

Materiali Polimerici e Compositi

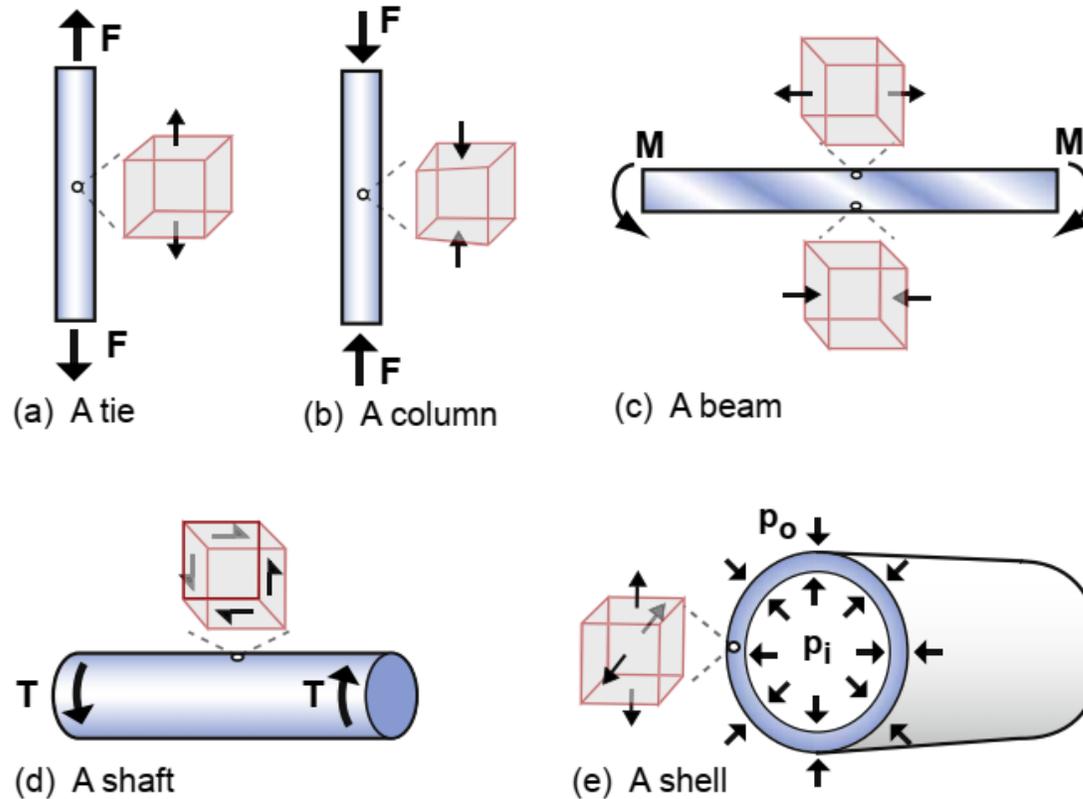
7 – Proprietà Meccaniche

Indice degli argomenti

1. Caratteristiche meccaniche principali
2. Deformazione elastica
3. Scorrimento viscoso
4. Meccanismi di deformazione plastica: snervamento, *crazing* e *cold drawing*
5. Frattura e tenacità
6. Fatica
7. Impatto
8. Metodi di prova per la misura delle proprietà meccaniche.

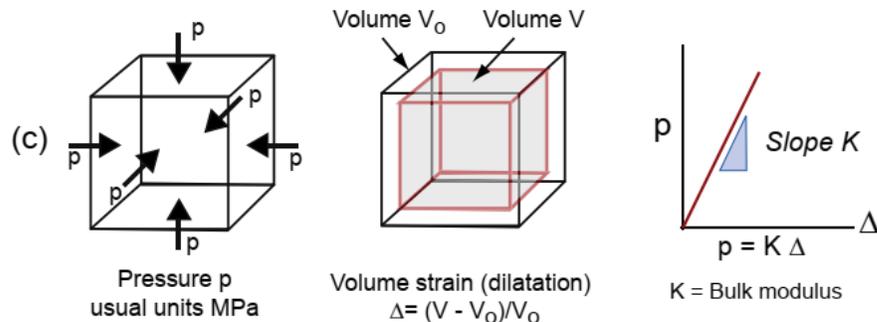
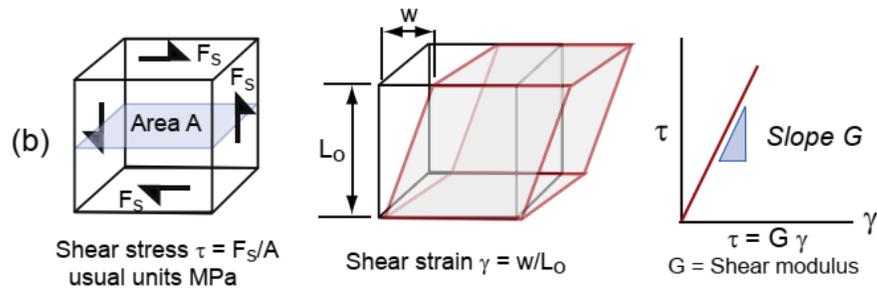
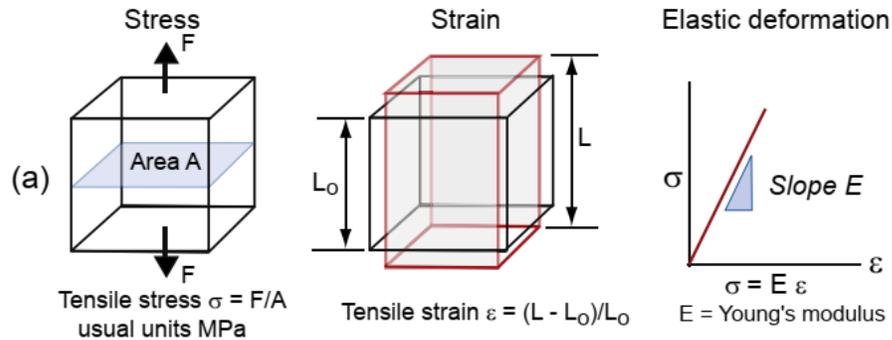
Proprietà meccaniche dei polimeri

Stress: modi di applicazione del carico



Proprietà meccaniche dei polimeri

Stress: tipo di deformazione e modulo elastico



Nel caso di solidi elasticamente isotropi, esistono solo due costanti elastiche indipendenti, c_{11} e c_{12} .

Dato che i polimeri amorfi e cristallini orientati in modo casuale rientrano in questa categoria, consideriamo:

E = Modulo di Young

ν = Modulo di Poisson

G = Modulo di taglio

K = Modulo di compressione (*Bulk Modulus*)

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)}$$

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)}$$

Curva sforzo-deformazione

Tipi di curve

- a) Comportamento fragile
- b) Comportamento duttile
- c) Comportamento duttile + *cold drawing*
- d) Comportamento viscoelastico

Caratteristiche meccaniche

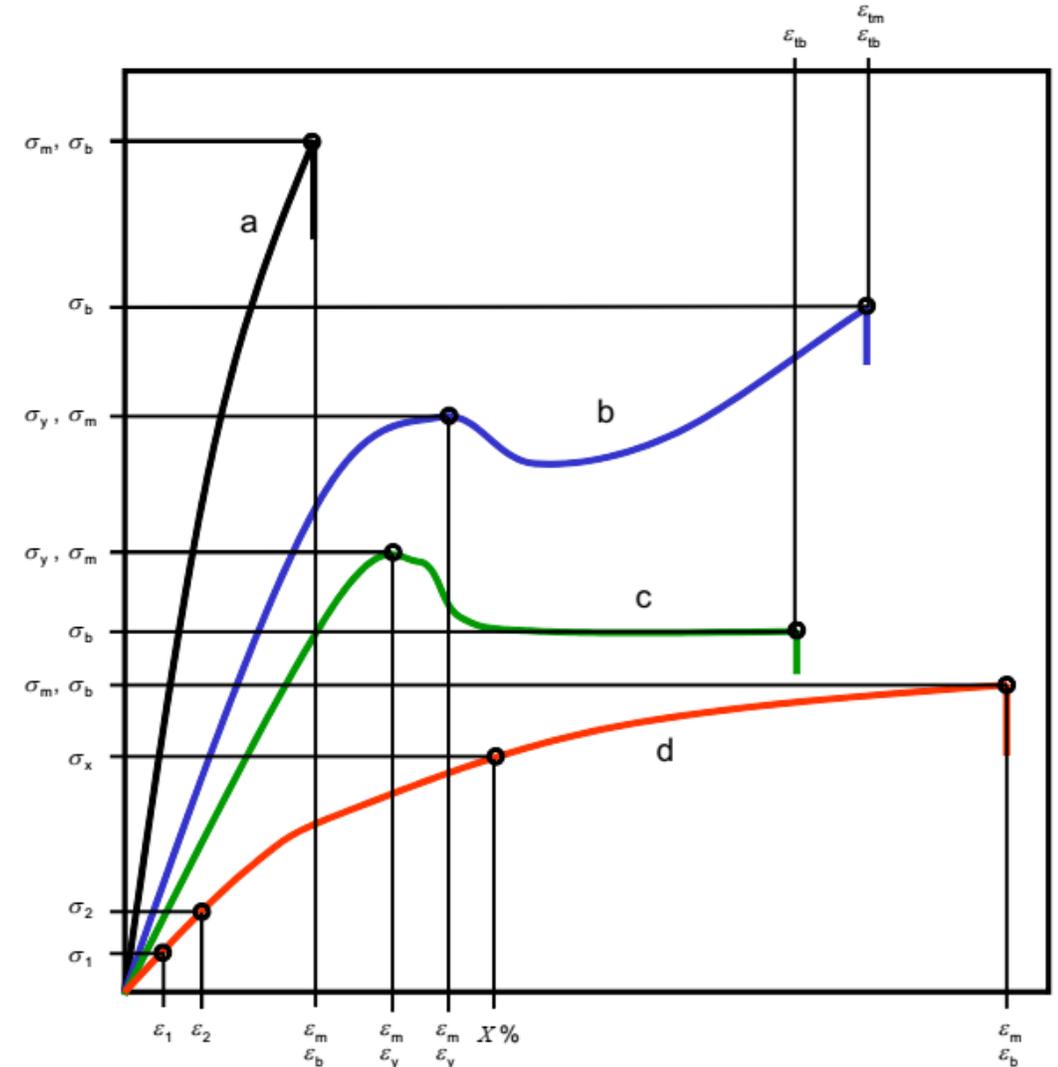
E = Modulo di Young

ν = Modulo di Poisson

σ_y = Stress at yield ($\rightarrow \epsilon_y$)

σ_m = Strength ($\rightarrow \epsilon_m$)

σ_b = Stress at break ($\rightarrow \epsilon_b$ o ϵ_{tb} nel caso ci sia snervamento)



Curva sforzo-deformazione

- **Alcuni polimeri hanno un comportamento viscoelastico anche quando sono sottoposti ad un'azione meccanica applicata per tempi brevi.**

L'energia meccanica fornita è in parte dissipata come calore, in parte *immagazzinata* come energia potenziale elastica. Cessato lo sforzo, il materiale recupera *in parte* la forma iniziale, e il recupero avviene istantaneamente solo per la parte elastica.

I polimeri hanno un comportamento meccanico che dipende in maniera rilevante da:

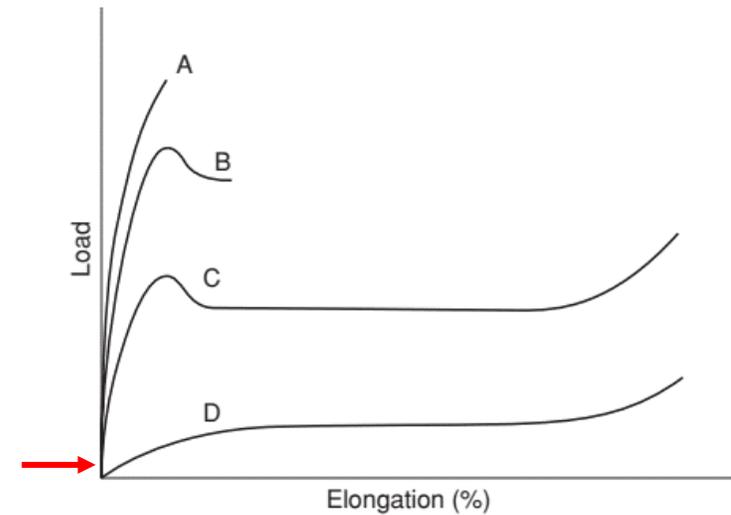
- temperatura a cui lo sforzo viene applicato
- velocità di allungamento / prova (0,125 – 500 mm/min).
- deformazione a cui il polimero è sottoposto.

Prima di vedere l'influenza di tali parametri, vediamo di relazionare il comportamento meccanico di un polimero alla sua struttura molecolare nella zona elastica, allo snervamento e a rottura.

Curva sforzo-deformazione

Deformazione elastica: $0.05\% < \varepsilon < 0.25\%$

- Fase cristallina: deformazione elastica dovuta all'aumento degli angoli di legame (covalente) tra unità ripetitive + deformazione dei legami deboli tra catene (VdW o idrogeno). Cessato lo sforzo, la configurazione molecolare ritorna ad avere gli angoli iniziali.
- $E_{\text{monocristallo}} \approx 100 \text{ GPa}$ (nella direzione dei covalenti \rightarrow anisotropo).
- $E_{\text{policristallino}} \approx 1 \text{ GPa}$ (isotropo).



stato non deformato

stato deformato



Curva sforzo-deformazione

Deformazione elastica: $0.05\% < \varepsilon < 0.25\%$

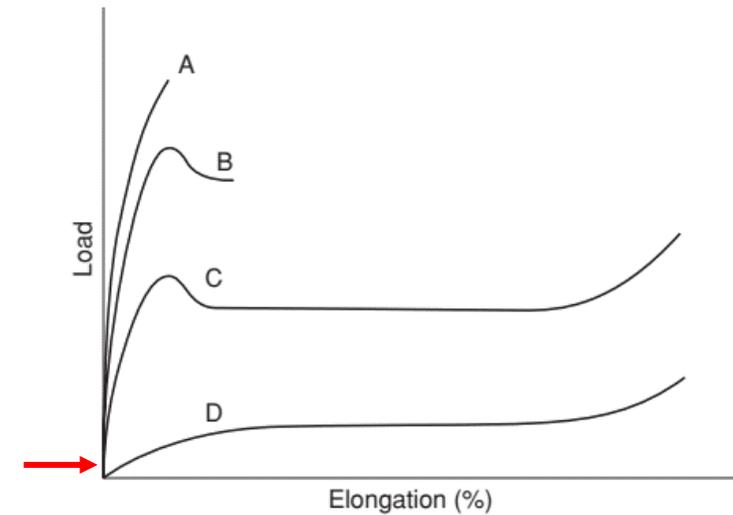
- Fase amorfa: deformazione elastica dovuta allo stiramento dei gomitoli statistici (allungamento e flessione dei legami covalenti + spostamento di molecole adiacenti (legami deboli VdW o idrogeno). Cessato lo sforzo le catene tornano a disporsi nella conformazione statisticamente più probabile (gomitolo disordinato).

➤ Amorfi sotto la T_g hanno per lo più un comportamento di tipo elastico.

$E_{\text{amorfo}} \approx 1 \text{ GPa}$ (isotropo).

➤ Amorfi sopra la T_g hanno un comportamento di tipo viscoelastico.

$E_{\text{amorfo}} \ll 1 \text{ GPa}$ (isotropo).



Curva sforzo-deformazione

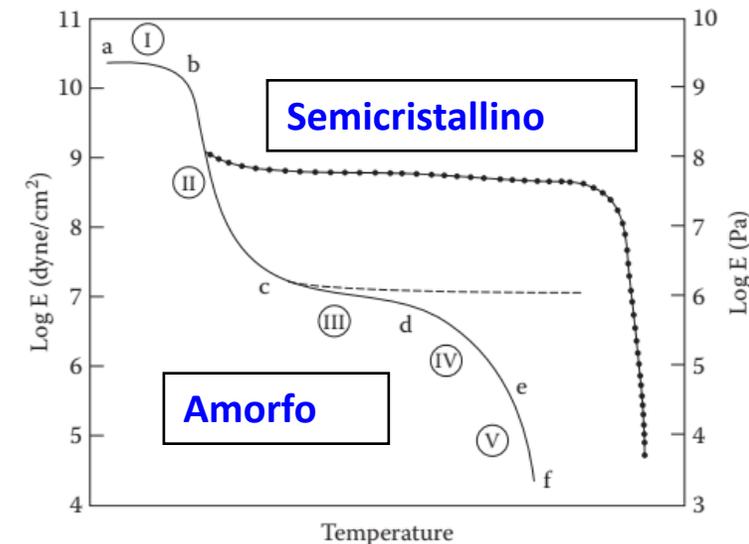
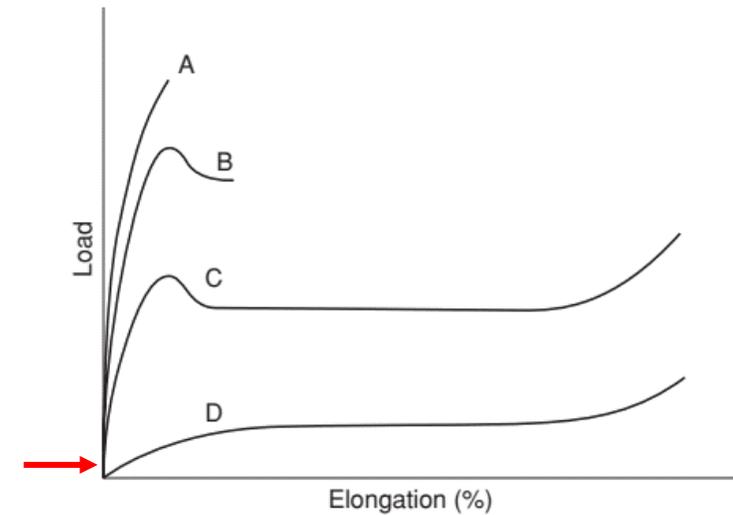
Deformazione elastica: $0.05\% < \varepsilon < 0.25\%$

- Polimeri semicristallini: il comportamento elastico può essere descritto come quello di un composito (fase amorfa + cristallina), anche se la trattazione è più complessa.

- Semicristallini sotto la T_g hanno per lo più un comportamento di tipo elastico.
- Semicristallini sopra la T_g hanno un comportamento di tipo viscoelastico.

In linea generale, il modulo elastico aumenta, all'aumentare della frazione cristallina: tale effetto è più evidente per bassi valori di cristallinità, dove i cristalli agiscono da «*crosslinking fisici*».

$E_{\text{semicristallino}} \approx 1 \text{ GPa}$ (isotropo).

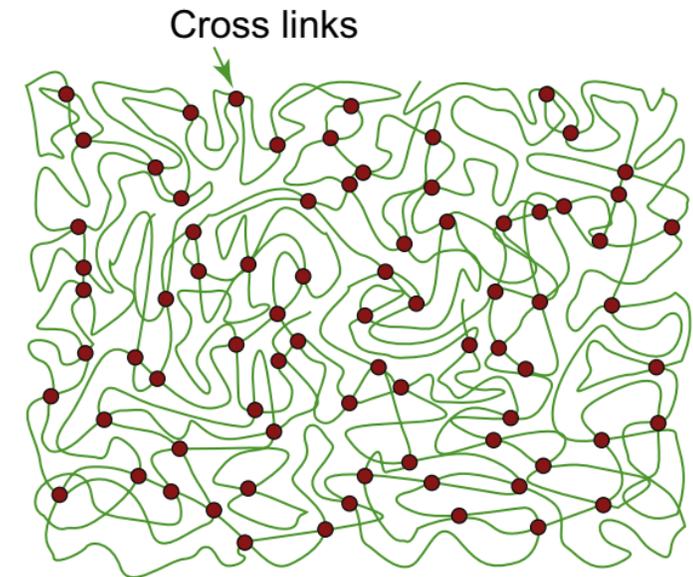
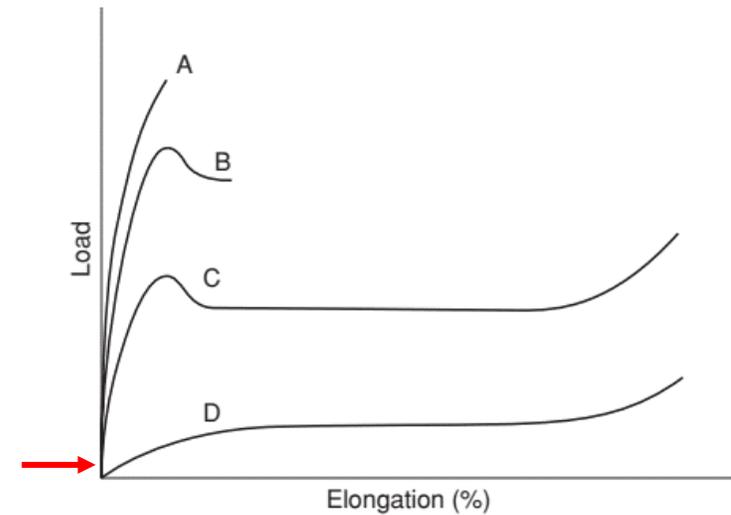


Curva sforzo-deformazione

Deformazione elastica: $0.05\% < \varepsilon < 0.25\%$

- Termoindurenti: l'elevata densità dei *punti di reticolazione* impedisce lo scorrimento delle catene (**risposta dei soli legami covalenti**): ciò spiega il comportamento praticamente elastico delle resine termoindurenti.

$E_{\text{termoindurente}} \approx 1 \text{ GPa}$ (isotropo).

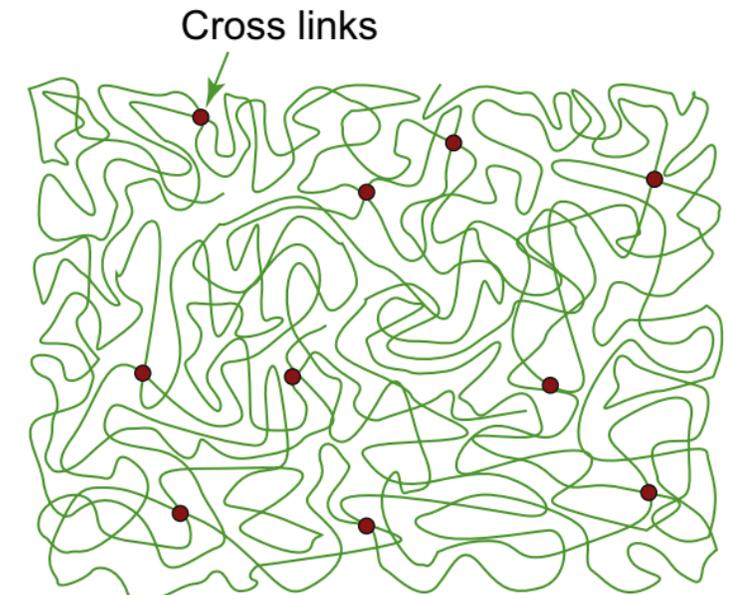
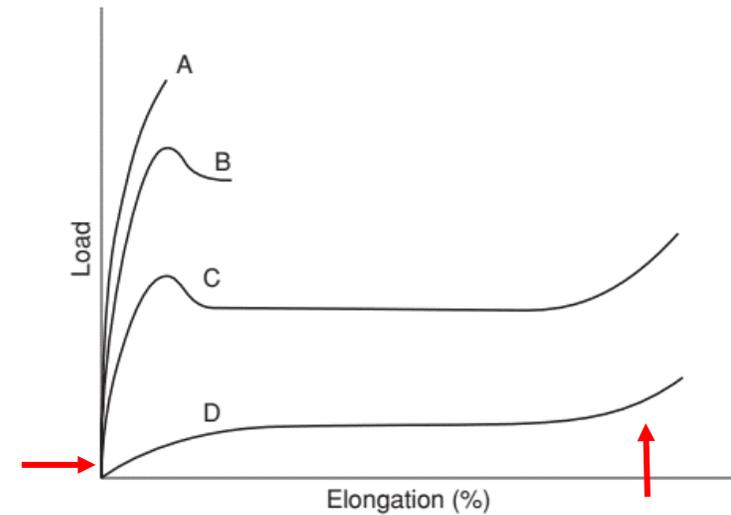


Curva sforzo-deformazione

Deformazione elastica: $0.05\% < \varepsilon < 0.25\%$

- Elastomeri: la bassa densità dei *punti di reticolazione* permette lo srotolamento delle catene (**risposta dei soli legami deboli**). La parte «puramente» elastica è molto limitata.
- Gli elastomeri (che per definizione sono sopra la T_g) hanno un comportamento viscoelastico e possono quindi raggiungere elevati valori di deformazione «quasi» completamente reversibile.

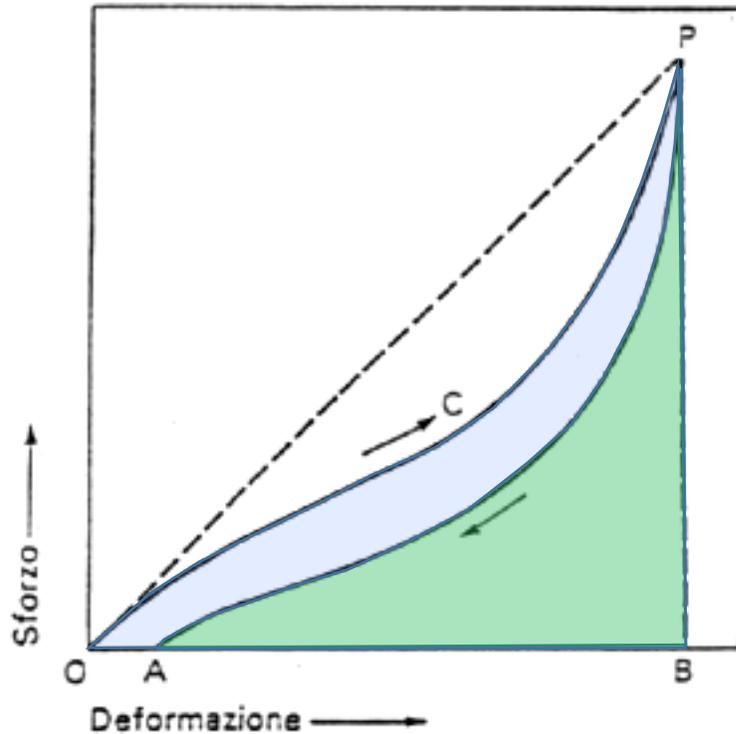
$E_{\text{elastomero}} \approx 1 \text{ MPa}$ (isotropo).



Curva sforzo-deformazione

Deformazione viscoelastica degli elastomeri - Isteresi

- Utilizzati per le loro proprietà di smorzamento dei carichi (anche dinamici = vibrazioni).



Curva OCP → sollecitazione a compressione

Curva PA → rimozione del carico

L'assorbimento di energia è \propto area OCPB

L'energia restituita durante il rilascio è \propto area APB;

La perdita di energia per isteresi, dissipata sotto forma di calore nell'elastomero, è proporzionale all'area OCPA.

Curva sforzo-deformazione

Caratteristiche meccaniche di alcuni polimeri

Polymer type	Abbrn.	Specific gravity	Young's modulus, GPa	Yield strength, MPa	Elongation to yield, %	Tensile strength, MPa	Elongation to break, %
Commodity thermoplastics							
Low-density polyethylene	LDPE	0.92 (0.91-0.93)	0.2 (0.17-0.5)	11.5 (9-14.5)	15 (9-20)	8-31.4	100-1000
High-density polyethylene	HDPE	0.95 (0.94-0.96)	1.1 (1.06-1.4)	21 (20-33)	10 (9-20)	18-35	10-1200
Polypropylene	PP	0.9 (0.9-0.95)	1.3 (1.1-1.55)	30 (25-38)	12	35 (21-43)	400 (20-900)
Polystyrene	PS	1.1	3.2 (2.28-3.4)			50 (36-65)	2.5 (1.2-4)
Polyvinyl acetate	PVA	1.25 (1.19-1.34)	0.6			29-49	10-20
Polyvinyl chloride (rigid)	PVC	1.4 (1.38-1.55)	2.6 (1-4.14)	41-48	3	50 (41-75)	30 (10-100)
Styrene-acrylonitrile copolymer	SAN	1.08	3.65			70-75	3-5

Polymer type	Abbrn.	Specific gravity	Young's modulus, GPa	Yield strength, MPa	Elongation to yield, %	Tensile strength, MPa	Elongation to break, %
Engineering thermoplastics							
Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer	ABS	1.05 (1.03-1.07)	2 (1.9-2.7)	35-50	3	32-50	15-40
Polyamide 6,6	PA 6,6	1.15 (1.07-1.24)	1.6 (1.4-3.8)	57 (55-85)	5-25	84 (70-95)	60 (15-80)
Polybutylene terephthalate	PBT	1.31 (1.30-1.38)	2.5 (1.93-3)	57-60	3.7-5	57-60	50-300
Polycarbonate	PC	1.2 (1.06-1.25)	2.4 (2.1-2.5)	65 (45-70)	6.2 (6-30)	63 (60-72)	110 (50-150)
Polyethylene terephthalate	PET	1.37 (1.33-1.48)	3 (2.25-4.14)	50-59	4-6	54 (47-72)	275 (30-300)
Polymethyl methacrylate	PMMA	1.2 (1.17-1.23)	3.2 (2.24-3.24)	54-73		63 (48-77)	3 (2-10)
Polyoxymethylene (acetal)	POM	1.41 (1.4-1.54)	2.6 (2.6-3.2)	64-71	11-27	65 (44-70)	40 (25-70)
Polyurethane	PU	1.16 (1-1.24)	1.31-2.07	54-76		30-62	35 (15-550)
Silicone rubber		1.1 (1.07-1.6)				4.8-10.3	100-800
Styrene-butadiene rubber	SBR	0.94-1.05	0.002-0.01			12.4-20.7	400-600
Thermoplastic urethane	TPU	1.20-1.25	0.2-0.7			30-45	400-450
Ultrahigh molecular weight polyethylene	UHMWPE	0.94	0.69-0.79	17-28		20-48	50-525

Curva sforzo-deformazione

Caratteristiche meccaniche di alcuni polimeri

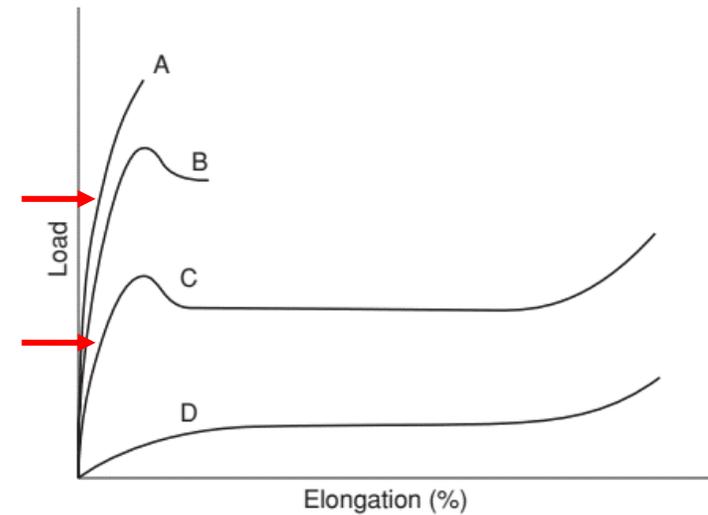
Polymer type	Abbrn.	Specific gravity	Young's modulus, GPa	Yield strength, MPa	Elongation to yield, %	Tensile strength, MPa	Elongation to break, %
Thermosets							
Epoxy resin	EP	1.4 (1.1-1.9)	4.5 (2.4-6)			40 (28-100)	4 (1-6)
Melamine-formaldehyde	MF	1.5	4.9-9.1			30	0.6-0.9
Phenol-formaldehyde	PF	1.32 (1.24-1.4)	2.76-4.83			35-62	1.5-2
Polyester (unsaturated) resin	UP	1.5 (1.2-2)	2.1 (2-4.5)			40-90	2
Polyimide resin	PI	1.43	3.2			75-100	4-9
Polyurethane casting resin	PU	1.05	4			70-80	3-6
Urea-formaldehyde	UF	1.5	7-10.5			30	0.5-1.0

Curva sforzo-deformazione

Contributo dello scorrimento viscoso: $0.25\% < \varepsilon < 5\%$ (circa)

- Scorrimento delle catene: avviene lentamente, ostacolato dalla presenza di interazioni tra molecole (VdW, dipolari e legame H) e dagli aggrovigliamenti tra le catene (*entanglements*); **cessato lo sforzo le catene restano nella nuova posizione** (per farle muovere ancora è necessaria ulteriore energia).

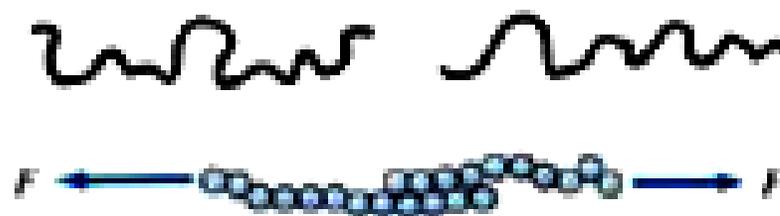
Nella curva σ - ε , il contributo dello scorrimento viscoso si sovrappone alla deformazione elastica che continua anche per $\varepsilon > 0.25\%$.



stato non deformato



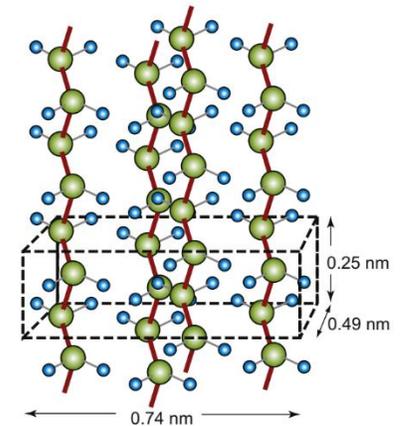
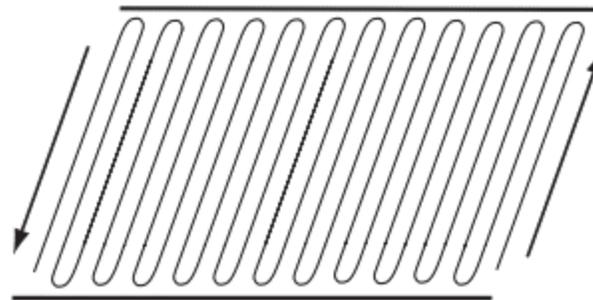
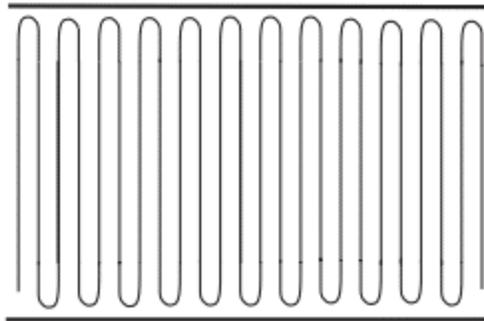
stato deformato



Curva sforzo-deformazione

Deformazione plastica nella fase cristallina: $5\% < \varepsilon < 10\%$ (circa)

- La deformazione induce le molecole a muoversi l'una rispetto all'altra in direzione \parallel o \perp con **rottura dei soli legami secondari (VdW)**.
- I meccanismi sono i seguenti:
 1. **Scorrimento (*slip*)**: pochi sistemi di scorrimento. Lo scorrimento tra molecole avviene in direzione parallela all'asse delle catene.

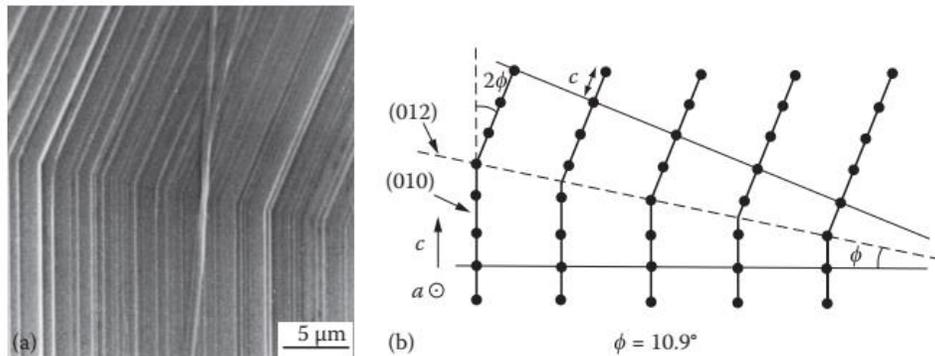


Curva sforzo-deformazione

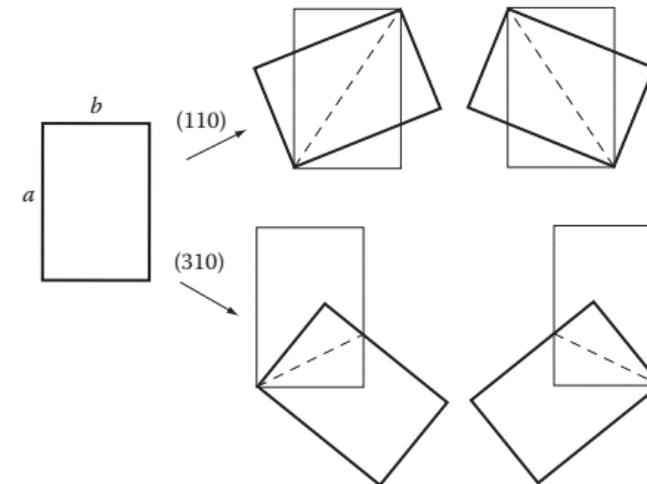
Deformazione plastica nella fase cristallina: $5\% < \varepsilon < 10\%$ (circa)

2. **Movimento di dislocazioni**: analogo a quanto avviene nei metalli.
3. **Geminazione (twinning)**: una parte del cristallo è l'immagine speculare dell'altra. Le molecole «si piegano» di un certo angolo (senza rompersi!).
4. **Trasformazione «martensitica»**: cambiamento della struttura cristallina dovuto ad una rotazione indotta dall'azione meccanica a cui è sottoposto il polimero.

Geminazione



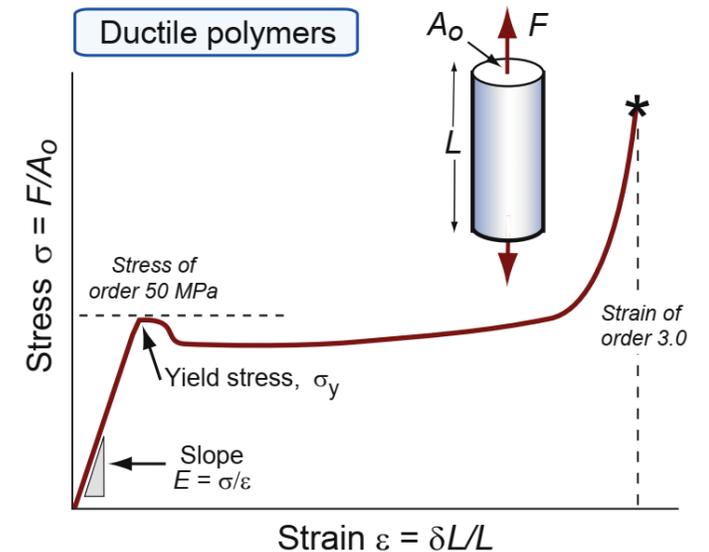
Trasformazione «martensitica»



Curva sforzo-deformazione

Deformazione plastica nei polimeri semicristallini: $5\% < \varepsilon < 10\%$ (circa)

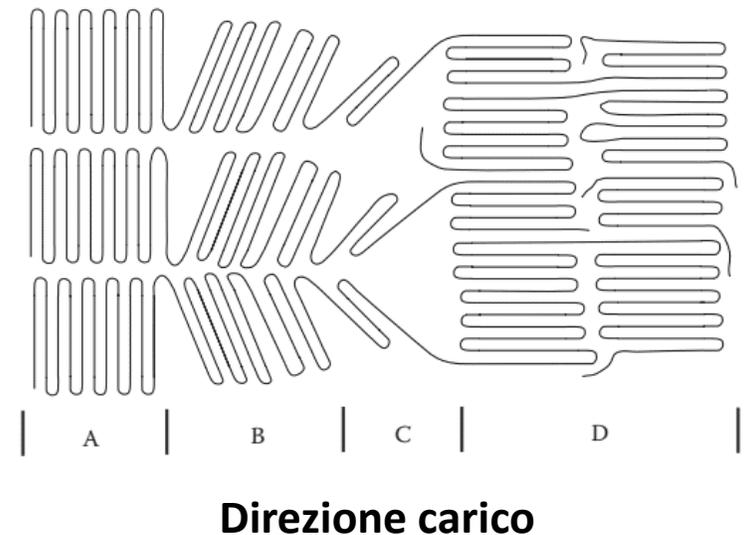
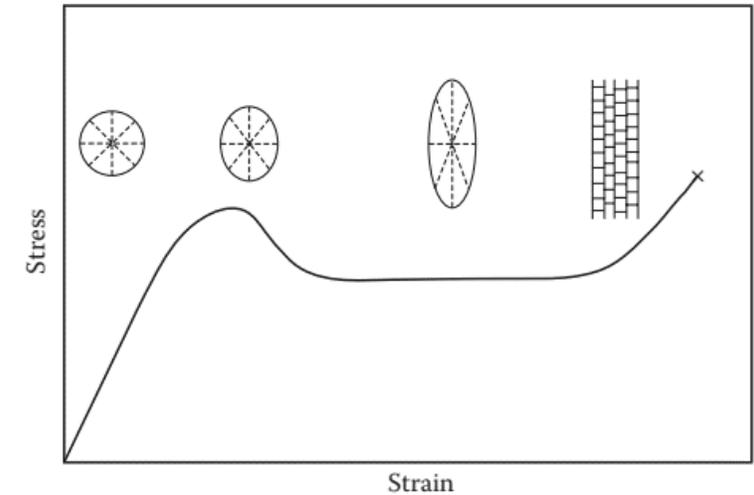
- Lo **snervamento** è il punto della curva al quale la deformazione del provino diventa permanente ed è caratteristico dei **polimeri termoplastici semicristallini**, specialmente se sopra la T_g .
- La deformazione avviene senza variazione di volume (*shear yielding*).
- È più difficile da definire con esattezza rispetto ai metalli, in quanto la deformazione permanente è data dalla sovrapposizione di fenomeni plastici e viscosi che continuano anche per $\varepsilon > 5\%$.
- In pratica, lo snervamento viene definito come il punto di massimo relativo della curva.



Curva sforzo-deformazione

Snervamento: $5\% < \varepsilon < 10\%$ (circa)

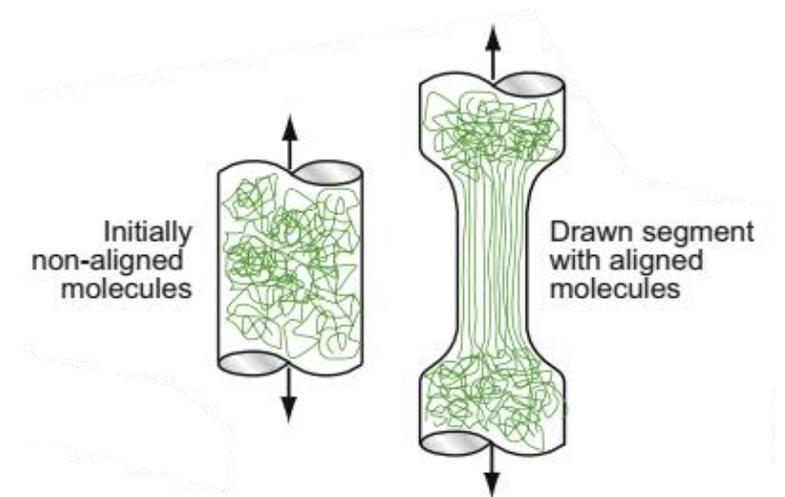
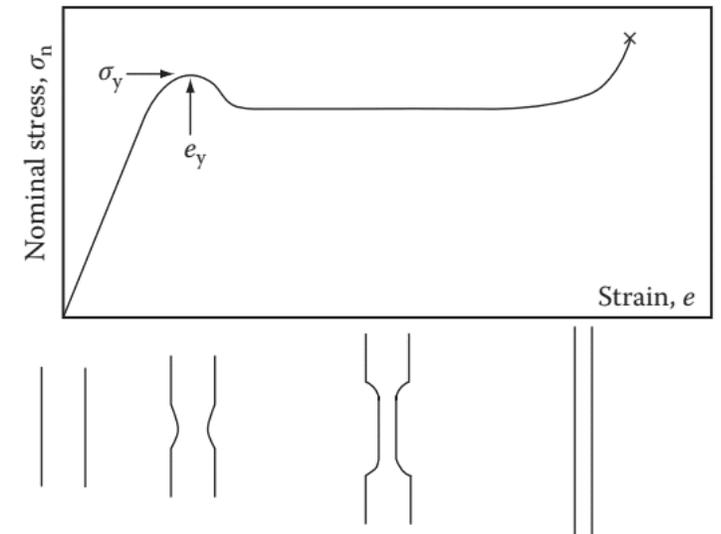
- All'inizio dello snervamento gli sferuliti si deformano in maniera omogenea secondo una combinazione di *slip*, movimento dislocazioni, geminazione e trasformazione martensitica.
- Contestualmente la fase amorfa, permette lo scorrimento tra gli sferuliti, effetto particolarmente pronunciato sopra T_g .
- Nella fase finale dello snervamento i cristalli iniziano a rompersi e le catene si orientano in direzione del carico.



Curva sforzo-deformazione

Strain hardening: $\epsilon > 10\%$

- Al punto di snervamento la sezione resistente inizia a diminuire e inizia a formarsi il «*neck*».
- Dopo lo snervamento, avviene un effetto di **strain hardening** a causa dell'orientazione delle molecole (stiraggio a freddo o **cold working**).
- La formazione o meno del *neck* e la sua estensione dipende dal tipo di polimero e dalle condizioni di prova (**T** e **di allungamento / prova**).
- La deformazione di un *termoplastico semicristallino* è accompagnata da una profonda modifica della sua struttura: da una struttura caratterizzata da sferuliti, si passa ad una fibrillare.

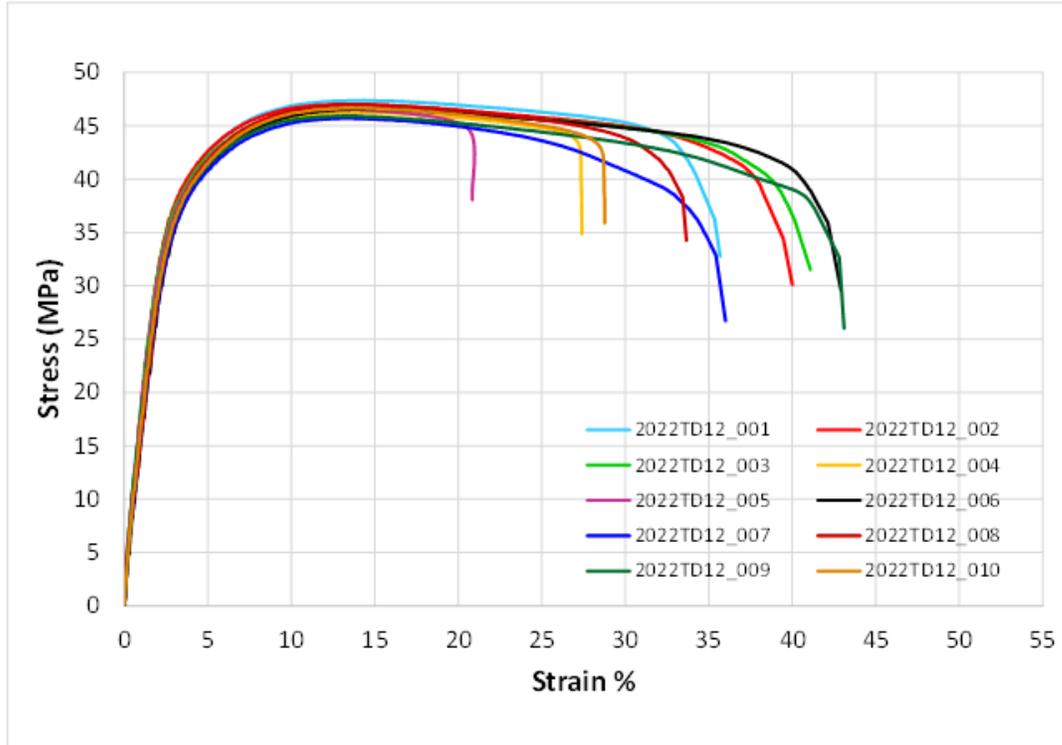


Curva sforzo-deformazione

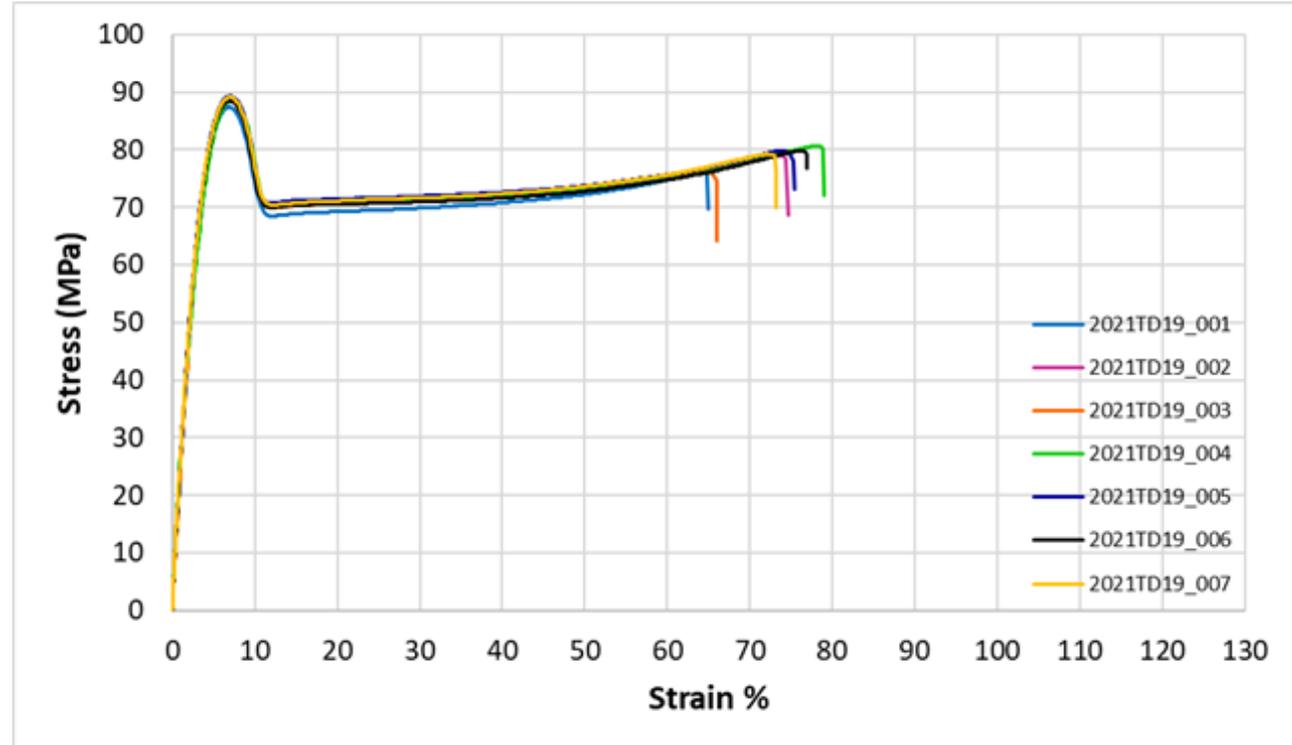
Snervamento e strain hardening: esempi

- Lo snervamento può presentarsi in maniera più o meno graduale, a seconda del tipo di polimero.

POLIAMMIDE



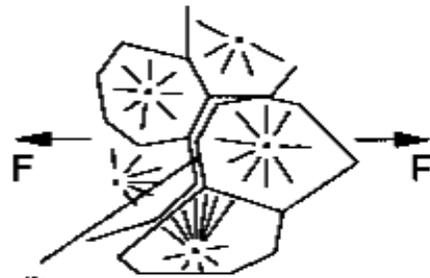
POLISULFONE



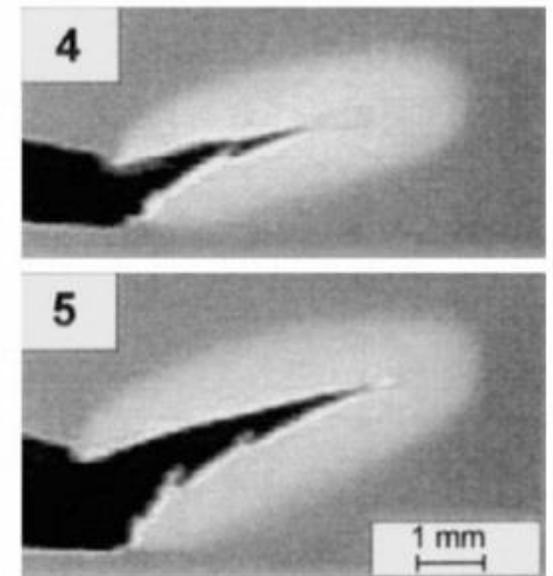
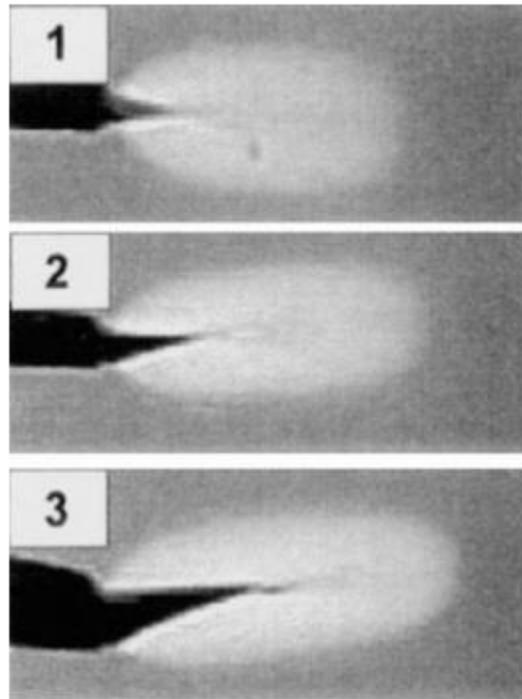
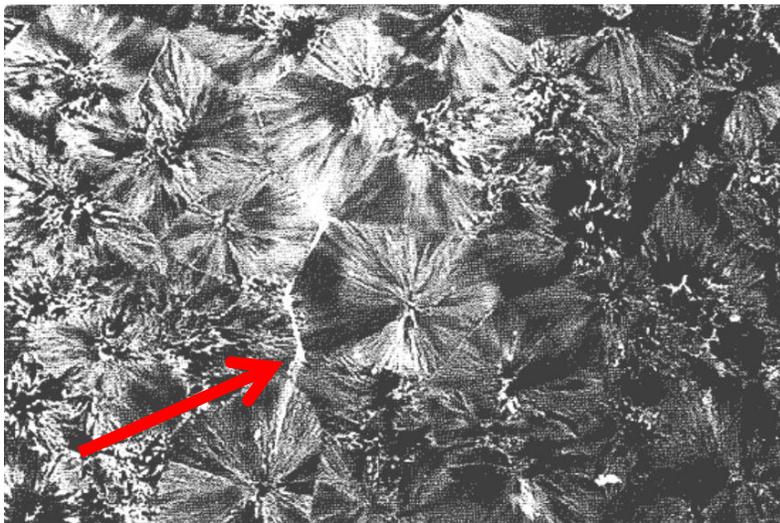
Curva sforzo-deformazione

Snervamento e strain hardening: effetti macroscopici

- Imbiancamento (*stress whitening*): formazione di «crack» o microvuoti «*dimples*» tra gli sferuliti.



Split spherulite

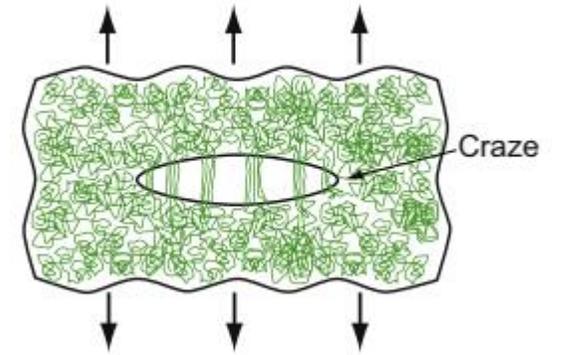


PC/ABS 80/20

Curva sforzo-deformazione

Deformazione permanente nei termoplastici amorfi - Crazing

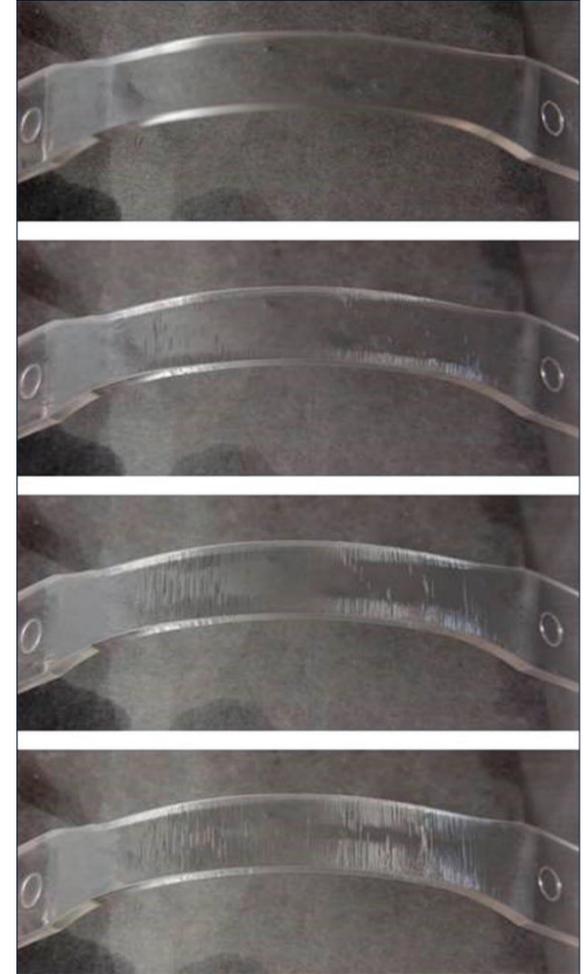
- Considerando sempre una deformazione senza variazione di volume (*shear yielding*).
- **Crazing**: è un fenomeno caratteristico dei polimeri amorfi che consiste in zone di materiale altamente deformato in corrispondenza delle quali si ha la formazione di microvuoti e fibrille fortemente orientate. Tali zone hanno una densità inferiore e risultano particolarmente critiche poiché, in seguito ad un'ulteriore azione meccanica, possono aprirsi trasformandosi in vere e proprie cricche. Queste piccole crepe (*crazes*) sono facilmente distinguibili perché hanno un indice di rifrazione diverso da quello del materiale circostante e appaiono come striature bianche perpendicolari alla direzione del carico. La loro formazione può essere facilitata dalla presenza di liquidi organici (*solvent crazing*) e da un aumento di temperatura.



Curva sforzo-deformazione

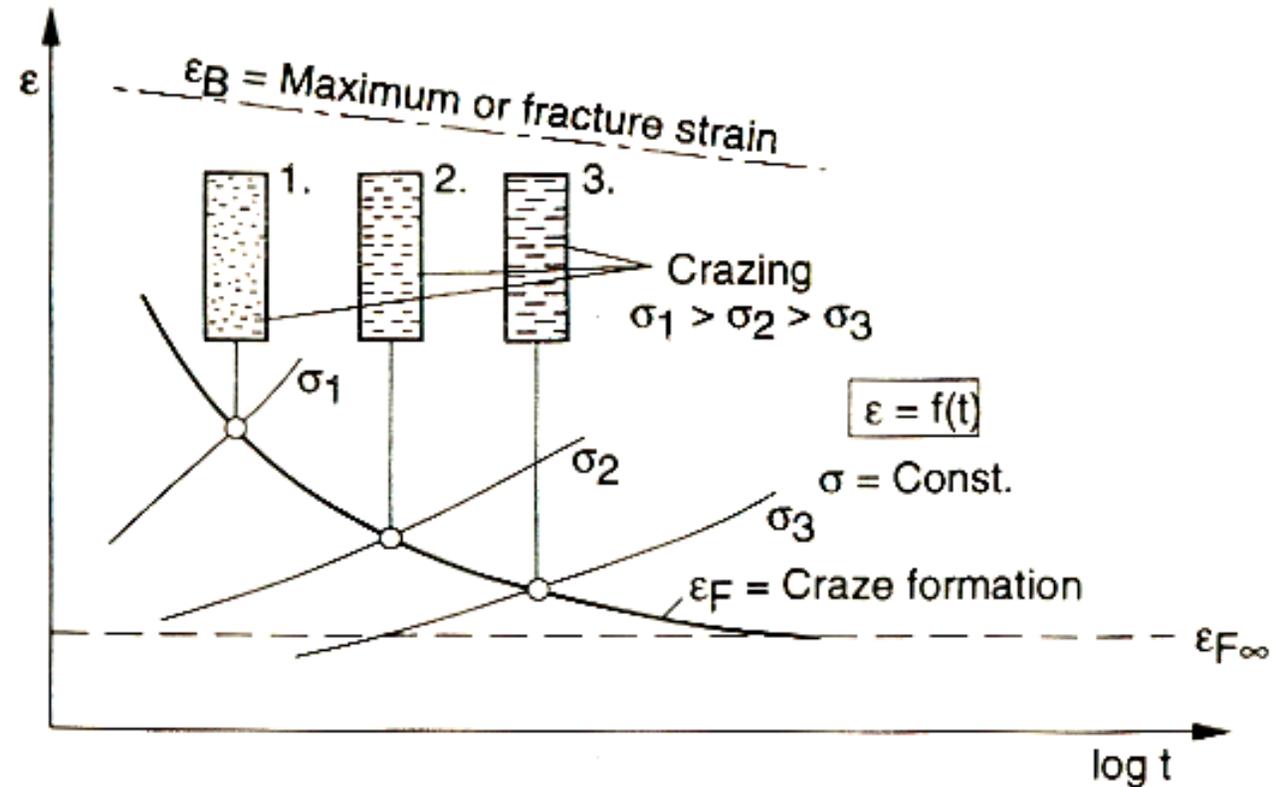
Deformazione permanente nei termoplastici amorfi - Crazing

- Si manifestano principalmente in polimeri amorfi e sono causati da deformazioni permanenti localizzate. Avvenendo sulla superficie, nucleano da difetti superficiali come intagli.
- A seguito di lavorazioni a macchine utensili si possono formare craze in superficie.
- **Per componenti stampati** si può invece avere nucleazione interna per la presenza di localizzazioni di **stress residui**.



Curva sforzo-deformazione

Deformazione permanente nei termoplastici amorfi - Crazing



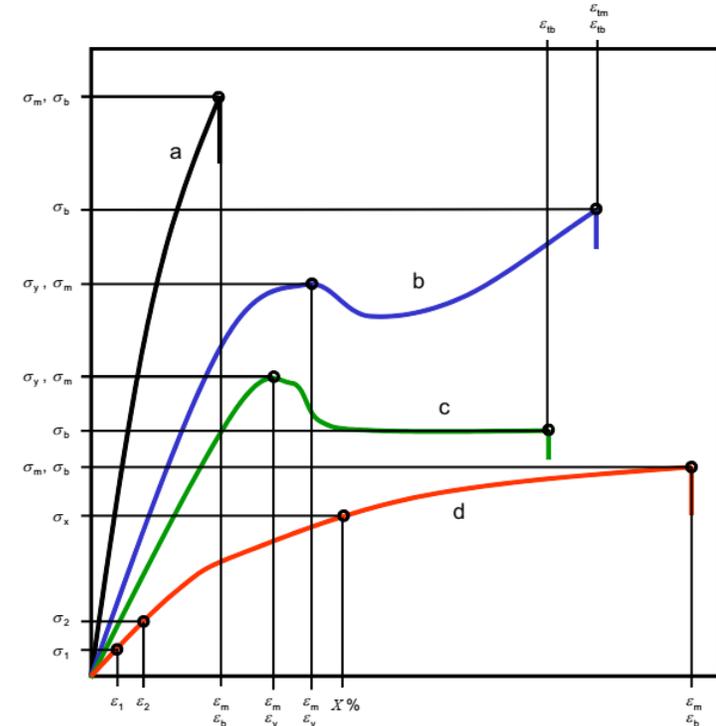
- Anche a basso stress dopo un certo tempo si può indurre il fenomeno di crazing, anche se per alcune plastiche esiste uno stress limite sotto cui non si formano le craze.

Curva sforzo-deformazione

Frattura

I polimeri possono rompere sia in maniera duttile che in maniera fragile a seconda del tipo di materiale e delle condizioni. **Le seguenti condizioni favoriscono una frattura fragile:**

- diminuzione di temperatura
- aumento della velocità di allungamento / prova
- presenza di difetti / intagli
- presenza di cariche / rinforzi
- aumento del tempo di applicazione del carico
- degrado termico
- aggressività ambiente.



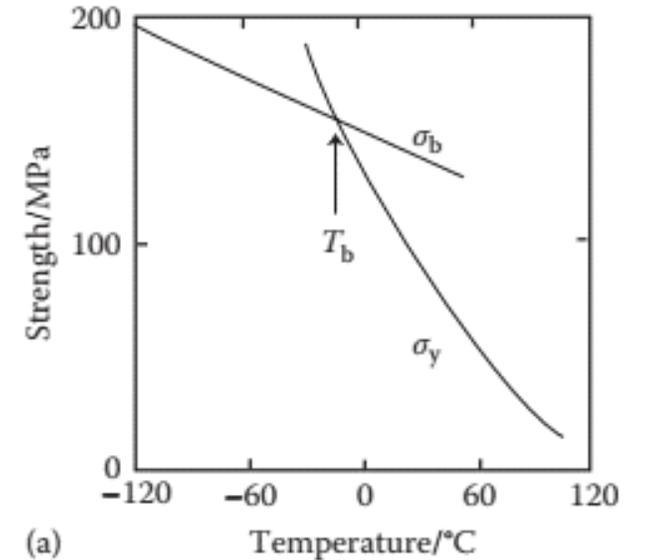
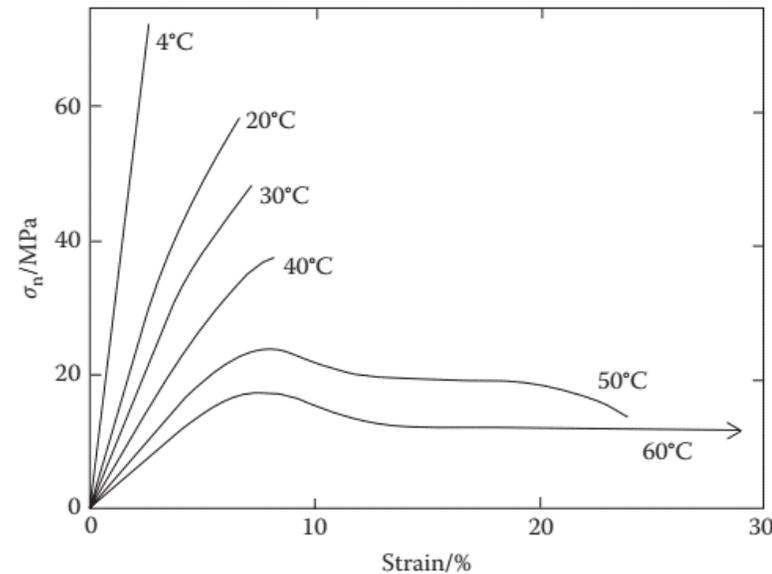
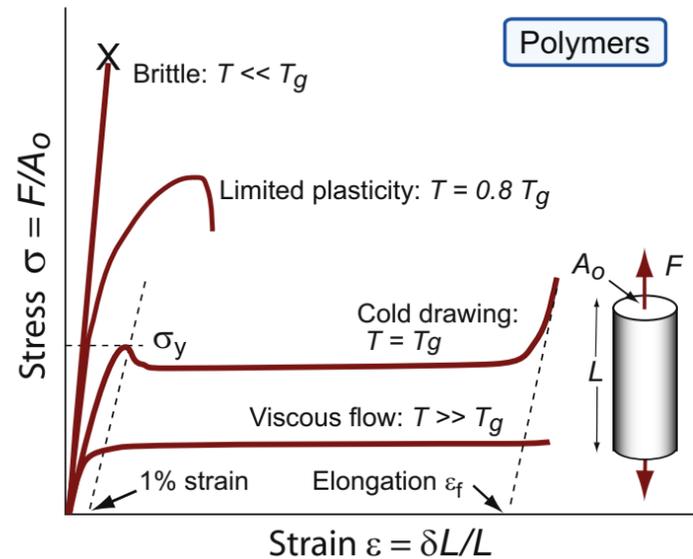
Solitamente rompono in maniera fragile:

- termoindurenti
- termoplastici amorfi $< T_g$
- termoplastici semicristallini $> T_g$ in seguito a creep o fatica.

Curva sforzo-deformazione

Frattura - Influenza della temperatura

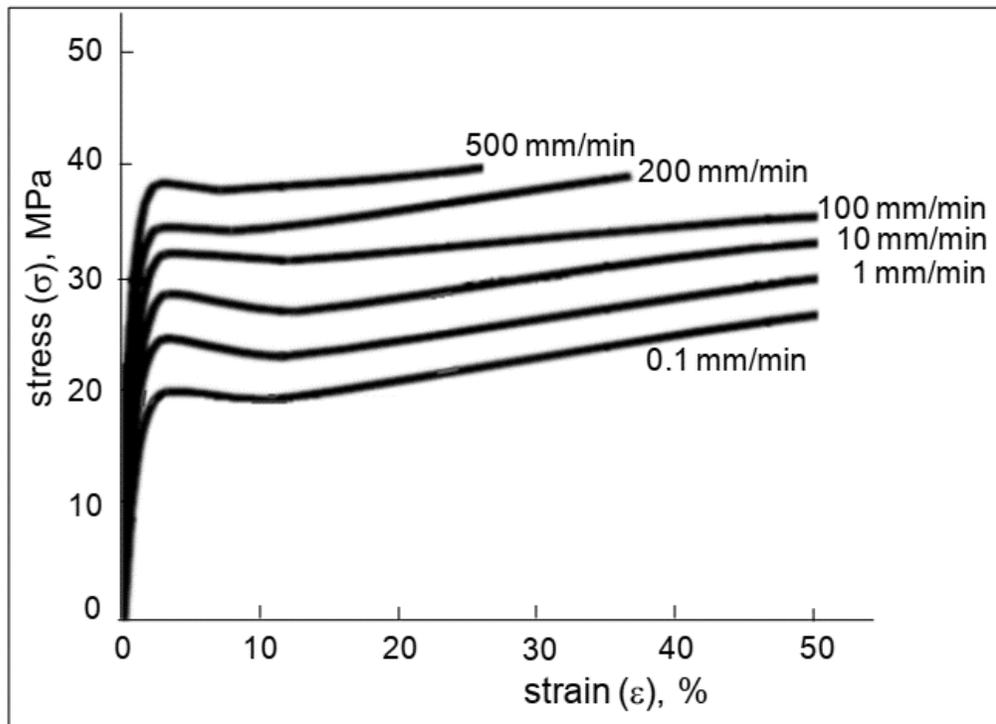
- La relazione tra T e velocità di allungamento/prova è simile a quanto visto nel capitolo relativo alla viscoelasticità. **Al diminuire della T di prova, si ha una transizione duttile-fragile quando si raggiunge il valore T_b .**



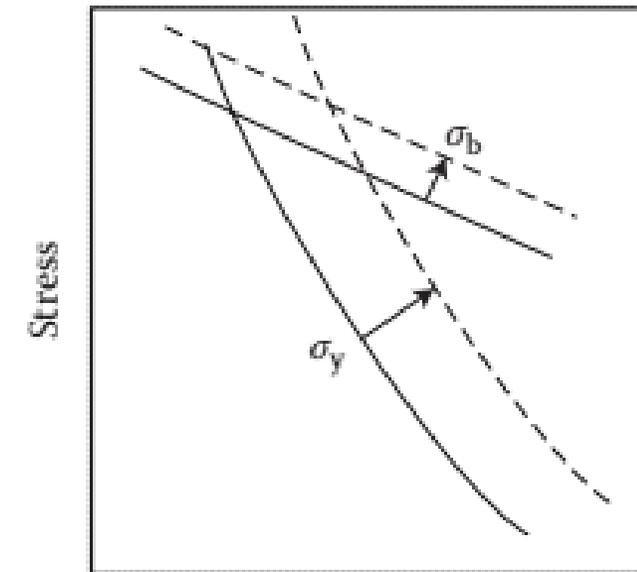
Curva sforzo-deformazione

Frattura - Influenza della velocità di allungamento / prova

- La relazione tra T e velocità di allungamento/prova è simile a quanto visto nel capitolo relativo alla viscoelasticità. **All'aumentare della v di prova, si ha una diminuzione di duttilità.**



Linee ---- = velocità maggiore

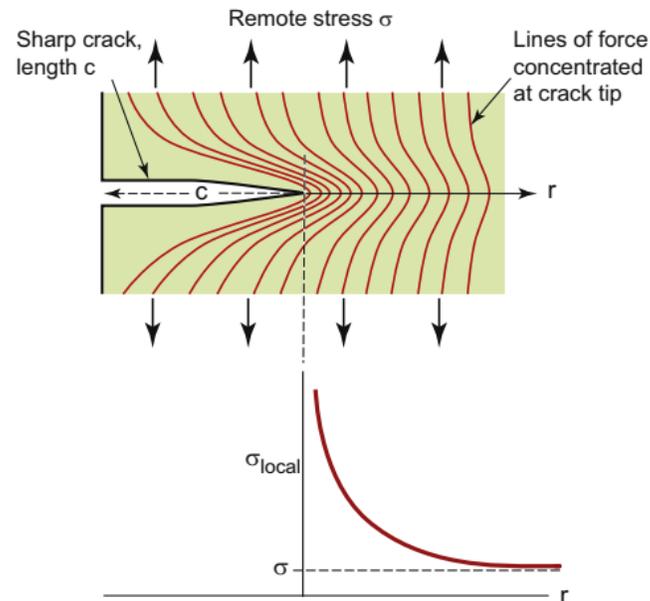


(b) Temperature

Curva sforzo-deformazione

Frattura – Tenacità vs. Tenacità a frattura

- Frattura = creazione di nuove superfici all'interno di un corpo solido in seguito all'azione di forze esterne.
- Tenacità a frattura, vale per materiali fragili, dove la meccanica della frattura lineare elastica descrive in maniera soddisfacente la propagazione di una cricca.

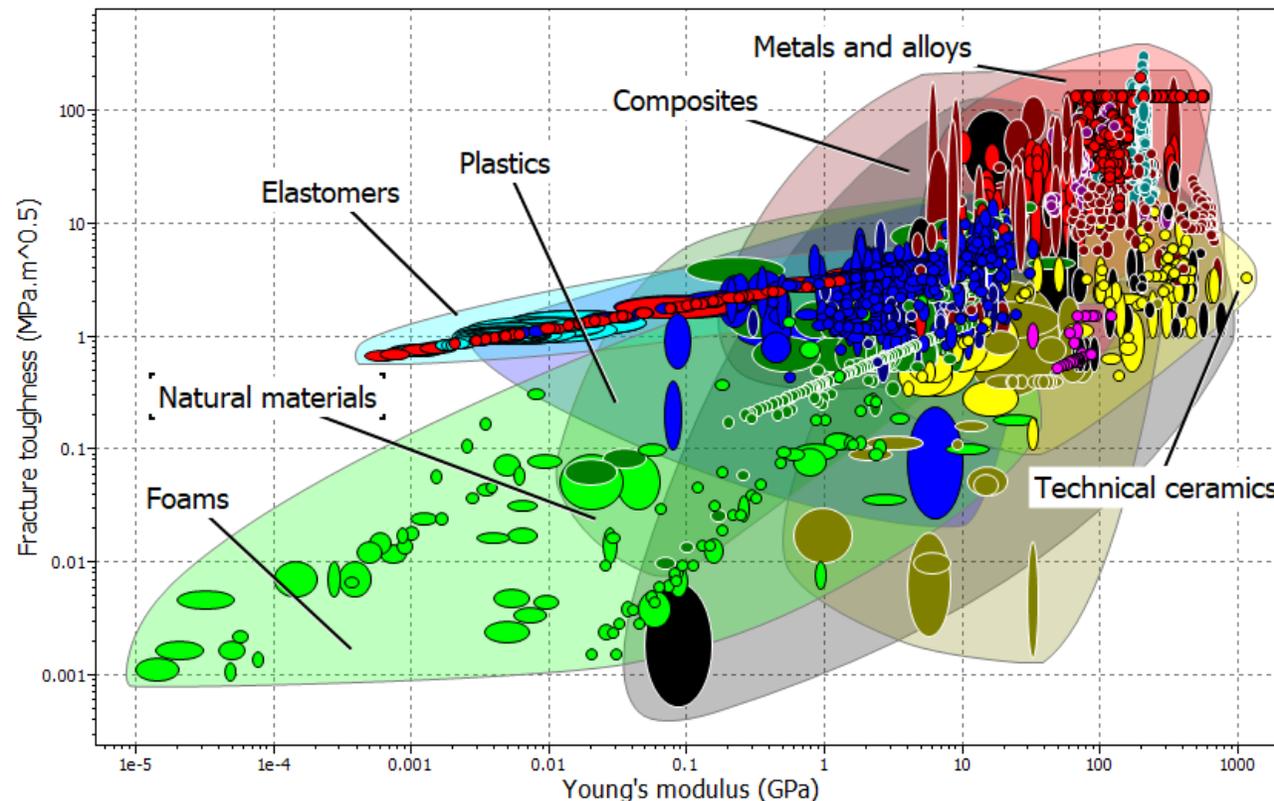


$$K_{1c} = Y_1 \cdot \sigma \cdot \sqrt{\pi \cdot c}$$

Curva sforzo-deformazione

Frattura – Tenacità vs. Tenacità a frattura

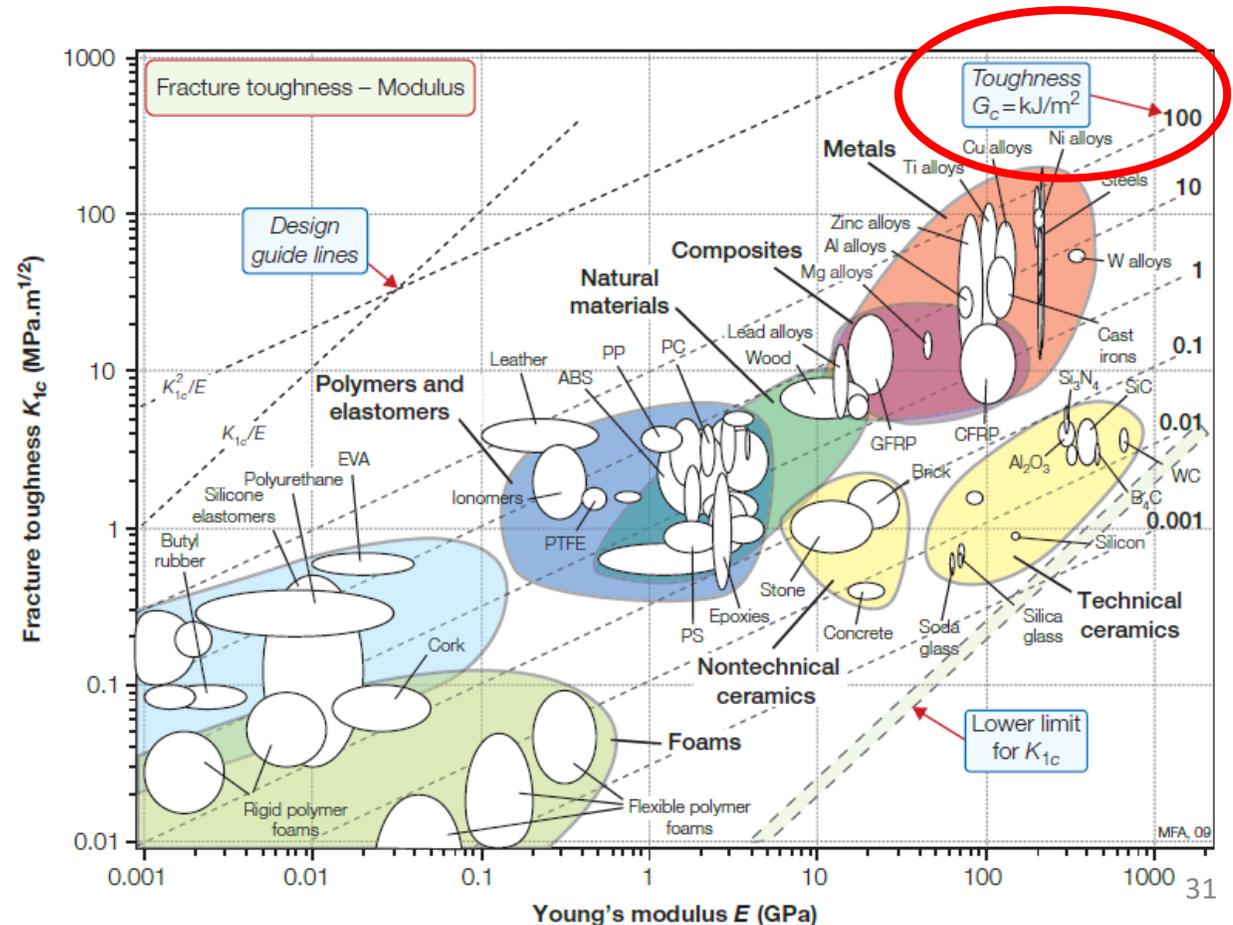
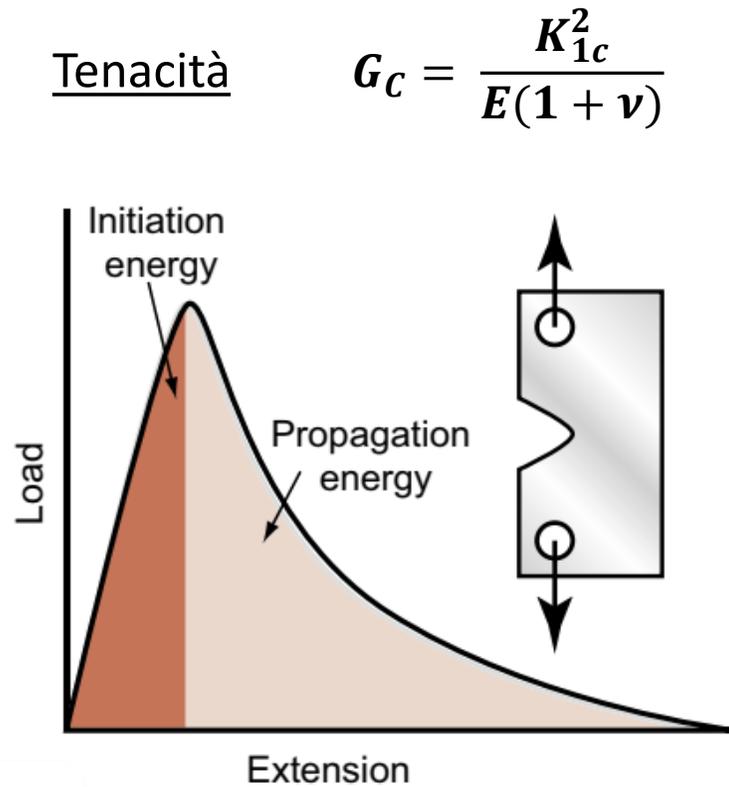
- La mappa di Ashby evidenzia come le plastiche abbiano valori di K_{IC} simili a quelli dei ceramici!
- K_{IC} è applicabile a termoindurenti e termoplastici amorfi $< T_g$, ma **non basta a descrivere il comportamento a rottura dei semicristallini $> T_g$.**



Curva sforzo-deformazione

Frattura – Tenacità vs. Tenacità a frattura

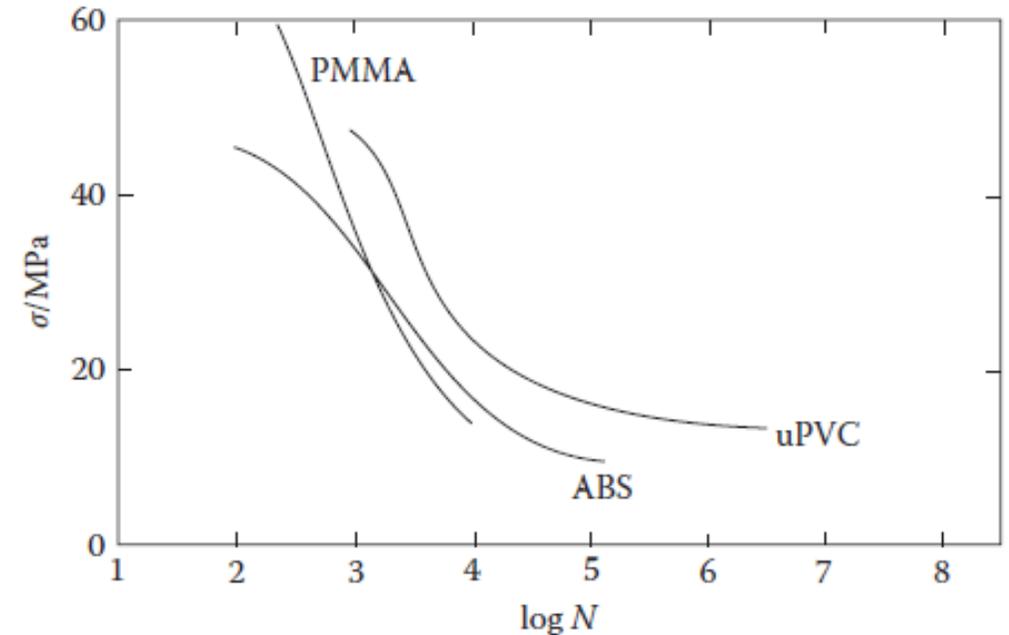
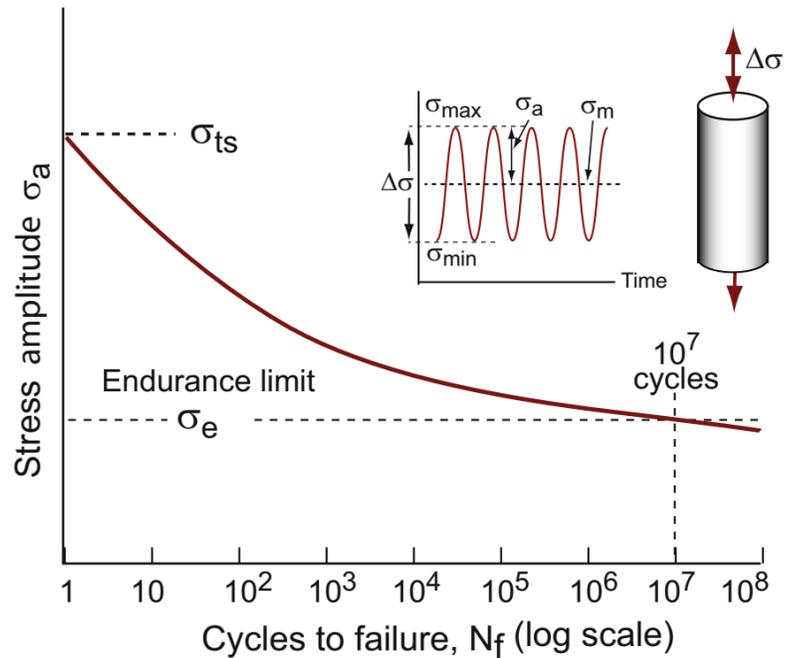
- Considero allora la **tenacità G_c** (energia assorbita per portare il materiale a rottura durante l'intero ciclo di carico) al posto della **tenacità a frattura K_{1c}** (considera solo la propagazione!)



Fatica

Generalità

- Comportamento simile ai metalli (**limite di fatica**).
- Ancora una volta la differenza principale è data dal fatto che il comportamento meccanico dei polimeri è fortemente influenzato da temperatura e **frequenza di prova**.



Fatica

Iniziazione

- Difetti superficiali → manufatti lavorati a macchina
- Difetti interni → causati dai processi di formatura:
 - zone di incontro di flussi
 - cattivo riempimento stampi → vuoti
 - cattiva omogeneizzazione
 - cariche/pigmenti → zone disomogenee.

Propagazione

Per scorrimento delle molecole:

- Amorfo: cammini preferenziali lungo:
 - *flow lines, weld lines, crazes*
 - presenza di filler (pigmenti, stabilizzanti...)
 - concentrazione di stress da geometria.
- Semicristallino: cammini preferenziali lungo bordi sferuliti.

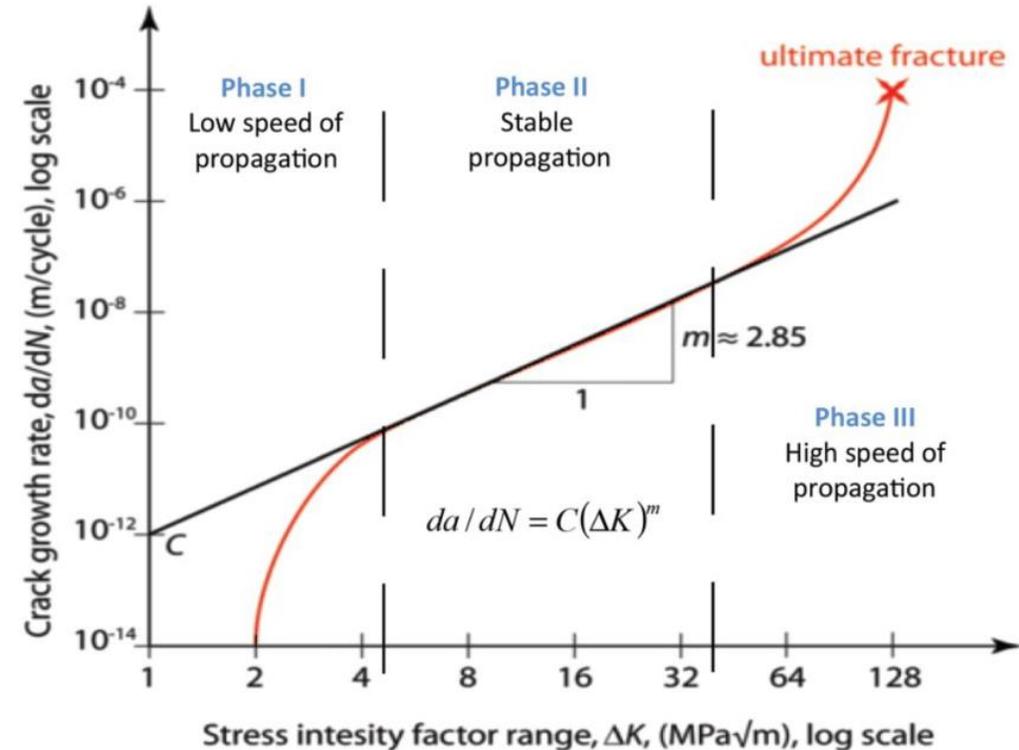
Fatica

Rottura

- Amorfo: comportamento elastico e fragile, vale la legge di Paris.
- Semicristallino: per elevate frequenze → **rottura duttile causa *softening*** dovuto al calore prodotto da fenomeni viscoelastici.

Se anche il livello di carico è elevato, cedimento prematuro per **fatica termica** ($\sigma_b = \text{Stress at break}$ diminuisce all'aumentare della T).

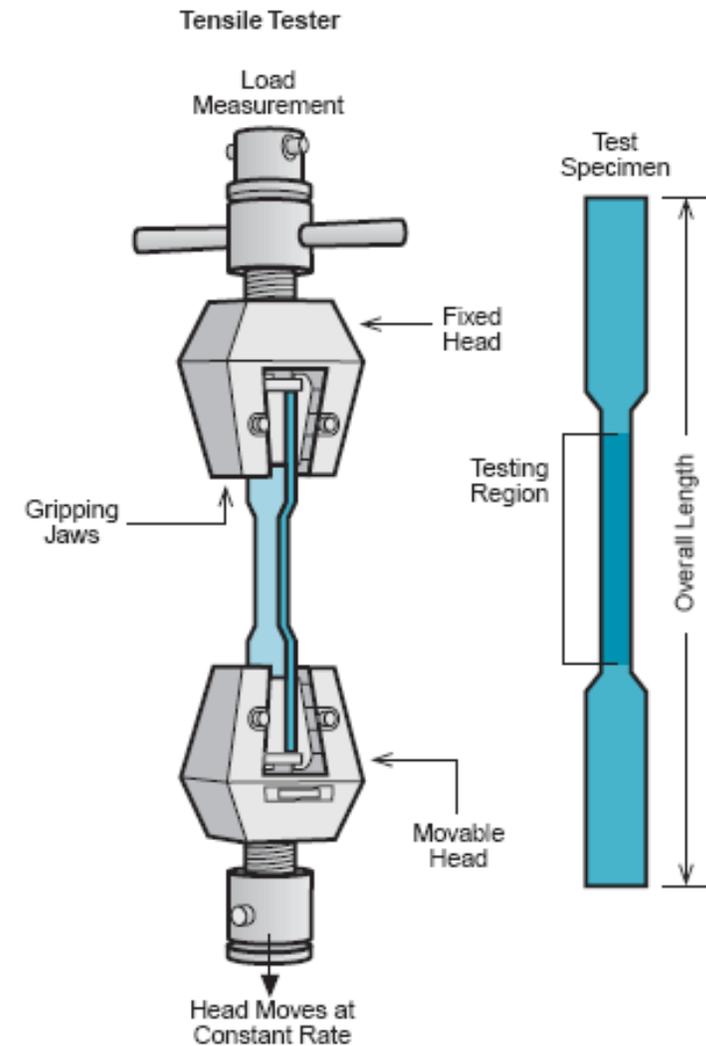
- Il problema dell'insorgere della fatica termica impedisce di condurre test «troppo accelerati» di resistenza a fatica.



Prove meccaniche su polimeri

Trazione

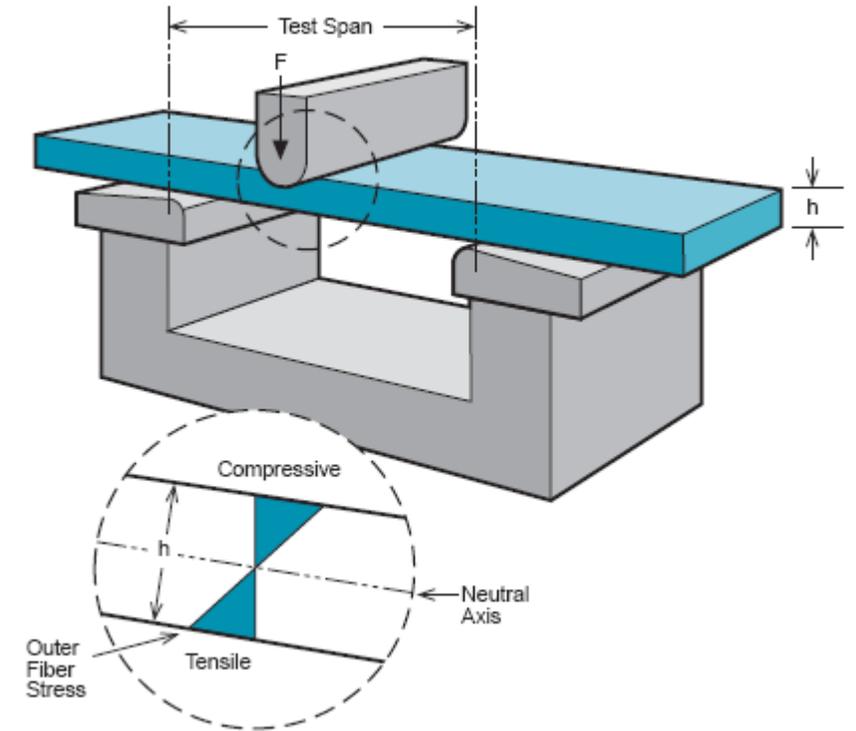
- Per termoplastici rigidi (ISO 527, ASTM D638, etc.).
- Serraggio di una barra stampata standard alla macchina di test.
- Il provino viene tirato mentre si registra la forza e lo spostamento sino a rottura.



Prove meccaniche su polimeri

Flessione

- Per termoplastici rigidi (ISO 178, ASTM D790, etc.).
- Il campione (barretta) è posta su due supporti e viene sottoposto a flessione a velocità costante.

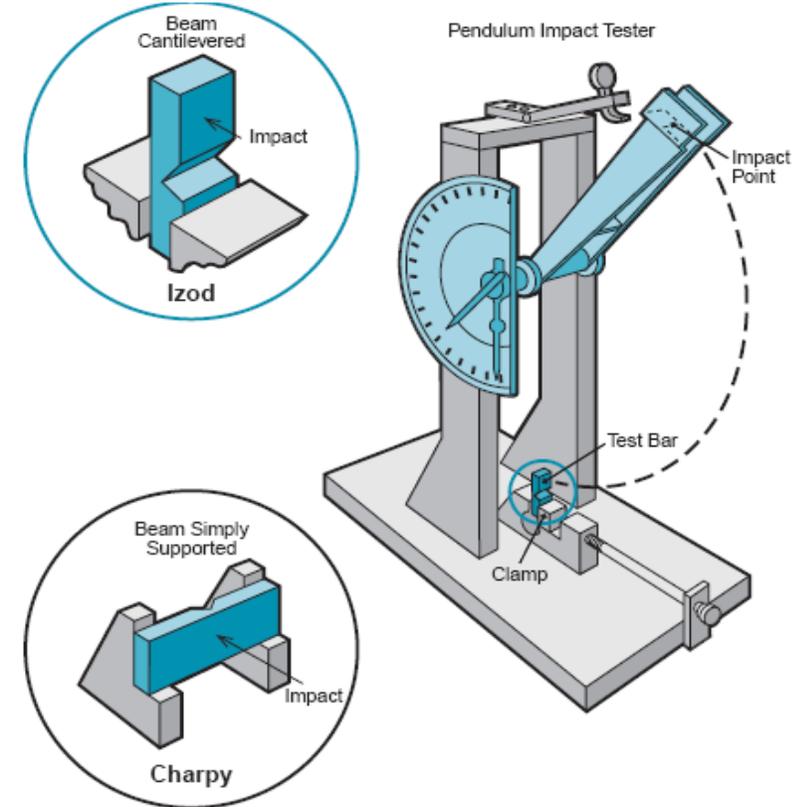


Prove meccaniche su polimeri

Impatto

- Il braccio di un pendolo oscilla da un'altezza specificata e colpisce il provino. A seconda di come viene impattato il provino, ovvero dove è presente il pre-intaglio, si distingue tra:
 - metodo Charpy (ISO 179)
 - metodo Izod (ISO 180)

Izod



Charpy

Prove meccaniche su polimeri

Modifica del comportamento a impatto

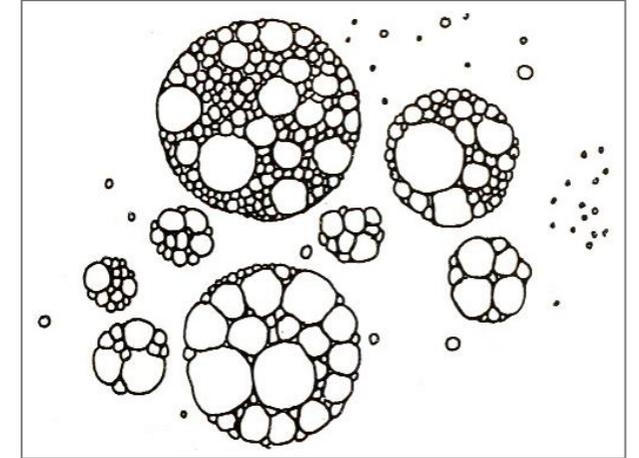
- Aumento di resilienza in seguito a utilizzo di blend o copolimeri.
- Esempio: PS + PB → **HIPS** (blend)

TABLE 23.3

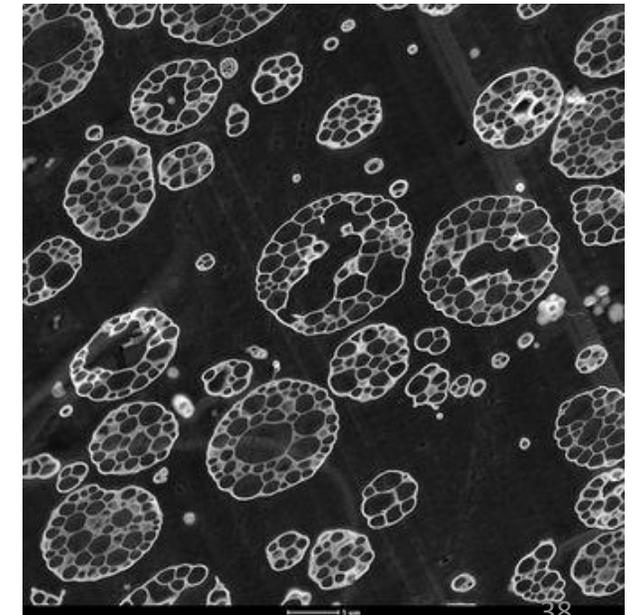
Typical Values of Young's Modulus E , Fracture Toughness K_c and Fracture Energy G_c for Different Polymers

Polymer	E /GPa	K_c /MPa m ^{1/2}	G_c /kJ m ⁻²
Polystyrene	3.0	1.1	0.4
HIPS	2.1	5.8	16
Poly(methyl methacrylate)	3.0	1.2	0.5
RTPMMA	2.1	2.4	2.6
Epoxy resin	2.8	0.5	0.1
Rubber-toughened epoxy resin	2.4	2.2	2.0
Silica-filled epoxy resin	7.5	1.4	0.3

Rappresentazione schematica di HIPS



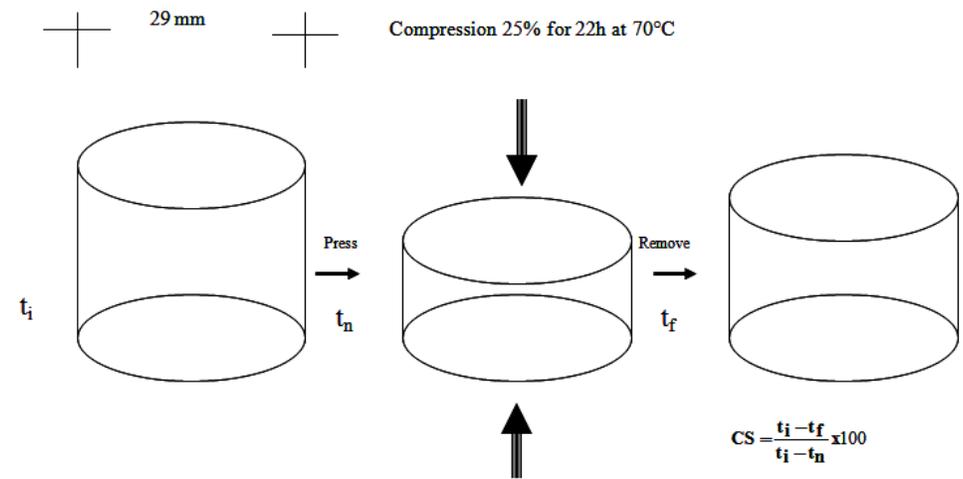
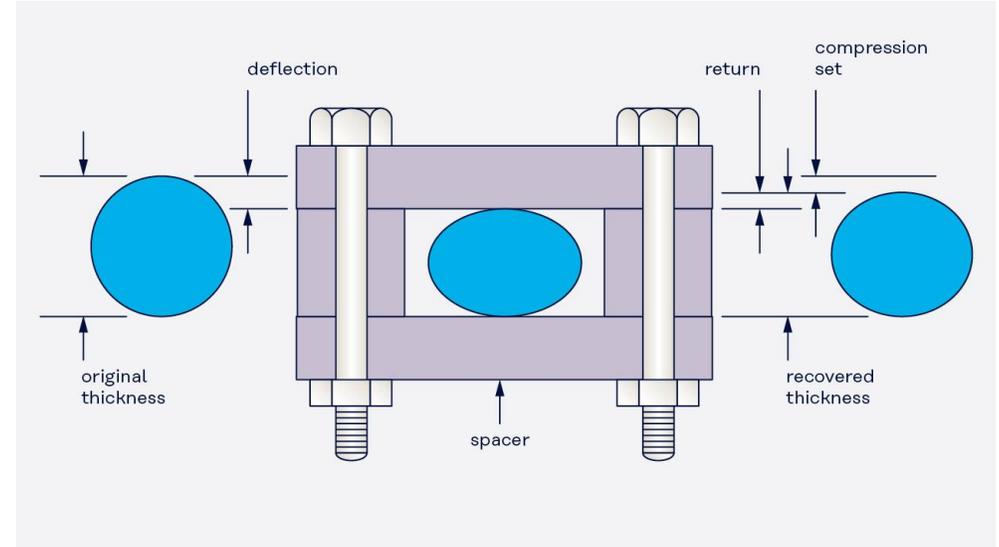
Sezione sottile di HIPS - TEM



Prove meccaniche su polimeri

Compressione

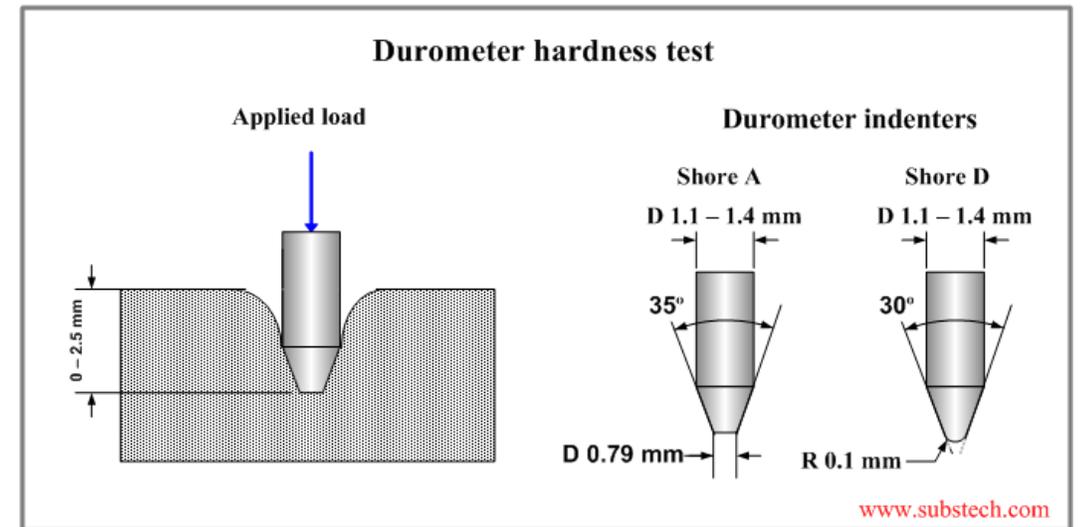
- Per elastomeri: *compression set* – (ISO 815) il campione è sottoposto a compressione. Si misura la differenza di altezze tra l'iniziale, quella subito dopo compressione e quella finale. Dà una misura del recupero elastico.



Prove meccaniche su polimeri

Durezza

- Per tutti i tipi di plastiche: (ASTM D 2240 or ISO 868).
- Si misura su scala adimensionale da 0 a 100, i valori di durezza appaiono come scala "Shore A" per plastiche morbide e come scala "Shore D" per plastiche dure. Valore maggiore corrisponde a maggior durezza.



Prove meccaniche su polimeri

Correlazione tra le diverse scale di durezza

