

PROPRIETA' MECCANICHE DI PS ANTIURTO DOPO SNERVAMENTO

C. Maestrini, L. Castellani

MONTEDIPE - Centro Ricerche

via G. Taliercio, 14 - 46100 MANTOVA - ITALY

SOMMARIO

La propagazione della frattura nei polimeri vetrosi rinforzati con gomma, salvo casi particolari, è preceduta e accompagnata da produzione di materiale snervato quanto meno attorno all'apice del crack.

Quando il meccanismo di snervamento dominante è il crazing, si verifica tipicamente la comparsa di "stress-whitening", e la propagazione del crack avviene di fatto non nel materiale originale ma nel "craze material" creato nel processo di snervamento.

Per tali motivi si è ritenuto utile uno studio delle caratteristiche stress-strain del "craze material".

Sono stati esaminati campioni di HIPS (materiale in cui lo snervamento avviene per crazing) differenziati per la morfologia e la dimensione delle particelle di fase gommosa.

I materiali sono stati sollecitati in trazione a varie velocità di deformazione ed a vari livelli di deformazione e quindi, dopo un periodo di rilassamento, sollecitati nuovamente.

Il materiale snervato evidenzia un comportamento stress-strain di tipo elastico gommoso che è stato interpretato assumendo che il fenomeno di snervamento produca nei provini una significativa porzione di materia gommosa.

1 INTRODUZIONE

E' da tempo noto (1) che la propagazione della frattura, nei polimeri vetrosi la cui deformazione plastica avviene per crazing, è accompagnata dalla formazione di uno o più crazes all'apice del crack.

L'avanzamento del crack avviene all'interno della struttura fibrillare del craze, per rottura delle fibrille stesse.

Citando Kambour (2) si può affermare che in questo tipo di polimeri la frattura consiste nella creazione e nella rottura di "craze material" (cioè del materiale a struttura fibrillare risultante dal processo di crazing).

Lo stesso Kambour, nel corso di studi di microscopia ottica interferenziale in corrispondenza di crazes all'apice di cracks in PMMA, ha osservato (2) che il craze all'apice di un crack può venire chiuso e riaperto in modo reversibile variando lo stress applicato; in particolare, l'estensibilità elastica del craze è risultata essere molto elevata, con valori di circa 100%.

Molto più recentemente, analoghe indagini interferometriche di Schirrer (3) hanno confermato un rapporto di estensione di circa 2 tra il craze a stress zero e a massimo stress (prima che il crack riprenda a propagare).

Il processo di crazing trasforma il polimero vetroso, rigido e poco deformabile, in un materiale dotato di bassa rigidità ed elevata deformabilità elastica (2).

Nella valutazione del lavoro di frattura del polimero deve pertanto essere considerato il contributo dovuto alla deformazione elastica del craze, cui corrisponde l'immagazzinamento di una quantità di energia che viene successivamente dissipata durante la rottura delle fibrille.

Secondo Kambour (2) l'entità di tale contributo è rilevante, essendo superiore non solo al contributo dell'energia superficiale, notoriamente molto basso, ma anche a quello del lavoro plastico di formazione del craze.

Anche in molti polimeri amorfi vetrosi rinforzati con gomma (Ps antiurto, ABS, AES) la propagazione della frattura è sempre preceduta da sviluppo di crazing all'apice del crack.

In questi materiali naturalmente i crazes sono di dimensioni molto inferiori rispetto a quelle dei crazes che si formano nel polimero privo di fase gommosa: infatti, all'apice del crack si osserva non un singolo craze ma una zona più o meno diffusa di materiale "imbiancato" (stress-whitening) in cui è presente un gran numero di crazes nucleati dalle particelle di fase dispersa ed aventi dimensioni paragonabili a quelle delle particelle stesse.

E' stato però verificato (4) che la struttura dei crazes in questi materiali è uguale a quella dei crazes più grandi osservati nei polimeri omofasici.

Inoltre, osservazioni SEM delle superfici di frattura in campioni di PS antiurto (5) hanno dimostrato che anche per questo materiale la propagazione della frattura avviene all'interno dei crazes per rottura delle fibrille.

Per un'analisi approfondita dei micromeccanismi di deformazione che intervengono nella frattura di questi materiali polimerici appare quindi importante l'esame del comportamento meccanico del materiale dopo snervamento.

Un'indagine di questo tipo può consentire la valutazione dell'importanza della microstruttura dei crazes nel determinare la tenacità del materiale; inoltre possono essere ottenute informazioni sul comportamento dinamico dei crazes stessi.

Nel presente lavoro è stato studiato il comportamento stress-strain a trazione dopo snervamento nel caso del PS antiurto, materiale in cui la deformazione plastica a temperatura ambiente avviene quasi esclusivamente attraverso il meccanismo di crazing.

2 MATERIALI

Sono stati utilizzati due campioni di PS antiurto, indicati con A e B, le cui caratteristiche principali sono riportate in Tabella 1.

Si può osservare quanto segue:

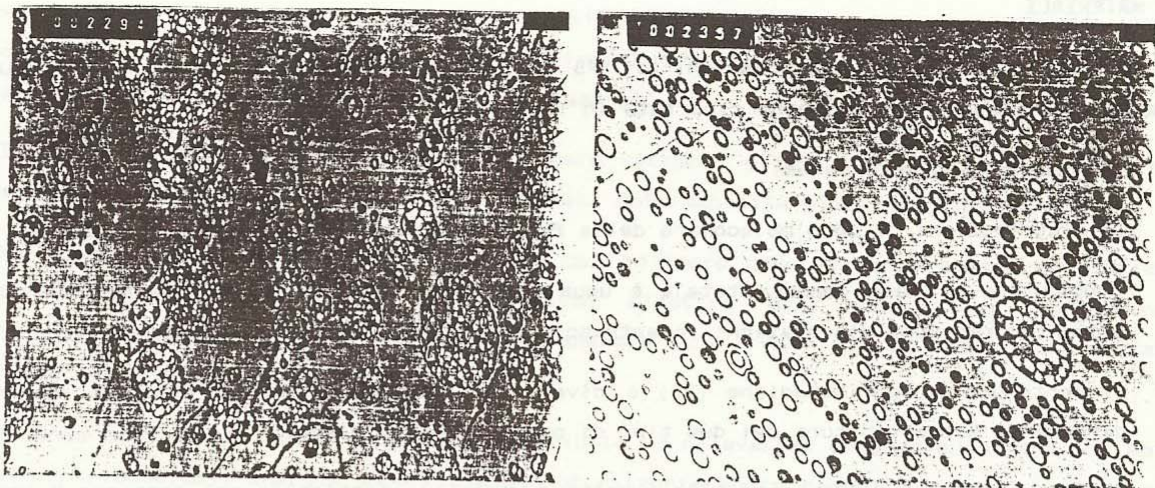
- le distribuzioni di peso molecolare della fase polistirene (PS) sono molto simili.
- l'ammontare di fase gommosa totale è uguale nei due campioni (ciò è stato ottenuto mediante opportune miscele in estrusore con PS omopolimero).
- il contenuto di polibutadiene (PB) è diverso nei due casi. Ciò corrisponde ad una differente microstruttura dei due tipi di particelle (v. oltre).
- il diametro medio delle particelle è molto diverso (le particelle nel campione B sono circa 5 volte più piccole che in A).

Le morfologie delle fasi gommosi nei due casi sono illustrate mediante micrografie TEM in fig. 1: nel campione A si osserva la morfologia tipica del PS antiurto, con particelle ricche di numerose occlusioni sferiche di PS, in B si ha invece una struttura "core-shell" (PS circondato da un guscio di PB).

I due campioni differiscono quindi essenzialmente per le dimensioni e la morfologia delle particelle disperse, mentre la matrice stirenica e il contenuto di fase gommosa sono praticamente identici nei due casi.

Tabella 1

Campione	Fase PS		PB	Fase Gommosa	
	$M_w \times 10^3$	M_w/M_n		%	%
Campione A	160	≈ 2	7.0	20	≈ 1.6
Campione B	170	≈ 2	8.5	20	≈ 0.3



a)

b)

Fig. 1 - Micrografie TEM dei materiali utilizzati: a) campione A 3500 X; b) campione B 7000 X.

3 PROVE SPERIMENTALI

L'indagine sperimentale è stata effettuata mediante prove di trazione eseguite a temperatura ambiente (23 °C) su provini a sezione rettangolare costante (12.7 * 3.2 mm) ottenuti per stampaggio ad iniezione.

Le apparecchiature utilizzate sono un dinamometro idraulico Zwick-Rel ed un dinamometro meccanico Instron.

Ciascun provino è stato sottoposto a due prove di trazione successive (I° run e II° run):

- la prima, arrestata prima della rottura ma sempre dopo la caduta di carico successiva allo snervamento (yield drop), per produrre il desiderato grado di snervamento;
- la seconda, per ottenere la curva stress-strain del materiale snervato.

Tra i due runs i provini sono stati in tutti i casi riportati a stress zero e scollegati dai morsetti del dinamometro.

Le variabili di prova considerate sono le seguenti:

- lunghezza del provino raggiunta al momento dell'arresto del primo run, denominata d'ora in avanti " L_{max} ". Come già detto, sono stati presi in esame valori di L_{max} compresi tra valori poco superiori allo "yield drop" e valori vicini alla rottura.

- velocità di deformazione nel primo run, indicata con $\dot{\epsilon}_I$.
- tempo trascorso tra l'arresto del primo run (cui immediatamente segue il distacco del provino dai morsetti) e l'inizio del secondo run, indicato con t_{12} . Per i valori si rimanda alla sezione seguente.
- velocità di deformazione nel secondo run, $\dot{\epsilon}_{II}$.

La lunghezza iniziale prima del primo run (uguale per tutti i provini e pari a 78.8 mm) è indicata con L_{0I} , mentre la lunghezza iniziale prima del II° run (variabile, v. sezione seguente) è indicata con L_{0II} .

4 RISULTATI

In fig. 2 è riportato il tipico andamento delle curve stress-strain ottenute nel I° e nel II° run.

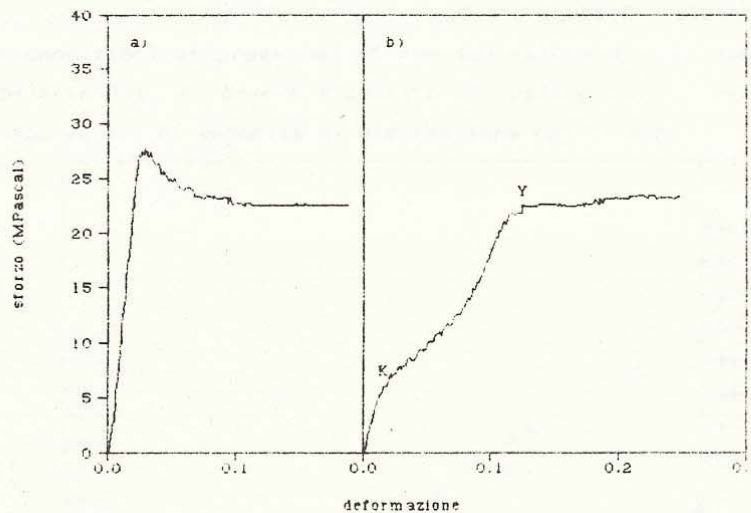


Fig. 2 - Esempio rappresentativo delle curve ottenute nel I° run (a) e nel II° run (b). Parametri di prova: $\dot{\epsilon}_I = 0.12 \text{ sec}^{-1}$; $L_{maxI} = 93.5 \text{ mm}$; $\dot{\epsilon}_{II} = 0.12 \text{ sec}^{-1}$.

Lo stress è stato determinato come rapporto tra la forza e la sezione del provino: nella deformazione plastica dell'HIPS, come è noto (6), la sezione del provino rimane costante.

Lo strain è stato calcolato secondo l'usuale espressione $\epsilon = \Delta L / L_0$, dove L_0 è la lunghezza iniziale. L_0 è uguale per tutti i provini nel I° run, varia invece nel II° run.

La curva stress strain ottenuta nel I° run è una tipica curva di trazione di HIPS, e non richiede commenti particolari.

La curva relativa al secondo run, invece, presenta alcune caratteristiche peculiari, che vengono di seguito descritte.

4.1 Lunghezza iniziale nel II° run.

Anzitutto va presa in esame la lunghezza del provino all'inizio del II° run (L_{OII}).

Tale lunghezza è sempre maggiore della lunghezza originale del provino indeformato (L_{O_I}) a causa della presenza dei crazes che, anche dopo la rimozione del carico, non si richiudono completamente.

L_{OII} dipende dal tempo t_{12} intercorso tra l'arresto del I° run e l'inizio del II, e dalle condizioni di prova nel I° run.

L'effetto del tempo t_{12} su L_{OII} è descritto dal grafico in fig. 3, che illustra l'andamento nel tempo della lunghezza di un provino del campione A sottoposto al I° run e scollegato dai morsetti al tempo $t = 0$.

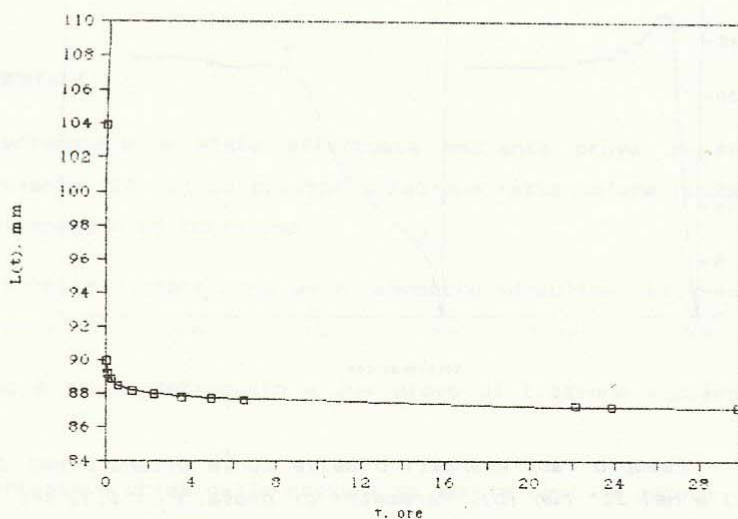


Fig. 3 - Lunghezza in funzione del tempo per un provino del campione A sottoposto al I° run ($\dot{\epsilon}_I = 0.12 \text{ sec}^{-1}$; $L_{maxI} = 103.9 \text{ mm}$) e scollegato dal dinamometro al tempo $t = 0$. E' riportato il valore di L_{maxI} .

Al momento della rimozione del carico si verifica una brusca contrazione, dopo di che la lunghezza diminuisce in modo regolare secondo un andamento esponenziale decrescente.

Il fatto che la lunghezza continui a diminuire nel tempo è attribuibile ad una progressiva chiusura dei crazes, secondo il fenomeno noto come "craze healing" (7).

Tale fenomeno è stato documentato e studiato sia dal punto di vista macroscopico (7), che da quello microstrutturale mediante indagini di LAED e SAXS (8,9).

La progressiva chiusura dei crazes è stata spiegata sulla base di processi di coalescenza delle fibrille dovuti ad una mobilità particolarmente elevata delle molecole nella struttura fibrillare. Tale mobilità sarebbe molto maggiore che nel polimero indeformato, anche a temperatura ambiente (8).

Nel caso presente, per lo studio del comportamento meccanico del materiale snervato, è apparso opportuno ridurre al minimo l'effetto del fenomeno di craze healing, mantenendo basso il valore di t_{12} .

Considerato che i tempi caratteristici del craze healing a temperatura ambiente sono lunghi (vedi ref. 7 e 8), e tenendo anche conto dei problemi pratici connessi con la sperimentazione, è stato scelto per le prove effettuate e descritte nel seguito (salvo altrimenti specificato) un valore di t_{12} pari a 20 minuti.

L'effetto delle condizioni di prova nel I° run sul valore di LO_{II} (per $t_{12} = \text{costante} = 20'$) è osservabile in fig. 4, dove è riportato il grafico di LO_{II} verso $L_{max I}$ per i due campioni e per due valori di velocità di deformazione nel I° run.

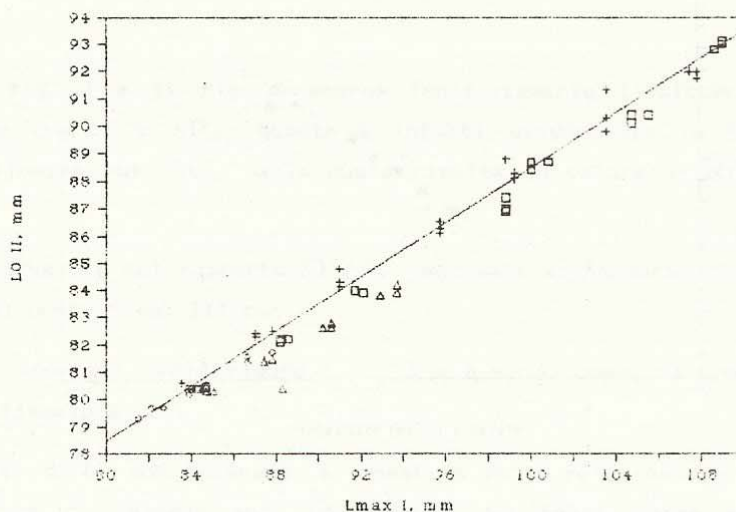


Fig. 4 - LO_{II} verso $L_{max I}$. + - camp. A, $\dot{\epsilon}_I = 1.27 \text{ sec}^{-1}$; □ - camp. A, $\dot{\epsilon}_I = 0.01 \text{ sec}^{-1}$; ◇ - camp. B, $\dot{\epsilon}_I = 1.27 \text{ sec}^{-1}$; △ - camp. B, $\dot{\epsilon}_I = 0.01 \text{ sec}^{-1}$. E' riportata la retta di regressione $y = 38.5 + 0.5 \cdot x$.

Si può notare come il valore di LO_{II} appaia non dipendere né dalla morfologia delle fase dispersa, né dalla velocità di deformazione nel I° run, mentre risulta evidente una relazione lineare crescente tra LO_{II} e L_{maxI} , con pendenza pari a circa 0.5.

4.2 Caratteristiche sforzo-deformazione del materiale snervato.

Proseguendo nell'esame delle caratteristiche della curva ottenuta nel secondo run si può osservare che:

- è presente un punto di discontinuità, indicato con Y in fig. 2, che divide la curva in due zone nettamente differenti.
- prima del punto Y si osserva un andamento stress-strain non lineare, caratterizzato da una prima zona di "strain softening" (indicata con K in fig. 2), seguita da "strain hardening".
- dopo il punto Y lo stress diviene pressochè costante, ad un livello molto vicino a quello corrispondente al punto in cui era stato arrestato il I° run (L_{maxI}).

Un confronto tra il valore dello stress al punto Y e quello corrispondente al punto di arresto del I° run è riportato in fig. 5 a tre differenti velocità di deformazione.

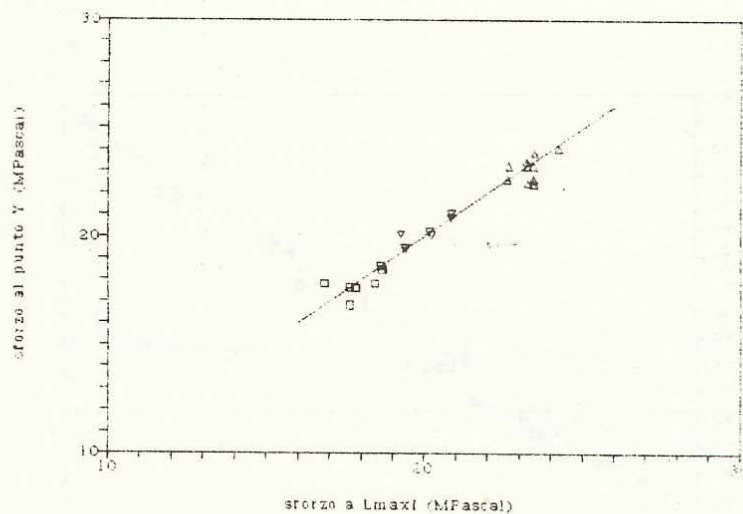


Fig. 5 - Confronto tra lo sforzo a LY (II° run) e a L_{maxI} (I° run). $\dot{\epsilon}_I = \dot{\epsilon}_{II} = 0.01 \text{ sec}^{-1}$ (\square); 0.12 sec^{-1} (\circ); 1.27 sec^{-1} (\triangle)

In fig. 6 invece è illustrato il confronto tra la lunghezza del provino al punto Y (LY) e la lunghezza al punto di arresto del primo run (L_{maxI}), per valori crescenti di L_{maxI} .

Dalle figure 5 e 6 risulta evidente la coincidenza dei valori sia dello sforzo che dell'estensione nei punti $L_{max I}$ e LY.

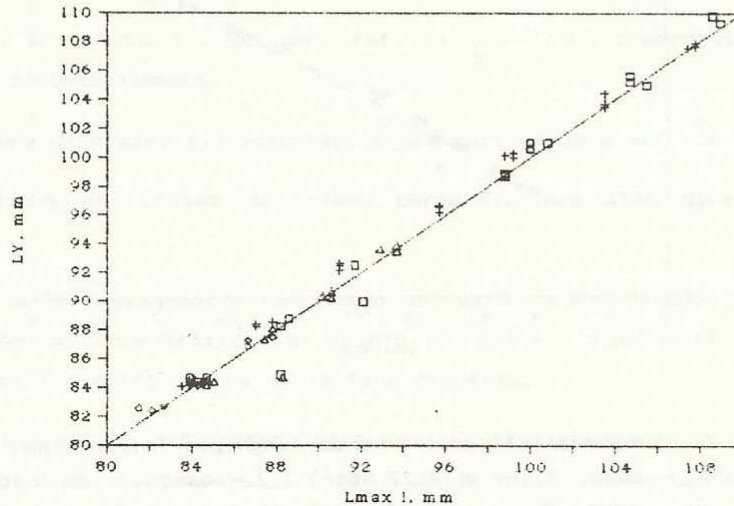


Fig. 6 - Confronto tra la lunghezza al punto Y (II° run) e la lunghezza massima nel I° run. + - camp. A, $\epsilon_I = 1.27 \text{ sec}^{-1}$; □ - camp. A, $\epsilon_I = 0.01 \text{ sec}^{-1}$; ◇ - camp. B, $\epsilon_I = 1.27 \text{ sec}^{-1}$; △ - camp. B, $\epsilon_I = 0.01 \text{ sec}^{-1}$. E' riportata la retta $y = x$.

Dai dati di fig. 4 e di fig. 6 emerge implicitamente l'esistenza di una relazione lineare anche tra LY e LO_{II} : questa è infatti evidenziata in fig. 7, assieme alla regressione lineare sui dati, dalla quale risulta un valore di $d(LY)/d(LO_{II})$ pari a circa 2.

Si noti che il valore del rapporto LY/LO_{II} equivale al rapporto di estensione raggiunto dal provino al punto Y del II° run.

Tutti i dati riportati nelle figure 3, 4, 5 e 6 sono, come già precisato, ottenuti con valore di t_{12} fissato a 20'.

Valori più alti di t_{12} non alterano la linearità delle relazioni $LO_{II} - L_{max I}$ e $LY - LO_{II}$: a $t_{12} = 24$ ore si osserva solo un aumento del coefficiente angolare della retta $LY - LO_{II}$, che raggiunge un valore di circa 2.5.

Questo permette di considerare che il fenomeno del "craze healing" non sia influenzato dall'entità della deformazione indotta nel I° run ($L_{max I}$). In base a ciò assumiamo che il tempo di 20' scelto per le prove permetta di trascurare il "craze healing" a tutti i livelli di $L_{max I}$.

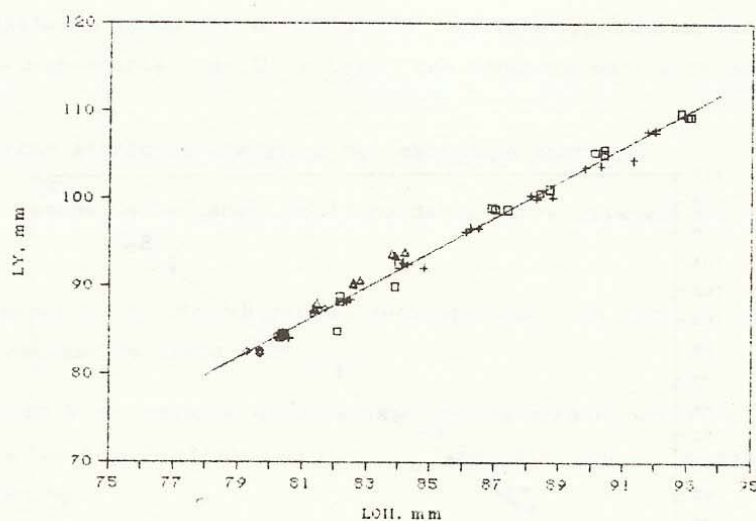


Fig. 7 - Lunghezza al punto Y verso lunghezza iniziale nel II° run. + - camp. A, $\dot{\epsilon}_I = 1.27 \text{ sec}^{-1}$; □ - camp. A, $\dot{\epsilon}_I = 0.01 \text{ sec}^{-1}$; ◇ - camp. B, $\dot{\epsilon}_I = 1.27 \text{ sec}^{-1}$; △ - camp. B, $\dot{\epsilon}_I = 0.01 \text{ sec}^{-1}$. E' riportata la retta di regressione $y = 75.2 + 1.99 \cdot x$

5 DISCUSSIONE

La forma della curva di trazione dell'HIPS snervato, riportata in fig. 2, è qualitativamente simile, nel tratto che precede il punto Y, ad alcune delle curve di trazione ottenute da Bucknall e Stevens (10) durante prove cicliche di trazione/compressione su HIPS e ABS.

La caratteristica forma di tale curva è stata ottenuta dagli autori della ref. 10 solo quando nel campione era presente un intenso stress-whitening (nelle loro condizioni sperimentali ciò avveniva nell'HIPS e non nell'ABS), ed è stata quindi associata alla presenza di crazing.

A conferma ulteriore della relazione esistente tra tale tipo di andamento stress-strain e la presenza di crazes, gli autori di (10) citano le misure del comportamento meccanico di un singolo craze in policarbonato effettuate da Kambour (11), misure che forniscono, almeno in alcune delle condizioni di prova esaminate, curve stress-strain qualitativamente simili a quelle ottenute da Bucknall e Stevens (10) e a quella da noi riportata in fig. 2 (fino al punto Y).

In (11) l'iniziale "strain softening" della curva, cioè quello da noi indicato con K in fig. 2, viene interpretato come uno snervamento della struttura fibrillare del craze, cui segue la deformazione plastica, con strain hardening, del craze stesso.

I risultati sperimentali riportati in fig. 5 e 6, però, testimoniano che i processi di scorrimento plastico, responsabili della deformazione dell'HIPS nel regime di deformazione compreso tra lo "yield drop" e la rottura, sembrano riprendere al punto Y esattamente nelle condizioni in cui erano stati interrotti al punto di arresto del I° run.

E' generalmente accettato (v. per es. ref. 6) che i micromeccanismi di deformazione dell'HIPS sono sostanzialmente:

- la nucleazione di crazes all'interfaccia tra particella e matrice;
- la propagazione dei crazes nel piano perpendicolare alla direzione dello sforzo applicato;
- l'arresto della propagazione nel piano suddetto secondo meccanismi di terminazione (riduzione della concentrazione di sforzo all'apice), dipendenti dalle caratteristiche strutturali e morfologiche della fase dispersa;
- l'aumento di spessore dei crazes attraverso il flusso viscoso di polimero dalla fase polistirenica indeformata verso l'interno delle fibrille, meccanismo tramite il quale le fibrille stesse possono crescere in lunghezza senza diminuire in diametro ("craze thickening").

L'equivalenza del punto Y con il punto di arresto del I° run, verificata sia in termini di sforzo che di deformazione, permette di avanzare l'ipotesi che la struttura del materiale, ed in particolare il numero e le dimensioni dei crazes presenti, siano gli stessi nei due punti.

In base a tale ipotesi, poichè la struttura del materiale snervato non viene alterata dalla deformazione imposta nel II° run se non dopo che è stato oltrepassato il punto Y, si può ritenere che la prima parte della curva, dall'inizio al punto Y, rappresenti la deformazione elastica del materiale snervato.

Il punto K non è quindi, secondo questa ipotesi, un punto di snervamento.

A sostegno di questa interpretazione vanno anche considerati i risultati sperimentali descritti nelle figure 4 e 7.

Infatti, la linearità della correlazione tra LO_{II} e $L_{max I}$ (fig. 4) permette di affermare che i provini sottoposti a valori di deformazione (cioè di $L_{max I}$) crescenti nel I° run contengono quantità proporzionalmente crescenti di "craze material" (l'HIPS deforma a sezione costante, v. sezione precedente).

Inoltre, la costanza del valore di $d(LY)/d(LO_{II})$, pari a circa 2 (fig. 7), significa che ad un qualsiasi incremento della quantità di "craze material" allo stato di stress zero (cioè all'inizio del II° run) corrisponde un incremento sempre circa doppio della quantità di "craze material" allo stato di estensione massima (prima della ripresa della deformazione plastica), cioè al punto Y.

La deformazione plastica dell'HIPS sembra quindi procedere attraverso la produzione di materiale snervato (costituito da crazes contenenti porzioni di particelle di fase gommosa) in quantità linearmente crescenti con L_{max} : le proprietà di estensibilità di tale materiale snervato sono però sempre costanti.

L'estensibilità costante pari a circa 2 ottenuta per il "craze material", e valida quindi anche per un singolo craze, coincide con i valori misurati indipendentemente da Kambour e da Schirrer nei lavori precedentemente citati (ref. 2 e 3).

In seguito a queste considerazioni è apparso possibile tentare di interpretare il comportamento in trazione del materiale snervato fino al punto Y come un comportamento elastico gommoso.

A tale scopo è stata utilizzata la recente e completa formulazione della teoria dell'elasticità della gomma elaborata da Edwards e Vilgis (12).

Secondo tale formulazione, la forza per unità di volume in trazione uniassiale F è data da:

$$\frac{F}{k_B \cdot T} = f_s + f_c \quad 1)$$

dove k_B è la costante di Boltzmann; T è la temperatura assoluta; f_s e f_c sono i contributi rispettivamente degli entanglements (descritti secondo il modello degli "slip-links") e dei cross-links, espressi dalle equazioni seguenti:

$$f_s = N_s \left\{ \frac{(1+\eta)(1-\alpha^2)\alpha^2 D}{(1-\alpha^2\phi)^2} \left(\frac{\lambda^2}{1+\eta\lambda^2} + \frac{2}{\lambda+\eta} \right) + \frac{1}{1-\alpha^2\phi} \left(\frac{\lambda}{(1+\eta\lambda^2)^2} - \frac{1}{(\lambda+\eta)^2} \right) + \eta \frac{D\lambda}{(1+\eta\lambda^2)(\lambda+\eta)} - D\alpha^2 \frac{1}{1-\alpha^2\phi} \right\} \quad 2)$$

$$f_c = N_c D \left\{ \frac{1-\alpha^2}{(1-\alpha^2\phi)^2} - \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2\phi} \right\} \quad 3)$$

Le funzioni ϕ e D sono date da:

$$\phi = \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} \quad 4)$$

$$D = \frac{d\phi}{d\lambda}$$

5)

e λ è il rapporto di estensione ($\lambda = 1 + \epsilon$ dove ϵ è la deformazione, definita come nella sezione precedente).

I quattro parametri contenuti nelle equazioni 2) e 3) hanno i seguenti significati:

N_s : numero di "slip-links" (entanglements) per unità di volume.

N_c : numero di cross-links per unità di volume.

η : un coefficiente che esprime la libertà di movimento degli slip-links.

α : inestensibilità del reticolo.

Per applicare l'equazione 1) alle curve sperimentali ottenute nelle prove di trazione dell'HIPS snervato è necessario effettuare le considerazioni e assunzioni di seguito descritte.

5.1 - Presenza di HIPS non deformato.

Nei provini di HIPS snervato sono evidentemente presenti sia i crazes, sia porzioni di HIPS non deformato.

Si può considerare in prima approssimazione che i crazes siano sviluppati secondo piani perpendicolari alla direzione dello sforzo applicato: le superfici che costituiscono i confini tra il craze e il polimero indeformato sono tra loro collegate dalle fibrille e dalle porzioni di particelle di fase gommosa contenute nel craze stesso.

Secondo le ipotesi precedentemente formulate, ed in base alla forte differenza di rigidità esistente tra l'HIPS indeformato e i crazes (v. ref. 2) è ragionevole ammettere che nel II° run (almeno fino al punto Y) la deformazione osservata sia totalmente imputabile alla parte di materiale che è contenuta nei crazes: effettuiamo quindi l'assunzione che nel II° run la porzione di HIPS non snervato non subisca deformazione elastica apprezzabile.

In base a ciò, un provino di HIPS snervato può essere descritto approssimativamente come una sovrapposizione di strati altamente deformabili (i crazes contenenti le fibrille più porzioni di particelle di fase dispersa) intervallati da strati aventi rigidità infinita (le porzioni di HIPS che non hanno subito deformazione plastica).

Nell'applicare l'equazione 1) alla deformazione di un sistema di questo tipo è necessario tener conto della presenza della parte rigida, a causa della quale la deformazione totale del provino è minore della deformazione effettiva della parte deformabile.

Un problema molto simile è stato affrontato da Bard e altri (13) nello studio della deformazione di copolimeri a blocchi stirene-butadiene: è semplice dimostrare che per un modello in "serie" come quello sopra descritto la relazione esistente tra il rapporto di estensione totale del provino λ_{tot} e il corrispondente rapporto di estensione della parte deformabile λ_x è la seguente:

$$\lambda_{tot} = 1 + f_v(\lambda_x - 1) \quad 6)$$

dove f_v è la frazione in volume della parte deformabile.

5.2 - Sforzo all'equilibrio.

La teoria dell'elasticità della gomma predice lo sforzo in funzione della deformazione all'equilibrio, cioè dopo che qualsiasi possibile contributo dipendente dal tempo è scomparso.

Una corretta applicazione della teoria ai dati sperimentali richiede quindi la misura della relazione sforzo-tempo (ai differenti livelli di deformazione) e la determinazione dello sforzo all'equilibrio.

La dipendenza dello sforzo dal tempo nel caso presente è esemplificata in fig. 8 per un provino del campione A ai valori di L_{maxI} e ϵ_I indicati: comportamenti qualitativamente analoghi si hanno in tutte le altre condizioni.

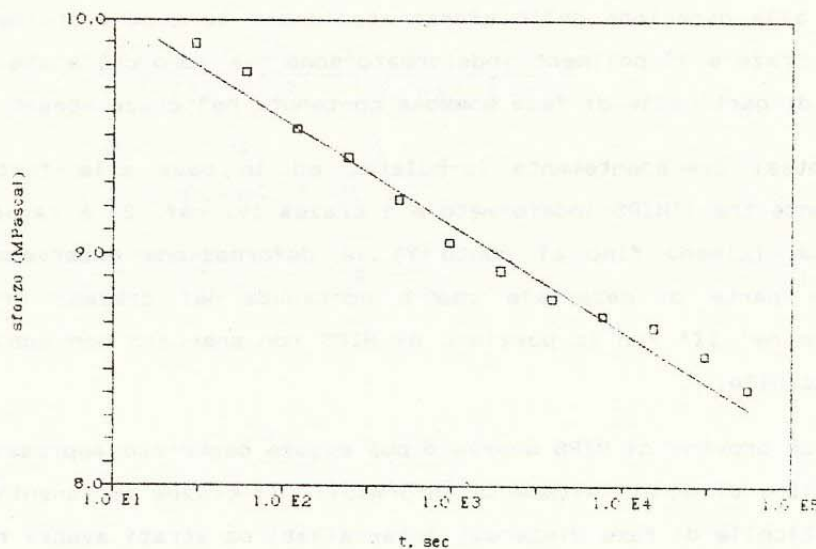


Fig. 8 - Rilassamento dello sforzo in un provino del campione A sottoposto al I° run ($\dot{\epsilon}_I = 0.01 \text{ sec}^{-1}$; $L_{maxI} = 89 \text{ mm}$) e al II° run ($\dot{\epsilon}_{II} = 0.01 \text{ sec}^{-1}$) fino a deformazione pari a circa 0.1, dopo di che la deformazione è stata mantenuta costante.

Come si può osservare, anche a tempi piuttosto lunghi (10^3 sec) lo sforzo non sembra raggiungere un valore asintotico di equilibrio.

Anche in questo caso esiste una analogia tra la presente sperimentazione e quella descritta nel già citato lavoro di Bard e altri (13): la mancanza di un valore asintotico di equilibrio per lo sforzo è stata verificata anche per i copolimeri a blocchi S-B studiati in (13), ed è stata attribuita a scorrimento plastico nei domini di PS presenti nel materiale.

Nella presente situazione, data l'elevata mobilità molecolare esistente all'interno dei crazes (8), non è improbabile che fenomeni di scorrimento plastico nelle fibrille o all'interfaccia tra fibrille e PS indeformato possano causare la progressiva diminuzione di sforzo osservata.

In analogia con il lavoro citato (13), è stato deciso nel presente lavoro di confrontare la teoria dell'elasticità della gomma con i dati sperimentali misurati a velocità di deformazione finita.

I risultati quantitativi ottenuti con questa procedura sono naturalmente dipendenti dalla velocità di deformazione, e non possono quindi essere direttamente correlati con la microstruttura del materiale.

5.3 - Dipendenza dalla temperatura.

La teoria dell'elasticità della gomma prevede una dipendenza dello sforzo dalla temperatura del tutto peculiare (effetto Gough-Joule): per verificare che il comportamento stress-strain osservato sia effettivamente di tipo elastico gommoso sarebbe quindi opportuno misurare la relazione sforzo-temperatura.

Una tale misura però richiede, per essere effettuata, il raggiungimento di un definito stato di equilibrio.

Nei provini di HIPS snervato da noi misurati sono vistosamente presenti fenomeni dipendenti dal tempo e dalla temperatura quali il craze healing (v. fig. 3) e il rilassamento dello sforzo descritto in fig. 8.

In conseguenza di ciò non è stato possibile effettuare un'indagine sperimentale degli effetti della temperatura sul comportamento meccanico dell'HIPS snervato.

Nei limiti delle considerazioni e assunzioni esposte, si è dunque proceduto al "fitting" dell'equazione 1) ai dati sperimentali per determinare i valori dei cinque parametri (i quattro contenuti nell'equazione originale (eq. 1) più il parametro f , introdotto secondo l'equazione 6), in funzione delle diverse condizioni sperimentali.

E' stato utilizzato un programma di calcolo basato su un metodo di "pattern search" (14), mediante il quale sono stati trovati i valori dei parametri che minimizzano lo scarto tra l'equazione teorica e i dati sperimentali

Un esempio di fitting è riportato in fig. 9: un analogo livello di accuratezza è stato ottenuto per tutte le altre curve sperimentali.

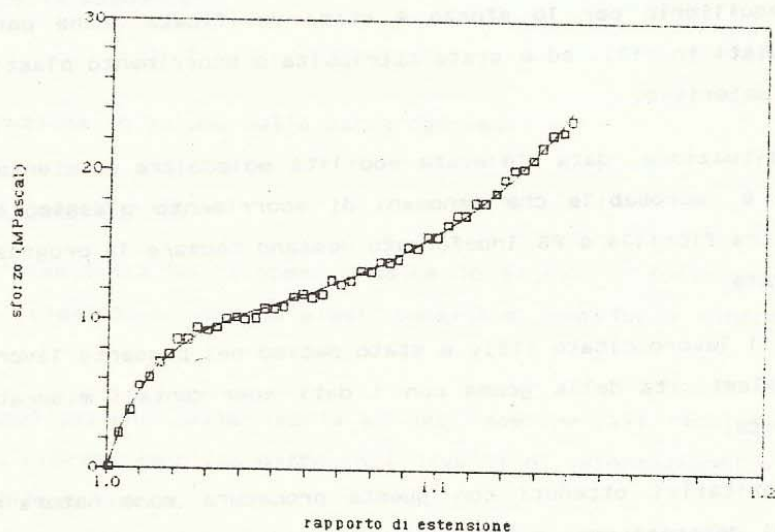


Fig. 9 - Esempio di "fitting" dell'equazione 1 ai dati sperimentali. Parametri di prova: $\dot{\epsilon}_I = 0.12 \text{ sec}^{-1}$; $L_{maxI} = 102.4 \text{ mm}$; $\dot{\epsilon}_{II} = 0.12 \text{ sec}^{-1}$.

In tutti i casi esaminati due dei parametri, cioè N_c e α , sono risultati avere valori pressochè costanti pari a circa 1 MPa per $N_c \cdot k_B \cdot T$ e a circa 0.1 per α (un valore di inestensibilità pari a 0.1 è stato trovato essere valido per un gran numero di gomme reali da Vilgis e Kilian (15)).

Gli effetti delle variabili sperimentali sui rimanenti tre parametri (N_c , η e f_v) vengono descritti nelle sezioni seguenti.

5.4 - Effetti di $\dot{\epsilon}_{II}$

Sono state eseguite prove sul campione A mantenendo costanti i parametri L_{maxI} (pari a 93.8 mm) e $\dot{\epsilon}_I (= 0.12 \text{ sec}^{-1})$ e variando $\dot{\epsilon}_{II}$.

Il valore del parametro f_v è risultato circa costante (eguale a circa 2%) nell'intero range di velocità di deformazione considerato (da 0.001 a 1.27 sec^{-1}).

Ciò è in accordo con l'ipotesi, sopra formulata, che l'ammontare di materiale snervato nei provini sia determinato solo dal livello di deformazione raggiunto nel I° run, e che la curva fino al punto Y nel II° run corrisponda alla deformazione del materiale snervato già esistente senza ulteriore deformazione plastica della parte di HIPS non snervato.

Il comportamento di N_s e η verso $\dot{\epsilon}_{II}$ è illustrato in fig. 10; entrambi i parametri aumentano con l'aumentare della velocità, confermando così che tali valori sono ottenuti in condizioni di non-equilibrio e quindi non possono essere direttamente correlati con la microstruttura del materiale.

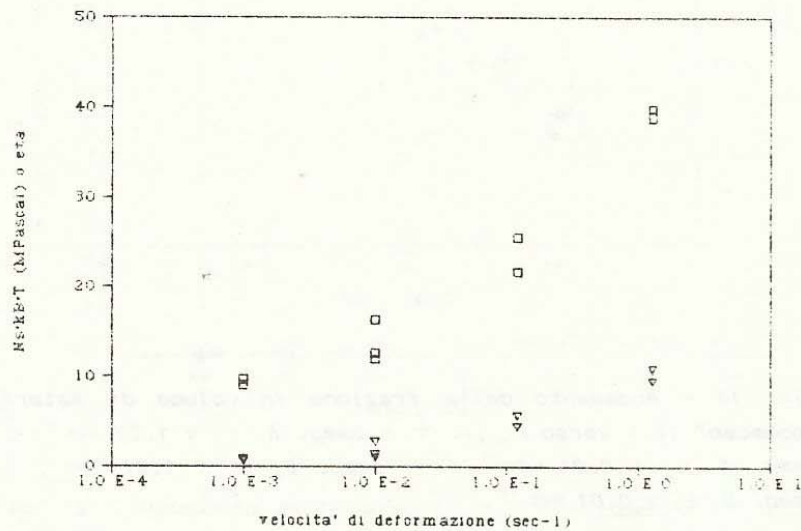


Fig. 10 - Grafico di $N_s \cdot k_B \cdot T$ (□) e η (▽) verso $\dot{\epsilon}_{II}$ per provini del campione A deformati nel I° run con $\dot{\epsilon}_I = 0.13 \text{ sec}^{-1}$ e $L_{\max I} = 93.8 \text{ mm}$.

Alla luce di questi risultati, gli effetti delle altre condizioni sperimentali sui parametri N_s , η e f_v sono stati indagati mantenendo fisso il valore di $\dot{\epsilon}_{II}$ a 0.12 sec^{-1} .

5.5 - Effetti di $L_{\max I}$ e $\dot{\epsilon}_I$

In fig. 11 sono riportati i valori di f_v in funzione di $L_{\max I}$ per i due campioni, ciascuno a due differenti valori di velocità di deformazione nel I° run ($\dot{\epsilon}_I$).

Come risulta dal grafico, nei limiti degli errori sperimentali f_v sembra essere indipendente sia dalla velocità di deformazione nel I° run, sia dal tipo di campione, e quindi dalle caratteristiche morfologiche della fase dispersa.

Esiste invece una buona correlazione lineare tra f_v e $L_{\max I}$; tale risultato è in accordo con quelli riportati nelle figure 4 e 7 secondo cui all'aumentare della deformazione plastica ($L_{\max I}$) aumenta proporzionalmente la quantità di materiale snervato (cioè secondo le presenti ipotesi la quantità di materiale che manifesta comportamento gommoso).

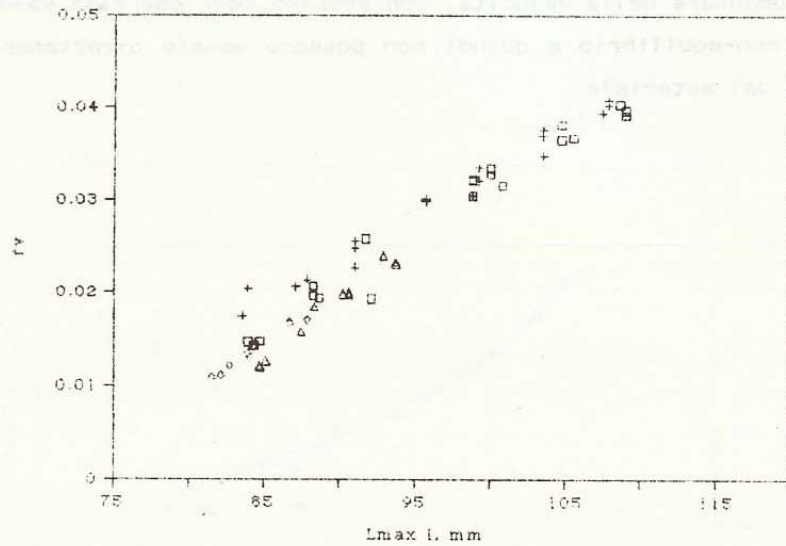


Fig. 11 - Andamento della frazione in volume di materiale "gommoso" (f_v) verso $L_{max I}$. + - camp. A, $\dot{\epsilon}_I = 1.27 \text{ sec}^{-1}$; \square - camp. A, $\dot{\epsilon}_I = 0.01 \text{ sec}^{-1}$; \diamond - camp. B, $\dot{\epsilon}_I = 1.27 \text{ sec}^{-1}$; \triangle - camp. B, $\dot{\epsilon}_I = 0.01 \text{ sec}^{-1}$.

La variazione di N_s e η con $L_{max I}$ è mostrata nelle figure 12 e 13: anche in questi grafici vengono riportati i dati relativi ai due campioni e, per ciascun campione, a due differenti valori di $\dot{\epsilon}_I$.

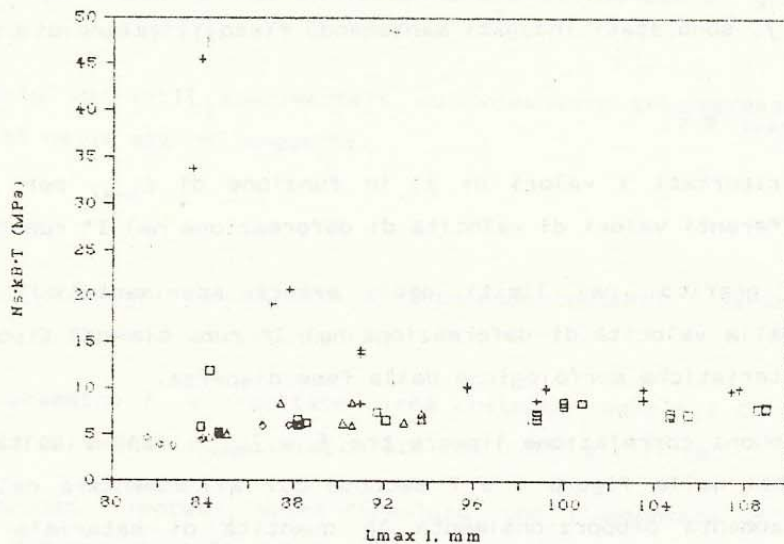


Fig. 12 - Andamento di $N_s \cdot k_B \cdot T$ verso $L_{max I}$. + - camp. A, $\dot{\epsilon}_I = 1.27 \text{ sec}^{-1}$; \square - camp. A, $\dot{\epsilon}_I = 0.01 \text{ sec}^{-1}$; \diamond - camp. B, $\dot{\epsilon}_I = 1.27 \text{ sec}^{-1}$; \triangle - camp. B, $\dot{\epsilon}_I = 0.01 \text{ sec}^{-1}$.

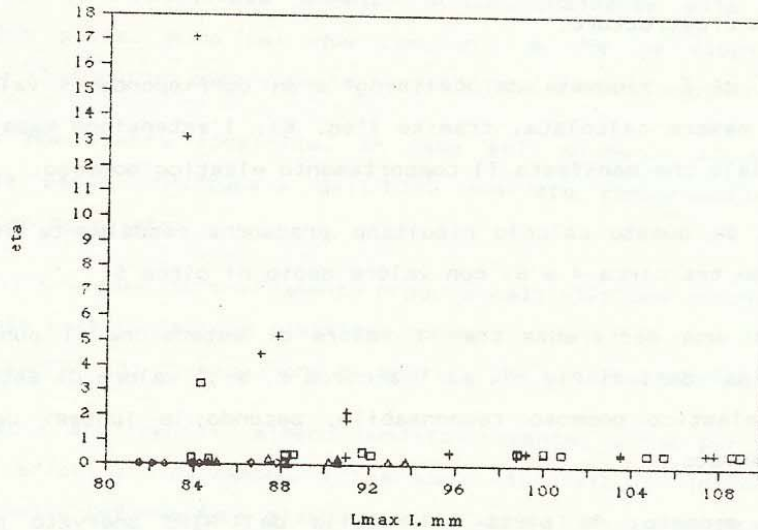


Fig. 13 - Andamento di η verso $L_{\max I}$. + - camp. A, $\dot{\epsilon}_I = 1.27 \text{ sec}^{-1}$; \square - camp. A, $\dot{\epsilon}_I = 0.01 \text{ sec}^{-1}$; \diamond - camp. B, $\dot{\epsilon}_I = 1.27 \text{ sec}^{-1}$; \triangle - camp. B, $\dot{\epsilon}_I = 0.01 \text{ sec}^{-1}$.

I dati sono in questi casi affetti da notevole "scattering", soprattutto a bassi valori di $L_{\max I}$: ciò è comprensibile se si considera che a basso $L_{\max I}$ corrispondono bassi valori di LY , e conseguentemente si ha una diminuzione della precisione nella rilevazione della curva stress-strain nel II° run.

Nonostante questo, però, si può affermare che i valori di N_s e η risultano pressoché costanti in tutte le condizioni sperimentali, eccetto che per il campione A ad alta velocità di deformazione e a bassi valori di $L_{\max I}$.

Gli elevati valori di N_s e η ottenuti in quest'ultimo caso possono essere imputati al fatto che in queste specifiche condizioni il punto di yield drop non è ancora completamente superato.

Infatti il campione A presenta "stress whitening" più intenso rispetto al campione B, con una caduta di carico dopo lo snervamento meno netta; l'alta velocità di deformazione accentua ulteriormente tali differenze.

Anche senza formulare ipotesi sulle differenze nei meccanismi di deformazione prima e dopo lo yield drop, si può comunque considerare che i dati relativi al campione A ad alte velocità e a basse deformazioni siano da considerarsi ottenuti in condizioni non confrontabili con quelle delle altre prove.

Dai risultati delle operazioni di "fitting" effettuate si può quindi concludere che il materiale avente comportamento elastico gommoso presente nell'HIPS in seguito alla deformazione plastica varia in quantità con la deformazione stessa (variazione di f_v) ma rimane inalterato nelle sue caratteristiche stress-strain (costanza di N_s , N_c , η e α) e quindi nella sua microstruttura.

In base ai valori di f_v ricavati dal "fitting" e ai corrispondenti valori sperimentali di LY e LO_{II} può essere calcolata, tramite l'eq. 6), l'estensione massima raggiunta al punto Y dal materiale che manifesta il comportamento elastico gommoso.

I valori ottenuti da questo calcolo risultano pressochè casualmente distribuiti in un intervallo compreso tra circa 4 e 6, con valore medio di circa 5.

Si verifica quindi una differenza tra il valore di estensione al punto Y del "craze material" dedotto dai dati di fig. 7, pari a circa 2, e il valore di estensione al punto Y del materiale elastico gommoso responsabile, secondo le ipotesi del comportamento stress-strain osservato.

Poichè, come già esposto, la parte deformabile dell'HIPS snervato può considerarsi composta dai crazes più le porzioni di particelle di fase gommosa in essi contenute, il comportamento elastico gommoso osservato può essere attribuito ai crazes oppure al polibutadiene presente nelle particelle.

Per quanto riguarda i crazes, la verifica di un effettivo comportamento gommoso sarebbe interessante, in particolare alla luce della elevata mobilità molecolare nella struttura fibrillare evidenziata da Kramer e collaboratori (8) e dalle caratteristiche di bassa rigidità e alta estensibilità dei crazes (2, 3).

Non è però possibile attribuire direttamente il comportamento meccanico osservato ai crazes senza spiegare la differenza tra i valori di estensione al punto Y sopra evidenziata.

A sostegno di questa interpretazione però va ricordato che la produzione di materiale gommoso (f_v) è legata in modo direttamente proporzionale alla deformazione raggiunta (fig. 11), e quindi alla produzione di "craze material", indipendentemente dalla morfologia della fase dispersa.

Per quanto riguarda la gomma polibutadiene, un modello in "serie" analogo a quello sopra utilizzato per la definizione di f_v potrebbe essere impiegato per giustificare la discrepanza tra i valori di estensione.

Le particelle di fase gommosa contengono una frazione in volume di polibutadiene pari a circa 0.35 per il campione A e 0.43 per il campione B (v Tabella 1): utilizzando questi valori per f_v nell'eq. 6) si ottengono in corrispondenza di $\lambda_{tot} = 2$ valori di λ_x pari a 3.9 e 3.4.

Si tratta di valori abbastanza simili, anche se leggermente inferiori, a quelli precedentemente calcolati in base ai risultati del "fitting" e risultati compresi tra 4 e 6.

Risulta però difficile ammettere che il comportamento elastico delle particelle non sia influenzato da differenze morfologiche quali quelle esistenti tra i campioni A e B.

Inoltre questa interpretazione richiede che l'ammontare di gomma "disponibile" per la deformazione elastica osservata aumenti proporzionalmente alla quantità di "craze material" nello stesso modo nei due campioni, e che le fibrille dei crazes non contribuiscano allo sforzo osservato se non dopo che è stato raggiunto il punto Y.

In definitiva non sembra possibile, in base agli elementi attualmente disponibili, individuare la parte strutturale dell'HIPS snervato responsabile del comportamento elastico gommoso osservato.

Il fatto che il processo di snervamento produca nell'HIPS una porzione significativa di materiale avente caratteristiche elastiche gommoso appare comunque importante per quanto riguarda i meccanismi di dissipazione di energia che intervengono durante la frattura.

Risultano infatti applicabili, almeno qualitativamente, anche per questo materiale le considerazioni effettuate da Kambour (2) e sopra riportate (v. introduzione) riguardanti il contributo della deformazione elastica dei crazes al lavoro di frattura.

6 CONCLUSIONI

E' stato studiato il comportamento sforzo-deformazione in trazione di campioni di PS antiurto precedentemente snervati e deformati plasticamente.

Le curve di trazione ottenute sono state interpretate sulla base di un comportamento elastico seguito dalla ripresa della deformazione plastica agli stessi valori di sforzo e deformazione ai quali era stata precedentemente interrotta.

La parte elastica delle curve ottenute è risultata essere ben descrivibile per mezzo della teoria dell'elasticità della gomma.

Non è stato possibile identificare in modo univoco la causa strutturale del comportamento gommoso osservato; è stata avanzata l'ipotesi che i crazes presenti nella matrice polistirenica possano manifestare tale comportamento grazie alla particolare mobilità molecolare esistente nella struttura fibrillare (8).

In base anche a considerazioni presenti in letteratura sulla frattura di polimeri in presenza di crazing (1, 2) si ritiene che le caratteristiche elastiche gommoso del PS antiurto snervato abbiano notevole influenza nei processi di dissipazione di energia che accompagnano la frattura del materiale.

7 BIBLIOGRAFIA

- 1) R.P. Kambour; J. Polym. Sci. part A, 3 (1965), 1713
- 2) R.P. Kambour; J. Polym. Sci. part A-2, 4 (1966), 349
- 3) R. Schirrer; J. Mater. Sci. 22, (1987), 2289
- 4) P. Beahan, A. Thomas and M. Bevis; J. Mater. Sci. 11 (1976), 1207
- 5) J.A. Sauer and C.C. Chen; Adv. Polym. Sci. 52/53 (1983), 169
- 6) C.B. Bucknall; "Toughened Plastics", Applied Science Publishers Ltd, London 1977.
- 7) R.P. Wool and K.M. O'Connor; Polym. Eng. Sci. 21, n.14 (1981), 970
- 8) A.C-M Yang and E.J. Kramer; J. Polym. Sci.: Polym. Phys. 23 (1985), 1353
- 9) A.C-M Yang and E.J. Kramer; J. Mater. Sci. 21 (1986), 3601
- 10) C.B. Bucknall and W.W. Stevens; J. Mater. Sci. 15 (1980), 2950
- 11) R.P. Kambour and R.W. Kopp; J. Polym. Sci. A-2, 7 (1969), 183
- 12) S.F. Edwards and Th. Vilgis; Polymer 25 (1987), 483
- 13) J.K. Bard and C.I. Chung; "Thermoplastic Elastomers", N.R. Legge et. al. editors, Hanser Publishers, Munich 1987, 303.
- 14) D.L. Himmelbau; "Applied Nonlinear Programming", McGraw-Hill, New York 1982.
- 15) Th. Vilgis and H.G. Kilian; Polymer 25 (1984), 71