura (equazione 3).

L'energia per unità di superficie  $2\Gamma$  ottenuta è risultata costante sia rispetto al tempo che alla temperatura.

E' stato inoltre possibile costruire una curva maestra dai dati sperimentali del fattore di intensificazione degli sforzi  $K$ , in funzione del tempo di innesco, ottenuti dalle prove di frattura. Tale curva risulta in ottimo accordo con la previsione teorica fornita da una versione semplificata della suddetta teoria.

#### BIBLIOGRAFIA:

- [1] Knauss W.G., Deformation and Fracture of High Polymer., Kausch Hassell & Jaffe Eds., Plenum Press (1972)
- [2] Williams J.G., Adv. Pol. Sci., 27, (1978), 67
- [3] Christensen R.M., Wu E.M., Eng.Fract.Mech., 14, (1981), 215
- [4] Schapery R.A., Int. J. Fract., 11, (1975), 141
- [5] Schapery R.A., Int. J. Fract., 11, (1975), 369
- [6] Schapery R.A., Int. J. Fract., 11, (1975), 549
- [7] Frassine R., Rink M., Pavan A., J.Comp.Mat., 27, (1993), 921
- [8] Leggio A., Frassine R., Rink M., Pavan A., "Experimental analysis of viscoelastic criteria for crack initiation and growth in polymers"  
Inviato per la pubblicazione a Int. J. Fract.
- [9] Mariani P., Tesi di Scuola di Specializzazione in Scienza dei Polimeri "G.Natta", Politecnico di Milano (Marzo 1995)
- [10] Rooke D.P., Cartwright D.J., "Compendium of stress intensity factors", Her Majesty's Stationery Office, (1976), Londra.
- [11] ESIS, Technical Committee 4 "Polymers and Composites", A linear elastic fracture mechanics standard for determining  $K_c$  and  $G_c$  for plastics: Testing Protocol, March 1990.