

# RELAZIONE TRA SNERVAMENTO E FRATTURA IN POLI(METILMETACRILATO) TENACIZZATO CON GOMMA

M. RINK, H. CAVALIE', R. FRASSINE, A. PAVAN

*CIIC - Dipartimento di Chimica Industriale e Ingegneria Chimica*

*Politecnico di Milano - Piazza Leonardo da Vinci 32 - 20133 Milano*

## Sommario

Il polimetilmetacrilato (PMMA) può essere tenacizzato, come altri polimeri a comportamento prevalentemente fragile, mediante l'aggiunta di una seconda fase dispersa elastomerica. In questo lavoro si esamina l'effetto del contenuto e delle dimensioni della fase dispersa sulla tenacità a frattura del PMMA, misurata sia in condizioni di velocità di sollecitazione lenta che all'impatto. Assumendo che l'energia meccanica fornita durante la prova si ripartisca in due zone distinte, l'una costituita da un ampio volume di materiale snervato all'apice della cricca e l'altra, molto localizzata, in cui avviene la creazione di nuove superfici, si è potuto verificare che la tenacizzazione è legata soprattutto ai meccanismi di dissipazione di energia che avvengono nella seconda zona.

## Abstract

*Toughening of polymethylmethacrylate (PMMA) is achieved, as usually done for many brittle polymers, through the addition of a dispersed rubbery phase. In this work, the effect of dispersed phase content and dimensions on the fracture toughness has been examined at varying strain rate. It has been assumed that the energy dissipation occurring during fracture may be separated into two contributions, the first associated with generalized yielding occurring at the crack tip and the second due to deformation processes highly localized at the crack tip, in which new surfaces are formed. Results indicate that toughness is related to energy dissipation mechanisms taking place in the second zone.*

## 1. Introduzione

Durante la frattura di polimeri tenaci può svilupparsi, nel materiale circostante l'apice della cricca, un'ampia zona di deformazione plastica (zona di processo) e quindi solo una porzione del lavoro esterno fornito al viene trasferito alla zona in cui effettivamente avviene la separazione del materiale con creazione di nuove superfici (zona di frattura). La tenacità a frattura è dunque determinata dai meccanismi di dissipazione di energia che avvengono sia nella zona di processo che nella zona di frattura. E' stato ipotizzato [vedi ad esempio rif. 1 e 2] che i meccanismi di dissipazione di energia che possono aver luogo durante la frattura del poli(metilmetacrilato) tenacizzato con gomma (RTPMMA) siano principalmente la cavitazione della gomma e lo snervamento per scorrimento della matrice vetrosa, ma è stata anche osservata la presenza di craze all'apice delle cricche [3]. Il verificarsi del uno e/o l'altro di questi meccanismi dipende da variabili esterne (i.e. temperatura, velocità di deformazione, stato di sforzo) e da variabili del materiale (i.e. dimensioni, struttura e contenuto delle particelle di gomma, caratteristiche della matrice).

In questo lavoro presentiamo alcuni risultati relativi alla tenacizzazione del polimetilmetacrilato mediante l'aggiunta di particelle di gomma di diverse dimensioni e contenuto. Scopo principale dello studio è di stabilire una correlazione tra i meccanismi di deformazione e la tenacità a frattura nel RTPMMA.

## 2. Dettagli sperimentali

- I materiali presi in esame, forniti da Elf Atochem (Rho, Italia), sono stati ottenuti per miscelazione allo stato fluido in diverse proporzioni di poli(metil metacrilato) (PMMA) puro,  $M_W=130.000$  g/mol e  $M_W/M_n=2$ , con quattro serie di particelle di gomma di diverso diametro (60, 135, 280, 360 nm). Nonostante la presenza di una fase dispersa, tutti i

materiali risultano trasparenti Tutte le particelle sono costituite da tre strati: un nocciolo rigido di PMMA su cui è innestato uno strato gommoso di poli[(n-butilacrilato)-co-stirene] con 15% in peso di stirene, sul quale è innestato uno strato rigido con la medesima composizione del nocciolo interno. Le percentuali in peso dei tre strati sono le seguenti: 42% per il nocciolo rigido, 38% per lo strato gommoso e 20% per lo strato esterno rigido. Nei riguardi della tenacizzazione del materiale, lo strato esterno di PMMA può essere considerato a tutti gli effetti come facente parte della matrice. Perciò, nel seguito, i valori di diametro delle particelle e di composizione dei materiali verranno riferiti al volume efficace (nocciolo rigido + strato di gomma) e non al volume totale delle particelle. I materiali sono stati stampati a compressione e i provini sono stati ricavati per lavorazione meccanica dalle lastre. Prima delle prove i provini sono stati mantenuti per 5 ore a 100°C e successivamente raffreddati a 1°C/min fino a 23°C.

- Tutti i materiali sono stati sottoposti a prove di trazione uniassiale a velocità di spostamento comprese tra 0.1 e 100 mm/min, utilizzando provini ad osso di cane. In queste prove si è assunto convenzionalmente che lo snervamento avvenga al massimo della curva sforzo deformazione.

- Le prove di frattura sono state condotte su provini prismatici SE(B) di dimensioni 8x16x80 mm, con un rapporto lunghezza dell'intaglio/larghezza di circa 0.6, in flessione a tre punti. Sono state effettuate sia prove alla velocità di spostamento di 1 mm/min, nelle quali si sono determinati i valori dell'integrale J all'innesco di frattura,  $J_c$ , sia prove ad alta velocità (1 m/s), nelle quali si è determinato il tasso di rilascio dell'energia elastica,  $G_c$ .

### 3. Risultati e discussione

In figura 1 sono riportati i valori di tenacità all'innesco della frattura ottenuti al variare del contenuto di fase dispersa gommosa alle due velocità di spostamento considerate. Si osserva un aumento significativo della tenacità all'aumentare della quantità di gomma. A bassa velocità ciò avviene indipendentemente dalle dimensioni delle particelle, mentre ad alta velocità si verifica solo per particelle con diametro superiore ad un certo valore.

E' in atto un vivace dibattito in ambito scientifico [vedi ad rif. 4 e 5] riguardo all'influenza dei parametri strutturali sulla tenacità a frattura del PMMA modificato con gomma. Diagrammando la tenacità in funzione della distanza media tra le particelle (IPD) non si è osservata una buona correlazione. Una buona correlazione risulta invece diagrammando gli stessi dati in funzione del rapporto tra la distanza interparticellare e il diametro della particella (PD): la tenacizzazione della matrice risulta efficace per distanza tra le particelle minore del diametro (figura 2).

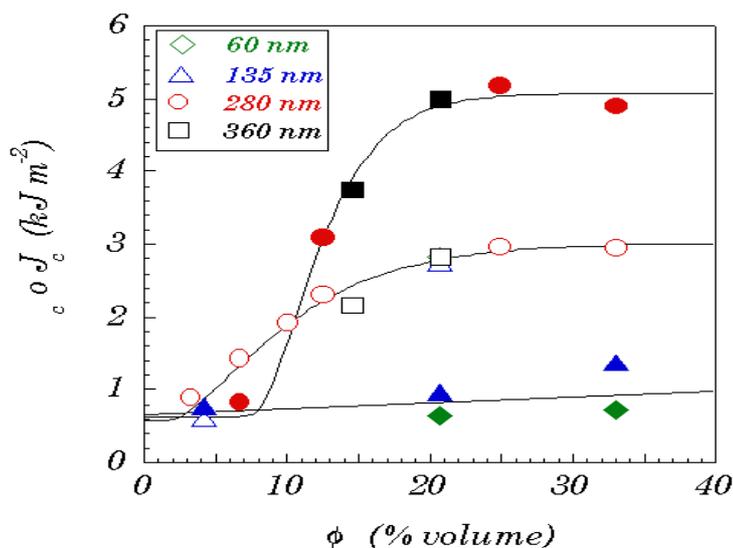


Figura 1. Tenacità a frattura in funzione del contenuto di gomma, per i diversi diametri delle particelle (simboli vuoti: bassa velocità; simboli pieni: alta velocità).

alta  
velocità)

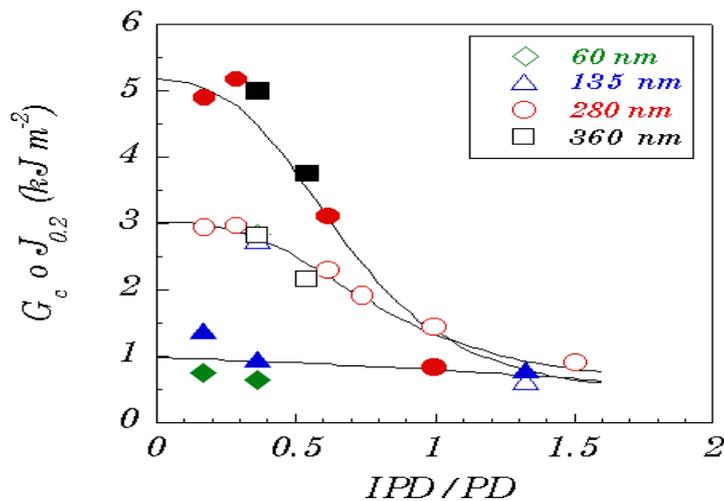


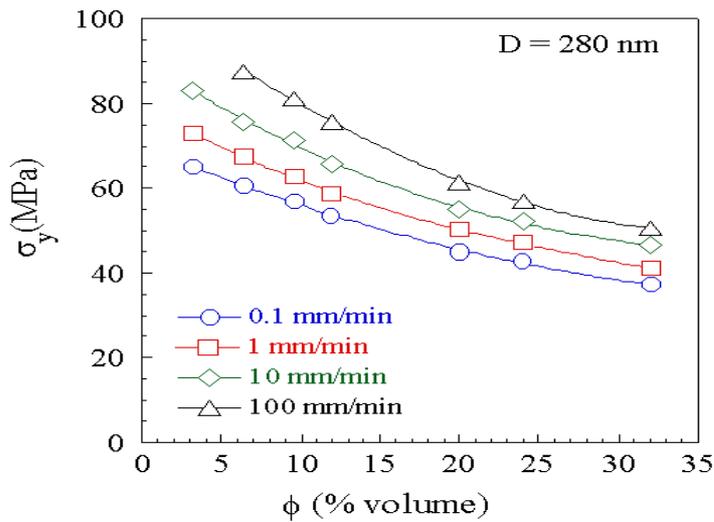
Figura 2.  
Tenacità a  
frattura in  
funzione del  
rapporto tra  
distanza  
interparticellare  
e diametro delle  
particelle  
(simboli vuoti:  
bassa velocità;  
simboli pieni:  
alta velocità)

Per meglio comprendere il contributo dei diversi meccanismi di deformazione che avvengono durante il processo di frattura è utile, come già osservato in precedenza [6], esprimere la tenacità J o G come:

$$G, J \div \sigma_y \delta \quad (1)$$

dove lo sforzo di snervamento,  $\sigma_y$ , può essere messo in relazione con i processi di snervamento che avvengono nella zona di processo mentre l'apertura della cricca,  $\delta$ , può essere associata ai processi di deformazione che avvengono all'interno della zona di frattura localizzata all'apice della cricca, dove il materiale va soggetto a sollecitazioni elevate. Mentre per tutti i materiali è stato misurato lo sforzo di snervamento in trazione uniassiale a diverse velocità di spostamento, non è stato possibile misurare  $\delta$  direttamente. In prima approssimazione, abbiamo assunto che  $\delta$  sia proporzionale allo spostamento del punto di applicazione del carico,  $x$ , nei provini SE(B).

La figura 3 mostra l'andamento dello sforzo di snervamento in funzione del contenuto di fase dispersa alle diverse velocità di prova per i materiali aventi particelle con diametro 280 nm. Si osserva che lo sforzo di snervamento diminuisce all'aumentare del contenuto di gomma e al diminuire della velocità di deformazione. Andamenti analoghi sono stati osservati per gli altri materiali.



La figura 4 mostra l'andamento dello spostamento del punto di applicazione del carico all'innescò della frattura,  $x_c$ , in funzione del contenuto fase gommosa, al variare del diametro delle particelle e della velocità di prova.

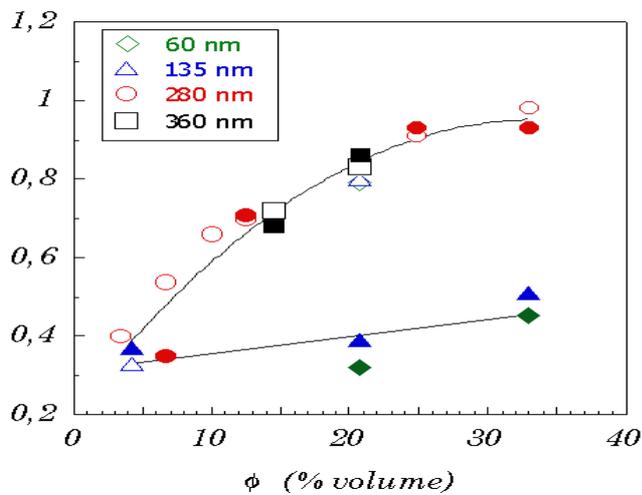


Figura 4. Spostamento del punto di applicazione del carico all'innescò della frattura,  $x_c$ , in funzione del contenuto di gomma, al variare del diametro della particella (simboli vuoti: bassa velocità; simboli pieni: alta velocità).

Si osserva che  $x_c$  aumenta con il contenuto di gomma, indipendentemente dal diametro delle particelle e della velocità di prova, fatta eccezione unicamente per i materiali con particelle aventi diametro di 60 e 135 nm ad alta velocità. In questo caso lo spostamento  $x_c$  non aumenta con l'aumentare del contenuto di gomma, analogamente a quanto si era rilevato per la tenacità a frattura (figura 1).

Gli andamenti riscontrati per  $\sigma_y$  e  $x_c$  (figure 3 e 4) indicano che la transizione nel comportamento a frattura, osservata al variare del contenuto di gomma, è controllata principalmente dai meccanismi di deformazione che agiscono all'interno della zona di frattura e che l'effetto di schermatura dovuto alla zona snervata circostante ha un ruolo minore. Tuttavia, poiché  $x_c$  è risultato indipendente dalla velocità di deformazione, la dipendenza dalla velocità dei valori di tenacità, in accordo con l'Eq.1, appare determinata soprattutto dalla dipendenza dello sforzo di snervamento,  $\sigma_y$ , dalla velocità di deformazione.

Recentemente [7] sono state condotte prove su provini non intagliati allo scopo di indagare i diversi meccanismi che avvengono durante la deformazione di questi materiali. L'innesco dello snervamento per scorrimento è stato determinato molto accuratamente come il livello di sforzo oltre il quale ha luogo una deformazione permanente (e quindi non necessariamente coincidente con il massimo della curva sforzo-deformazione), ed è stato determinato anche l'innesco della cavitazione delle particelle di fase dispersa da misure d'intensità della luce trasmessa attraverso il campione durante la prova. Un'analisi preliminare indica che:

- la deformazione all'innesco dello snervamento per scorrimento,  $\epsilon_y$ , è praticamente costante al variare del contenuto di gomma, del diametro delle particelle e della velocità di prova;
- la deformazione all'innesco della cavitazione,  $\epsilon_c$ , tende ad aumentare con il contenuto di gomma, anche se questo effetto è via via meno accentuato all'aumentare della velocità di deformazione.
- nel materiale con il 21% di particelle di 60 nm di diametro si è riscontrata anche la presenza di snervamento per crazing.

Al variare delle caratteristiche del materiale e delle condizioni di prova si è osservata una inversione nell'ordine temporale con cui i diversi meccanismi si presentano durante la prova. All'aumentare del diametro delle particelle e della velocità di deformazione, e al diminuire del contenuto di fase dispersa, si passa da snervamento per scorrimento seguito da cavitazione a cavitazione seguita da snervamento per scorrimento. E' stato osservato [8] che la cavitazione ha un effetto positivo sulla tenacità del materiale solo se avviene poco prima dello snervamento per scorrimento, in quanto una cavitazione prematura crea difetti che fungono da precursori di craze, dando luogo ad una frattura sostanzialmente fragile, mentre una cavitazione troppo ritardata non consente la rimozione dello stato di sforzo triassiale e quindi uno snervamento diffuso per scorrimento prima della frattura. La transizione osservata nel meccanismo di snervamento appare quindi associabile al passaggio da comportamento fragile a comportamento tenace osservato nelle prove di frattura sui materiali esaminati.

Un'ulteriore indagine sperimentale appare tuttavia necessaria per confermare le correlazioni proposte.

#### **4. Conclusioni**

E' stata esaminata la dipendenza della tenacità di un PMMA modificato con gomma dalle caratteristiche della fase dispersa (volume e diametro delle particelle) e dalla velocità di spostamento. I risultati ottenuti indicano che la tenacizzazione della matrice è controllata soprattutto dai meccanismi di deformazione che agiscono all'interno della zona di frattura localizzata all'apice della cricca. La dipendenza dalla velocità di spostamento della tenacità a frattura è invece controllata dalla dipendenza dello sforzo di snervamento dalla velocità di sollecitazione.

Risultati preliminari di prove condotte recentemente sembrano confermare l'ipotesi, già riportata in letteratura, che l'efficacia della tenacizzazione dipende dalla successione temporale dei diversi meccanismi.

#### **Ringraziamenti**

I nostri più sinceri ringraziamenti vanno a ELF Atochem per avere sostenuto questa ricerca e per avere fornito i materiali.

#### **Bibliografia**

1. C.B Bucknall, I.K. Patridge, M.V. Ward, J. Mat. Sci., 19, 2064-2072 (1984).
2. P.A. Lovell, J. McDonald, D.E.J. Saunders, M.N. Sherratt, R.J. Young, Plast. Rubber Compos. Proc. Appl., 16, 37-44 (1991).
3. Ph. Beguelin; "Approche expérimentale du comportement mécanique des polymères en sollicitation rapide", Tesi PhD, Ecole Polytechnique Fédéral de Lausanne (1966).
4. P.A. Lovell, A.J. Ryan, M.N. Sherratt, R.J. Young, Proc. Int.l Conf. "Toughening of Plastics III", POLYMAT'94, London 1994, p. 578-581.
5. J.M. Gloaguen, P. Heim, P. Gaillard, J.N. Lefebvre. Polymer, 33(22), 4741-4746 (1992).
6. L. Castellani, R. Frassine, A. Pavan, M. Rink. Polymer, 37(8), 1329-1338 (1996).
7. G. Lubrano, M.Militello; "Studio dei meccanismi di deformazione nel PMMA modificato con gomma", Tesi di laurea, Politecnico di Milano, 1998.
8. D. Ayre, C.B. Bucknall, Proc. Int.l Conf. "Deformation, Yield and Fracture of Polymers", Cambridge 1997, p. 462-465.

## Atti del convegno

[ [Precedente](#) ] [ [Successiva](#) ]

Versione HTML realizzata da

