

## **Triassialità e tempo-dipendenza nello snervamento e nella frattura dei materiali polimerici**

**Andrea Pavan**

Dipartimento di Chimica Industriale ed Ingegneria Chimica 'G.Natta'  
Politecnico di Milano  
Piazza Leonardo da Vinci 32, 20133 Milano (Italy)

L'uso di materiali polimerici in applicazioni strutturali importanti, dove si richiede un'analisi progettuale rigorosa, pone naturalmente il problema della descrizione quantitativa precisa del comportamento "costitutivo" del materiale. Il comportamento fisico-meccanico dei materiali polimerici è infatti complesso: viscoelasticità, sensibilità alla temperatura e all'ambiente, invecchiamento fisico sono aspetti tipici del comportamento di questi materiali che non possono essere trascurati, sia in sede di analisi delle tensioni e delle deformazioni, sia nell'analisi dei limiti di resistenza del materiale.

Nell'analisi delle tensioni e delle deformazioni, le complicazioni derivanti da tale complessità non sono di poco conto, però le formulazioni teoriche non mancano e sono del tutto adeguate all'utilizzazione ingegneristica.

Più problematica si presenta invece - allo stato attuale - l'analisi dei limiti di resistenza del materiale. Nei materiali polimerici il cedimento può prendere forme diverse, cosicché occorre considerare diversi possibili "criteri" di cedimento. In ogni caso, poi, se si vuole adottare un approccio progettuale "tollerante del danno" occorre poter disporre di criteri di cedimento "evolutivi".

Nella presente memoria si prendono in considerazione due aspetti dei fenomeni di snervamento e frattura nei polimeri: un aspetto "spaziale", riguardante la dipendenza dei fenomeni in questione dallo stato multiassiale di sollecitazione, ed un aspetto "temporale", riguardante cioè la cinetica di evoluzione di ciascuno dei due fenomeni. Per brevità, ci si limiterà qui ad esaminare il caso di polimeri semplici ed isotropi; molte delle considerazioni esposte sono tuttavia estendibili a materiali polimerici polifasici o compositi.

### **Snervamento**

E' noto da tempo che i polimeri possono snervare secondo due distinti meccanismi di deformazione locale: per scorrimento, senza sostanziale variazione di volume, e per fibrillazione o "crazing", con sostanziale aumento di volume locale. Il primo modo, fenomenologicamente simile a quello predominante nei metalli, sembra possa avvenire in tutti i materiali polimerici; il secondo modo sembra invece essere limitato ai polimeri con struttura molecolare non-reticolata. (Un terzo meccanismo, secondo il quale lo snervamento avviene per cavitazione in bande di scorrimento o "bande dilatazionali", di

cui pure si ha riscontro nei materiali metallici, interessa prevalentemente i polimeri modificati con particelle elastomeriche, e non lo prenderemo qui in considerazione).

**Triassialità** - L'insorgere dello snervamento, secondo l'uno o l'altro meccanismo, dipende naturalmente dal campo di sforzi prevalente localmente. Entrambi i meccanismi sono guidati da sforzi deviatorici ed entrambi sono favoriti da sforzi dilatazionali, ma la combinazione è diversa nei due casi: in particolare, una componente di sforzo dilatazionale (primo invariante degli sforzi positivo) sembra essere una condizione necessaria per la formazione di microcavità associata alla fibrillazione ("crazing").

Mentre il criterio di snervamento per scorrimento, nella forma

$$\tau_{oct} = \tau_0 - \mu \sigma_m$$

proposta per la prima volta da Bawens <sup>(1)</sup> (criterio di von Mises modificato con un termine di pressione negativa), risulta ampiamente suffragato da numerose verifiche sperimentali, dei diversi criteri di snervamento per fibrillazione sinora proposti da vari studiosi nessuno ha riscosso il consenso generale<sup>(2)</sup>. L'autore e coll.<sup>(3)</sup> hanno condotto un'estesa analisi dei dati sperimentali reperibili in letteratura. Dal confronto di tali dati con le diverse forme di criterio proposte per l'insacco del "crazing" si può concludere che il criterio desumibile dall'originaria teoria di Argon<sup>(4)</sup>

$$\tau_{oct} = A_1 / (A_2 + \sigma_m)$$

è quella che meglio si presta a descrivere i dati sperimentali disponibili. La Fig. 1 mostra un esempio di tale verifica.

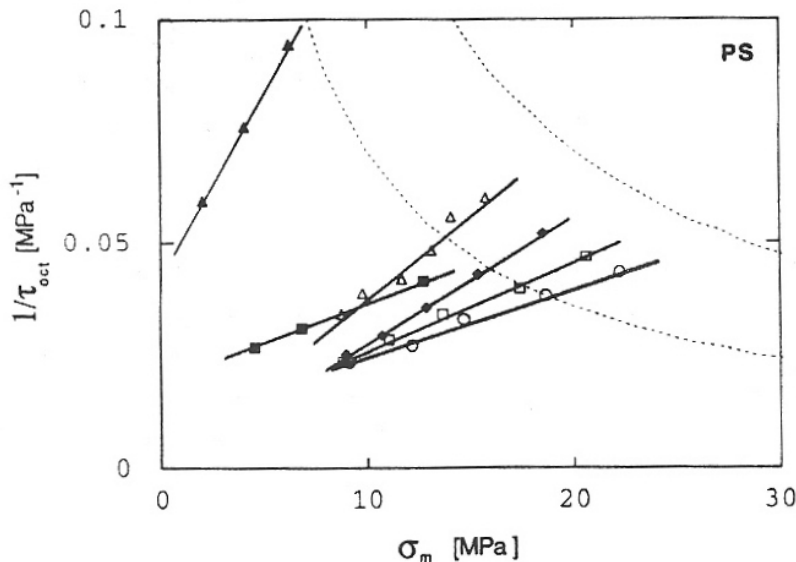


Fig. 1 - Dati di innesco del "crazing" in polistirene (PS) a  $T_{amb}$  diagrammati secondo il criterio di Argon

**Tempo-dipendenza** - E' ormai stato ampiamente chiarito che sia lo snervamento per scorrimento sia quello per fibrillazione si sviluppano in due fasi: una fase di innesco o nucleazione della banda di scorrimento o del "craze" intorno ad un difetto o eterogeneità, fino a raggiungere la soglia critica (cui si riferiscono i criteri considerati al

paragrafo precedente), ed una fase di crescita o propagazione che può eventualmente concludersi con il cedimento per frattura del materiale.

La cinetica di tale evoluzione dipende essenzialmente dal carattere viscoelastico del materiale polimerico, ed è vistosamente sensibile alla temperatura. Sperimentalmente essa è stata studiata per lo più sotto stati di sforzo semplici, ottenuti in esperienze condotte in controllo di deformazione a velocità costante: in tale caso gli effetti della velocità di deformazione e della temperatura possono essere soddisfacentemente descritti mediante la vecchia teoria di Eyring<sup>(5)</sup>. La cinetica del comportamento generale multiassiale, ed il possibile effetto della storia di deformazione subita dal materiale prima di raggiungere le condizioni di snervamento, non sono state ancora seriamente studiate, se si fa eccezione per i lavori di Brüller<sup>(6)</sup>, che ha proposto un criterio di innesco del "crazing" basato sulla costanza dell'energia specifica dissipata viscoelasticamente: l'autore ha verificato sperimentalmente tale criterio in condizioni sia di creep sia di rilassamento degli sforzi (ma sotto un semplice stato di sforzo uniaxiale).

## Frattura

Triassialità - Gli aspetti "spaziali" o geometrici del fenomeno della frattura nei polimeri sono stati studiati negli ultimi trent'anni non meno che in altri materiali. I criteri della "Meccanica della Frattura", che contempla tali aspetti, sono risultati applicabili ai polimeri con le stesse limitazioni osservabili negli altri materiali<sup>(7)</sup>.

Sia ASTM che ESIS<sup>(8)</sup> hanno recentemente standardizzato una procedura di misura della tenacità  $K_{Ic}$  e  $G_{Ic}$  dei polimeri, applicabile al caso in cui la frattura avvenga in modo sostanzialmente lineare elastico. Occorre osservare, però, che tale condizione assai spesso non è verificata nei materiali polimerici, specie quando si aggiungono grandi deformazioni prima della rottura.

Tempo-dipendenza - Si intende far riferimento, qui, alla specifica dipendenza dal tempo del comportamento a frattura dei polimeri, determinata dalla loro natura intrinsecamente viscoelastica. Anche altri materiali solidi (es. metalli) possono presentare una certa dipendenza dal tempo ovvero una certa sensibilità alla velocità di deformazione, in certe particolari condizioni (es. alte temperature), e ciò a causa di meccanismi di deformazione viscoplastica (frattura per creep) o di effetti ambientali: ma nei polimeri tale dipendenza è sempre presente, anche se in varia misura. Tuttavia, il problema è stato sinora quasi sempre ignorato: i dati sperimentali sono stati spesso riportati senza neppure citare le condizioni di prova, oppure si è seguita una via di mezzo: la tenacità del materiale è stata determinata secondo i metodi ed il formalismo della meccanica della frattura elastica o elasto-plastica, salvo poi riconoscere l'influenza della viscoelasticità precisando che i parametri determinati sono funzione del tempo o della velocità di deformazione applicata.

Più correttamente, invece, la Meccanica della Frattura Visco-Elastica (VEFM) dovrebbe essere trattata come un soggetto a sé stante, marcando le seguenti distinzioni:

- (a) Nei materiali elastici, la dipendenza dal tempo (o dalla velocità di deformazione) è limitata alla zona di processo. In un materiale viscoelastico, invece, la dipendenza dal tempo (o dalla velocità di deformazione) può ritrovarsi sia nel lavoro di frattura (nella zona di processo) sia nel comportamento viscoelastico del materiale a distanza.
- (b) In un materiale elastico, l'energia elastica immagazzinata può essere rilasciata sostanzialmente istantaneamente, fornendo istantaneamente l'energia necessaria per effettuare il lavoro di frattura richiesto, cosicché la frattura pure avviene istantaneamente. In un materiale viscoelastico, invece, il rilascio di energia elastica immagazzinata avviene nel tempo. Quindi, anche la frattura avverrà nel tempo: l'innesco avverrà solo ad un certo istante, e la propagazione avverrà poi con una velocità che dipenderà dalla velocità di rilascio dell'energia elastica.
- (c) Nella LEFM, la frattura avviene o non avviene a seconda che il  $K$  applicato sia maggiore o minore del  $K_c$  (critico) del materiale. In un materiale viscoelastico, invece, la frattura può avvenire ad ogni livello di carico o  $K$  applicato: questo determina unicamente il lasso di tempo che deve trascorrere prima che la frattura si inneschi, e la velocità con cui la frattura si propagherà successivamente.

Diverse formulazioni teoriche hanno fatto propri questi concetti: esse per lo più si differenziano per le diverse restrizioni semplificative poste al comportamento del materiale e per i diversi criteri di frattura assunti.

I dati sperimentali esistenti sono tuttavia molto scarsi, insufficienti a verificare le diverse teorie o valutarne meriti e limiti.

Nei laboratori dell'autore e coll. è stato intrapreso un ampio progetto di ricerca sperimentale inteso a vagliare le teorie esistenti, soprattutto per la fase di innesco della frattura, sinora meno studiata<sup>(9-12)</sup>. Le Figg. 2 e 3 mostrano un esempio di risultati ottenuti, nel caso di un polimero reticolato: il tempo di innesco  $t_i$  dipende sensibilmente dal  $K_I$  applicato (oltreché dalla temperatura: la Fig. 2 mostra infatti una "master curve")

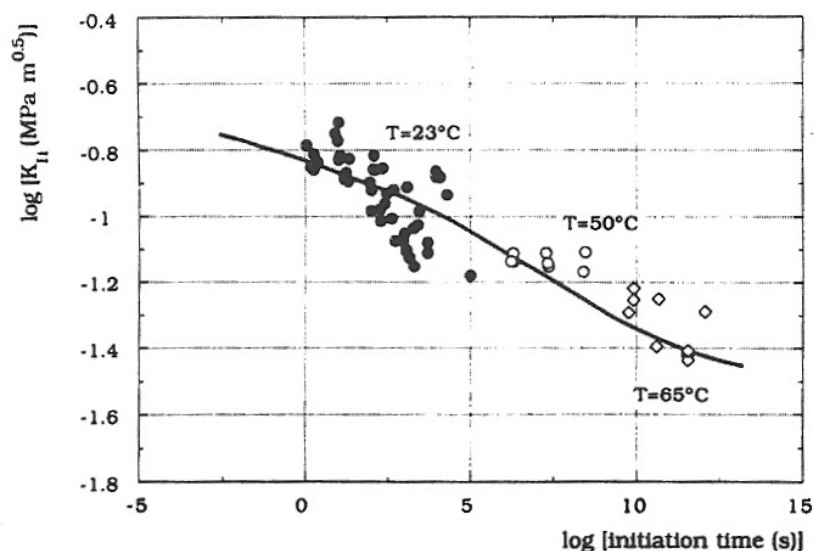


Fig. 2 - Tenacità  $K_{Ii}$  all'innesco della frattura in un polialilcarbato, in funzione del tempo di innesco

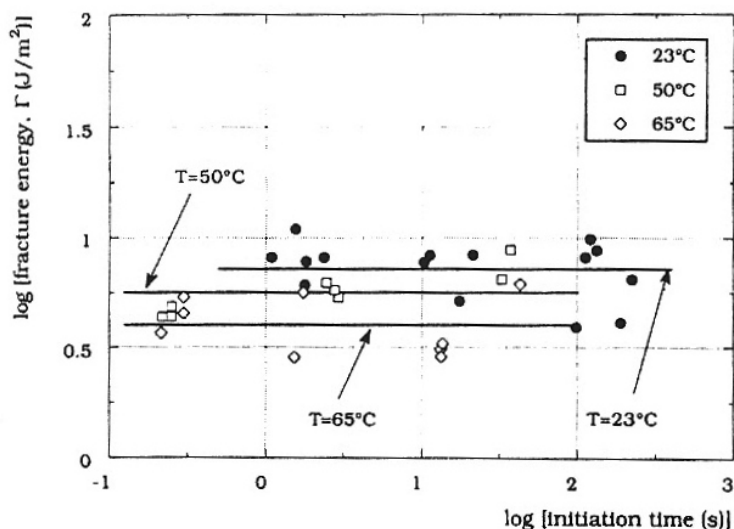


Fig. 3 - Energia di frattura  $\Gamma$  all'innescò della frattura in un poliallilcarbonato, in funzione del tempo di innescò

ma non dipendendo dalla storia di carico precedente, mentre l'energia di frattura  $\Gamma$  (valutata secondo la teoria di Schapery<sup>(13)</sup>) risulta essere invariante rispetto al tempo e quindi anche rispetto a  $K_I$ , per ogni temperatura (Fig. 3)<sup>(12)</sup>.

## Riferimenti bibliografici

- (1) J. C. Bawens, J. Polym. Sci. A-2, 5, 1145-1156 (1967)
- (2) v. ad esempio H. H. Kausch, "Polymer Fracture", 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin (1987), p.342 e segg.
- (3) A.Pavan e L.Mercante, risultati non ancora pubblicati
- (4) A. S. Argon and M. Salama, Mat. Sci. and Eng., 23, 219 (1976)
- (5) H. Eyring, J. Chem. Phys., 4, 283 (1936)
- (6) O.S. Brüller, Polym. Eng. Sci., 23, 844-848 (1983)
- (7) v. ad esempio J.G. Williams, "Fracture Mechanics of Polymers"
- (8) ESIS, "A Linear Elastic Fracture Mechanics (LEFM) Standard for Determining  $K_{IC}$  and  $G_C$  for Plastics", March 1990
- (9) R. Frassine and A. Pavan, "An application of viscoelastic fracture criteria to steady crack propagation in a polymeric material under fixed deformation", Int. J. Fracture, 43, 303-317 (1990)
- (10) R. Frassine, M. Rink, A. Pavan, "An experimental verification of fracture criteria for viscoelastic materials", 8th Int.l Conf. "Deformation, yield and fracture of polymers", Cambridge, 8-11 April 1991
- (11) R. Frassine, M. Rink, and A. Pavan, "On the viscoelastic fracture criteria for polymers: experiments and analysis", Colloid Polym. Sci., 270, 1159-1167 (1992)
- (12) A. Leggio, M. Rink, R. Frassine and A. Pavan, "Experimental analysis of viscoelastic criteria for crack initiation and growth in polymers", in stampa.
- (13) R. A. Schapery, Intl. J. Fracture, 11, 141-159 (1975); *ibidem* 11, 369-388 (1975); *ibidem* 11, 549-562 (1975).