



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ
ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ & ΦΥΣΙΚΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

Μελέτη μεθόδων διαμετατροπής των ιξωδοελαστικών
συναρτήσεων σε ευρεία κλίμακα χρόνων και συχνοτήτων

Διδακτορική Διατριβή
Κατσουρίνης Στυλιανός

Επιβλέπουσα:

Κοντού-Δρούγκα Ευαγγελία, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Απρίλιος 2021



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ
ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ & ΦΥΣΙΚΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

Μελέτη μεθόδων διαμετατροπής των ιξωδοελαστικών συναρτήσεων σε ευρεία κλίμακα χρόνων και συχνοτήτων

Διδακτορική Διατριβή
Κατσουρίνης Στυλιανός

Συμβουλευτική Επιτροπή

1. Ε. Κοντού-Δρούγκα, Καθ. Ε.Μ.Π.
2. Ε. Θεοτόκογλου, Καθ. Ε.Μ.Π.
3. Γ. Σπαθής, Ομ. Καθ. Ε.Μ.Π.

Εξεταστική Επιτροπή

1. Ε. Κοντού-Δρούγκα, Καθ. Ε.Μ.Π.
2. Ε. Θεοτόκογλου, Καθ. Ε.Μ.Π.
3. Γ. Σπαθής, Ομ. Καθ. Ε.Μ.Π.
4. Α. Ζήσης, Αν. Καθ. Ε.Μ.Π.
5. Β. Παπαδόπουλος, Αν. Καθ. Ε.Μ.Π.
6. Β. Κωστόπουλος, Καθ. Παν. Πατρών
7. Α. Παϊπέτης, Καθ. Παν. Ιωαννίνων

ΑΘΗΝΑ, Απρίλιος 2021

Πρόλογος

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα Καθηγήτρια μου κυρία Ευαγγελία Κοντού – Δρούγκα, για την καθοδήγησή της και την άψογη συνεργασία κατά τη διάρκεια της διδακτορικής μου Διατριβής. Οι πολύτιμες συμβουλές και η συνεισφορά των επιστημονικών της γνώσεων, συνέβαλαν σημαντικά ώστε να ολοκληρωθεί η παρούσα Διατριβή.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής για την συμβολή τους, καθώς και τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής για τις υποδείξεις τους και τον χρόνο που αφιέρωσαν για τον έλεγχο του κειμένου της Διατριβής.

Παράλληλα, ευχαριστώ θερμά τους Διευθυντές και Διοικητές των Υπηρεσιών του Πολεμικού Ναυτικού που υπηρέτησα κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας Διατριβής, οι οποίοι μου συμπαραστάθηκαν και με στήριξαν στο ερευνητικό μου έργο, παρέχοντας μου όσες διευκολύνσεις ήταν δυνατόν, καθώς η όλη εργασία έγινε παράλληλα με τα καθήκοντά μου ως στελέχους των Ενόπλων Δυνάμεων.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, τη σύζυγό μου και τα δύο μου παιδιά, οι οποίοι με στήριξαν και με ενέπνευσαν σε όλη αυτήν μου την προσπάθεια.

Περιεχόμενα

Περίληψη	1
Summary	5

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

1.1 Το πρόβλημα της διαμετατροπής	9
1.2 Επισκόπηση της βιβλιογραφίας	10
1.3 Σκοπός	14

Κεφάλαιο 2: Γραμμική ιξωδοελαστικότητα

2.1 Γενικά	15
2.2 Ερπυσμός και Χαλάρωση	16
2.2.1 Ερπυσμός	16
2.2.2 Χαλάρωση	16
2.3 Καταστατικές σχέσεις	17
2.4 Σχέσεις μεταξύ των συναρτήσεων Χαλάρωσης και Ενδοτικότητας	19
2.5 Δυναμικά μέτρα των ιξωδοελαστικών συναρτήσεων	21
2.6 Φάσματα καθυστέρησης και χαλάρωσης	24
2.7 Αρχή ισοδυναμίας χρόνου – θερμοκρασίας	26
2.8 Χαρακτηριστικές περιοχές βασικών ιξωδοελαστικών συναρτήσεων	28

Κεφάλαιο 3: Μοντελοποίηση – Αντιστοιχία με μηχανικά μοντέλα

3.1 Γενικά	31
3.2 Το μοντέλο Maxwell	31

3.3	Το μοντέλο Kelvin (Voigt)	33
3.4	Το μοντέλο Zener	34
3.5	Τα γενικευμένα μοντέλα Maxwell και Kelvin	36
3.5.1	Το γενικευμένο μοντέλο Maxwell	37
3.5.2	Το γενικευμένο μοντέλο Kelvin	39
3.6	Μοντέλα κλασματικής παραγώγου (Fractional Models)	40
3.6.1	Το μοντέλο κλασματικής παραγώγου Maxwell (Fractional Maxwell Model)	42
3.6.2	Το μοντέλο κλασματικής παραγώγου Kelvin (Fractional Kelvin Model)	44
3.6.3	Το μοντέλο κλασματικής παραγώγου Zener (Fractional Zener Model)	45
3.6.4	Τα γενικευμένα μοντέλα κλασματικής παραγώγου Maxwell (GFMM) και Kelvin (GFKM)	47
 Κεφάλαιο 4: Διαμετατροπή – Κλασικά και Μοντέλα Κλασματικής Παραγώγου		
4.1	Γενικά	49
4.2	Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων	51
4.2.1	Γενικά – Η μέθοδος Collocation	51
4.2.2	Η μέθοδος Multidata	52
4.2.3	Η μέθοδος Multidata – Μια παραλλαγή	54
4.3	Διαμετατροπή από χαλάρωση σε ερπυσμό	58
4.3.1	Βασικές σχέσεις διαμετατροπής	58
4.3.2	Προσδιορισμός των χρόνων καθυστέρησης (χαλάρωσης)	62
4.3.3	Προσδιορισμός σφάλματος	65
4.3.4	Σύγκριση με πειραματικά δεδομένα ευρείας κατηγορίας πολυμερικών συστημάτων	66

1. Γενικά	66
2. Διαμετατροπή από την συνάρτηση του μέτρου χαλάρωσης $E(t)$ σε αυτή της ενδοτικότητας $D(t)$	67
3. Διαμετατροπή από την συνάρτηση του μέτρου ενδοτικότητας $D(t)$ σε αυτή της χαλάρωσης $E(t)$	74
4.4 Διαμετατροπή – Χρήση πειραματικών δεδομένων δυναμικών μέτρων ..	79
4.4.1 Χρήση των σειρών Prony – Προσαρμογή των δεδομένων του ενδοτικού μέτρου αποθήκευσης (Μέθοδος α)	80
4.4.2 Χρήση των σειρών Prony – Προσαρμογή των δεδομένων του ενδοτικού μέτρου αποθήκευσης και του ενδοτικού μέτρου απωλειών (Μέθοδος β)	81
4.4.3 Προσαρμογή των δεδομένων του ενδοτικού μέτρου αποθήκευσης με χρήση της σιγμοειδούς συνάρτησης (Μέθοδος γ)	82
4.4.4 Η συνάρτηση Stretched – Exponential (Μέθοδος δ)	84
4.4.5 Χρήση απλής πολυωνυμικής συνάρτησης (Μέθοδος ε)	86
4.4.6 Σύγκριση με πειραματικά δεδομένα ευρείας κατηγορίας πολυμερικών συστημάτων	87
4.5 Διαμετατροπή – Μοντέλα Κλασματικής Παραγώγου	96
4.5.1 Γενικευμένα μοντέλα κλασματικής παραγώγου Maxwell και Kelvin	99
4.5.2 Μοντέλο κλασματικής παραγώγου Zener	100
4.5.3 Σύγκριση με πειραματικά δεδομένα πολυμερικών συστημάτων ..	101
 Κεφάλαιο 5: Διαμετατροπή – Συναρτήσεις Κατανομής	
5.1 Γενικά	111
5.2 Διαμετατροπή – Χρήση Συναρτήσεων Κατανομής Gauss / Κανονικοποιημένου Μέτρου Απωλειών	114
5.3 Σύγκριση με πειραματικά δεδομένα ευρείας κατηγορίας πολυμερικών συστημάτων	116

Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα – Προτάσεις

6.1 Γενικά	123
6.2 Συμπεράσματα	124
6.3 Προτάσεις	128

Παράρτημα Α: Ο μετασχηματισμός Laplace	131
---	------------

Βιβλιογραφία	135
--------------------	-----

Δημοσιεύσεις σε Διεθνή Περιοδικά	143
--	-----

Περίληψη

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκαν οι θεμελιώδεις συναρτήσεις που χαρακτηρίζουν την ιξωδοελαστική συμπεριφορά των υλικών, καθώς και οι σχέσεις που τις συνδέουν, μέσα από την παρουσίαση διαφόρων μεθόδων διαμετατροπής (interconversion methods), και την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων που παράγει κάθε μία από αυτές. Για τον σκοπό αυτό αξιοποιήθηκαν τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένων αριθμού υλικών ευρείας κατηγορίας πολυμερικών συστημάτων. Η δυνατότητα διαμετατροπής των ιξωδοελαστικών συναρτήσεων αποτελεί ένα ανοιχτό ζήτημα στη διεθνή επιστημονική κοινότητα. Σκοπός της διατριβής είναι η εφαρμογή και συγκριτική μελέτη των ευρέως γνωστών μεθόδων διαμετατροπής, καθώς και η τροποποίηση αυτών για καλύτερη αποτελεσματικότητα. Επίσης σκοπός είναι η ανάπτυξη νέων μεθόδων που στηρίζονται στην ιδιαίτερη μορφολογία της πολυμερικής δομής.

Αρχικά γίνεται μια παρουσίαση των βασικών ιξωδοελαστικών φαινομένων και των μεγεθών που τα χαρακτηρίζουν, ενώ παράλληλα εξάγονται οι αντίστοιχες καταστατικές σχέσεις, καθώς και οι σχέσεις εκείνες που συσχετίζουν τις θεμελιώδεις ιξωδοελαστικές συναρτήσεις. Ιδιαίτερη μνεία γίνεται στην επίδραση της θερμοκρασίας και την εξάρτηση των ιξωδοελαστικών συναρτήσεων από αυτή, καθώς και στην αρχή της ισοδυναμίας χρόνου-θερμοκρασίας, με τα υλικά εκείνα που υπακούν σε αυτή να ονομάζονται θερμορολογικά απλά. Με βάση λοιπόν την παραπάνω ιδιότητα των θερμορολογικά απλών υλικών, και μέσω της διαδικασίας υπέρθεσης χρόνου-θερμοκρασίας (Time Temperature Superposition (TTS)) είναι εφικτό να κατασκευαστούν οι καμπύλες των βασικών ιξωδοελαστικών συναρτήσεων για ένα μεγάλο εύρος χρόνου ή συχνότητας, χωρίς να απαιτείται η διεξαγωγή πολύπλοκων και μεγάλης χρονικής διάρκειας πειραμάτων, με την καμπύλη που προκύπτει από την παραπάνω διαδικασία να ονομάζεται "master curve".

Στη συνέχεια γίνεται αναφορά στα διάφορα μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί με σκοπό να προσεγγιστούν τόσο η χαλάρωση όσο και ο ερπυσμός, ξεκινώντας από τα πιο απλά (μοντέλα Maxwell και Kelvin) και καταλήγοντας σε πιο πολύπλοκα, ενώ γίνεται μια πιο λεπτομερής ανάλυση των γενικευμένων μοντέλων Maxwell και Kelvin, τα οποία αποτελούν τα βασικά εργαλεία για την μηχανική αναπαράσταση των ανωτέρω φαινομένων, μέσω της έκφρασης των συναρτήσεων του μέτρου

χαλάρωσης και της ενδοτικότητας ως σειρές Prony. Επιπλέον, παρουσιάστηκε η θεωρία των κλασματικών παραγώγων, καθώς και τα αντίστοιχα μοντέλα κλασματικής παραγώγου Maxwell και Kelvin, μαζί με τη γενικευμένη μορφή τους κατ' αναλογία με τα κλασικά μοντέλα Maxwell και Kelvin, τα οποία δύναται να περιγράψουν τις βασικές ιξωδοελαστικές συναρτήσεις με σημαντικά μικρότερο αριθμό παραμέτρων.

Προχωρώντας, παρουσιάζονται οι διάφοροι μέθοδοι διαμετατροπής των βασικών ιξωδοελαστικών συναρτήσεων, οι οποίες ουσιαστικά χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν αυτές οι μέθοδοι που έχουν ως αφετηρία τα πειραματικά δεδομένα του μέτρου χαλάρωσης ή του μέτρου ενδοτικότητας, τα οποία προσεγγίζονται μέσω μιας διαδικασίας προσαρμογής με τελικό αποτέλεσμα την εξαγωγή της ζητούμενης συνάρτησης του μέτρου ενδοτικότητας ή του μέτρου χαλάρωσης αντίστοιχα. Από την άλλη πλευρά βρίσκονται οι μέθοδοι που χρησιμοποιούν τα πειραματικά δεδομένα των δυναμικών μέτρων (μέτρο αποθήκευσης και μέτρο απωλειών) και οδηγούν τελικά στην συνάρτηση του μέτρου ενδοτικότητας, ενώ στην πορεία προκύπτει και η συνάρτηση του μέτρου χαλάρωσης.

Η πρώτη μέθοδος διαμετατροπής που αναλύεται ανήκει στην πρώτη κατηγορία, με την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων του μέτρου χαλάρωσης ή του μέτρου ενδοτικότητας να γίνεται με τη βοήθεια των γενικευμένων μοντέλων Maxwell και Kelvin και των σειρών Prony, ενώ η τελική ζητούμενη συνάρτηση του μέτρου ενδοτικότητας ή του μέτρου χαλάρωσης, αντίστοιχα, προκύπτει από την ολοκληρωτική σχέση που συνδέει τις δύο βασικές ιξωδοελαστικές συναρτήσεις, όπως αναλυτικά περιγράφεται και στην εργασία των Park και Schapery (1999) [1]. Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων που παράγει η παραπάνω μέθοδος προσαρμογής και διαμετατροπής έγινε με τη βοήθεια διάφορων πολυμερών υλικών και συγκεκριμένα του Polymethyl Methacrylate (PMMA) και του Ecovio® LBX 8145 (EC), όπου φάνηκε ότι υπήρξε προσέγγιση των διαθέσιμων πειραματικών δεδομένων σε ικανοποιητικό βαθμό.

Ακολούθως, παρουσιάζονται πέντε διαφορετικές μέθοδοι διαμετατροπής, οι οποίες ανήκουν στην δεύτερη κατηγορία. Οι δύο πρώτες από αυτές εκμεταλλεύονται και πάλι τις σειρές Prony και τα γενικευμένα μοντέλα Maxwell και Kelvin για την προσαρμογή και την διαμετατροπή των πειραματικών δεδομένων του μέτρου αποθήκευσης και του μέτρου απωλειών, ενώ οι τρεις υπόλοιπες βασίζονται σε καθαρά μαθηματικά μοντέλα, όπως είναι η σιγμοειδής συνάρτηση, η συνάρτηση stretched-exponential και μια απλή πολυωνυμική συνάρτηση μεγάλου βαθμού. Βασικό στοιχείο όλων αυτών των μεθόδων είναι ο υπολογισμός του ενδοτικού

μέτρου αποθήκευσης και του αντίστοιχου μέτρου απωλειών με τη βοήθεια της σχέσης που συσχετίζει το μιγαδικό μέτρο χαλάρωσης με το μιγαδικό μέτρο ενδοτικότητας, ενώ όπως και προηγουμένως η αξιολόγηση των εν λόγω μεθόδων έγινε με τη βοήθεια των πολυμερών υλικών Polymethyl Methacrylate (PMMA) και του Econio® LBX 8145 (EC). Παράλληλα, παρουσιάστηκαν και τα συγκριτικά αποτελέσματα των μεθόδων αυτών μεταξύ τους, όπου διαφάνηκε η σχεδόν ταύτιση των παραγόμενων από κάθε μέθοδο καμπυλών των βασικών ιξωδοελαστικών μεγεθών, καθώς και ο ικανοποιητικός βαθμός προσέγγισης των αντίστοιχων πειραματικών δεδομένων.

Επιπλέον, αναλύεται η διαδικασία διαμετατροπής με τη βοήθεια των μοντέλων κλασματικής παραγωγού (Fractional Models), όπως τα γενικευμένα μοντέλα κλασματικής παραγωγού Maxwell και Kelvin και το μοντέλο κλασματικής παραγωγού Zener. Και σε αυτή την περίπτωση αξιοποιούνται τα πειραματικά δεδομένα των δυναμικών μέτρων, ενώ για τον έλεγχο των παραγόμενων αποτελεσμάτων ως προς την αποτελεσματικότητά τους χρησιμοποιήθηκαν τόσο τα διαθέσιμα στοιχεία των πολυμερών υλικών Polymethyl Methacrylate (PMMA) και του Econio® LBX 8145 (EC), όσο και αυτά ενός ευρέως γνωστού βιοδιασπώμενου πολυμερούς το οποίο παράγεται από φυσικούς πόρους, του polylactic acid (PLA).

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, όπως και με τις προηγούμενες μεθόδους διαμετατροπής, παρατηρήθηκε ικανοποιητικός βαθμός προσέγγισης των πειραματικών δεδομένων από την προσομοίωση με τα μοντέλα κλασματικής παραγωγού, με σημαντική διαφορά την απαίτηση πολύ λιγότερων παραμέτρων για τη σύνθεση των αντίστοιχων συναρτήσεων. Παράλληλα, εισάγεται στην σχέση υπολογισμού της συνάρτησης του μέτρου ενδοτικότητας ένας συντελεστής διόρθωσης, ο οποίος ορίζεται από τον λόγο της πειραματικής τιμής ισορροπίας του μέτρου ενδοτικότητας D_e^{ex} , προς την αντίστοιχη τιμή D_e που υπολογίζεται από την ολοκληρωτική σχέση που περιγράφεται στο βιβλίο του Ferry (1980) [2], γεγονός που προϋποθέτει την σαφή οριοθέτηση των περιοχών ισορροπίας των πειραματικών δεδομένων του μέτρου ενδοτικότητας των υπό εξέταση υλικών.

Τέλος αναπτύσσεται και παρουσιάζεται και μία μέθοδος διαμετατροπής, η οποία ανήκει στη δεύτερη κατηγορία, και βασίζεται στο μαθηματικό μοντέλο που αναπτύχθηκε από τον Drozdov [3] και οδηγεί σε μία χρονοεξαρτώμενη καταστατική εξίσωση μεταξύ της εφαρμοζόμενης τάσης και της παρατηρούμενης παραμόρφωσης, εξαρτώμενη από μία συνάρτηση κατανομής των οριακών τιμών της δυναμικής ενέργειας που απαιτείται για την αναδιάταξη των μοριακών αλυσίδων του πολυμερούς. Στην ανάλυση που ακολουθεί χρησιμοποιούνται δύο τέτοιες συναρτήσεις, μία συνάρτηση κατανομής Gauss με μηδενική μέση τιμή και μία που

προκύπτει από την διαδικασία κανονικοποίησης των πειραματικών δεδομένων του μέτρου απωλειών, ενώ για τον έλεγχο της αποτελεσματικότητας της εν λόγω μεθόδου διαμετατροπής, αξιοποιήθηκαν και τα στοιχεία του πολυμερούς PMMA με βαθμό cross-linking 1%, από την εργασία των Alves et al. (2004) [4], σε συνδυασμό με αυτά των υλικών των προηγούμενων μεθόδων. Αυτό που παρατηρήθηκε, είναι η προσέγγιση των πειραματικών δεδομένων με αρκετά μεγάλη ακρίβεια, με το πλεονέκτημα της απαίτησης ακόμα μικρότερου αριθμού παραμέτρων για την σύνθεση των συναρτήσεων των βασικών ιξωδοελαστικών μεγεθών, σε σύγκριση με τις προηγούμενες μεθόδους διαμετατροπής.

Το τελικό συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι η χρήση των διάφορων μοντέλων (μηχανικών ή αποκλειστικά μαθηματικών), σε συνδυασμό με τη διαδικασία διαμετατροπής των βασικών ιξωδοελαστικών συναρτήσεων, είναι δυνατόν να περιγράψει σε ικανοποιητικό βαθμό την ιξωδοελαστική συμπεριφορά των πολυμερών υλικών, ανεξάρτητα της μεθόδου που θα χρησιμοποιηθεί. Η μέθοδος που τελικά θα επιλεγεί έγκειται στο υλικό που εξετάζεται κάθε φορά και την ποιότητα των διαθέσιμων πειραματικών δεδομένων, καθώς και στην απλότητα των υπολογισμών που προσφέρει κάθε μία από αυτές.

Summary

This thesis deals with the study of the fundamental functions that characterize the viscoelastic behavior of materials, as well as the relations connecting them, through the presentation of various methods of interconversion, and the evaluation of the results produced by each one of them. For this purpose, the available experimental data of a number of materials of a wide range of polymeric systems were utilized. Interconversion between viscoelastic functions is an interesting and still open issue. The aim of the present research is to comparatively apply widely known interconversion methods in a series of polymeric structures and the development and implementation of new methods, which are related with micromorphology of polymers.

At first, a presentation of the basic viscoelastic phenomena and the quantities that characterize them is made, while at the same time the respective constitutive relations are extracted, as well as those relations that correlate the fundamental viscoelastic functions. Special mention is made to the effect of temperature and the dependence of viscoelastic functions on it, as well as the principle of time-temperature equivalence, with those materials that obey it being called thermoreologically simple. Based on the above property of thermoreological simple materials, and by the Time Temperature Superposition (TTS) principle, it is possible to construct the curves of the basic viscoelastic functions for a wide range of time or frequency, without the need for complex and long-term experiments, with the curve resulting from the above procedure being called "master curve".

Then a reference is made to the various models that have been developed in order to approach both relaxation and creep, starting with the simplest (Maxwell and Kelvin models) concluding to the more complex ones, while a more detailed analysis of the generalized Maxwell and Kelvin models, which are the basic tools for the mechanical representation of the above phenomena through the expression of relaxation modulus and creep compliance functions as Prony series. In addition, the theory of fractional derivatives, as well as the respective Maxwell and Kelvin fractional models were presented, together with their generalized form by analogy to the classical Maxwell and Kelvin models, which can describe the basic viscoelastic functions with a significantly smaller number of parameters.

Going forward, the various methods of interconversion procedure of the basic viscoelastic functions are presented, which are essentially divided into two major categories. In the first one we have those methods which use the experimental data of relaxation modulus or creep compliance, both for fitting and interconverting, while on the other hand we have those methods that use the experimental data of the dynamic modulus (storage and loss) for the whole procedure.

The first interconversion method analyzed belongs to the first category, where the generalized Maxwell and Kelvin models along with Prony series have been used in order to fit the experimental data of relaxation modulus or creep compliance, while the final function of creep compliance or relaxation modulus, respectively, results from the relationship between the two basic viscoelastic functions, as described in the work of Park and Schapery (1999) [1]. An evaluation of the above fitting and interconversion method is made using experimental data of various polymeric materials such as Polymethyl Methacrylate (PMMA) and Ecovio® LBX 8145 (EC), while the results shown that a good approximation is accomplished.

Furthermore, five different conversion methods that fall into the second category are presented. The first two of them use the Prony series and the generalized Maxwell and Kelvin models for fitting and interconverting the storage and loss modulus experimental data, while the other three rely on pure mathematical models such as the sigmoidal function, the stretched-exponential function and a simple large degree polynomial function. A key element of all these methods is the calculation of the storage and loss compliance with the aid of the correlation between the complex relaxation modulus and the complex creep compliance, while as before, the evaluation of these methods was done with the help of various polymeric materials such as Polymethyl Methacrylate (PMMA) and Ecovio® LBX 8145 (EC). At the same time, the comparative results of these methods were presented, where it can be seen that the curves of the basic viscoelastic quantities produced by each method are almost identical, and a good approximation of the corresponding experimental data is revealed.

Proceeding, the interconversion process by means of the Fractional Models, such as the generalized fractional Maxwell and Kelvin and the fractional Zener is analyzed. In this case also, the experimental data of dynamic moduli is used for the fitting procedure, while the results in respect to their effectiveness are evaluated with the aid of various polymeric materials such as Polymethyl Methacrylate (PMMA) and Ecovio® LBX 8145 (EC), mentioned above, supplemented by a well-

known biodegradable polymer produced from natural resources, named polylactic Acid (PLA).

It should be noted that, as with the previous interconversion methods, a satisfactory degree of approximation of the experimental data was observed from the simulation with the fractional models, with the difference that much fewer parameters are needed for the synthesis of the respective viscoelastic functions. At the same time, a correction factor is introduced in the calculation of the creep compliance function, which is defined by the ratio of the creep compliance experimental equilibrium value D_e^{ex} to the corresponding value D_e calculated by the integral relation described in Ferry (1980) [2], which presupposes the clear demarcation of the equilibrium regions of the experimental data of the materials under consideration.

Finally, an interconversion method is developed, which is related with a time-dependent constitutive equation, which arises from the time evolution of polymeric junctions which rearrange upon the imposition of a stress-field. To perform these rearrangements, they need to overcome an energy barrier which follow a distribution. In the following analysis one uses two such function: a Gaussian distribution function with zero mean value and a distribution function resulting from the normalizing process of the experimental data of the loss modulus, while for the evaluation of the effectiveness of this interconversion method, the data of polymer PMMA with a cross - linking degree of 1%, taken from the literature, were used in combination with the data of the materials used in previous methods. What has been observed is that the experimental data were approximated with quite high accuracy, with the advantage of requiring an even smaller number of parameters for the synthesis of basic viscoelastic functions, compared to the previous interconversion methods.

The final conclusion is that the use of different models (mechanical or purely mathematical), in combination with the process of interconversion of basic viscoelastic functions, can describe the viscoelastic behavior of polymeric materials quite satisfactorily, regardless of the method used. The method that will ultimately be chosen depends on the material that is examined each time and the quality of the available experimental data, as well as on the simplicity of the calculations offered by each one of them.

1. Εισαγωγή

1.1. Το πρόβλημα της διαμετατροπής

Η εκτεταμένη χρήση των πολυμερών υλικών, καθώς και των σύνθετων υλικών με βάση τα πολυμερή, σε εφαρμογές της μηχανικής, στην κατασκευή αεροσκαφών και την αεροδιαστημική, στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην οικοδόμηση κτηρίων και σε νεότερες εφαρμογές της βιο-μηχανικής, απαιτεί την όσο το δυνατόν πληρέστερη γνώση των ιδιοτήτων των υλικών αυτών, και ειδικότερα των ιδιοτήτων εκείνων που συνδέονται με τον χρόνο, προκειμένου να εξασφαλίζεται η μακροχρόνια δομική ακεραιότητα και η αντοχή των κατασκευών. Στον τομέα αυτό λοιπόν η μελέτη της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς των πολυμερών υλικών αποτελεί αντικείμενο ιδιαίτερης σπουδαιότητας.

Δεδομένου ότι θα πρέπει να εξεταστεί η ιξωδοελαστική συμπεριφορά των υλικών σε ένα ευρύ πεδίο του χρόνου ή της συχνότητας, είναι απαραίτητος ο συνδυασμός πειραμάτων σε συγκεκριμένες περιοχές χρόνου και θερμοκρασίας με τη βοήθεια της αρχής της υπέρθεσης χρόνου-θερμοκρασίας (Time-Temperature Superposition (TTS) principle). Με βάση αυτή την αρχή οι μετρούμενες τιμές μιας ιδιότητας του υλικού σε μικρούς χρόνους και υψηλή θερμοκρασία, θα πρέπει να είναι ίδιες με αυτές που παρατηρούνται σε μεγαλύτερους χρόνους και μικρή θερμοκρασία (Ferry (1980) [2] / Guedes (2011) [5]).

Οι σημαντικότερες ιξωδοελαστικές συναρτήσεις, που κυρίως θα εξεταστούν, είναι αυτές του μέτρου χαλάρωσης (relaxation modulus) και ενδοτικότητας (creep compliance), οι οποίες χαρακτηρίζουν αντίστοιχα τα φαινόμενα της χαλάρωσης και του ερπυσμού. Προκειμένου να καθοριστεί πλήρως η ιξωδοελαστική συμπεριφορά ενός υλικού και να προσδιοριστούν οι βασικές συναρτήσεις αυτού στο πεδίο του χρόνου, θα πρέπει να εκτελεστούν όλα εκείνα τα πειράματα που συνδέονται με την χαλάρωση και τον ερπυσμό (συνολικά έξι (6) ανεξάρτητες διατάξεις οι οποίες καλύπτουν τόσο την εφαρμογή μιας εξωτερικής δύναμης/ τάσης, όσο και την περίπτωση όπου η διέγερση είναι η παραμόρφωση), γεγονός που δεν είναι πάντοτε εφικτό. Έτσι λοιπόν η συσχέτιση αυτών των βασικών μεγεθών μεταξύ τους μέσω μιας διαδικασίας διαμετατροπής αποτελεί έναν σημαντικό παράγοντα και έχει απασχολήσει διαχρονικά τους ερευνητές.

Στην κατεύθυνση αυτή χρησιμοποιούνται διάφορα μηχανικά ή και μαθηματικά μοντέλα όπως είναι αυτά του τυπικού γραμμικού στερεού, τα γενικευμένα μοντέλα Maxwell και Kelvin, καθώς και μοντέλα κλασματικής παραγωγού (Fractional Models). Για τα υλικά που παρουσιάζουν μια γραμμική ιξωδοελαστική συμπεριφορά και όταν η διαμετατροπή βασίζεται στον τύπο της φόρτισης, η εφαρμογή των μεθόδων εκείνων που συσχετίζουν μεταξύ τους τις διάφορες ιξωδοελαστικές συναρτήσεις είναι μια σχετικά απλή διαδικασία (Emri (2005) [6] / Schapery (1961) [7] / Schapery (1997) [8] / Sorvari (2007) [9]). Βέβαια όταν κάποιος καλείται να συσχετίσει μεγέθη που συνδέονται με τον τύπο του πειράματος και να οδηγηθεί από το πεδίο της στατικής στην δυναμική φόρτιση, αυτό είναι λίγο πιο περίπλοκο, ενώ οι ακριβείς λύσεις δεν είναι πάντοτε εφικτές.

1.2. Επισκόπηση της βιβλιογραφίας

Για ένα ισοτροπικό υλικό, οι βασικές ιξωδοελαστικές συναρτήσεις εμπεριέχουν την ίδια πληροφορία σχετικά με την συμπεριφορά αυτού του υλικού συναρτήσει του χρόνου (συχνότητας) και ως εκ τούτου είναι ισοδύναμες. Έτσι λοιπόν όταν απαιτείται η γνώση μιας ιδιότητας σχετικά με την ιξωδοελαστική συμπεριφορά του υλικού, η οποία δεν μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά, είναι δυνατόν αυτή να υπολογιστεί μέσω μιας διαδικασίας διαμετατροπής.

Η διαμετατροπή μεταξύ των βασικών ιξωδοελαστικών συναρτήσεων, τόσο στο πεδίο του χρόνου, όσο και σε αυτό της συχνότητας, αποτελεί ένα θέμα που έχει μελετηθεί εκτεταμένα, με το μαθηματικό υπόβαθρο της όλης διαδικασίας να έχει διαμορφωθεί μέσω πληθώρας εργασιών (Emri and Tschoegl (1994) [10] / Emri et al (2005) [6] / Park and Schapery (1999) [1], [11] / Sane and Knauss (2001) [12] / Sarunov et al (2014) [13] / Sorvari and Malinen (2007) [9] / Tschoegl et al (2002) [14]).

Πιο συγκεκριμένα, στην εργασία των Park and Schapery (1999a [1], 1999b [11]) παρουσιάζεται μία αριθμητική μέθοδος διαμετατροπής μεταξύ των βασικών ιξωδοελαστικών συναρτήσεων του μέτρου χαλάρωσης και του μέτρου ενδοτικότητας, όταν τόσο η αρχικά διαθέσιμη συνάρτηση (source), όσο και η ζητούμενη (target) εκφράζονται με τη βοήθεια των γενικευμένων μοντέλων Maxwell και Kelvin και των σειρών Prony. Αυτό που γίνεται φανερό από την ανάλυσή τους, είναι ότι η τελικά ζητούμενη συνάρτηση είναι δυνατόν να προσδιοριστεί με απλό και αποτελεσματικό τρόπο, μέσα από την επίλυση ενός συστήματος γραμμικών αλγεβρικών εξισώσεων με αγνώστους τους συντελεστές της σειράς Prony. Για το

σκοπό αυτό χρησιμοποιείται η ακόλουθη βασική ολοκληρωτική σχέση (convolution integral).

$$\int_0^t D(t - \tau) \frac{dE(\tau)}{d\tau} d\tau + E(0)D(t) = 1 \quad (1.1)$$

Αργότερα ο Liu (2001) [15], ενώ οι έως τότε χρησιμοποιούμενες μέθοδοι αποτελούνταν από κυρίως δύο βήματα, όπου αρχικά τα δεδομένα του ερπυσμού μετατρέπονταν σε αντίστοιχα δεδομένα χαλάρωσης και στη συνέχεια αυτά προσαρμόζονταν σε ένα διακριτό φάσμα χαλάρωσης (Hopkins and Hamming (1957) [16]), πρότεινε μια μέθοδο για την εξαγωγή του διακριτού φάσματος χαλάρωσης απευθείας από τα πειραματικά δεδομένα του ερπυσμού. Οι προηγούμενες μέθοδοι παρουσίαζαν το μειονέκτημα ότι η διαδικασία μετατροπής των δεδομένων του ερπυσμού στα αντίστοιχα της χαλάρωσης είναι εξαιρετικά ευαίσθητη στο σφάλμα που ενδεχομένως εισάγουν τα δεδομένα του ερπυσμού, ενώ παράλληλα οι διακριτοί χρόνοι χαλάρωσης προσδιορίζονται με μοναδικό τρόπο και δεν δύνανται να μεταβληθούν ελεύθερα. Αντίθετα η μέθοδος που προτάθηκε από τον Liu βασίστηκε στην παραδοχή ότι οι χρόνοι χαλάρωσης καθορίζονται εκ των προτέρων από τον χρήστη, και επομένως είναι γνωστοί, προσδίδοντας μία ευελιξία στην όλη διαδικασία, ενώ χρησιμοποιείται η μέθοδος των ελαχίστων τετραγώνων, η οποία παράγει αυτόματα θετικές τιμές του διακριτού φάσματος.

Παράλληλα ορισμένοι από τους πιο δημοφιλείς αλγόριθμους για την διαμετατροπή των βασικών ιξωδοελαστικών συναρτήσεων παρουσιάστηκαν από τους Emri et al (2005) [6], όπου εξετάζεται η διαδικασία διαμετατροπής από το πεδίο της συχνότητας σε αυτό του χρόνου. Όπως χαρακτηριστικά αναφέρουν, οι βασικές ιξωδοελαστικές συναρτήσεις στο πεδίο του χρόνου και της συχνότητας, για μια δεδομένη μορφή εξωτερικής διέγερσης, σχετίζονται μεταξύ τους μέσω των φασμάτων χαλάρωσης και καθυστέρησης. Ο προσδιορισμός όμως αυτών των φασμάτων, και κατά συνέπεια των βασικών ιδιοτήτων της χαλάρωσης και του ερπυσμού ενός υλικού από τα πειραματικά δεδομένα αποτελεί ένα πρόβλημα αναστροφής, το οποίο δεν ορίζεται επακριβώς, καθώς υπεισέρχεται το σφάλμα από αυτά καθαυτά τα αποτελέσματα της πειραματικής διάταξης, και ως εκ τούτου χρησιμοποιούνται κυρίως προσεγγιστικές μέθοδοι διαμετατροπής. Παρουσιάζονται λοιπόν αυτές οι προσεγγιστικές σχέσεις, ενώ εξετάζεται η ορθότητα και η αποτελεσματικότητα αυτών ως προς την διαμετατροπή μεταξύ των βασικών ιξωδοελαστικών συναρτήσεων στο πεδίο του χρόνου και της συχνότητας μέσω των διακριτών φασμάτων χαλάρωσης και καθυστέρησης. Με σκοπό την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος οι Saprunov et al (2014) [13] πρότειναν μια μέθοδο η οποία επιτρέπει τον υπολογισμό των ιδιοτήτων της χαλάρωσης και του ερπυσμού σε

βάθος χρόνου, με τη βοήθεια βραχυχρόνιων πειραμάτων σε ένα εύρος διάφορων θερμοκρασιών, τόσο για την πρόβλεψη των χρονικά εξαρτώμενων ιδιοτήτων και τον χαρακτηρισμό των πολυμερών σε στέρεη, όσο και αυτών σε ημίρρευστη κατάσταση.

Από την άλλη πλευρά, η σύγκριση ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την αντίστοιχη ιξωδοελαστική συνάρτηση, η οποία είναι και το προϊόν της διαδικασίας της διαμετατροπής, αποτελεί ένα σημαντικό θέμα μελέτης, κυρίως λόγω των σφαλμάτων που υπεισέρχονται στην όλη διαδικασία επηρεάζοντας την αξιοπιστία και την ακρίβεια της χρησιμοποιούμενης μεθοδολογίας. Όπως χαρακτηριστικά αναφέρουν οι Sane and Knauss (2001) [17], βασικό λόγο για την σύγκριση αυτή αποτελεί το γεγονός ότι τα πειραματικά δεδομένα συνήθως αποκτούνται μέσω της εφαρμογής της αρχής της υπέρθεσης χρόνου-θερμοκρασίας (Time-Temperature Superposition (TTS) principle) (Time-Temperature Superposition (TTS) principle), με την αξιοπιστία αυτής της μεθόδου να εξαρτάται κυρίως από την ποιότητα της επικάλυψης που επιτυγχάνεται κατά την οριζόντια μετατόπιση των δεδομένων που καταγράφονται σε κάθε τιμή θερμοκρασίας.

Επιπρόσθετα, όπως αναφέρουν οι Fernandez et al (2011) [18], η διαδικασία της διαμετατροπής μεταξύ των βασικών ιξωδοελαστικών συναρτήσεων διακρίνεται ανάλογα με τον τύπο του εφαρμοζόμενου φορτίου (αξονικό, διατμητικό ή μεταβολής του όγκου), τον τύπο του πειράματος (χαλάρωση ή ερπυσμός) και ανάλογα αν το επιβαλλόμενο φορτίο είναι στατικό ή δυναμικό. Στην περίπτωση της διαμετατροπής των ιξωδοελαστικών συναρτήσεων, όπου η διαδικασία βασίζεται στον τύπο της επιβαλλόμενης φόρτισης, οι σχέσεις ανάμεσα στο μέτρο χαλάρωσης και ενδοτικότητας είναι πλήρως ορισμένες. Εφόσον λοιπόν δύο από τις βασικές ιξωδοελαστικές συναρτήσεις είναι γνωστές, οι υπόλοιπες μπορούν να αξιολογηθούν ανάλογα, λαμβάνοντας υπόψη ότι οι αρχικά διαθέσιμες συναρτήσεις προκύπτουν για το ίδιο δείγμα, κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες. Βέβαια, στην περίπτωση που η διαμετατροπή βασίζεται στον τύπο του εκτελούμενου πειράματος (χαλάρωση ή ερπυσμός) και όχι στον τύπο του εφαρμοζόμενου φορτίου, δεν είναι πάντοτε εύκολο να βρεθεί μια ακριβής λύση των ολοκληρωτικών εξισώσεων που συσχετίζουν τις βασικές ιξωδοελαστικές συναρτήσεις. Μάλιστα, αυτό που προτείνεται είναι η απόκτηση των τιμών του μέτρου χαλάρωσης από την εφαρμογή μιας αξονικής φόρτισης, καθώς και αυτών του συντελεστή Poisson μέσα από την εκτέλεση ενός πειράματος και κατά τη διάρκεια αυτού, καθώς είναι απλούστερη σαν διαδικασία. Για τον λόγο αυτό, αναπτύχθηκαν εναλλακτικές μέθοδοι διαμετατροπής με την βοήθεια των γενικευμένων μοντέλων Maxwell και Kelvin (Ninomiya and Ferry

(1959) [19]). Οι τελευταίοι, παρουσιάζουν μία προσεγγιστική μέθοδο για τον υπολογισμό των φασμάτων χαλάρωσης και καθυστέρησης χωρίς την απαίτηση της διαφορίσης των πειραματικών καμπυλών των βασικών ιξωδοελαστικών συναρτήσεων, όπως του μέτρου αποθήκευσης και του μέτρου απωλειών, χρησιμοποιώντας δύο ή περισσότερες τιμές που ισαπέχουν σε λογαριθμική κλίμακα στο πεδίο της συχνότητας.

Επιπλέον, εξετάστηκε από τους Berry and Plazek (1997) [20] και Plazek et al (1984) [21] η συνάρτηση Kohlrausch–Williams–Watts (KWW) ή Stretched Exponential Function, η οποία αρχικά εισάχθηκε από τους Williams and Watts (1970) [22] για την περιγραφή της διηλεκτρικής συμπεριφοράς των υλικών, ως προς τη δυνατότητα που αυτή παρέχει για την αναπαράσταση των βασικών ιξωδοελαστικών συναρτήσεων τόσο της χαλάρωσης, όσο και του ερπυσμού. Στην ανάλυσή τους, δεν χρησιμοποιήθηκε η ολοκληρωτική σχέση (1.1) (Convolution Integral), καθώς απαιτεί πολύπλοκες αριθμητικές ολοκληρώσεις, αλλά αξιολογήθηκαν οι συναρτήσεις των δυναμικών μέτρων εκτεφρασμένες με τη βοήθεια της συνάρτησης Stretched Exponential. Αυτό που προέκυψε είναι ότι, πλην κάποιων συγκεκριμένων εξαιρέσεων, δεν είναι εφικτό να παρασταθούν ταυτόχρονα η χαλάρωση και ο ερπυσμός μέσω της συνάρτησης Stretched Exponential. Η συγκεκριμένη συνάρτηση, βέβαια, έχει το χαρακτηριστικό να περιγράψει με μεγάλη ακρίβεια σημαντικά χρονικά εξαρτώμενα δυναμικά φαινόμενα όπως παρουσιάζουν οι J.H. Wu and O. Jia (2016) [23].

Μια εναλλακτική μέθοδος για την ανάλυση τόσο της γραμμικής ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς των υλικών, όσο και της δυναμικής συμπεριφοράς αυτών, αποτελεί η εισαγωγή του λογισμού των κλασματικών παραγώγων (fractional calculus) στην διαδικασία της διαμετατροπής, όπως αυτή παρουσιάζεται στις εργασίες των Alcoutlabi and Martinez (2003) [24] / Katicha and Flintsch (2012) [25] / Katicha et al (2014) [26] / Mainardi and Spada (2011) [27]. Η ανάλυση αυτή βασίζεται στην αντικατάσταση του στοιχείου του γραμμικού ελατηρίου (Hookean spring) στα διάφορα μηχανικά μοντέλα (Maxwell – Kelvin) με ένα στοιχείο το οποίο εκτός της ελαστικής συμπεριφοράς του ελατηρίου παρουσιάζει παράλληλα και χαρακτηριστικά ιξώδους και ονομάζεται spring-pot (Scott-Blair element). Οι Mainardi and Spada (2011) [27] αναλύουν τόσο τα απλά μοντέλα όσο και αυτά που βασίζονται στον λογισμό των κλασματικών παραγώγων, παριστάνοντας γραφικά τα τελευταία στο πεδίο του χρόνου για διάφορες τιμές του συντελεστή κλασματικής παραγώγου, παρέχοντας πληροφορίες σχετικά με την επίδραση του συντελεστή αυτού, ώστε να επιλέγεται το καταλληλότερο μοντέλο κάθε φορά που θέλουμε να περιγράψουμε την ιξωδοελαστική συμπεριφορά ενός υλικού. Αυτό που γίνεται

σαφές από την ανάλυσή τους είναι ότι τα μοντέλα κλασματικής παραγώγου έχουν την δυναμική να χαρακτηρίσουν καλύτερα τα χρονικά εξαρτώμενα ιξωδοελαστικά μεγέθη, με το μικρότερο δυνατό αριθμό παραμέτρων. Παράλληλα, όπως παρουσιάζεται από τους Katicha and Flintsch (2012) [25] / Schiessel and Blumen (1995) [28] / Schiessel et al (1995) [29] τα μοντέλα κλασματικής παραγώγου χρησιμοποιούνται και για την διαμετατροπή μεταξύ των βασικών ιξωδοελαστικών συναρτήσεων υπό συγκεκριμένες προϋποθέσεις, ενώ δύναται να προσεγγιστούν από τα κλασικά μοντέλα με έναν αρκετά μεγάλο αριθμό στοιχείων. Μάλιστα, το στοιχείο που αντικαθιστά το γραμμικό ελατήριο (spring-rot) στα μοντέλα κλασματικής παραγώγου, μπορεί να κατασκευαστεί από τον συνδυασμό γραμμικών ελατηρίων με αποσβεστήρες, ενώ παράλληλα τα κλασικά γενικευμένα μοντέλα Maxwell και Kelvin με άπειρο αριθμό στοιχείων παρουσιάζουν συμφωνία με τα μοντέλα κλασματικής παραγώγου (fractional models).

1.3. Σκοπός

Σε αυτήν την διδακτορική διατριβή γίνεται μια προσπάθεια να παρουσιαστούν οι διάφορες μέθοδοι διαμετατροπής των βασικών ιξωδοελαστικών συναρτήσεων, καθώς και τα αποτελέσματα που παράγει κάθε μία από αυτές. Η όλη ανάλυση πραγματοποιείται με τη βοήθεια του προγράμματος “mathematica”, ενώ τα αποτελέσματα κάθε μεθόδου αξιολογούνται ως προς την αξιοπιστία και την ακρίβειά τους μέσω της σύγκρισης με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα που είναι διαθέσιμα κάθε φορά, ενώ παράλληλα επιχειρείται να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την αποτελεσματικότητα των υπό εξέταση μεθόδων. Επίσης, εισάγονται τροποποιήσεις σε υφιστάμενες μεθόδους διαμετατροπής για καλύτερα αποτελέσματα, καθώς και μία νέα μέθοδος η οποία συνδέεται με μια χρονοεξαρτώμενη καταστατική εξίσωση. Τελικός σκοπός είναι να διαπιστωθεί, όσο αυτό είναι εφικτό, το κατά πόσο είναι δυνατόν να περιγραφεί πλήρως η ιξωδοελαστική συμπεριφορά των υλικών, όταν ένα μέρος των ιδιοτήτων αυτών των υλικών είναι γνωστά μέσω της πειραματικής παρατήρησης.

2. Γραμμική ιξωδοελαστικότητα

2.1. Γενικά

Η συμπεριφορά των περισσότερων υλικών στην επιβολή μιας εξωτερικής δύναμης, όταν αναφερόμαστε σε μικρές παραμορφώσεις, περιγράφεται από το Νόμο του Hooke για τη γραμμική ελαστικότητα, σύμφωνα με τον οποίο η παραμόρφωση που υφίσταται το υπό εξέταση υλικό είναι ανάλογη της εφαρμοζόμενης τάσης, και για τη μία διάσταση εκφράζεται από την σχέση (2.1), όπου σ είναι η εφαρμοζόμενη τάση, ε είναι η παραμόρφωση και το μέγεθος E εκφράζει το μέτρο ελαστικότητας του υλικού (Young's modulus).

$$\sigma = E\varepsilon \quad (2.1)$$

Σε αντίθεση με τα ελαστικά υλικά, για ένα ιξώδες υγρό ισχύει ο Νόμος του Newton (ορισμός του ιξώδους), ο οποίος εκφράζεται από τη σχέση (2.2), όπου το η αντιπροσωπεύει το εφελκυστικό ιξώδες. Στην πραγματικότητα βέβαια, όλα τα υλικά αποκλίνουν από το νόμο του Hooke, επιδεικνύοντας τόσο ελαστική όσο και ιξώδη συμπεριφορά. Τα τελευταία ονομάζονται ιξωδοελαστικά υλικά και η καταστατική εξίσωση, που συνδέει την εφαρμοζόμενη τάση με την παραμόρφωση, εξαρτάται και από τον χρόνο.

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (2.2)$$

Τα μέταλλα, όπως το ασάλι και το αλουμίνιο, σε θερμοκρασία δωματίου και για μικρές παραμορφώσεις, δεν αποκλίνουν από το νόμο της γραμμικής ελαστικότητας. Από την άλλη πλευρά βέβαια τα σύνθετα πολυμερή, το ξύλο, ο ανθρώπινος ιστός, καθώς και τα μέταλλα σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες παρουσιάζουν έντονη ιξωδοελαστική συμπεριφορά. Καθώς λοιπόν το μεγαλύτερο μέρος των κατασκευών μας αποτελείται από αυτά τα υλικά, και δεδομένου ότι σε ορισμένες περιπτώσεις ακόμα και η μικρότερη ιξωδοελαστική απόκριση μπορεί να έχει σημαντικό αντίκτυπο στην μακροχρόνια δομική ακεραιότητα και αντοχή των κατασκευών, είναι επιβεβλημένη η μελέτη αυτής της συμπεριφοράς των υλικών.

2.2. Ερπυσμός και Χαλάρωση

2.2.1 Ερπυσμός

Ένα από τα φαινόμενα που χαρακτηρίζουν την ιξωδοελαστικότητα είναι ο ερπυσμός (creep), το οποίο περιγράφεται ως η μεταβολή της παραμόρφωσης ενός υλικού σε συνάρτηση με το χρόνο $\varepsilon(t)$, όταν σε αυτό εφαρμόζεται μια σταθερή τάση σ . Εργαζόμενοι στη μία διάσταση και θεωρώντας ότι η εφαρμοζόμενη σταθερή τάση μπορεί να παρασταθεί συναρτήσει του χρόνου από τη σχέση $\sigma(t) = \sigma_0 u(t)$, όπου $u(t)$ είναι η μοναδιαία συνάρτηση βήματος για την οποία ισχύει η έκφραση (2.3), θα παρατηρήσουμε ότι, σε ένα ιξωδοελαστικό υλικό, η παραμόρφωση θα αυξάνει σε συνάρτηση με τον χρόνο.

$$u(t) = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ \frac{1}{2}, & t = 0 \\ 1, & t > 0 \end{cases} \quad (2.3)$$

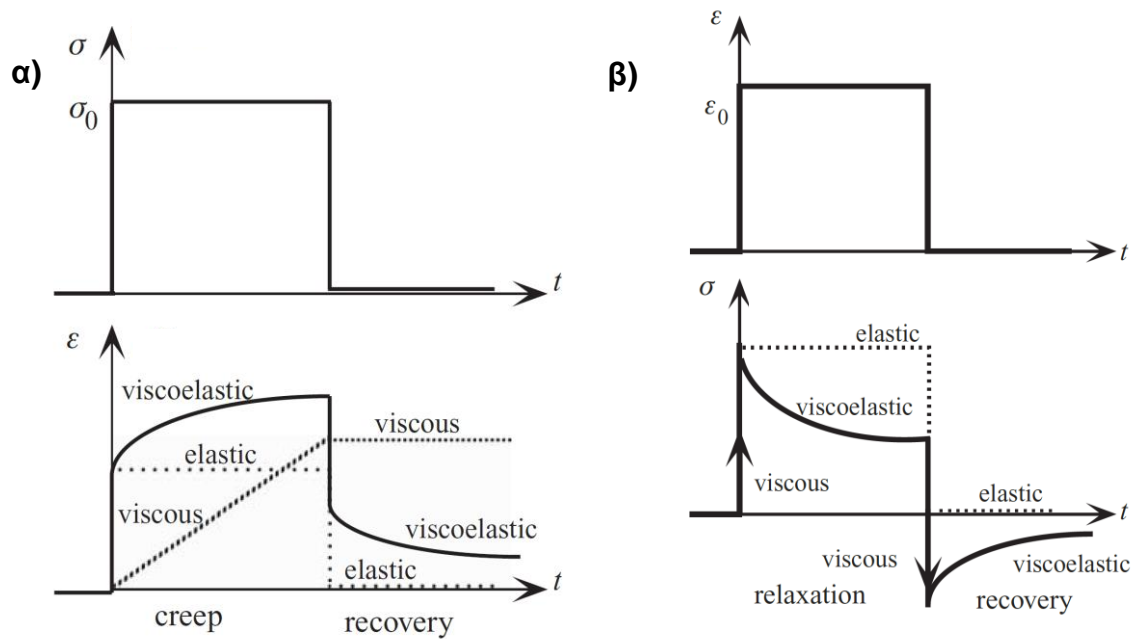
Ο λόγος της μεταβαλλόμενης με την πάροδο του χρόνου παραμόρφωσης $\varepsilon(t)$, προς την τιμή της επιβαλλόμενης σταθερής τάσης σ_0 , καλείται συνάρτηση ενδοτικότητας (creep compliance), και στην γραμμική ιξωδοελαστικότητα είναι ανεξάρτητος του μεγέθους της εφαρμοζόμενης τάσης.

$$D(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} \quad (2.4)$$

Στο σχήμα 2.1.α. παρουσιάζεται ένα τυπικό γράφημα ερπυσμού, στο οποίο είναι φανερό η απόκριση συναρτήσει του χρόνου (αύξηση παραμόρφωσης), σε συνδυασμό με το αίτιο (εφαρμογή σταθερής τάσης και στη συνέχεια αφαίρεση αυτής), ενώ παράλληλα έχουν χαραχθεί και η αντίστοιχη ελαστική και ιξώδης συμπεριφορά.

2.2.2 Χαλάρωση

Ως χαλάρωση ορίζεται η σταδιακή μείωση της εφαρμοζόμενης τάσης συναρτήσει του χρόνου, όταν διατηρούμε το υλικό υπό μία σταθερή παραμόρφωση ε_0 . Εργαζόμενοι όπως και στην περίπτωση του ερπυσμού και θεωρώντας ότι η παραμόρφωση συναρτήσει του χρόνου μπορεί να περιγραφεί από τη σχέση $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 u(t)$ τότε παρατηρούμε ότι η τάση $\sigma(t)$ θα παρουσιάσει σταδιακή μείωση της τιμής της συναρτήσει του χρόνου, όπως παριστάνεται και στο αντίστοιχο γράφημα του σχήματος 2.1.β.



Σχήμα 2.1.α: Ερπυσμός. Γραφική απεικόνιση της τάσης σ και της παραμόρφωσης ε συναρτήσει του χρόνου t . **β:** Χαλάρωση. Γραφική απεικόνιση της τάσης σ και της παραμόρφωσης ε συναρτήσει του χρόνου t .

Ο λόγος της μειούμενης συναρτήσει του χρόνου τάσης $\sigma(t)$, προς την τιμή της σταθερής παραμόρφωσης ε_0 , καλείται συνάρτηση μέτρου χαλάρωσης (relaxation modulus), και όπως και στον ερπυσμό, είναι ανεξάρτητος του μεγέθους της επιβαλλόμενης παραμόρφωσης, και εξαρτάται μόνο από τον χρόνο.

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} \quad (2.5)$$

2.3. Καταστατικές σχέσεις

Παραπάνω παρατηρήσαμε κατά την παρουσίαση του φαινομένου της χαλάρωσης πώς μεταβάλλεται η τάση συναρτήσει του χρόνου $\sigma(t)$, όταν επιβάλουμε μία παραμόρφωση της μορφής $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 u(t)$, οπότε και καταλήξαμε στην γενική σχέση (2.6).

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 E(t) \quad (2.6)$$

Εάν τώρα θεωρήσουμε ότι η επιβαλλόμενη παραμόρφωση είναι της μορφής, της σχέσης (2.7) παρακάτω, η οποία περιγράφει την επιβολή μιας σταθερής παραμόρφωσης ε_0 για $t = 0$, και την αφαίρεση αυτής τη χρονική στιγμή t_1 , και βασιζόμενοι στην αρχή της υπέρθεσης Boltzmann, σύμφωνα με την οποία το αποτέλεσμα που προκύπτει από τον συνδυασμό πολλών αιτιών, είναι ίσο με το

άθροισμα των αποτελεσμάτων που προκύπτει από κάθε ένα από αυτά τα αίτια ξεχωριστά, προκύπτει η σχέση (2.8).

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 [u(t) - u(t - t_1)] \quad (2.7)$$

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 [E(t) - E(t - t_1)] \quad (2.8)$$

Θα πρέπει βέβαια να σημειωθεί, ότι η σχέση αυτή, ισχύει για μη γηρασκόμενα υλικά, για υλικά δηλαδή των οποίων οι μηχανικές ιδιότητες δεν μεταβάλλονται συναρτήσει του χρόνου.

Στη γενική περίπτωση τώρα, όπου επιβάλλεται μια τυχαία παραμόρφωση συναρτήσει του χρόνου $\varepsilon(t)$, με μηδενική τιμή για $t < 0$, θεωρούμε ότι η παραμόρφωση για το χρονικό διάστημα από $t - \tau$ έως $t - \tau + \Delta\tau$, μπορεί να εκφραστεί από την σχέση (2.9), όπου $\varepsilon(\tau)$ είναι η τιμή της παραμόρφωσης τη χρονική στιγμή $t = \tau$.

$$\varepsilon(t) = \varepsilon(\tau) [u(t - \tau) - u(t - \tau + \Delta\tau)] \quad (2.9)$$

Επομένως, σύμφωνα και με την σχέση (2.8), η μεταβολή της τάσης λόγω του παλμού της παραμόρφωσης που επιβλήθηκε, όπως περιγράφεται από τη σχέση (2.9), θα είναι με βάση την αρχή Boltzmann,

$$d\sigma(t) = \varepsilon(\tau) [E(t - \tau) - E(t - \tau + \Delta\tau)] \quad (2.10)$$

και επειδή ισχύει ότι $\frac{dE(t-\tau)}{d\tau} = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{E(t-\tau+\Delta\tau) - E(t-\tau)}{\Delta\tau}$, η (2.10) μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$d\sigma(t) = -\varepsilon(\tau) \frac{dE(t - \tau)}{d\tau} d\tau \quad (2.11)$$

Αποσυνθέτοντας το σύνολο της επιβαλλόμενης παραμόρφωσης $\varepsilon(t)$, έως τη χρονική στιγμή t , σε στοιχειώδεις βηματικές συναρτήσεις, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 2.2, η συνολική τάση, τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή, θα είναι ίση με το άθροισμα των εκάστοτε στοιχειωδών μεταβολών $d\sigma(t)$. Στην οριακή περίπτωση όπου το $\Delta\tau$ είναι πολύ μικρό, το άθροισμα μετατρέπεται σε ολοκλήρωμα, και επομένως θα είναι,

$$\sigma(t) = - \int_0^t \varepsilon(\tau) \frac{dE(t - \tau)}{d\tau} d\tau + E(0)\varepsilon(t) \quad (2.12)$$

όπου ο όρος $E(0)\varepsilon(t)$ προκύπτει από το γεγονός ότι ενώ μετά την αφαίρεση κάθε παλμού παραμόρφωσης ή σειράς παλμών η παραμόρφωση είναι μηδενική, στη γενική περίπτωση της επιβολής μιας τυχαίας παραμόρφωσης, αυτή δεν είναι μηδέν

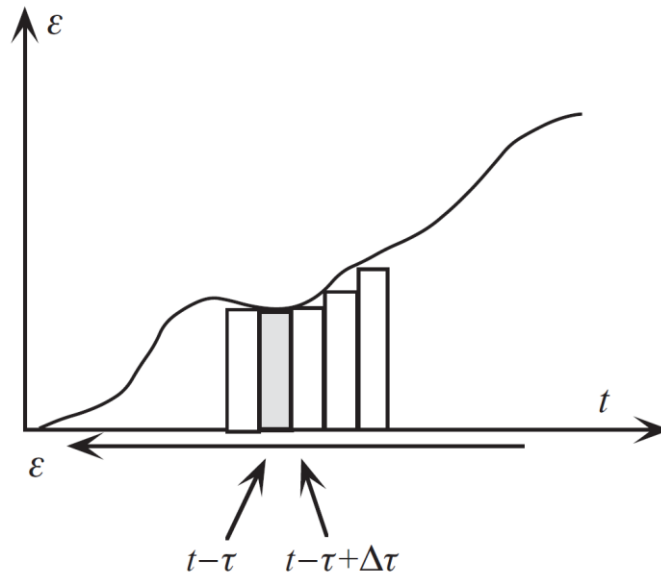
τη χρονική στιγμή t . Επομένως η τελική αύξηση της τάσης από μηδέν έως $\varepsilon(t)$ ισούται με τον παραπάνω όρο, καθώς η τάση δεν προλαβαίνει να χαλαρώσει.

Μετά την εκτέλεση της παραγοντικής ολοκλήρωσης στη σχέση (2.12), προκύπτει η τελική μορφή για την τάση συναρτήσει του χρόνου,

$$\sigma(t) = \int_0^t E(t - \tau) \frac{d\varepsilon(\tau)}{d\tau} d\tau \quad (2.13)$$

ενώ εργαζόμενοι με τον ίδιο τρόπο και για την περίπτωση του ερπυσμού, προκύπτει η αντίστοιχη ολοκληρωτική σχέση για την παραμόρφωση, όπου

$$\varepsilon(t) = \int_0^t D(t - \tau) \frac{d\sigma(\tau)}{d\tau} d\tau \quad (2.14)$$



Σχήμα 2.2: Επιβαλλόμενη τυχαία παραμόρφωση συναρτήσει του χρόνου.

Οι σχέσεις (2.13) και (2.14), αποτελούν τις ολοκληρωτικές καταστατικές εξισώσεις της ιξωδοελαστικότητας, και ονομάζονται ολοκληρώματα Boltzmann, ή ολοκληρώματα μνήμης.

2.4. Σχέσεις μεταξύ των συναρτήσεων Χαλάρωσης και Ενδοτικότητας.

Αυτό που επιθυμούμε τώρα είναι να βρούμε ποια σχέση συνδέει τη συνάρτηση του μέτρου χαλάρωσης $E(t)$ με αυτή της ενδοτικότητας $D(t)$ και αντίστροφα. Για να το επιτύχουμε αυτό θα χρησιμοποιήσουμε το μετασχηματισμό Laplace μιας συνάρτησης $f(t)$, τον οποίο θα συμβολίζουμε ως $\bar{f}(s) = L[f(t)]$.

Αν λοιπόν εφαρμόσουμε το μετασχηματισμό Laplace στα ολοκληρώματα Boltzmann των σχέσεων (2.13) και (2.14), εκμεταλλευόμενοι τις ιδιότητες του μετασχηματισμού, όπως παρουσιάζονται στο Παράρτημα Α, και γνωρίζοντας ότι η παραμόρφωση για $t = 0$ είναι μηδενική, θα πάρουμε την ακόλουθη σχέση.

$$\bar{\sigma}(s) = L[\sigma(t)] = L\left[\int_0^t E(t-\tau) \frac{d\varepsilon(\tau)}{d\tau} d\tau\right] = L[E(t)]L\left[\frac{d\varepsilon(\tau)}{d\tau}\right]$$

ή

$$\bar{\sigma}(s) = \bar{E}(s)s\bar{\varepsilon}(s) \quad (2.15)$$

Όμοια και για τον ερπυσμό θα έχουμε αντίστοιχα:

$$\bar{\varepsilon}(s) = \bar{D}(s)s\bar{\sigma}(s) \quad (2.16)$$

Συνδυάζοντας τώρα τις σχέσεις (2.15) και (2.16), προκύπτει η σχέση (2.17) ανάμεσα στις μετασχηματισμένες συναρτήσεις του μέτρου ελαστικότητας και της ενδοτικότητας, ενώ αν στη συνέχεια εφαρμόσουμε σε αυτή τον αντίστροφο μετασχηματισμό Laplace, θα πάρουμε τελικά την ολοκληρωτική σχέση (2.18) η οποία συσχετίζει τις θεμελιώδεις ιξωδοελαστικές συναρτήσεις.

$$\bar{E}(s)\bar{D}(s) = \frac{1}{s^2} \quad (2.17)$$

$$\int_0^t D(t-\tau)E(\tau)d\tau = \int_0^t E(t-\tau)D(\tau)d\tau = t \quad (2.18)$$

Παράλληλα μπορούμε να εξάγουμε και μία διαφορετική σχέση μεταξύ των $E(t)$ και $D(t)$, αναδιατάσσοντας την (2.17) και εκμεταλλευόμενοι τις ιδιότητες του μετασχηματισμού Laplace, όπως παρουσιάζονται στο Παράρτημα Α. Έτσι γράφοντας την (2.17) με την ακόλουθη μορφή και εφαρμόζοντας σε αυτή τον αντίστροφο μετασχηματισμό θα έχουμε αντίστοιχα,

$$\bar{E}(s)s\bar{D}(s) = \frac{1}{s} \stackrel{L^{-1}}{\Rightarrow}$$

$$L^{-1}[\bar{E}(s)s\bar{D}(s)] = 1 \Rightarrow$$

$$\int_0^t E(t-\tau) \frac{dD(\tau)}{d\tau} d\tau + D(0)E(t) = 1 \quad (2.19)$$

ή,

$$\int_0^t D(t-\tau) \frac{dE(\tau)}{d\tau} d\tau + E(0)D(t) = 1 \quad (2.20)$$

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι παραπάνω ολοκληρωτικές σχέσεις είναι άρρητες, ενώ ρητές σχέσεις προκύπτουν μέσω των μετασχηματισμών Laplace, εφόσον οι συναρτήσεις $E(t)$ και $D(t)$ είναι γνωστές μέσω των αναλυτικών τους μορφών.

2.5. Δυναμικά μέτρα των ιξωδοελαστικών συναρτήσεων.

Σε αυτό το κεφάλαιο θα εξετάσουμε την απόκριση των ιξωδοελαστικών υλικών, όταν υπόκεινται σε δυναμικές φορτίσεις, όπου με τον όρο "δυναμικές" εννοούμε εναλλασσόμενες καταπονήσεις (ταλαντώσεις). Στην ανάλυση αυτή μπορούμε να επιλέξουμε είτε την εφαρμογή μιας αρμονικής τάσης της μορφής $\sigma(\omega t) = \sigma_0 \sin \omega t$ (για εφελκυσμό) και να υπολογίσουμε την αντίστοιχη παραμόρφωση, είτε την εφαρμογή μιας αρμονικής παραμόρφωσης και να υπολογίσουμε την τάση που την προκαλεί. Στη συγκεκριμένη εργασία επιλέγουμε την δεύτερη περίπτωση, με τη διαφορά ότι αντί να υποθέσουμε ότι η παραμόρφωση είναι μια ημιτονοειδής συνάρτηση του χρόνου, είναι προτιμότερο να τη γράψουμε με την ακόλουθη μορφή.

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 e^{i\omega t} = \varepsilon_0 (\cos \omega t + i \sin \omega t) \quad (2.21)$$

Η χρήση της μορφής της σχέσης (2.21) έχει το πλεονέκτημα της απλότητας στους μαθηματικούς υπολογισμούς και οδηγεί παράλληλα στην επίλυση συγχρόνως δύο όμοιων ταλαντώσεων, μίας ημιτονοειδούς και μίας συνημιτονοειδούς.

Έστω λοιπόν ότι επιβάλλουμε μια παραμόρφωση της μορφής που περιγράφει η σχέση (2.21). Αν θεωρήσουμε ότι μια αρμονική συνάρτηση δεν έχει σημείο έναρξης, τότε η ολοκληρωτική καταστατική εξίσωση της σχέσης (2.13), (ολοκλήρωμα Boltzmann), μπορεί να γραφεί επιλέγοντας ως κάτω όριο το $-\infty$ ως εξής:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t E(t - \tau) \frac{d\varepsilon}{d\tau} d\tau \quad (2.22)$$

Για να επιτύχουμε σύγκλιση του ολοκληρώματος (2.22), θεωρούμε ότι η συνάρτηση του μέτρου χαλάρωσης μπορεί να εκφραστεί ως το άθροισμα μιας συνάρτησης $\hat{E}(t)$, η οποία τείνει στο μηδέν καθώς ο χρόνος τείνει στο άπειρο, και ενός σταθερού όρου $E_e = E(\infty)$, ο οποίος καλείται μέτρο ισορροπίας και αντιπροσωπεύει την συμπεριφορά του υλικού σε πολύ μεγάλους χρόνους. Αντικαθιστώντας την παραπάνω έκφραση, για τη συνάρτηση του μέτρου

χαλάρωσης στην σχέση (2.22), προκύπτει η (2.23), ενώ με αλλαγή μεταβλητής ($t' = t - \tau$), αυτή καταλήγει στην σχέση (2.24).

$$\sigma(t) = E_e \varepsilon_o e^{i\omega t} + i\omega \varepsilon_o \int_{-\infty}^t \hat{E}(t - \tau) e^{i\omega \tau} d\tau \quad (2.23)$$

$$\sigma(t) = \varepsilon_o e^{i\omega t} \left[E_e + \omega \int_0^{\infty} \hat{E}(t') \sin \omega t' dt' + i\omega \int_0^{\infty} \hat{E}(t') \cos \omega t' dt' \right] \quad (2.24)$$

Παρατηρούμε λοιπόν ότι επιβάλλοντας μία αρμονική μορφή παραμόρφωσης, σύμφωνα με τη σχέση (2.21), προκύπτει ότι η τάση που την προκαλεί θα είναι και αυτή αρμονικής μορφής, με τη διαφορά ότι θα έχει μια διαφορά φάσης ως προς την παραμόρφωση.

Παράλληλα από την σχέση (2.24) μπορούμε να γράψουμε ότι,

$$\sigma(t) = E^*(i\omega)\varepsilon(t) = (E'(\omega) + iE''(\omega))\varepsilon(t) \quad (2.25)$$

όπου το μέγεθος $E^*(i\omega)$ αποτελεί το μιγαδικό μέτρο χαλάρωσης (complex modulus), το πραγματικό μέρος του οποίου $E'(\omega)$ ονομάζεται μέτρο αποθήκευσης (storage modulus), ενώ το φανταστικό μέρος $E''(\omega)$, ονομάζεται μέτρο απωλειών (loss modulus). Από τις σχέσεις (2.24) και (2.25) προκύπτουν τελικά οι εκφράσεις (2.26) και (2.27), όπου $\hat{E}(t) = E(t) - E_e$.

$$E'(\omega) = E_e + \omega \int_0^{\infty} \hat{E}(t') \sin \omega t' dt' \quad (2.26)$$

$$E''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} \hat{E}(t') \cos \omega t' dt' \quad (2.27)$$

Το πηλίκο του μέτρου απωλειών προς το μέτρο αποθήκευσης, ονομάζεται συντελεστής απωλειών και εκφράζει την εφαπτομένη της διαφοράς φάσης ανάμεσα στην επιβαλλόμενη δυναμική παραμόρφωση και την τάση που την προκαλεί, και επομένως η σχέση (2.25) μπορεί να γραφεί και με την μορφή της (2.29).

$$\tan \delta(\omega) \equiv \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)} \quad (2.28)$$

$$\sigma(t) = |E^*(i\omega)|\varepsilon_o e^{i(\omega t + \delta)} \quad (2.29)$$

Παρατηρώντας τώρα τις σχέσεις (2.26) και (2.27), βλέπουμε ότι αυτές παρουσιάζουν μια αντιστοιχία με τον μετασχηματισμό Fourier μιας συνάρτησης, ο οποίος ως γνωστός δίνεται από την έκφραση (2.30), ενώ παράλληλα, όπως αναλυτικά περιγράφεται στο παράρτημα Α (παράγραφος Α4.2) στο βιβλίο του

Tschoegl (1989) [30], η συνάρτηση $f(t)$ προκύπτει μέσω του αντίστροφου μετασχηματισμού από τις σχέσεις (2.31) και (2.32), όπου $f'(\omega) = \int_0^\infty f(t) \cos \omega t dt$ και $f''(\omega) = \int_0^\infty f(t) \sin \omega t dt$.

$$f^*(\omega) = F[f(t)] = \int_0^\infty f(t) \cos \omega t dt - i \int_0^\infty f(t) \sin \omega t dt \quad (2.30)$$

$$f(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty f'(\omega) \cos \omega t d\omega \quad (2.31)$$

$$f(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty f''(\omega) \sin \omega t d\omega \quad (2.32)$$

Από τις σχέσεις (2.31) και (2.32) λοιπόν, και θεωρώντας ότι $f(t) \equiv \hat{E}(t)$, $f'(\omega) \equiv \frac{E''(\omega)}{\omega}$ και $f''(\omega) \equiv \frac{E'(\omega) - E_e}{\omega}$, προκύπτουν οι εκφράσεις (2.33) και (2.34) για τη συνάρτηση του μέτρου χαλάρωσης ως προς τα δυναμικά μέτρα.

$$E(t) = E_e + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{E'(\omega) - E_e}{\omega} \sin \omega t d\omega \quad (2.33)$$

$$E(t) = E_e + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{E''(\omega)}{\omega} \cos \omega t d\omega \quad (2.34)$$

Είδαμε ότι όσον αφορά την δυναμική συμπεριφορά των ιξωδοελαστικών υλικών στην περίπτωση της χαλάρωσης, αυτή περιγράφεται από τη σχέση (2.25), ενώ παράλληλα διαπιστώσαμε ότι η επιβολή μιας παραμόρφωσης αρμονικής μορφής συνεπάγεται την εφαρμογή μιας τάσης αντίστοιχης μορφής με μία διαφορά φάσης. Αυτή η τελευταία παρατήρηση μας δίνει τη δυνατότητα να θεωρήσουμε ότι και στην περίπτωση που το αίτιο είναι η επιβολή μιας τάσης της μορφής $\sigma(t) = \sigma_0 e^{i\omega t}$, η παρατηρούμενη παραμόρφωση θα προκύπτει από τη σχέση (2.25) και θα είναι:

$$\varepsilon(t) = \frac{1}{E^*(i\omega)} \sigma(t) \quad (2.35)$$

Σε αντιστοιχία τώρα με το μιγαδικό μέτρο χαλάρωσης η μιγαδική ενδοτικότητα θα ορίζεται από τη σχέση (2.36), όπου $D^*(i\omega) = D'(\omega) - iD''(\omega)$.

$$\varepsilon(t) = D^*(i\omega) \sigma(t) \quad (2.36)$$

Συγκρίνοντας τις (2.35) και (2.36), προκύπτει τελικά η ακόλουθη έκφραση ανάμεσα στα δυναμικά μέτρα χαλάρωσης και ερπυσμού, η οποία, όπως είναι φανερό, είναι

πολύ πιο απλοποιημένη από την αντίστοιχη που ισχύει ανάμεσα στις συναρτήσεις του μέτρου χαλάρωσης και της ενδοτικότητας.

$$D^*(i\omega) = \frac{1}{E^*(i\omega)} \quad (2.37)$$

Όμοια με την περίπτωση της χαλάρωσης, προκύπτουν οι αντίστοιχες σχέσεις ανάμεσα στην ενδοτικότητα και τα δυναμικά μέτρα, όπου στην συγκεκριμένη περίπτωση θα είναι $D_e = D(\infty)$. Έχουμε δηλαδή ότι,

$$D'(\omega) = D_e - \omega \int_0^\infty (D_e - D(t')) \sin \omega t' dt' \quad (2.38)$$

$$D''(\omega) = \omega \int_0^\infty (D_e - D(t')) \cos \omega t' dt' \quad (2.39)$$

όπου το μέγεθος $D'(\omega)$ καλείται ενδοτικό μέτρο αποθήκευσης και το $D''(\omega)$ είναι το ενδοτικό μέτρο απωλειών, ενώ ο συντελεστής απωλειών θα δίνεται και πάλι από τον λόγο του $D''(\omega)$ προς το $D'(\omega)$.

$$\tan \delta(\omega) \equiv \frac{D''(\omega)}{D'(\omega)} \quad (2.40)$$

2.6. Φάσματα καθυστέρησης και χαλάρωσης.

Γνωρίζουμε, και θα δούμε παρακάτω, ότι υλικά τα οποία ακολουθούν έναν σχετικά απλό μηχανισμό χαλάρωσης, μπορούν να προσεγγιστούν με τη βοήθεια απλών εκθετικών συναρτήσεων ή από το άθροισμα αυτών. Στην πραγματικότητα βέβαια τα υλικά παρουσιάζουν μια ιξωδοελαστική συμπεριφορά που καλύπτει αρκετές δεκάδες στο πεδίο του χρόνου, και επομένως δεν είναι δυνατόν να μοντελοποιηθούν πλήρως με αυτόν τον τρόπο.

Αν θεωρήσουμε ότι μπορούμε να περιγράψουμε αυτή την ιξωδοελαστική συμπεριφορά για μικρά χρονικά διαστήματα με τμήματα απλών εκθετικών συναρτήσεων, τότε μπορεί να προκύψει μια συνάρτηση, έστω για το μέτρο χαλάρωσης $E(t)$, η οποία αποτελείται από μια κατανομή εκθετικών συναρτήσεων ως ακολούθως,

$$E(t) - E_e = \int_{-\infty}^{\infty} H(\rho) e^{-\frac{t}{\rho}} d \ln \rho = \int_0^{\infty} \frac{H(\rho)}{\rho} e^{-\frac{t}{\rho}} d\rho \quad (2.41)$$

όπου η συνάρτηση $H(\rho)$ καλείται φάσμα χαλάρωσης και $E_e = E(\infty)$ είναι το μέτρο ισορροπίας.

Όμοια ορίζεται και το φάσμα για την περίπτωση του ερπυσμού, οπότε η συνάρτηση ενδοτικότητας μπορεί να γραφεί ως,

$$D(t) = D(0) + \frac{t}{\eta} + \int_{-\infty}^{\infty} L(\tau) \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) d \ln \tau \quad (2.42)$$

ή

$$D(t) = D(0) + \frac{t}{\eta} + \int_0^{\infty} \frac{L(\tau)}{\tau} (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) d\tau \quad (2.43)$$

όπου το η αντιπροσωπεύει το ασυμπτωτικό ιξώδες, το οποίο για τα στερεά είναι άπειρο και επομένως ο όρος t/η μηδενίζεται, ενώ η συνάρτηση $L(\tau)$ καλείται φάσμα καθυστέρησης [18].

Έχοντας υπόψη τα παραπάνω, όσον αφορά τα φάσματα χαλάρωσης και καθυστέρησης, μπορούμε πλέον να εκφράσουμε και τις δυναμικές συναρτήσεις με βάση αυτά σύμφωνα με τις σχέσεις,

$$E'(\omega) = E_e + \int_0^{\infty} \frac{H(\rho)}{\rho} \frac{\omega^2 \rho^2}{1 + \omega^2 \rho^2} d\rho \quad (2.44)$$

$$E''(\omega) = \int_0^{\infty} \frac{H(\rho)}{\rho} \frac{\omega \rho}{1 + \omega^2 \rho^2} d\rho \quad (2.45)$$

για την χαλάρωση, ενώ όμοια προκύπτουν και για τον ερπυσμό, όπου

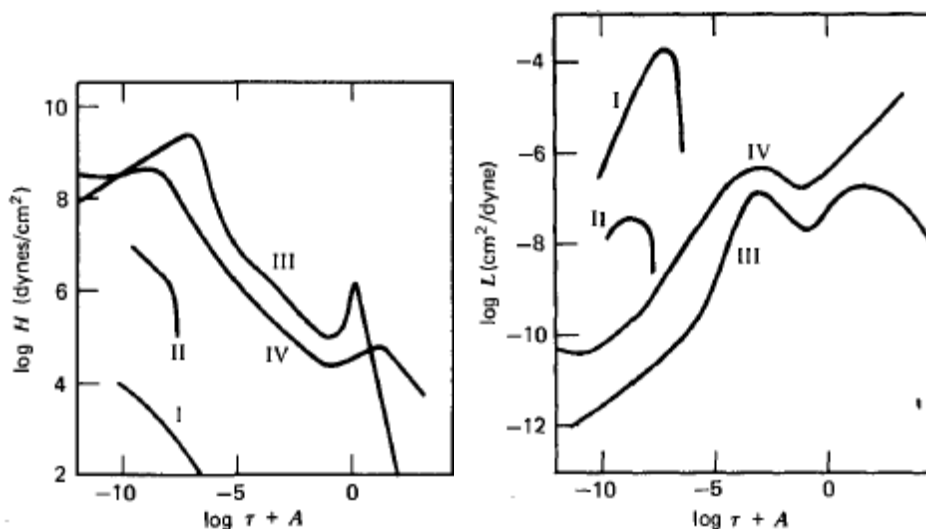
$$D'(\omega) = D(0) + \int_0^{\infty} \frac{L(\tau)}{\tau} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau \quad (2.46)$$

$$D''(\omega) = \int_0^{\infty} \frac{L(\tau)}{\tau} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau \quad (2.47)$$

Είναι φανερό λοιπόν ότι τα φάσματα χαλάρωσης και καθυστέρησης σχετίζονται μεταξύ τους, ενώ οι σχέσεις αυτές που τα συνδέουν, όπως αναλυτικά παρουσιάζονται από τους Ferry [2] και Lakes [31] στα βιβλία τους, είναι,

$$L(\tau) = \frac{H(\tau)}{\left[E_e - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(u)}{u} \frac{1}{1 - \frac{\tau}{u}} d \ln u \right]^2 + \pi^2 H^2(\tau)} \quad (2.48)$$

$$H(\rho) = \frac{L(\rho)}{\left[D(0) + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{L(u)}{1 - \frac{\rho}{u}} d \ln u \right]^2 + \pi^2 L^2(\rho)} \quad (2.49)$$



Σχήμα 2.3: Γραφική παράσταση των φασμάτων χαλάρωσης (αριστερά) και καθυστέρησης (δεξιά) για διάφορα πολυμερή υλικά.[2]

Στο σχήμα 2.3 παρουσιάζονται τυπικά γραφήματα των φασμάτων χαλάρωσης και καθυστέρησης πολυμερών υλικών, όπως είναι το poly(vinyl acetate) (II), η atactic polystyrene (III), το poly(n-octyl methacrylate) (IV).

2.7. Αρχή ισοδυναμίας χρόνου - θερμοκρασίας.

Όσα έχουν αναφερθεί έως τώρα υπέθεταν ότι το υλικό καταπονούνταν σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας. Ωστόσο βέβαια οι ιξωδοελαστικές συναρτήσεις εξαρτώνται τόσο από το χρόνο όσο και από τη θερμοκρασία, δεδομένου ότι η ιξωδοελαστική συμπεριφορά ενός υλικού προκύπτει ως αποτέλεσμα των ανακατατάξεων που συμβαίνουν στη μοριακή δομή αυτού, υπό την επίδραση κάποιας τάσης, διαδικασία η οποία εξαρτάται άμεσα από την ταχύτητα της κίνησης των μορίων και κατά συνέπεια επηρεάζεται από τη μεταβολή της θερμοκρασίας.

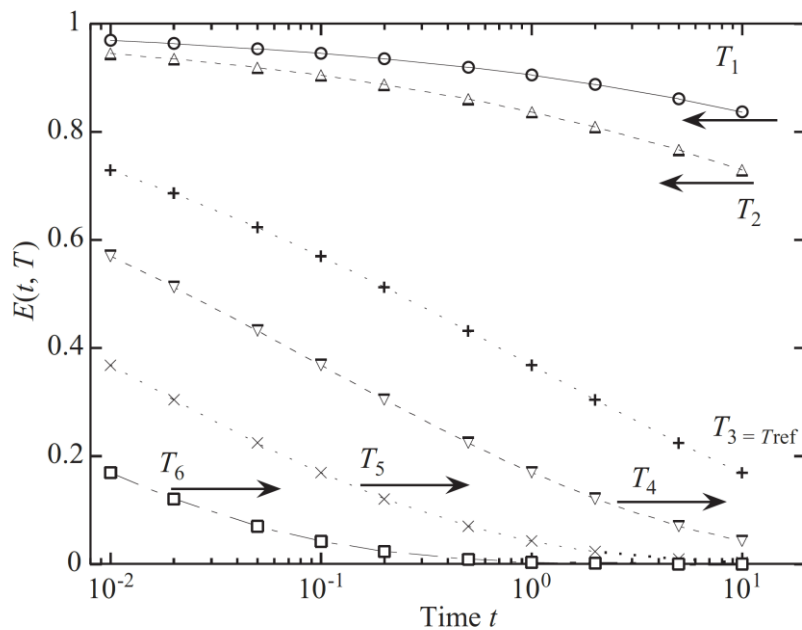
Σύμφωνα λοιπόν με τα όσα αναφέρει στο βιβλίο του ο Lakes (2009) [31], αν όλες εκείνες οι διεργασίες που συμβάλουν στην ιξωδοελαστική συμπεριφορά ενός υλικού επιταχύνονται με τον ίδιο ρυθμό από την αύξηση της θερμοκρασίας, τότε προκύπτει μια συνάρτηση του μέτρου χαλάρωσης (αντίστοιχα θα ισχύουν και για την συνάρτηση του μέτρου ενδοτικότητας) της μορφής που φαίνεται στην παράσταση (2.50) παρακάτω, όπου η παράμετρος $s = t/a_T(T)$ καλείται μειωμένος χρόνος (reduced time), T_0 είναι μια θερμοκρασία αναφοράς και $a_T(T)$ ο παράγοντας μετατροπής.

$$E(t, T) = E(s, T_0) \quad (2.50)$$

Ο παράγοντας αυτός μετατροπής εξαρτάται τόσο από τη θερμοκρασία όσο και από το υλικό, ενώ για τα πολυμερή, που μας απασχολούν στην παρούσα εργασία, ακολουθεί την εμπειρική σχέση (2.51) των Williams – Landel – Ferry (WLF), όπου T_{ref} είναι η θερμοκρασία αναφοράς.

$$\log a_T(T) = -\frac{C_1(T - T_{ref})}{C_2 + (T - T_{ref})} \quad (2.51)$$

Για τέτοιου είδους υλικά μια μεταβολή στη θερμοκρασία "τεντώνει" ή "συρρικνώνει" το αποτελεσματικό πεδίο του χρόνου, και δεδομένου ότι η γραφική παράσταση των ιξωδοελαστικών σταθερών γίνεται ως προς τον λογάριθμο του χρόνου ή της συχνότητας, αυτή η μεταβολή της θερμοκρασίας αντιπροσωπεύει μια οριζόντια μετακίνηση της αντίστοιχης καμπύλης κατά μήκος του άξονα του λογαριθμικού χρόνου ή της συχνότητας, όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.4. Τα υλικά που συμπεριφέρονται με αυτόν τον τρόπο, υπακούνε στην αρχή της ισοδυναμίας χρόνου-θερμοκρασίας, και ονομάζονται θερμορολογικά απλά.

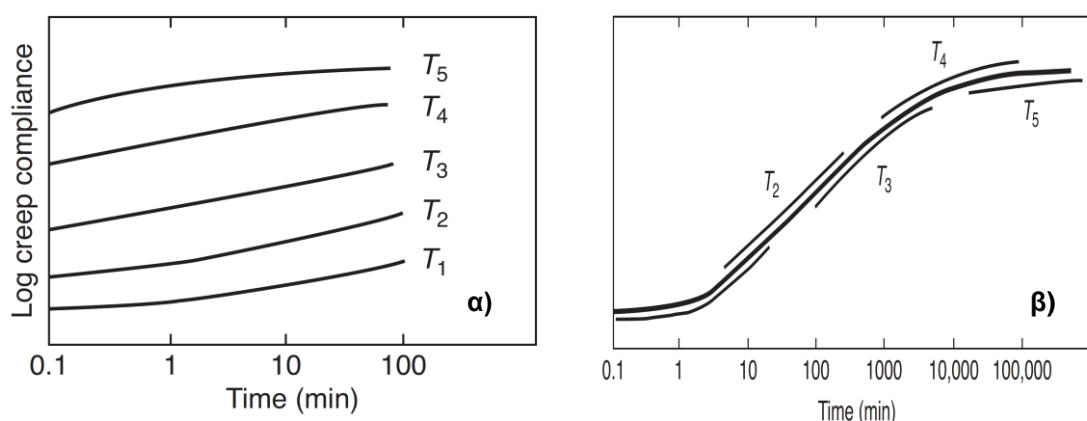


Σχήμα 2.4: Καμπύλες χαλάρωσης για διάφορες τιμές θερμοκρασίας.

Εκμεταλλευόμενοι τώρα την παραπάνω ιδιότητα των θερμορολογικά απλών υλικών, και μέσω της διαδικασίας υπέρθεσης χρόνου-θερμοκρασίας (Time Temperature Superposition (TTS)) μπορούμε να κατασκευάσουμε τις καμπύλες των βασικών ιξωδοελαστικών συναρτήσεων για ένα μεγάλο εύρος χρόνου ή συχνότητας, χωρίς να απαιτείται η διεξαγωγή πολύπλοκων και μεγάλης χρονικής διάρκειας πειραμάτων. Η καμπύλη που προκύπτει από την παραπάνω διαδικασία ονομάζεται "master curve".

Έτσι λοιπόν, εκτελούμε μια σειρά από πειράματα (έστω ερπυσμού) συγκεκριμένης και πεπερασμένης χρονικής διάρκειας για διάφορες τιμές θερμοκρασίας, οπότε προκύπτουν οι αντίστοιχες καμπύλες του μέτρου ενδοτικότητας όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.5.α. Η τελική καμπύλη (master curve) της ζητούμενης ιξωδοελαστικής συνάρτησης (στη συγκεκριμένη περίπτωση του μέτρου ενδοτικότητας) για μια συγκεκριμένη θερμοκρασία αναφοράς, προκύπτει ως εξής:

1. Αρχικά επιλέγεται αυτή η θερμοκρασία αναφοράς (έστω T_1), ενώ η καμπύλη που αντιστοιχεί σε αυτή την θερμοκρασία λαμβάνεται αυτούσια χωρίς να υπάρξει κάποια μετακίνηση.
2. Στη συνέχεια οι υπόλοιπες καμπύλες, για θερμοκρασίες μεγαλύτερες ή μικρότερες της θερμοκρασίας αναφοράς, μετατοπίζονται κατάλληλα κατά μήκος του άξονα του λογαριθμικού χρόνου, ώστε αυτές να συμπέσουν σε κάποιο βαθμό, όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.5.β.



Σχήμα 2.5: α) Καμπύλες του μέτρου ενδοτικότητας για διάφορες τιμές θερμοκρασίας. β) Τελική καμπύλη "master curve", όπως προκύπτει από την διαδικασία υπέρθεσης χρόνου-θερμοκρασίας.

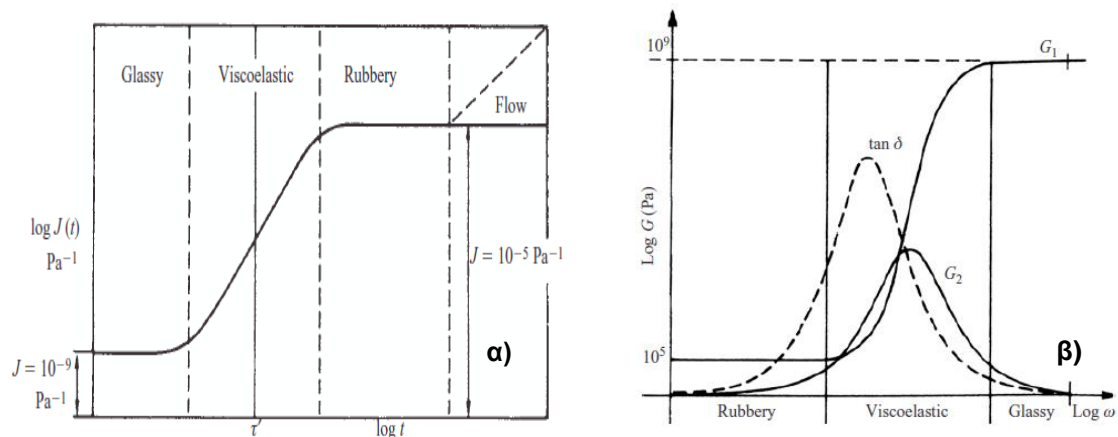
Στην περίπτωση που δεν είναι δυνατόν να υπάρξει σύμπτωση μεταξύ των καμπυλών, τότε το υλικό δεν είναι θερμορολογικά απλό.

2.8. Χαρακτηριστικές περιοχές βασικών ιξωδοελαστικών συναρτήσεων.

Έχοντας εξετάσει την επίδραση που έχει η θερμοκρασία στις βασικές ιξωδοελαστικές συναρτήσεις, είναι η στιγμή να αναφερθούμε στην σχέση που υφίσταται ανάμεσα στις βασικές αυτές συναρτήσεις και τη χημική δομή των υλικών.

Έτσι λοιπόν, και παρατηρώντας τις καμπύλες των βασικών ιξωδοελαστικών συναρτήσεων, οι οποίες συνήθως παριστάνονται σε κλίμακες με βάση τον δεκαδικό λογάριθμο, καθώς αυτές εκτείνονται σε ένα πολύ μεγάλο εύρος τιμών στο πεδίο του χρόνου και της συχνότητας, διακρίνουμε τρεις βασικές περιοχές (Σχήμα 2.6):

α. Σε μικρούς χρόνους (ή μεγάλες συχνότητες) και χαμηλές θερμοκρασίες, έχουμε μία περιοχή όπου το υλικό παρουσιάζει υαλώδη συμπεριφορά (glassy zone) με την τιμή του μέτρου χαλάρωσης ή ενδοτικότητας να μεταβάλλεται ελάχιστα έως καθόλου. Σε αυτήν την περιοχή, η δυσκαμψία του υλικού συνδέεται με τις αλλαγές στην αποθηκευμένη ελαστική ενέργεια παραμόρφωσης, ενώ οι μετακινήσεις των μορίων του από τη θέση ισορροπίας είναι μικρές και περιορισμένες.



Σχήμα 2.6: α) Χαρακτηριστικές περιοχές ιξωδοελαστικότητας όπως παρατηρούνται σε μία καμπύλη του μέτρου ενδοτικότητας. β) Χαρακτηριστικές περιοχές ιξωδοελαστικότητας σε αντιδιαστολή με τις καμπύλες του μέτρου αποθήκευσης και του μέτρου απωλειών.

β. Σε μεγάλους χρόνους (ή μικρές συχνότητες) και υψηλές θερμοκρασίες, έχουμε αντίστοιχα μια περιοχή ισορροπίας, όπου το υλικό παρουσιάζει συμπεριφορά ελαστομερούς (rubbery zone). Η συμπεριφορά του υλικού χαρακτηρίζεται από τη σχετική ευελιξία των μοριακών αλυσίδων, ενώ οδηγείται σε μία κατάσταση μέγιστης εντροπίας, με τις παραμορφώσεις να συνδέονται με αλλαγές στη διάταξη των μορίων.

γ. Μεταξύ των δύο παραπάνω περιοχών, συναντάμε μία περιοχή μετάβασης (transition zone), όπου και παρατηρείται η κύρια ιξωδοελαστική συμπεριφορά του υλικού, η οποία κυριαρχείται από την αναδιάταξη των μοριακών του τμημάτων. Ουσιαστικά έχουμε ένα μεταβατικό στάδιο όπου το υλικό διέρχεται από την υαλώδη κατάσταση σε αυτή του ελαστομερούς.

Οι χαρακτηριστικές αυτές περιοχές παρατηρούνται και στις καμπύλες των δυναμικών μέτρων, όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.6.β. Αυτό που διαπιστώνουμε

είναι ότι στις περιοχές υαλώδους και ελαστομερούς συμπεριφοράς των υλικών, οι τιμές του μέτρου απωλειών είναι μηδενικές, γεγονός που εκφράζει την ταύτιση φάσης ανάμεσα στην επιβαλλόμενη τάση και την παρατηρούμενη παραμόρφωση, ενώ παράλληλα η μέγιστη τιμή παρατηρείται σε μία συχνότητα όπου το μέτρο αποθήκευσης παρουσιάζει τον μεγαλύτερο ρυθμό μεταβολής.

3. Μοντελοποίηση – Αντιστοιχία με μηχανικά μοντέλα

3.1. Γενικά

Μια απλή μέθοδος αναπαράστασης των θεμελιωδών ιξωδοελαστικών μεγεθών, και κατά συνέπεια της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς των υλικών, είναι με τη χρήση απλών εκθετικών συναρτήσεων, όπου το μέτρο χαλάρωσης και η ενδοτικότητα εκφράζεται με βάση τις σχέσεις (3.1) και (3.2) αντίστοιχα, όπου η παράμετρος ρ καλείται χρόνος χαλάρωσης ενώ το τ χρόνος καθυστέρησης.

$$E(t) = E_0 e^{-\frac{t}{\rho}} \quad (3.1)$$

$$D(t) = D_0 (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (3.2)$$

Οι παραπάνω σχέσεις δύναται να αντιστοιχηθούν σε απλά μηχανικά μοντέλα, αποτελούμενα από ελατήρια ($\sigma_s = E \varepsilon_s$), τα οποία συμπεριφέρονται απόλυτα ελαστικά, και αποσβεστήρες με πλήρως ιξώδη απόκριση ($\sigma_d = \eta \frac{d\varepsilon_d}{dt}$). Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν και τα μοντέλα Maxwell και Kelvin, τα οποία θα αναλυθούν παρακάτω.

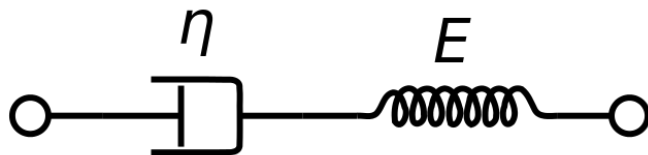
Βέβαια, ενώ τα απλά μοντέλα Maxwell και Kelvin (Voigt) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να περιγράψουν τα φαινόμενα της χαλάρωσης και του ερπυσμού αντίστοιχα, με τη βοήθεια απλών εκθετικών συναρτήσεων, αδυνατούν να αποδώσουν πλήρως την ιξωδοελαστική συμπεριφορά των υλικών, όταν αυτή εξετάζεται για ένα πολύ μεγάλο διάστημα στο πεδίο του χρόνου, της τάξης των αρκετών δεκάδων. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιούνται πιο πολύπλοκα μοντέλα, τα οποία προκύπτουν από τον συνδυασμό των απλών μοντέλων Maxwell και Kelvin, όπως τα γενικευμένα Maxwell και Kelvin, τα οποία θα αναλύσουμε στη συνέχεια, καθώς και το τριπαραμετρικό μοντέλο Zener.

3.2. Το μοντέλο Maxwell

Αποτελείται από ένα γραμμικό ελατήριο συνδεδεμένο σε σειρά με έναν αποσβεστήρα, όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.1. Είναι φανερό, από την εν λόγω διάταξη, ότι η εφαρμογή μιας τάσης σ στα άκρα του μοντέλου συνεπάγεται πως η τάση αυτή είναι κοινή και για τα δύο στοιχεία. Ισχύει δηλαδή η σχέση (3.3), όπου οι

δείκτες “s” και “d” εκφράζουν αντίστοιχα το ελατήριο (spring) και τον αποσβεστήρα (dashpot).

$$\sigma_s = \sigma_d = \sigma \quad (3.3)$$



Σχήμα 3.1: Το απλό μοντέλο Maxwell.

Από την άλλη πλευρά, η συνολική παρατηρούμενη παραμόρφωση για το μοντέλο Maxwell θα προκύπτει από το άθροισμα των επί μέρους παραμορφώσεων του ελατηρίου (ε_s) και του αποσβεστήρα (ε_d), όπως φαίνεται και από τη σχέση (3.4).

$$\varepsilon = \varepsilon_s + \varepsilon_d \quad (3.4)$$

Αν θεωρήσουμε τώρα τον ρυθμό μεταβολής των παραμορφώσεων, και σε συνδυασμό με την (3.3) και τις καταστατικές σχέσεις του ελατηρίου και του αποσβεστήρα, όπως αυτές παρουσιάστηκαν προηγουμένως, θα πάρουμε τελικά την σχέση (3.5), όπου $\tau = \frac{\eta}{E}$.

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_s}{dt} + \frac{d\varepsilon_d}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}$$

ή διαφορετικά

$$(3.5)$$

$$E \frac{d\varepsilon(t)}{dt} = \frac{d\sigma(t)}{dt} + \frac{E}{\eta} \sigma(t) = \frac{d\sigma(t)}{dt} + \frac{\sigma(t)}{\tau}$$

Έτσι λοιπόν, και μελετώντας το μοντέλο Maxwell μέσω ενός πειράματος χαλάρωσης, επιβάλλουμε μια παραμόρφωση της μορφής $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 u(t)$, με αποτέλεσμα, να προκύπτει τελικά η σχέση (3.6) για το μέτρο χαλάρωσης, όπου η παράμετρος $\rho = \tau = \frac{\eta}{E}$, αντιστοιχεί στον χρόνο χαλάρωσης.

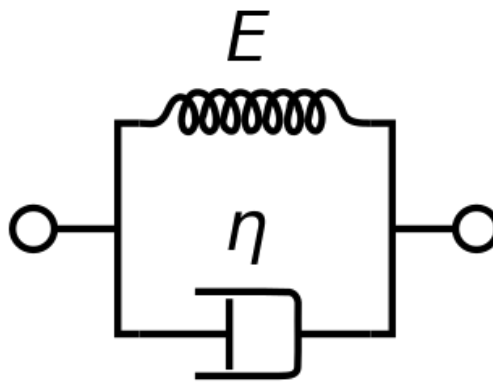
$$E(t) = E e^{-\frac{t}{\rho}} \quad (3.6)$$

Από την άλλη πλευρά βέβαια, αν εξετάσουμε την συμπεριφορά του μοντέλου Maxwell στον ερπυσμό εφαρμόζοντας μια βηματική συνάρτηση τάσης, προκύπτει η σχέση (3.7) για το μέτρο ενδοτικότητας, όπου είναι φανερό πως η γραφική αναπαράσταση αυτής είναι μία ευθεία γραμμή, και δεν ανταποκρίνεται στον πρωταρχικό ερπυσμό.

$$D(t) = \frac{1}{E} + \frac{t}{\eta} \quad (3.7)$$

3.3. Το μοντέλο Kelvin (Voigt)

Αποτελείται από ένα γραμμικό ελατήριο και έναν αποσβεστήρα συνδεδεμένα εν παραλλήλω, έτσι ώστε και τα δύο στοιχεία να δέχονται την ίδια παραμόρφωση, ενώ η συνολική επιβαλλόμενη τάση να είναι ίση με το άθροισμα των τάσεων που εφαρμόζεται σε κάθε στοιχείο χωριστά, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2, και εκφράζεται από τη σχέση (3.8).



Σχήμα 3.2: Το απλό μοντέλο Kelvin.

$$\sigma = \sigma_s + \sigma_d = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

ή διαφορετικά

$$(3.8)$$

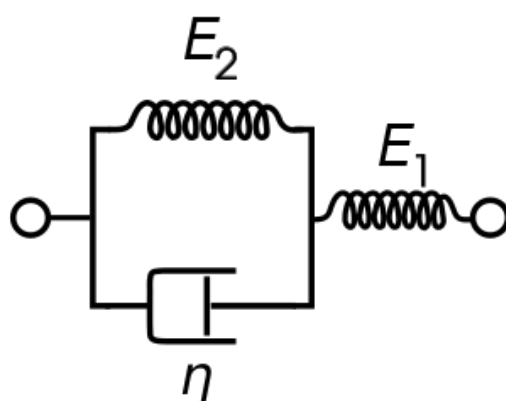
$$\frac{\sigma(t)}{E} = \varepsilon(t) + \frac{\eta}{E} \frac{d\varepsilon(t)}{dt} = \varepsilon(t) + \tau \frac{d\varepsilon(t)}{dt}$$

Όπως και με την προηγούμενη περίπτωση, προκύπτει ότι η συνάρτηση ενδοτικότητας, για το μοντέλο Kelvin, θα δίνεται από τη σχέση (3.9), όπου η παράμετρος $\tau = \frac{\eta}{E}$ εκφράζει τον χρόνο καθυστέρησης, ενώ η συνάρτηση του μέτρου χαλάρωσης θα αντιπροσωπεύεται από μία σταθερά ακολουθούμενη από μία συνάρτηση δέλτα.

$$D(t) = \frac{1}{E} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad (3.9)$$

3.4. Το μοντέλο Zener

Από τα παραπάνω είναι φανερό ότι ενώ το μοντέλο Maxwell μπορεί να περιγράψει, έως έναν βαθμό, το φαινόμενο της χαλάρωσης και το αντίστοιχο μοντέλο Kelvin το φαινόμενο του ερπυσμού, κανένα από τα δύο αυτά απλά μοντέλα δεν είναι δυνατόν να περιγράψουν πλήρως την ιξωδοελαστική συμπεριφορά ενός υλικού. Για τον σκοπό αυτό απαιτούνται πιο πολύπλοκα μοντέλα, όπως είναι και το τριπαραμετρικό μοντέλο που αποτελείται από ένα απλό στοιχείο Kelvin και ένα γραμμικό ελατήριο συνδεδεμένα σε σειρά, όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.3. Το μοντέλο αυτό καλείται μοντέλο Zener, ενώ είναι γνωστό και ως το μοντέλο του τυπικού γραμμικού στερεού (Standard Linear Solid Model).



Σχήμα 3.3: Το τριπαραμετρικό μοντέλο Zener – Εκδοχή Kelvin (Standard Linear Solid Model).

Λαμβάνοντας υπόψη τώρα το γεγονός ότι τα παραπάνω στοιχεία συνδέονται σε σειρά, η εφαρμοζόμενη τάση (σ) θα είναι κοινή και για τα δύο, ενώ η συνολική παρατηρούμενη παραμόρφωση θα προκύπτει από το άθροισμα των επί μέρους παραμορφώσεων του ελατηρίου (ε_1) και του μοντέλου Kelvin (ε_2) αντίστοιχα.

Έτσι λοιπόν, και μελετώντας ξεχωριστά τα στοιχεία που συνθέτουν το μοντέλο Zener, θα πάρουμε τις καταστατικές σχέσεις του μοντέλου Kelvin, όπως περιγράφεται από τη σχέση (3.8), καθώς και την αντίστοιχη για το γραμμικό ελατήριο, όπως παρουσιάζονται από τις παρακάτω εκφράσεις (3.10) και (3.11) αντίστοιχα.

$$\frac{\sigma}{E_2} = \varepsilon_2 + \tau \frac{d\varepsilon_2}{dt} \quad \text{όπου} \quad \tau = \frac{\eta}{E_2} \quad (3.10)$$

$$\sigma = E_1 \varepsilon_1 \quad (3.11)$$

Αν τώρα θεωρήσουμε τον ρυθμό μεταβολής της σχέσης (3.11) και προσθέσουμε κατά μέλη με την σχέση (3.10), θα προκύψει η τελική καταστατική σχέση του μοντέλου Zener, όπως παρουσιάζεται από την έκφραση (3.12).

$$\frac{E_1 + E_2}{E_1 E_2} \sigma(t) + \frac{\tau}{E_1} \frac{d\sigma(t)}{dt} = \varepsilon(t) + \tau \frac{d\varepsilon(t)}{dt} \quad (3.12)$$

Προκειμένου να εξαχθούν οι θεμελιώδεις ιξωδοελαστικές συναρτήσεις του τριπαραμετρικού αυτού μοντέλου, εφαρμόζουμε στην σχέση (3.12) τον μετασχηματισμό Laplace, και εκμεταλλευόμενοι τις ιδιότητες του μετασχηματισμού, καθώς και το γεγονός ότι $\varepsilon(0) = 0$ και $\sigma(0) = 0$, θα πάρουμε τελικά την ακόλουθη σχέση.

$$\bar{\varepsilon}(s) = s \left[\frac{1}{E_1} \frac{1}{s} + \frac{1}{E_2} \left(\frac{1}{s} - \frac{1}{s + \frac{1}{\tau}} \right) \right] \bar{\sigma}(s) \quad (3.13)$$

Από την παραπάνω σχέση, και συγκρίνοντάς την με την (2.16) προκύπτει ο μετασχηματισμός Laplace της συνάρτησης του μέτρου ενδοτικότητας, όπως εκφράζεται από την (3.14).

$$\bar{D}(s) = \frac{1}{E_1} \frac{1}{s} + \frac{1}{E_2} \left(\frac{1}{s} - \frac{1}{s + \frac{1}{\tau}} \right) \quad (3.14)$$

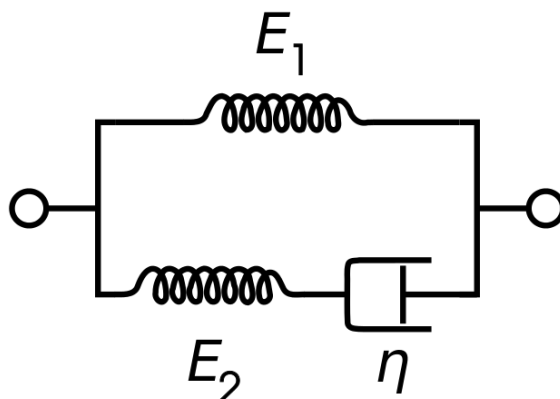
Η τελική συνάρτηση ενδοτικότητας, που χαρακτηρίζει το μοντέλο Zener, εξάγεται με τον αντίστροφο μετασχηματισμό της (3.14), και θα έχει τη μορφή της σχέσης (3.15), όπου η παράμετρος τ είναι ο χρόνος καθυστέρησης.

$$D(t) = \frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right), \quad \tau = \frac{\eta}{E_2} \quad (3.15)$$

Όσον αφορά τώρα την συνάρτηση του μέτρου χαλάρωσης, η τελευταία προκύπτει από τον αντίστροφο μετασχηματισμό Laplace του $\bar{E}(s)$, το οποίο προκύπτει από την σχέση (2.17) που το συνδέει με το $\bar{D}(s)$, και εκφράζεται από την σχέση (3.16), όπου η παράμετρος ρ είναι ο χρόνος χαλάρωσης.

$$E(t) = \frac{E_1 E_2}{E_1 + E_2} + \frac{E_1^2}{E_1 + E_2} e^{-\frac{t}{\rho}}, \quad \rho = \frac{E_2}{E_1 + E_2} \tau \quad (3.16)$$

Βέβαια, εκτός από την εκδοχή του μοντέλου Zener που παρουσιάστηκε παραπάνω, υπάρχει και αυτή όπου το εν λόγω μοντέλο προκύπτει από ένα απλό στοιχείο Maxwell και ένα γραμμικό ελατήριο συνδεδεμένα παράλληλα, όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.4.



Σχήμα 3.4: Το τριπαραμετρικό μοντέλο Zener – Εκδοχή Maxwell (Standard Linear Solid Model).

Σε αυτήν την περίπτωση, και εργαζόμενοι με τον ίδιο τρόπο, οι συναρτήσεις του μέτρου χαλάρωσης και της ενδοτικότητας θα εκφράζονται από τις σχέσεις (3.17) και (3.18), όπου οι παράμετροι ρ και τ είναι οι χρόνοι χαλάρωσης και καθυστέρησης αντίστοιχα.

$$E(t) = E_1 + E_2 e^{-\frac{t}{\rho}}, \quad \rho = \frac{\eta}{E_2} \quad (3.17)$$

$$D(t) = \frac{1}{E_1} - \frac{E_2}{E_1(E_1 + E_2)} e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad \tau = \frac{E_1 + E_2}{E_2} \rho \quad (3.18)$$

3.5. Τα γενικευμένα μοντέλα Maxwell και Kelvin.

Στην προσπάθεια τώρα για μια πιο ολοκληρωμένη περιγραφή της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς των υλικών με τη βοήθεια πολυπλοκότερων μηχανικών μοντέλων, έρχονται να προστεθούν και τα γενικευμένα μοντέλα Maxwell και Kelvin, τα οποία προκύπτουν από κατάλληλους συνδυασμούς, σε σειρά ή εν παραλλήλω, δύο ή περισσότερων απλών στοιχείων Maxwell και Kelvin με μεμονωμένα γραμμικά ελατήρια ή αποσβεστήρες.

Τα γενικευμένα αυτά μοντέλα χαρακτηρίζονται ως συζυγή μεταξύ τους, καθώς παρουσιάζουν πανομοιότυπη συμπεριφορά στην ίδια διέγερση, ενώ παράλληλα διέπονται από συγκεκριμένους κανόνες, οι οποίοι διατυπώθηκαν από τον Alfrey και είναι γνωστοί και ως κανόνες Alfrey (Tschoegl (1989) [30]).

Οι συγκεκριμένοι κανόνες ισχύουν μόνο για τα εν σειρά ή τα εν παραλλήλω συνδυασμένα μοντέλα, ενώ σύμφωνα με αυτούς για να θεωρηθούν δύο μοντέλα ως συζυγή θα πρέπει να ικανοποιούνται οι ακόλουθες συνθήκες:

1. Ο αριθμός των στοιχείων από κάθε είδος (ελατήριο ή αποσβεστήρας) να παραμένει ο ίδιος.

2. Ο παράλληλος συνδυασμός δύο στοιχείων διαφορετικού είδους αντικαθίσταται από έναν συνδυασμό εν σειρά και αντίστροφα.

3. Η απουσία (παρουσία) ενός απομονωμένου στοιχείου ενός είδους, απαιτεί την παρουσία (απουσία) ενός απομονωμένου στοιχείου του άλλου είδους στο συζυγές μοντέλο.

Στις ακόλουθες παραγράφους θα περιγράψουμε αυτά τα γενικευμένα μοντέλα Maxwell και Kelvin

3.5.1 Το γενικευμένο μοντέλο Maxwell.

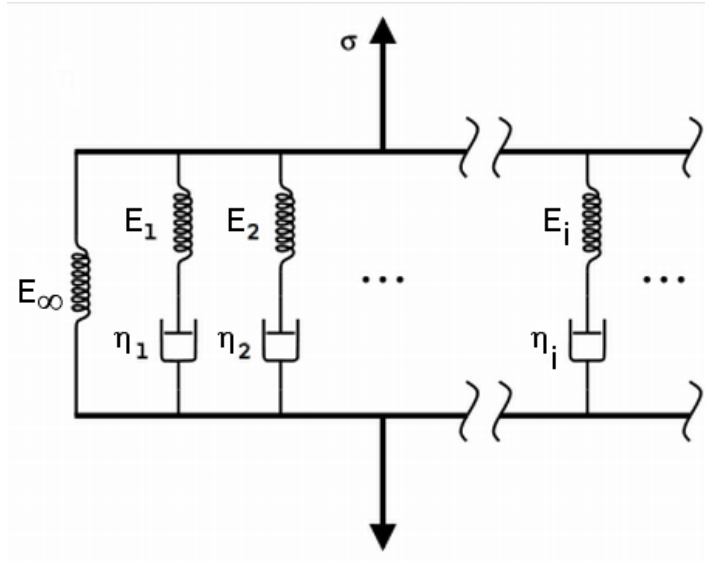
Προκύπτει από την τοποθέτηση δύο ή περισσότερων μοντέλων Maxwell συνδεδεμένων παράλληλα μεταξύ τους, με τη συνάρτηση του μέτρου χαλάρωσης να εκφράζεται μέσω της σχέσης (3.19). Είναι φανερό ότι η τελευταία είναι το αποτέλεσμα της υπέρθεσης απλών εκθετικών συναρτήσεων, οι οποίες αντιπροσωπεύουν κάθε ένα από τα μεμονωμένα στοιχεία που μετέχουν στο γενικευμένο μοντέλο.

$$E(t) = \sum_{j=1}^N E_j e^{-\frac{t}{\rho_j}} \quad (3.19)$$

Στην παραπάνω σχέση, οι όροι E_j αντιπροσωπεύουν την ελαστικότητα του ελατηρίου του εκάστοτε στοιχείου Maxwell του γενικευμένου μοντέλου, ενώ οι όροι $\rho_j = \eta_j / E_j$ τους αντίστοιχους χρόνους χαλάρωσης, με την σειρά που εμφανίζεται σε αυτή να ονομάζεται σειρά Prony.

Βέβαια, το μοντέλο που αναλύθηκε παριστάνει τη συμπεριφορά υλικών τα οποία παρουσιάζουν χαρακτηριστικά ρευστών, ενώ προκειμένου να μπορέσουμε να μοντελοποιήσουμε και τα στερεά υλικά, αρκεί η προσθήκη ενός μεμονωμένου ελατηρίου συνδεδεμένου εν παραλλήλω με τα υπόλοιπα στοιχεία Maxwell του γενικευμένου μοντέλου, όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.5, με την αντίστοιχη σχέση του μέτρου χαλάρωσης να προκύπτει πλέον από τη σχέση (3.20). Στην τελευταία, ο όρος E_e , αντιπροσωπεύει την τιμή του μέτρου χαλάρωσης σε άπειρο χρόνο, και σε αντιστοιχία με το σχήμα 3.5 εκφράζει το μέτρο ελαστικότητας του μεμονωμένου ελατηρίου, και επομένως θα είναι $E_e = E_\infty$.

$$E(t) = E_e + \sum_{j=1}^N E_j e^{-\frac{t}{\rho_j}} \quad (3.20)$$



Σχήμα 3.5: Το γενικευμένο μοντέλο Maxwell.

Η σχέση (3.20) μπορεί να γραφεί και με την μορφή της (3.21), με την παράμετρο E_g να εκφράζει το μέτρο ελαστικότητας σε μηδενικό χρόνο, όπου η συμπεριφορά του υλικού προσομοιάζει αυτή ενός υαλώδους υλικού (glassy state), και εκφράζεται μέσω της σχέσης (3.22).

$$E(t) = E_g - \sum_{j=1}^N E_j \left(1 - e^{-\frac{t}{\rho_j}}\right) \quad (3.21)$$

$$E_g = E(0) = E_e + \sum_{j=1}^N E_j \quad (3.22)$$

Με βάση τα παραπάνω λοιπόν, και ανάλογα αν χρησιμοποιούμε τη σχέση (3.20) ή (3.21), μπορούμε να υπολογίσουμε το μιγαδικό μέτρο χαλάρωσης, το οποίο θα εκφράζεται από τις (3.23) ή (3.24) αντίστοιχα, με τα αναλογούντα μέτρα αποθήκευσης και απωλειών να δίνονται από τις (3.25) και (3.26).

$$E^*(i\omega) = E_e + \sum_{j=1}^N \frac{E_j i\omega \rho_j}{1 + i\omega \rho_j} \quad (3.23)$$

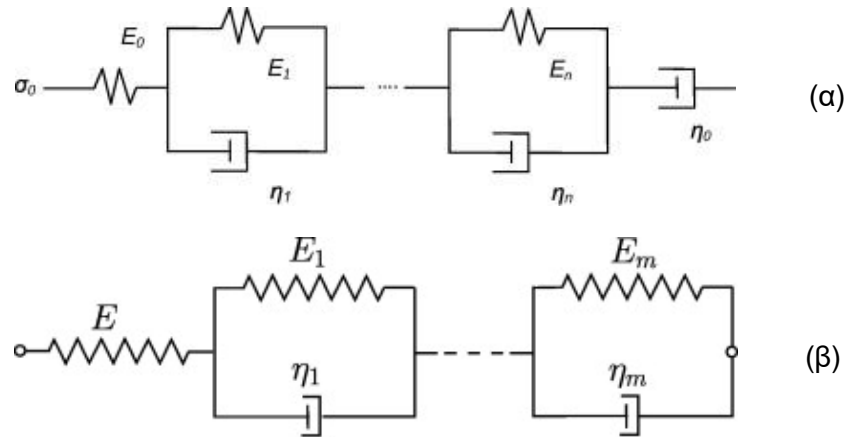
$$E^*(i\omega) = E_g - \sum_{j=1}^N \frac{E_j}{1 + i\omega \rho_j} \quad (3.24)$$

$$E'(\omega) = E_e + \sum_{j=1}^N \frac{E_j \omega^2 \rho_j^2}{1 + \omega^2 \rho_j^2} \quad \text{ή} \quad E'(\omega) = E_g - \sum_{j=1}^N \frac{E_j}{1 + \omega^2 \rho_j^2} \quad (3.25)$$

$$E''(\omega) = \sum_{j=1}^N \frac{E_j \omega \rho_j}{1 + \omega^2 \rho_j^2} \quad (3.26)$$

3.5.2 Το γενικευμένο μοντέλο Kelvin.

Όπως είδαμε, το γενικευμένο μοντέλο Kelvin αποτελεί το συζυγές του αντίστοιχου γενικευμένου μοντέλου Maxwell, ενώ οι αναπαραστάσεις αυτού για ρευστή και μη ρευστή συμπεριφορά, όπως προκύπτουν από την εφαρμογή των κανόνων Alfrey παρουσιάζονται στο σχήμα 3.6.



Σχήμα 3.6: Γενικευμένο μοντέλο Kelvin για (α) ρευστή και (β) μη ρευστή συμπεριφορά.

Η συνάρτηση ενδοτικότητας, η οποία χαρακτηρίζει το γενικευμένο μοντέλο Kelvin για τα υλικά με μη ρευστή συμπεριφορά, θα δίνεται από τη σχέση (3.27), όπου $D_g = D(0)$.

$$D(t) = D_g + \sum_{j=1}^M D_j \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_j}} \right) \quad (3.27)$$

Στην παραπάνω σχέση, οι όροι D_j αντιπροσωπεύουν το μέτρο ενδοτικότητας του εκάστοτε στοιχείου Kelvin του γενικευμένου μοντέλου, ενώ οι όροι τ_j τους αντίστοιχους χρόνους καθυστέρησης, ενώ αυτή μπορεί να γραφεί και με την μορφή της (3.28), με την παράμετρο D_e να εκφράζει το μέτρο ενδοτικότητας σε άπειρο χρόνο, όπου η συμπεριφορά του υλικού προσομοιάζει αυτή του ελαστομερούς (rubbery state), και προκύπτει από τη σχέση (3.29).

$$D(t) = D_e - \sum_{j=1}^M D_j e^{-\frac{t}{\tau_j}} \quad (3.28)$$

$$D_e = D_g + \sum_{j=1}^M D_j \quad (3.29)$$

Όπως και στην περίπτωση του γενικευμένου μοντέλου Maxwell προηγουμένως, η μιγαδική ενδοτικότητα για το γενικευμένο Kelvin θα δίνεται από τις σχέσεις (3.30) και (3.31), με τα ενδοτικά μέτρα αποθήκευσης και απωλειών να προσδιορίζονται αντίστοιχα από τις σχέσεις (3.32) και (3.33).

$$D^*(i\omega) = D_g + \sum_{j=1}^M \frac{D_j}{1 + i\omega\tau_j} \quad (3.30)$$

$$D^*(i\omega) = D_e - \sum_{j=1}^M \frac{D_j i\omega\tau_j}{1 + i\omega\tau_j} \quad (3.31)$$

$$D'(\omega) = D_g + \sum_{j=1}^M \frac{D_j}{1 + \omega^2\tau_j^2} \quad \text{ή} \quad D'(\omega) = D_e - \sum_{j=1}^M \frac{D_j \omega^2\tau_j^2}{1 + \omega^2\tau_j^2} \quad (3.32)$$

$$D''(\omega) = \sum_{j=1}^M \frac{D_j \omega\tau_j}{1 + \omega^2\tau_j^2} \quad (3.33)$$

3.6. Μοντέλα κλασματικής παραγώγου (Fractional Models).

Η θεωρία του λογισμού της κλασματικής παραγώγου (Fractional Calculus) πραγματεύεται με παραγώγους και ολοκληρώματα μη ακέραιας τάξης. Υπάρχουν διάφοροι ορισμοί κλασματικών τελεστών οι οποίοι χρησιμοποιούνται στις εφαρμογές, ενώ αυτός που συναντάται συχνότερα είναι ο κλασματικός τελεστής του ολοκληρώματος Riemann-Liouville τάξης $a > 0$, το οποίο εκφράζεται από την σχέση (3.34), όπου Γ είναι η συνάρτηση Γάμμα, και x_0 είναι ένα τυχαίο σημείο, για το οποίο από εδώ και στο εξής θα θεωρούμε ότι $x_0 = 0$ (Katicha – Flintsch (2012) [25]). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο κλασματικός τελεστής του ολοκληρώματος Riemann-Liouville, αποτελεί μια γενίκευση του πολλαπλού ολοκληρώματος Cauchy (Mainardi (2010) [32]).

$$I_{x_0}^a f(x) = \frac{1}{\Gamma(a)} \int_{x_0}^x f(\xi) (x - \xi)^{a-1} d\xi \quad (3.34)$$

Λαμβάνοντας υπόψη τώρα ότι ο αντίστροφος τελεστής του ολοκληρώματος είναι η παράγωγος, μπορούμε να ορίσουμε την κλασματική παράγωγο D^a τάξης $a > 0$ μέσω του ολοκληρώματος Riemann-Liouville I^{-a} , όπως φαίνεται και στη σχέση (3.35), όπου $m - 1 < a < m$, $m \in \mathbb{N}$ (Gorenflo, Mainardi (1997) [33]).

$$D^a f(x) = D^m I^{m-a} f(x) = \frac{1}{\Gamma(m-a)} \frac{d^m}{dx^m} \int_0^x f(\xi) (x-\xi)^{m-a-1} d\xi \quad (3.35)$$

Γενικότερα βέβαια, για την περιγραφή της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς των πολυμερών υλικών, χρησιμοποιείται ο ορισμός της κλασματικής παραγώγου που εισήγαγε ο Caputo (1967) [34], όπως αυτή παρουσιάζεται στην σχέση (3.36), όπου $m - 1 < a < m$, $m \in \mathbb{N}$ και $a > 0$.

$$D_*^a f(x) = I^{m-a} D^m f(x) = \frac{1}{\Gamma(m-a)} \int_0^x \frac{d^m f(\xi)}{d\xi^m} (x-\xi)^{m-a-1} d\xi \quad (3.36)$$

Από τα παραπάνω είναι φανερό ότι στη γενική περίπτωση η κλασματική παράγωγος Riemann-Liouville δεν ταυτίζεται με την αντίστοιχη κλασματική παράγωγο Caputo, όπως παρουσιάζεται και από την έκφραση (3.37) παρακάτω.

$$D^a f(x) := D^m I^{m-a} f(x) \neq I^{m-a} D^m f(x) := D_*^a f(x) \quad (3.37)$$

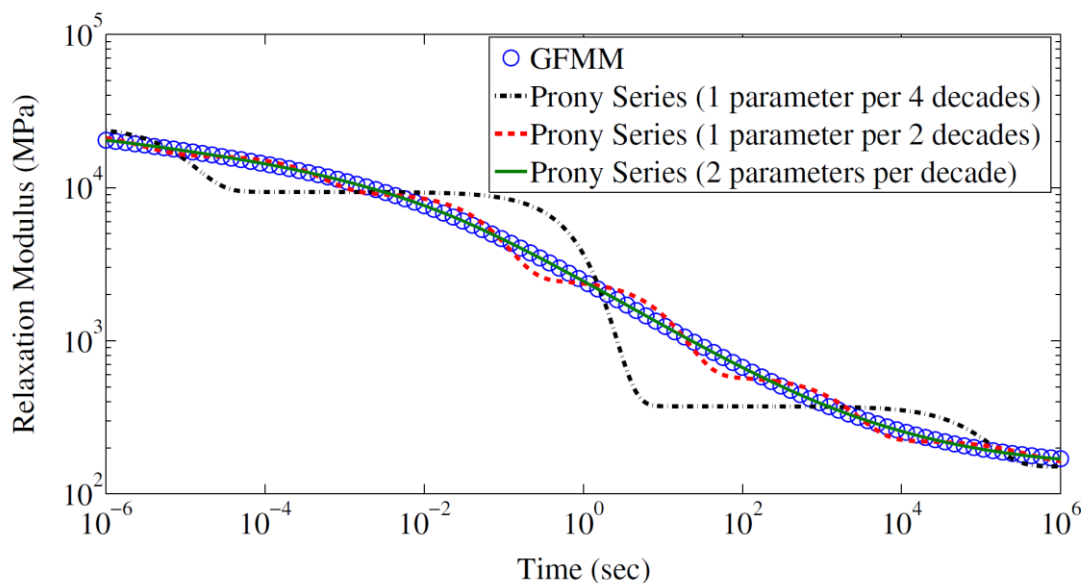
Στις παραγράφους που θα ακολουθήσουν θα παρουσιάσουμε τις σχέσεις των βασικών ιξωδοελαστικών συναρτήσεων ενσωματώνοντας την θεωρία του λογισμού των κλασματικών παραγόντων με τη βοήθεια των αντίστοιχων μηχανικών μοντέλων. Ο πιο άμεσος τρόπος για την εισαγωγή των κλασματικών παραγώγων στη θεωρία της γραμμικής ιξωδοελαστικότητας είναι η αντικατάσταση της πρώτης παραγώγου της παραμόρφωσης στην καταστατική εξίσωση που χαρακτηρίζει έναν αποσβεστήρα (μοντέλο Newton), με μία κλασματική παράγωγο τάξης a , όπως φαίνεται στην (3.38).

$$\sigma(t) = \eta \frac{d^a \varepsilon(t)}{dt^a}, \quad 0 < a < 1 \quad (3.38)$$

Το απλό αυτό στοιχείο που χαρακτηρίζεται από την παραπάνω καταστατική εξίσωση είναι γνωστό στη διεθνή βιβλιογραφία ως στοιχείο Scott-Blair, και είναι αυτό που θα χρησιμοποιήσουμε για την κατασκευή των πιο σύνθετων μοντέλων κλασματικής παραγώγου που θα εξετάσουμε στη συνέχεια.

Παράλληλα θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα μοντέλα κλασματικής παραγώγου παρουσιάζουν το πλεονέκτημα, έναντι των κλασικών μοντέλων που χρησιμοποιούνται στην γραμμική ιξωδοελαστικότητα, της δυνατότητας περιγραφής των βασικών συναρτήσεων αυτής με σημαντικά μικρότερο αριθμό στοιχείων. Όπως

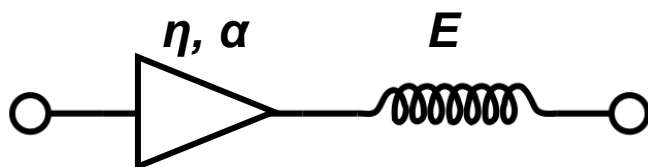
χαρακτηριστικά φαίνεται στο σχήμα 3.7. (Katicha and Flintsch (2012) [25]), η συνάρτηση του μέτρου χαλάρωσης ενός υλικού δύναται να περιγραφεί από ένα γενικευμένο μοντέλο κλασματικής παραγώγου Maxwell (GFMM) αποτελούμενο από δύο απλά στοιχεία, τη στιγμή που για να επιτευχθεί το ίδιο αποτέλεσμα με τη χρήση του κλασικού γενικευμένου μοντέλου Maxwell (GMM), στο τελευταίο θα πρέπει να συμμετέχουν τουλάχιστον είκοσι τέσσερα (24) απλά στοιχεία (πράσινη καμπύλη).



Σχήμα 3.7: Σύγκριση γενικευμένου μοντέλου κλασματικής παραγώγου Maxwell (GFMM) με κλασικά γενικευμένα μοντέλα Maxwell (GMM) [25].

3.6.1 Το μοντέλο κλασματικής παραγώγου Maxwell (Fractional Maxwell Model).

Όπως έχουμε δει, το κλασικό μοντέλο Maxwell αποτελείται από ένα γραμμικό ελατήριο συνδεδεμένο σε σειρά με έναν αποσβεστήρα (σχήμα 3.1.), και περιγράφεται από την καταστατική εξίσωση της σχέσης (3.5). Αντικαθιστώντας τον αποσβεστήρα με ένα στοιχείο Scott-Blair, προκύπτει το μοντέλο κλασματικής παραγώγου Maxwell (σχήμα 3.8.), με την αντίστοιχη χαρακτηριστική διαφορική εξίσωση αυτού να εκφράζεται από τη σχέση (3.39).



Σχήμα 3.8: Το μοντέλο κλασματικής παραγώγου Maxwell.

$$\sigma(t) + \frac{\eta}{E} \frac{d^a \sigma(t)}{dt^a} = \eta \frac{d^a \varepsilon(t)}{dt^a} \quad (3.39)$$

Ακολουθώντας αντίστοιχη διαδικασία με αυτή που ακολουθήσαμε και στην περίπτωση του απλού μοντέλου Maxwell, προκύπτουν οι συναρτήσεις του μέτρου χαλάρωσης $E(t)$ και ενδοτικότητας $D(t)$, όπως φαίνονται στις σχέσεις (3.40) και (3.41) αντίστοιχα, όπου ρ ($\rho^a = \eta/E$) είναι ο χρόνος χαλάρωσης και a ($0 < a < 1$) είναι ο βαθμός της κλασματικής παραγώγου (Heymans and Bauwens (1994) [35], Katicha and Flintsch (2012) [25], Schiessel et al. (1995) [28]).

$$E(t) = EE_a(-(t/\rho)^a) \quad (3.40)$$

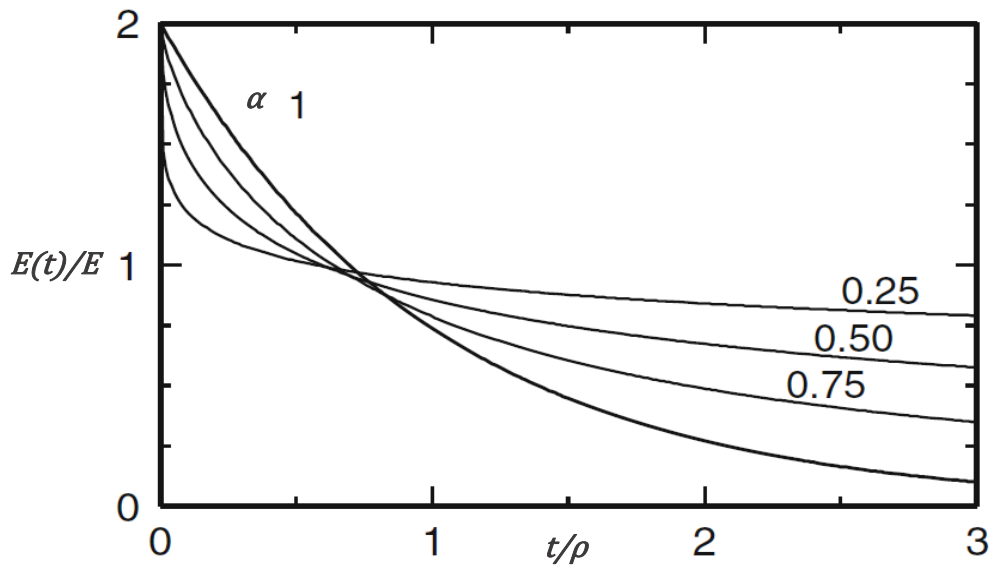
$$D(t) = \frac{1}{E} \left[1 + \frac{(t/\rho)^a}{\Gamma(1+a)} \right] \quad (3.41)$$

Στην παραπάνω σχέση η συνάρτηση $E_a(t)$ είναι η συνάρτηση Mittag-Leffler, η οποία ορίζεται από την σχέση (3.42) παρακάτω.

$$E_a(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{\Gamma(an+1)} \quad (3.42)$$

Όσον αφορά τώρα το μιγαδικό μέτρο χαλάρωσης $E^*(\omega)$, αυτό εκφράζεται από τη σχέση (3.43).

$$E^*(\omega) = \frac{E(i\omega\rho)^a}{1 + (i\omega\rho)^a} \quad (3.43)$$



Σχήμα 3.9: Γραφική απεικόνιση της μεταβολής της ανηγμένης συνάρτησης του μέτρου χαλάρωσης του μοντέλου κλασματικής παραγώγου Maxwell σε σχέση με τον βαθμό κλασματικής παραγώγου a [27].

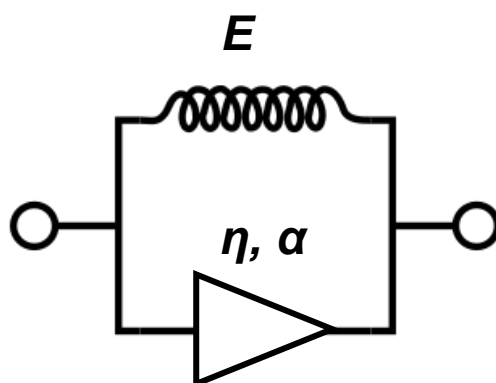
Στο σχήμα 3.9 παρουσιάζεται η μεταβολή της ανηγμένης συνάρτησης του μέτρου χαλάρωσης $E(t)/E$ του μοντέλου κλασματικής παραγώγου Maxwell ως προς την μεταβλητή t/ρ , όπως προκύπτει από την έκφραση (3.40), σε σχέση με διάφορες τιμές του βαθμού κλασματικής παραγώγου a ($0 < a < 1$), όπου για $a = 1$ έχουμε το κλασικό μοντέλο Maxwell.

3.6.2 Το μοντέλο κλασματικής παραγώγου Kelvin (Fractional Kelvin Model).

Αντίστοιχα, το μοντέλο κλασματικής παραγώγου Kelvin προκύπτει από την αντικατάσταση του αποσβεστήρα του απλού μοντέλου Kelvin του σχήματος 3.2, με ένα στοιχείο Scott-Blair, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.10.

$$\frac{1}{E} \sigma(t) = \varepsilon(t) + \frac{\eta}{E} \frac{d^a \varepsilon(t)}{dt^a} \quad (3.44)$$

Η χαρακτηριστική διαφορική εξίσωση του μοντέλου κλασματικής παραγώγου Kelvin εκφράζεται από τη σχέση (3.44), ενώ οι συναρτήσεις του μέτρου ενδοτικότητας $D(t)$ και χαλάρωσης $E(t)$ αντίστοιχα, παρουσιάζονται στις σχέσεις (3.45) και (3.46), όπου τ ($\tau^a = \eta/E$) είναι ο χρόνος καθυστέρησης και a ($0 < a < 1$) είναι ο βαθμός της κλασματικής παραγώγου, ενώ και πάλι η συνάρτηση $E_a(t)$ είναι η συνάρτηση Mittag-Leffler, όπως ορίστηκε από τη σχέση (3.42).



Σχήμα 3.10: Το μοντέλο κλασματικής παραγώγου Kelvin.

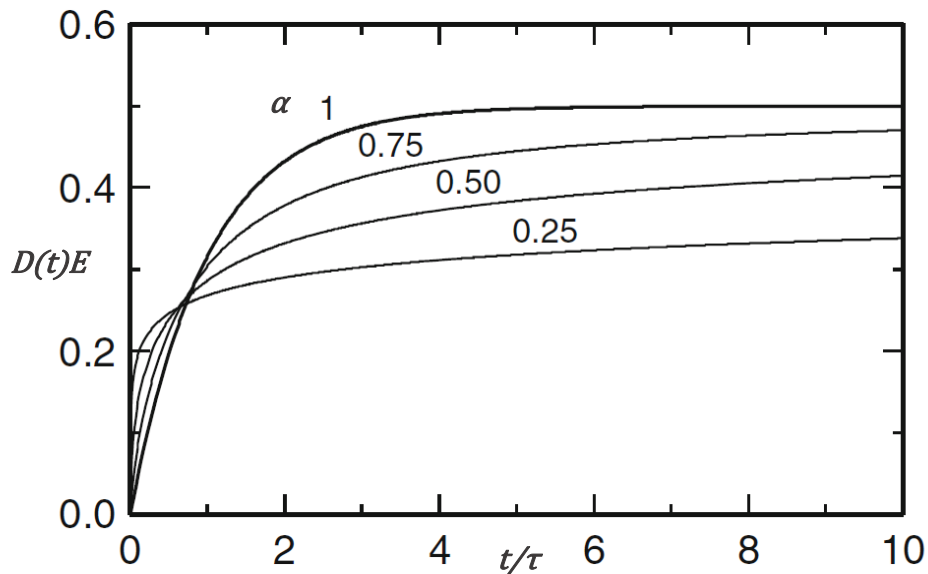
$$D(t) = \frac{1}{E} [1 - E_a(-(t/\tau)^a)] \quad (3.45)$$

$$E(t) = E \left[1 + \frac{(t/\tau)^{-a}}{\Gamma(1-a)} \right] \quad (3.46)$$

Το μιγαδικό μέτρο ενδοτικότητας $D^*(\omega)$ εκφράζεται από τη σχέση (3.47).

$$D^*(\omega) = \frac{1}{E} \frac{1}{1 + (i\omega\tau)^a} \quad (3.47)$$

Στο σχήμα 3.11 παρουσιάζεται η μεταβολή της ανηγμένης συνάρτησης του μέτρου ενδοτικότητας $D(t)E$ του μοντέλου κλασματικής παραγώγου Kelvin ως προς την μεταβλητή t/τ , όπως προκύπτει από την έκφραση (3.45), σε σχέση με διάφορες τιμές του βαθμού κλασματικής παραγώγου a ($0 < a < 1$), όπου για $a = 1$ έχουμε το κλασικό μοντέλο Kelvin.



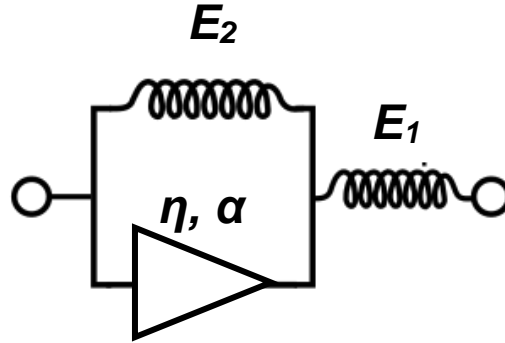
Σχήμα 3.11: Γραφική απεικόνιση της μεταβολής της ανηγμένης συνάρτησης του μέτρου ενδοτικότητας του μοντέλου κλασματικής παραγώγου Kelvin σε σχέση με τον βαθμό κλασματικής παραγώγου a [27].

3.6.3 Το μοντέλο κλασματικής παραγώγου Zener (Fractional Zener Model).

Το μοντέλο κλασματικής παραγώγου Zener, είναι ένα ακόμα μοντέλο που θα αναπτύξουμε κατ' αναλογία με τα κλασικά μοντέλα που περιγράψαμε σε προηγούμενες παραγράφους. Έχουμε δει ότι το απλό μοντέλο Zener (σχήμα 3.3) είναι ένα τριπαραμετρικό μοντέλο το οποίο προκύπτει από την εν σειρά σύνδεση ενός μοντέλου Kelvin με ένα γραμμικό ελατήριο, με την χαρακτηριστική διαφορική εξίσωση που το εκφράζει να παρουσιάζεται από τη σχέση (3.12).

Κατ' αναλογία με τα προηγούμενα, το μοντέλο κλασματικής παραγώγου Zener προκύπτει με την εν σειρά σύνδεση ενός μοντέλου κλασματικής παραγώγου Kelvin με ένα γραμμικό ελατήριο όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.12. Η σχέση (3.48) παρουσιάζει την χαρακτηριστική διαφορική εξίσωση που εκφράζει το παραπάνω μοντέλο.

$$\sigma(t) + \rho^a \frac{d^a \sigma(t)}{dt^a} = E_\infty \varepsilon(t) + E_0 \rho^a \frac{d^a \varepsilon(t)}{dt^a} \quad (3.48)$$



Σχήμα 3.12: Το μοντέλο κλασματικής παραγώγου Zener.

Στην παραπάνω σχέση το μέγεθος $\rho^a = \eta / (E_1 + E_2)$ εκφράζει τον χρόνο χαλάρωσης, ενώ $E_0 = E_1$ είναι η τιμή του μέτρου χαλάρωσης σε μικρούς χρόνους και $E_\infty = E_1 E_2 / (E_1 + E_2)$ η αντίστοιχη τιμή ισορροπίας σε μεγάλους χρόνους. Οι συναρτήσεις του μέτρου χαλάρωσης $E(t)$ και ενδοτικότητας $D(t)$ που προκύπτουν από την (3.48) φαίνονται στις σχέσεις (3.49) και (3.50) αντίστοιχα, όπου $\tau^a = \rho^a E_0 / E_\infty$ είναι ο χρόνος καθυστέρησης και η συνάρτηση $E_a(t)$ είναι η συνάρτηση Mittag-Leffler, όπως ορίστηκε από τη σχέση (3.42).

$$E(t) = E_\infty + (E_0 - E_\infty) E_a(-(t/\rho)^a) \quad (3.49)$$

$$D(t) = \frac{1}{E_\infty} + \left(\frac{1}{E_0} - \frac{1}{E_\infty} \right) E_a(-(t/\tau)^a) \quad (3.50)$$

Παράλληλα, το μιγαδικό μέτρο χαλάρωσης $E^*(\omega)$ θα εκφράζεται από τη σχέση (3.51), με τα μέτρα αποθήκευσης $E'(\omega)$ και απωλειών $E''(\omega)$ να δίνονται από τις σχέσεις (3.52) και (3.53) αντίστοιχα (Mainardi (2011) [27], Pritz (2003) [36]).

$$E^*(\omega) = E_\infty \frac{1 + E_0/E_\infty (i\omega\rho)^a}{1 + (i\omega\rho)^a} \quad (3.51)$$

$$E'(\omega) = E_\infty \frac{1 + \left(\frac{E_0}{E_\infty} + 1 \right) \cos \frac{a\pi}{2} (\omega\rho)^a + \frac{E_0}{E_\infty} (\omega\rho)^{2a}}{1 + 2 \cos \frac{a\pi}{2} (\omega\rho)^a + (\omega\rho)^{2a}} \quad (3.52)$$

$$E''(\omega) = E_\infty \frac{\left(\frac{E_0}{E_\infty} - 1 \right) \sin \frac{a\pi}{2} (\omega\rho)^a}{1 + 2 \cos \frac{a\pi}{2} (\omega\rho)^a + (\omega\rho)^{2a}} \quad (3.53)$$

3.6.4 Τα γενικευμένα μοντέλα κλασματικής παραγώγου Maxwell (GFMM) και Kelvin (GFKM).

Όπως είδαμε και σε προηγούμενη παράγραφο, προκειμένου να έχουμε μια όσο το δυνατόν πληρέστερη περιγραφή της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς των υλικών σε ένα ευρύτερο πεδίο του χρόνου ή της συχνότητας, χρησιμοποιήθηκαν πολυπλοκότερα μοντέλα όπως είναι και τα γενικευμένα μοντέλα που προκύπτουν από τον συνδυασμό των απλών μοντέλων Maxwell και Kelvin. Αντίστοιχα, μπορούμε να συνδυάσουμε και τα μοντέλα κλασματικής παραγώγου Maxwell και Kelvin συνθέτοντας τα γενικευμένα μοντέλα κλασματικής παραγώγου.

Έτσι λοιπόν, από τον εν παραλλήλω συνδυασμό δύο ή περισσότερων απλών μοντέλων κλασματικής παραγώγου Maxwell μαζί με ένα γραμμικό ελατήριο, θα έχουμε το αντίστοιχο **γενικευμένο μοντέλο κλασματικής παραγώγου (GFMM – Generalized Fractional Maxwell Model)**. Τα δε μέτρα αποθήκευσης $E'(\omega)$ και απωλειών $E''(\omega)$ του παραπάνω γενικευμένου μοντέλου, μπορούν να προκύψουν από το άθροισμα των επί μέρους μέτρων καθενός από τα μεμονωμένα μοντέλα κλασματικής παραγώγου Maxwell και παρουσιάζονται στις εκφράσεις (3.54) και (3.55) αντίστοιχα.

$$E'(\omega) = E_{\infty} + \sum_{j=1}^N E_j \frac{(\omega\rho_j)^{2a} + (\omega\rho_j)^a \cos \frac{a\pi}{2}}{1 + (\omega\rho_j)^{2a} + 2(\omega\rho_j)^a \cos \frac{a\pi}{2}} \quad (3.54)$$

$$E''(\omega) = \sum_{j=1}^N E_j \frac{(\omega\rho_j)^a \sin \frac{a\pi}{2}}{1 + (\omega\rho_j)^{2a} + 2(\omega\rho_j)^a \cos \frac{a\pi}{2}} \quad (3.55)$$

Στις παραπάνω σχέσεις N είναι ο αριθμός των απλών μοντέλων κλασματικής παραγώγου Maxwell που μετέχουν στο γενικευμένο μοντέλο, ενώ η παράμετρος E_{∞} αποτελεί το μέτρο χαλάρωσης ισορροπίας, και αντιπροσωπεύει την τιμή του μέτρου αποθήκευσης σε χαμηλές συχνότητες. Παράλληλα, όπως και στην περίπτωση του γενικευμένου μοντέλου Maxwell, οι όροι E_j αντιπροσωπεύουν την ελαστικότητα του ελατηρίου του εκάστοτε στοιχείου κλασματικής παραγώγου Maxwell του γενικευμένου μοντέλου, ενώ οι όροι $\rho_j^a = \eta_j/E_j$ τους αντίστοιχους χρόνους χαλάρωσης, με το μέγεθος a ($0 < a < 1$) να είναι ο βαθμός της κλασματικής παραγώγου.

Όσον αφορά τώρα τη συνάρτηση του μέτρου χαλάρωσης $E(t)$ του γενικευμένου μοντέλου κλασματικής παραγώγου Maxwell, αυτή υπολογίζεται από τη σχέση (3.56), όπου όπως και προηγουμένως η συνάρτηση $E_a(t)$ είναι η συνάρτηση Mittag-Leffler, όπως ορίστηκε από τη σχέση (3.42) (Koeller (1984) [37]).

$$E(t) = E_{\infty} + \sum_{j=1}^N E_j E_a(-(t/\rho_j)^a) \quad (3.56)$$

Αντίστοιχα, το γενικευμένο μοντέλο κλασματικής παραγώγου Kelvin (GFKM – Generalized Fractional Kelvin Model) προκύπτει από τον εν σειρά συνδυασμό δύο ή περισσότερων μοντέλων κλασματικής παραγώγου Kelvin, μαζί με ένα γραμμικό ελατήριο. Στην περίπτωση αυτή το μέτρο ενδοτικότητας $D(t)$ του γενικευμένου μοντέλου εκφράζεται από τη σχέση (3.57), όπου N είναι ο αριθμός των απλών μοντέλων κλασματικής παραγώγου Kelvin που μετέχουν στο γενικευμένο μοντέλο, ενώ η παράμετρος D_0 αντιπροσωπεύει την τιμή του μέτρου ενδοτικότητας που αντιστοιχεί στο ενδοτικό μέτρο αποθήκευσης σε υψηλές συχνότητες.

$$D(t) = D_0 + \sum_{j=1}^N D_j [1 - E_a(-(t/\tau_j)^a)] \quad (3.57)$$

Στην παραπάνω σχέση, οι όροι D_j αντιπροσωπεύουν το μέτρο ενδοτικότητας του εκάστοτε στοιχείου κλασματικής παραγώγου Kelvin του γενικευμένου μοντέλου, ενώ οι όροι τ_j^a εκφράζουν τους αντίστοιχους χρόνους καθυστέρησης, με το μέγεθος a ($0 < a < 1$) να είναι ο βαθμός της κλασματικής παραγώγου. Τέλος, τα ενδοτικά μέτρα αποθήκευσης και απωλειών του γενικευμένου μοντέλου κλασματικής παραγώγου Kelvin, προκύπτουν από τις σχέσεις (3.58) και (3.59) αντίστοιχα.

$$D'(\omega) = D_0 + \sum_{j=1}^N D_j \frac{1 + (\omega\tau_j)^a \cos \frac{a\pi}{2}}{1 + (\omega\tau_j)^{2a} + 2(\omega\tau_j)^a \cos \frac{a\pi}{2}} \quad (3.58)$$

$$D''(\omega) = \sum_{j=1}^N D_j \frac{(\omega\tau_j)^a \sin \frac{a\pi}{2}}{1 + (\omega\tau_j)^{2a} + 2(\omega\tau_j)^a \cos \frac{a\pi}{2}} \quad (3.59)$$

4. Διαμετατροπή – Κλασικά και Μοντέλα Κλασματικής Παραγώγου.

4.1. Γενικά

Όπως αναφέρει και ο Tschoegl στο βιβλίο του [30], όλες οι συναρτήσεις στο πεδίο της γραμμικής ιξωδοελαστικότητας περιέχουν ουσιαστικά την ίδια πληροφορία όσον αφορά την συμπεριφορά των υλικών την οποία και περιγράφουν, υπό την αίρεση ότι οι συναρτήσεις αυτές είναι γνωστές για το σύνολο του πεδίου ορισμού τους.

Στο κεφάλαιο 2 είδαμε ότι υπάρχει μια άμεση σχέση μεταξύ των βασικών ιξωδοελαστικών συναρτήσεων στο πεδίο του χρόνου, η οποία εκφράζεται μέσω της ολοκληρωτικής σχέσης (2.18), ενώ παράλληλα αντίστοιχη εξάρτηση υπάρχει και για τους μετασχηματισμούς Laplace αυτών των συναρτήσεων, μέσω της σχέσης (2.17). Με λίγα λόγια δηλαδή, οι συναρτήσεις του μέτρου χαλάρωσης $E(t)$ και της ενδοτικότητας $D(t)$ είναι ισοδύναμες, γεγονός που γίνεται ακόμα πιο εμφανές αν συνειδητοποιήσουμε ότι η μία σχετίζεται με την άλλη μέσω των αποκρίσεών τους, οι οποίες εκφράζονται, με τη σειρά τους, από τον μετασχηματισμό Carson $\tilde{E}(s)$ και $\tilde{D}(s)$ αυτών, όπως ορίζεται από τις σχέσεις (4.1) και (4.2), όπου $\bar{E}(s)$ και $\bar{D}(s)$ είναι οι μετασχηματισμοί Laplace των συναρτήσεων του μέτρου χαλάρωσης και της ενδοτικότητας αντίστοιχα.

$$\tilde{E}(s) = s\bar{E}(s) \quad (4.1)$$

$$\tilde{D}(s) = s\bar{D}(s) \quad (4.2)$$

Έτσι λοιπόν, και συνδυάζοντας τις παραπάνω εκφράσεις με την (2.17), προκύπτει η σχέση (4.3), η οποία εκφράζει αυτόν τον συσχετισμό μεταξύ των αποκρίσεων των βασικών ιξωδοελαστικών συναρτήσεων.

$$\tilde{E}(s)\tilde{D}(s) = 1 \quad (4.3)$$

Στην περίπτωση τώρα των γενικευμένων μοντέλων Maxwell και Kelvin, όπου όπως είδαμε οι συναρτήσεις του μέτρου χαλάρωσης $E(t)$ και της ενδοτικότητας $D(t)$ εκφράζονται με τη βοήθεια των σειρών Prony και των σχέσεων (3.20) και (3.27) αντίστοιχα, προκύπτουν οι ακόλουθες εκφράσεις για του μετασχηματισμούς Carson αυτών.

$$\tilde{E}(s) = E_e + \sum_{j=1}^N \frac{E_j \rho_j s}{1 + \rho_j s} \quad (4.4)$$

$$\tilde{D}(s) = D_g + \sum_{j=1}^M \frac{D_j}{1 + \tau_j s} \quad (4.5)$$

Αν συγκρίνουμε τώρα τις σχέσεις (3.23) και (3.30) με τις (4.4) και (4.5) αντίστοιχα, είναι εμφανές ότι προκύπτουν οι ακόλουθες εκφράσεις για το μιγαδικό μέτρο χαλάρωσης και την μιγαδική ενδοτικότητα.

$$E^*(i\omega) = \tilde{E}(s) \Big|_{s=i\omega} \quad (4.6)$$

$$D^*(i\omega) = \tilde{D}(s) \Big|_{s=i\omega} \quad (4.7)$$

Όπως βλέπουμε λοιπόν, κάθε συνάρτηση στο πεδίο της γραμμικής ιξωδοελαστικότητας μπορεί, τουλάχιστον θεωρητικά, να μετατραπεί σε οποιαδήποτε άλλη. Αυτές οι σχέσεις και η διαμετατροπή τους με τη βοήθεια διάφορων μεθόδων θα εξεταστούν σε αυτό το κεφάλαιο, αφού πρώτα όμως αναφερθούμε στο πως προέκυψε αυτή η ανάγκη μετατροπής μιας συνάρτησης σε μια άλλη και τι εξυπηρετεί μια τέτοια διαδικασία.

Έτσι λοιπόν, όταν αναφερόμαστε στις ιξωδοελαστικές αποκρίσεις, διαχωρίζουμε αυτές σε δύο βασικές κατηγορίες, ανάλογα με το αν προκύπτουν έχοντας ως διέγερση την επιβολή μιας παραμόρφωσης (χαλάρωση) ή μιας τάσης (ερπυσμός). Γενικά η χαλάρωση επικεντρώνεται στα φαινόμενα που παρατηρούνται σε μικρούς χρόνους, ενώ ο ερπυσμός σε αυτά που συμβαίνουν σε αντίστοιχα μεγάλους χρόνους. Είναι φανερό λοιπόν ότι η διαμετατροπή μεταξύ αυτών των ιξωδοελαστικών συναρτήσεων είναι επιθυμητή ώστε να αποκτηθεί μια πληρέστερη εικόνα για την συμπεριφορά του υλικού.

Παράλληλα μια δεδομένη διέγερση δεν είναι δυνατόν να δώσει πειραματικά δεδομένα που να καλύπτουν ολόκληρο το πεδίο ορισμού της αντίστοιχης ιξωδοελαστικής συνάρτησης. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί από τον συνδυασμό των αποκρίσεων σε διαφορετικές διεγέρσεις, διαδικασία που απαιτεί την διαμετατροπή μεταξύ αυτών των αποκρίσεων τόσο στο πεδίο του χρόνου, όσο και στο πεδίο της συχνότητας.

Στις παραγράφους που ακολουθούν θα παρουσιάσουμε διάφορες μεθόδους διαμετατροπής, οι οποίες διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, ανάλογα με την φύση των πειραματικών δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν ως αφετηρία. Έχουμε λοιπόν τις μεθόδους διαμετατροπής που έχουν ως βάση τα πειραματικά δεδομένα

του μέτρου χαλάρωσης και της ενδοτικότητας και εστιάζουν στη χρήση των γενικευμένων μοντέλων Maxwell και Kelvin με τη βοήθεια των σειρών Prony, ενώ από την άλλη πλευρά έχουμε εκείνες τις μεθόδους όπου ως αφετηρία χρησιμοποιούν τα πειραματικά δεδομένα του μέτρου αποθήκευσης και του μέτρου απωλειών. Στην τελευταία κατηγορία, εκτός από τις σειρές Prony όπου και πάλι παίζουν σημαντικό ρόλο στην σύνθεση των βασικών ιξωδοελαστικών συναρτήσεων, εξετάζονται επιπλέον μαθηματικά και μηχανικά μοντέλα, όπως είναι οι σιγμοειδείς συναρτήσεις, η συνάρτηση stretched-exponential, η οποία αρχικά εισήχθη από τους Williams και Watts (1970) [22], απλές πολυωνυμικές συναρτήσεις μεγάλου βαθμού, καθώς και τα γενικευμένα μοντέλα κλασματικής παραγώγου Maxwell και Kelvin ή το μοντέλο κλασματικής παραγώγου Zener. Αρχικά βέβαια θα παρουσιάσουμε τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις αντίστοιχες συναρτήσεις που προκύπτουν από την χρήση των σειρών Prony.

4.2. Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων.

4.2.1 Γενικά – Η μέθοδος Collocation.

Είδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο πως μπορούμε να προσεγγίσουμε την ιξωδοελαστική συμπεριφορά των υλικών με τη βοήθεια των γενικευμένων μοντέλων Maxwell και Kelvin, και την αντίστοιχη παράσταση αυτών μέσω των σειρών Prony. Τίθεται τώρα το ερώτημα, πως μπορούμε να εξάγουμε τις αριθμητικές εκείνες τιμές των παραμέτρων που υπεισέρχονται στα παραπάνω μοντέλα, έχοντας ως δεδομένα πειραματικές μετρήσεις του μέτρου χαλάρωσης και της ενδοτικότητας αντίστοιχα, για ένα ορισμένο διάστημα στο πεδίο του χρόνου.

Μια από τις μεθόδους που έχουν προταθεί είναι η μέθοδος Collocation, σύμφωνα με την οποία από έναν αριθμό M πειραματικών δεδομένων, χρησιμοποιείται ένας αριθμός $N < M$ από αυτά, έτσι ώστε να προσδιοριστούν οι παράμετροι E_k για την χαλάρωση ή D_k για τον ερπυσμό, που αντιστοιχούν στους επιλεγμένους χρόνους χαλάρωσης ρ_k ή καθυστέρησης τ_k αντίστοιχα, όπως περιγράφει αναλυτικά ο Schapery (1961) [7].

Η ουσία της μεθόδου έγκειται στην σύγκριση των επιλεγμένων πειραματικών τιμών, έστω του μέτρου χαλάρωσης E_{t_j} , (όμοια θα εργαστούμε και στην περίπτωση του ερπυσμού) με την αντίστοιχη τιμή που προκύπτει από την θεωρητική έκφραση της σχέσης (3.20) για τη χρονική στιγμή t_j . Δηλαδή,

$$E_{t_j} = E(t_j) = E_e + \sum_{k=1}^N E_k e^{-\frac{t_j}{\rho_k}} \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (4.8)$$

Προκύπτει λοιπόν ένα σύστημα N εξισώσεων, το οποίο βέβαια είναι πολύ δύσκολο να λυθεί, αφού περιέχει ως αγνώστους τόσο τις παραμέτρους E_k , όσο και τους χρόνους χαλάρωσης ρ_k . Τη δυσκολία αυτή ήρθε να άρει η πρόταση του Schapery (1961) [7], ο οποίος συσχέτισε τους χρόνους χαλάρωσης με τους χρόνους t_j των πειραματικών δεδομένων μέσω της σχέσης (4.9) όπου α είναι μια παράμετρος που προσδιορίζεται κατάλληλα.

$$\rho_k = \alpha t_k \quad (4.9)$$

Με τον τρόπο αυτό απαλείφονται οι χρόνοι χαλάρωσης ως άγνωστοι του προβλήματος και έχουμε τελικά ένα σύστημα N εξισώσεων με μοναδικούς αγνώστους τις N το πλήθος παραμέτρους E_k .

Θα πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι η επιλογή των πειραματικών δεδομένων, που θα χρησιμοποιηθούν, γίνεται σε χρονικές στιγμές t_j οι οποίες ισαπέχουν μεταξύ τους, σε λογαριθμική κλίμακα, ενώ παράλληλα η απόσταση αυτή δεν πρέπει να είναι ούτε πολύ μεγάλη ούτε πολύ μικρή, ώστε να προκύψουν ρεαλιστικά αποτελέσματα ως προς τις τιμές των παραμέτρων E_k και ρ_k (π.χ. να μην είναι αρνητικές).

Τέλος είναι φανερό ότι η μέθοδος Collocation δεν παράγει μοναδικά αποτελέσματα. Επιλέγοντας διαφορετικά σημεία δειγματοληψίας, διαφορετικούς χρόνους χαλάρωσης και διαφορετικές αποστάσεις των χρόνων αυτών μεταξύ τους, οδηγούμαστε σε ένα τελείως διαφορετικό αποτέλεσμα, ως προς τις ζητούμενες παραμέτρους, το οποίο βέβαια δεν μεταβάλλει την παραγόμενη καμπύλη, η οποία και πάλι διέρχεται από τα επιλεγμένα σημεία των πειραματικών δεδομένων.

4.2.2 Η μέθοδος Multidata.

Σε αντίθεση με τη μέθοδο Collocation, η μέθοδος Multidata χρησιμοποιεί το σύνολο των πειραματικών δεδομένων, με αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση του σφάλματος στον προσδιορισμό των ζητούμενων παραμέτρων E_k και D_k .

Η περιγραφή της μεθόδου θα γίνει για τον προσδιορισμό των παραμέτρων E_k της συνάρτησης του μέτρου χαλάρωσης όπως παρουσιάζεται από τη σχέση (3.20), όπως κάναμε και παραπάνω, ενώ όμοιες διαδικασίες ακολουθούμε και για τον προσδιορισμό των παραμέτρων D_k της συνάρτησης του μέτρου ενδοτικότητας της σχέσης (3.27).

Είδαμε στο κεφάλαιο 3 ότι η συνάρτηση του μέτρου χαλάρωσης $E(t)$ μπορεί να εκφραστεί με τη βοήθεια των σειρών Prony μέσω της σχέσης (3.20). Έστω τώρα ότι E_{t_j} ($j = 1, 2, \dots, M$) είναι οι πειραματικές τιμές του μέτρου χαλάρωσης στις αντίστοιχες χρονικές στιγμές t_j . Θεωρούμε το άθροισμα K των τετραγώνων της διαφοράς των πειραματικών τιμών E_{t_j} από τις αντίστοιχες θεωρητικές τιμές $E(t_j)$ που προκύπτουν από τη σχέση (3.20) για τους αντίστοιχους χρόνους, οπότε θα έχουμε την έκφραση των σχέσεων (4.10) και (4.11), όπου M το πλήθος των πειραματικών δεδομένων.

$$K = \sum_{j=1}^M [E_{t_j} - E(t_j)]^2 \quad (4.10)$$

ή διαφορετικά

$$K = \sum_{j=1}^M \left[E_{t_j} - E_e - \sum_{k=1}^N E_k e^{-\frac{t_j}{\rho_k}} \right]^2 \quad (4.11)$$

Δεδομένου λοιπόν ότι και σε αυτή τη μέθοδο, όπως και στη μέθοδο Collocation, οι χρόνοι χαλάρωσης προκαθορίζονται από εμάς (Schapery (1961) [7]), στόχος μας είναι να υπολογίσουμε τις παραμέτρους E_k που υπεισέρχονται στη σχέση (3.20), ώστε το υπολογιζόμενο σφάλμα μέσω της σχέσης (4.11) να είναι το ελάχιστο δυνατό. Για να συμβαίνει αυτό αρκεί να ισχύει $dK/dE_k = 0$ ($k = 1, 2, \dots, N$), οπότε προκύπτει η σχέση,

$$\frac{dK}{dE_k} = 2 \sum_{j=1}^M [E_{t_j} - E(t_j)] e^{-\frac{t_j}{\rho_k}} = 0 \quad k = 1, 2, \dots, N \quad (4.12)$$

αφού

$$\frac{dE(t_j)}{dE_k} = \frac{d}{dE_k} \left(E_e + \sum_{k=1}^N E_k e^{-\frac{t_j}{\rho_k}} \right) = e^{-\frac{t_j}{\rho_k}} \quad (4.13)$$

Η σχέση (4.12) αντιστοιχεί σε ένα σύστημα N εξισώσεων με N αγνώστους (τις παραμέτρους E_k), το οποίο μπορεί πολύ εύκολα να λυθεί.

Στην παραπάνω μέθοδο, όπως αναλυτικά περιγράφεται στο βιβλίο του Tschoegl (1989) [30], παρατηρούμε ότι εκτός των χρόνων χαλάρωσης οι οποίοι προσδιορίζονται εκ των προτέρων και θεωρούνται γνωστοί, θα πρέπει να προσδιοριστεί και το μέτρο χαλάρωσης ισορροπίας E_e , το οποίο προκύπτει από την

αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων στο άπειρο ή σε πολύ μεγάλους χρόνους, αφού ως γνωστόν είναι,

$$E_e = \lim_{t \rightarrow \infty} E(t) \quad (4.14)$$

4.2.3 Η μέθοδος Multidata – Μια παραλλαγή.

Στην παράγραφο αυτή θα περιγράψουμε μια παραλλαγή της μεθόδου Multidata, που αποτελεί ένα συνδυασμό των μεθόδων που παρουσιάζονται στις εργασίες των R. M. Guedes et All (1998) [38] και J. Kaschta, F. R. Schwarzl (1994) [39], παραλλαγή που χρησιμοποιήθηκε και για την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων σε σειρές Prony, στην παρούσα εργασία.

Σύμφωνα λοιπόν με τον J. Kaschta, οι χρόνοι χαλάρωσης ρ_i επιλέγονται σε ίσες αποστάσεις μεταξύ τους, σε λογαριθμική κλίμακα, σύμφωνα με τη σχέση (4.15), όπου η παράμετρος b εκφράζει την απόσταση των χρόνων αυτών μεταξύ τους.

$$\rho_k = \rho_1 b^{k-1} \quad k = 1, 2, \dots, N \quad (4.15)$$

Από την άλλη πλευρά, το παράθυρο των πειραματικών δεδομένων $[t_1, t_M]$ είναι αυτονόητο ότι περιορίζει το παράθυρο εκείνο του φάσματος των χρόνων χαλάρωσης. Αυτό δηλαδή που περιμένουμε είναι το σύνολο των επιλεγόμενων χρόνων χαλάρωσης να βρίσκεται εντός του χρονικού διαστήματος των πειραματικών δεδομένων, με τον πρώτο από αυτούς (ρ_1) να επιλέγεται βάσει της σχέσης (4.17).

$$\rho_1 \geq t_1 \quad \text{και} \quad \rho_N \leq t_M \quad (4.16)$$

$$\rho_1 = \alpha t_1 \quad (4.17)$$

Η παράμετρος α επιλέγεται αρχικά ελαφρώς μικρότερη της μονάδας, ενώ για να εξασφαλιστεί ότι ο χρόνος χαλάρωσης ρ_N δεν υπερβαίνει σημαντικά τον χρόνο t_M , εισάγεται μια επιπλέον συνθήκη σχετικά με το πλήθος N των παραμέτρων E_k που εισάγονται στην περιγραφή της συνάρτησης του μέτρου χαλάρωσης σύμφωνα με την σχέση (3.20).

Η συνθήκη που προτείνεται από τον J. Kaschta είναι αυτή της σχέσης (4.18), ενώ αντίστοιχα ο R. M. Guedes χρησιμοποιεί την ανισότητα (4.19), σχέση που θα χρησιμοποιήσουμε και στην παρούσα εργασία.

$$N = \text{Integer} \frac{\log(t_M/\rho_1)}{\log b} \quad (4.18)$$

$$N \leq \text{Integer} \frac{\log(t_M/t_1)}{\log b} + 2 \quad (4.19)$$

Παράλληλα αντί του απόλυτου σφάλματος που χρησιμοποιήθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, ο J. Kaschta αξιολογεί το σχετικό σφάλμα, μέσω της έκφρασης (4.20) παρακάτω.

$$K = \sum_{j=1}^M \left[\frac{E_{t_j} - E(t_j)}{E_{t_j}} \right]^2 \quad (4.20)$$

ή διαφορετικά,

$$K = \sum_{j=1}^M \left[1 - \frac{E_e + \sum_{k=1}^N E_k e^{-\frac{t_j}{\rho_k}}}{E_{t_j}} \right]^2 \quad (4.21)$$

Όμοια με την προηγούμενη παράγραφο, επιθυμούμε να προσδιορίσουμε τους αγνώστους του προβλήματος οι οποίοι ελαχιστοποιούν την σχέση (4.20) ή (4.21). Θεωρώντας ως αγνώστους τόσο τον όρο E_e όσο και τις παραμέτρους E_k , η συνθήκη που πρέπει να ικανοποιείται έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί το K είναι αυτή της έκφρασης (4.22), οπότε προκύπτει ένα σύστημα $N + 1$ εξισώσεων με $N + 1$ αγνώστους, το οποίο μπορεί να γραφεί με τη μορφή πινάκων σύμφωνα με τη σχέση (4.23).

$$\frac{dK}{dE_e} = 0 \quad \text{και} \quad \frac{dK}{dE_k} = 0 \quad (4.22)$$

$$A^T A \begin{Bmatrix} E_e \\ \vdots \\ E_N \end{Bmatrix} = A^T \begin{Bmatrix} 1 \\ \vdots \\ 1 \end{Bmatrix} \quad (4.23)$$

Στο παραπάνω σύστημα εξισώσεων ο πίνακας A έχει τη μορφή της έκφρασης (4.24).

$$A = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_{t_1}} & \frac{1}{E_{t_1}} e^{-\frac{t_1}{\rho_1}} & \frac{1}{E_{t_1}} e^{-\frac{t_1}{\rho_2}} & \dots & \frac{1}{E_{t_1}} e^{-\frac{t_1}{\rho_N}} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \frac{1}{E_{t_M}} & \frac{1}{E_{t_M}} e^{-\frac{t_M}{\rho_1}} & \frac{1}{E_{t_M}} e^{-\frac{t_M}{\rho_2}} & \dots & \frac{1}{E_{t_M}} e^{-\frac{t_M}{\rho_N}} \end{bmatrix} \quad (4.24)$$

Αφού λοιπόν καθοριστεί η τιμή b της απόστασης των χρόνων χαλάρωσης σε λογαριθμική κλίμακα, επιλέγεται μια αρχική τιμή για την παράμετρο α πλησίον της μονάδας και υπολογίζονται στη συνέχεια οι χρόνοι αυτοί βάση των σχέσεων (4.15)

και (4.17), καθώς και οι παράμετροι E_e και E_k , από την επίλυση του συστήματος (4.23), για τις οποίες ενδέχεται μία ή περισσότερες να έχουν αρνητική τιμή.

Στη συνέχεια αντικαθιστούμε την παράμετρο α με μία ελαφρώς μεγαλύτερη τιμή και επαναλαμβάνουμε τους παραπάνω υπολογισμούς έως ότου όλες οι ζητούμενες παράμετροι γίνουν θετικές για πρώτη φορά, οπότε και υπολογίζουμε το άθροισμα των τετραγώνων του σχετικού σφάλματος βάσει της σχέσης (4.21). Η αντικατάσταση της παραμέτρου α συνεχίζεται μέχρι να προκύψουν εκείνες οι θετικές τιμές για τις παραμέτρους E_e και E_k οι οποίες ελαχιστοποιούν το K .

Θα πρέπει να επισημάνουμε ότι συνεχίζοντας να μεταβάλλουμε την τιμή της παραμέτρου α , θα προκύψει και κάποιο άλλο παράθυρο θετικών παραμέτρων, με τη διαφορά ότι η τιμή του K θα είναι μεγαλύτερη.

Είναι φανερό λοιπόν ότι τα αποτελέσματα που προκύπτουν με την τελευταία μέθοδο, οδηγούν σε ακριβή αναπαράσταση των πειραματικών δεδομένων με τη βοήθεια των σειρών Prony, όπως θα δούμε και παρακάτω, ενώ παράλληλα δεν απαιτεί την χρήση ειδικών προγραμμάτων για την εφαρμογή της, καθώς καταλήγει στην επίλυση ενός απλού συστήματος εξισώσεων.

Αντίστοιχα, η διαδικασία που περιγράψαμε για την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων της χαλάρωσης στην αντίστοιχη συνάρτηση του μέτρου χαλάρωσης της σχέσης (3.20), εφαρμόζεται και στην περίπτωση της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων του ερπυσμού στην συνάρτηση του μέτρου ενδοτικότητας της σχέσης (3.27), με τη διαφορά ότι οι χρόνοι χαλάρωσης αντικαθίστανται από τους χρόνους καθυστέρησης, ενώ το αντίστοιχο σύστημα εξισώσεων από το οποίο προκύπτουν οι παράμετροι D_g και D_k θα έχει τη μορφή των σχέσεων (4.25) και (4.26).

$$A^T A \begin{Bmatrix} D_g \\ \vdots \\ D_N \end{Bmatrix} = A^T \begin{Bmatrix} 1 \\ \vdots \\ 1 \end{Bmatrix} \quad (4.25)$$

$$A = \begin{bmatrix} \frac{1}{D_{t_1}} & \frac{1}{D_{t_1}}(1 - e^{-\frac{t_1}{\tau_1}}) & \frac{1}{D_{t_1}}(1 - e^{-\frac{t_1}{\tau_2}}) & \dots & \frac{1}{D_{t_1}}(1 - e^{-\frac{t_1}{\tau_N}}) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \frac{1}{D_{t_M}} & \frac{1}{D_{t_M}}(1 - e^{-\frac{t_M}{\tau_1}}) & \frac{1}{D_{t_M}}(1 - e^{-\frac{t_M}{\tau_2}}) & \dots & \frac{1}{D_{t_M}}(1 - e^{-\frac{t_M}{\tau_N}}) \end{bmatrix} \quad (4.26)$$

Τέλος, εργαζόμενοι με τον ίδιο τρόπο μπορούμε να προσαρμόσουμε και τα πειραματικά δεδομένα των ενδοτικών μέτρων αποθήκευσης $D'(\omega)$ και απωλειών $D''(\omega)$ στις αντίστοιχες συναρτήσεις αυτών όπως εκφράζονται με τη βοήθεια των σειρών Prony από τις σχέσεις (3.32) και (3.33) αντίστοιχα.

Έτσι λοιπόν οι χρόνοι καθυστέρησης τ_k προσδιορίζονται από τις σχέσεις (4.15), (4.16) και (4.17) σύμφωνα με τη διαδικασία που αναλύθηκε προηγουμένως, ενώ, στην περίπτωση που έχουμε να αξιολογήσουμε τα πειραματικά δεδομένα μόνο του ενδοτικού μέτρου αποθήκευσης, οι παράμετροι D_g και D_k προκύπτουν από την ελαχιστοποίηση του σχετικού σφάλματος των σχέσεων (4.27) και (4.28).

$$K = \sum_{j=1}^M \left[\frac{D'_{\omega_j} - D'(\omega_j)}{D'_{\omega_j}} \right]^2 \quad (4.27)$$

ή διαφορετικά

$$K = \sum_{j=1}^M \left[1 - \frac{D_g + \sum_{k=1}^N \frac{D_k}{1 + \omega_j^2 \tau_k^2}}{D'_{\omega_j}} \right]^2 \quad (4.28)$$

Προκύπτει λοιπόν ένα σύστημα $N + 1$ εξισώσεων με $N + 1$ αγνώστους το οποίο εκφράζεται από τη σχέση (4.25), όπου ο πίνακας A έχει τη μορφή της έκφρασης (4.29) παρακάτω.

$$A = \begin{bmatrix} \frac{1}{D'_{\omega_1}} & \frac{1}{D'_{\omega_1}} & \frac{1}{1 + \omega_1^2 \tau_1^2} & \frac{1}{D'_{\omega_1}} & \frac{1}{1 + \omega_1^2 \tau_2^2} & \dots & \frac{1}{D'_{\omega_1}} & \frac{1}{1 + \omega_1^2 \tau_N^2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots \\ \frac{1}{D'_{\omega_M}} & \frac{1}{D'_{\omega_M}} & \frac{1}{1 + \omega_M^2 \tau_1^2} & \frac{1}{D'_{\omega_M}} & \frac{1}{1 + \omega_M^2 \tau_2^2} & \dots & \frac{1}{D'_{\omega_M}} & \frac{1}{1 + \omega_M^2 \tau_N^2} \end{bmatrix} \quad (4.29)$$

Στην περίπτωση τώρα που χρησιμοποιήσουμε τόσο τα πειραματικά δεδομένα του ενδοτικού μέτρου αποθήκευσης, όσο και αυτά του ενδοτικού μέτρου απωλειών, οι παράμετροι D_g και D_k των αντίστοιχων συναρτήσεων των σχέσεων (3.32) και (3.33), προκύπτουν από την ελαχιστοποίηση του σχετικού σφάλματος των σχέσεων (4.30) και (4.31), με τον αντίστοιχο πίνακα A στο σύστημα εξισώσεων της (4.25) να εκφράζεται μέσω της σχέσης (4.32) παρακάτω.

$$K = \sum_{j=1}^M \left[\frac{D'_{\omega_j} - D'(\omega_j)}{D'_{\omega_j}} \right]^2 + \sum_{j=1}^M \left[\frac{D''_{\omega_j} - D''(\omega_j)}{D''_{\omega_j}} \right]^2 \quad (4.30)$$

ή διαφορετικά

$$K = \sum_{j=1}^M \left[1 - \frac{D_g + \sum_{k=1}^N \frac{D_k}{1 + \omega_j^2 \tau_k^2}}{D'_{\omega_j}} \right]^2 + \sum_{j=1}^M \left[1 - \frac{\sum_{k=1}^N \frac{D_k \omega_j \tau_k}{1 + \omega_j^2 \tau_k^2}}{D''_{\omega_j}} \right]^2 \quad (4.31)$$

$$A = \begin{bmatrix} \frac{1}{D'_{\omega_1}} & \frac{1}{D'_{\omega_1}} \frac{1}{1 + \omega_1^2 \tau_1^2} & \frac{1}{D'_{\omega_1}} \frac{1}{1 + \omega_1^2 \tau_2^2} & \cdots & \frac{1}{D'_{\omega_1}} \frac{1}{1 + \omega_1^2 \tau_N^2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & 1 & 1 & \cdots & 1 \\ \frac{1}{D'_{\omega_M}} & \frac{1}{D'_{\omega_M}} \frac{1}{1 + \omega_M^2 \tau_1^2} & \frac{1}{D'_{\omega_M}} \frac{1}{1 + \omega_M^2 \tau_2^2} & \cdots & \frac{1}{D'_{\omega_M}} \frac{1}{1 + \omega_M^2 \tau_N^2} \\ 0 & \frac{1}{D''_{\omega_1}} \frac{\omega_1 \tau_1}{1 + \omega_1^2 \tau_1^2} & \frac{1}{D''_{\omega_1}} \frac{\omega_1 \tau_1}{1 + \omega_1^2 \tau_1^2} & \cdots & \frac{1}{D''_{\omega_1}} \frac{\omega_1 \tau_N}{1 + \omega_1^2 \tau_N^2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \frac{1}{D''_{\omega_M}} \frac{\omega_M \tau_1}{1 + \omega_M^2 \tau_1^2} & \frac{1}{D''_{\omega_M}} \frac{\omega_M \tau_2}{1 + \omega_M^2 \tau_2^2} & \cdots & \frac{1}{D''_{\omega_M}} \frac{\omega_M \tau_N}{1 + \omega_M^2 \tau_N^2} \end{bmatrix} \quad (4.32)$$

4.3. Διαμετατροπή από χαλάρωση σε ερπυσμό.

Έχοντας περιγράψει τη διαδικασία προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων, θα αναλύσουμε στη συνέχεια τις διάφορες μεθόδους διαμετατροπής, ξεκινώντας από εκείνη τη μέθοδο η οποία έχει ως αφετηρία τα πειραματικά δεδομένα του μέτρου χαλάρωσης και χρησιμοποιεί τα γενικευμένα μοντέλα Maxwell και Kelvin και τις σειρές Prony με σκοπό να εξαγάγει την αντίστοιχη συνάρτηση του μέτρου ενδοτικότητας.

4.3.1 Βασικές σχέσεις διαμετατροπής.

Ας θεωρήσουμε λοιπόν και πάλι το γενικευμένο μοντέλο Maxwell, το οποίο, όπως έχουμε δει σε προηγούμενο κεφάλαιο, αποτελείται από ένα ελατήριο και m το πλήθος απλά στοιχεία Maxwell συνδεδεμένα παράλληλα. Η συνάρτηση του μέτρου χαλάρωσης που προκύπτει για το μοντέλο αυτό θα δίνεται από τη σχέση (4.33), όπου η παράμετρος ρ_i εκφράζει τους χρόνους χαλάρωσης.

$$E(t) = E_e + \sum_{i=1}^m E_i e^{-\frac{t}{\rho_i}} \quad (4.33)$$

Από την άλλη πλευρά μπορούμε να προσεγγίσουμε την συμπεριφορά του υλικού στον ερπυσμό μέσω ενός γενικευμένου μοντέλου Kelvin, το οποίο αποτελείται από ένα ελατήριο σε σειρά με n το πλήθος απλά στοιχεία Kelvin, με την αντίστοιχη συνάρτηση ενδοτικότητας να προκύπτει από τη σχέση (4.34), όπου η παράμετρος τ_j αντιπροσωπεύει τους χρόνους καθυστέρησης, ενώ ανακαλώντας τους κανόνες Alfrey και προκειμένου τα δύο παραπάνω μοντέλα να είναι συζυγή και κατά συνέπεια οι συναρτήσεις του μέτρου χαλάρωσης και της ενδοτικότητας να είναι ισοδύναμες, θα πρέπει $n = m$.

$$D(t) = D_g + \sum_{j=1}^n D_j \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_j}}\right) \quad (4.34)$$

Σε προηγούμενο κεφάλαιο είδαμε ότι μεταξύ των συναρτήσεων του μέτρου χαλάρωσης $E(t)$ και της ενδοτικότητας $D(t)$ ισχύει η ολοκληρωτική σχέση (2.19), όπου αν αντικαταστήσουμε σε αυτήν τις σχέσεις (4.33) και (4.34) θα πάρουμε αντίστοιχα την έκφραση της σχέσης (4.35).

$$\begin{aligned} D_g \left(E_e + \sum_{i=1}^m E_i e^{-\frac{t}{\rho_i}} \right) + \int_0^t \left(E_e + \sum_{i=1}^m E_i e^{-\frac{t-\tau}{\rho_i}} \right) \frac{d}{d\tau} \left(D_g + \sum_{j=1}^n D_j \left(1 - e^{-\frac{\tau}{\tau_j}}\right) \right) d\tau &= 1 \Rightarrow \\ D_g \left(E_e + \sum_{i=1}^m E_i e^{-\frac{t}{\rho_i}} \right) + \int_0^t \left(E_e + \sum_{i=1}^m E_i e^{-\frac{t-\tau}{\rho_i}} \right) \sum_{j=1}^n \frac{D_j}{\tau_j} e^{-\frac{\tau}{\tau_j}} d\tau &= 1 \Rightarrow \\ D_g \left(E_e + \sum_{i=1}^m E_i e^{-\frac{t}{\rho_i}} \right) + E_e \sum_{j=1}^n \frac{D_j}{\tau_j} \int_0^t e^{-\frac{\tau}{\tau_j}} d\tau + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \frac{E_i D_j}{\tau_j} e^{-\frac{t}{\rho_i}} \int_0^t e^{-\left(\frac{\tau}{\tau_j} - \frac{\tau}{\rho_i}\right)} d\tau &= 1 \quad (4.35) \end{aligned}$$

Τα ολοκληρώματα που εισάγονται στην σχέση (4.35) τώρα, μπορούν εύκολα να υπολογιστούν, όπως φαίνεται και από τις σχέσεις (4.36) και (4.37) παρακάτω.

$$\int_0^t e^{-\frac{\tau}{\tau_j}} d\tau = \left[-\tau_j e^{-\frac{\tau}{\tau_j}} \right]_0^t = \tau_j \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_j}}\right) \quad (4.36)$$

$$\int_0^t e^{-\left(\frac{\tau}{\tau_j} - \frac{\tau}{\rho_i}\right)} d\tau = \left[-\frac{\tau_j \rho_i}{\rho_i - \tau_j} e^{-\left(\frac{\tau}{\tau_j} - \frac{\tau}{\rho_i}\right)} \right]_0^t = \frac{\tau_j \rho_i}{\rho_i - \tau_j} \left(1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau_j} - \frac{t}{\rho_i}\right)}\right), \rho_i \neq \tau_j \quad (4.37)$$

Αντικαθιστώντας λοιπόν τις (4.36) και (4.37) στην (4.35) θα πάρουμε τελικά τη σχέση (4.38), η οποία μπορεί να γραφεί και στις ακόλουθες δύο μορφές των σχέσεων (4.39) και (4.40), ανάλογα με το ποιες είναι οι ζητούμενες παράμετροι κάθε φορά.

$$\begin{aligned} D_g \left(E_e + \sum_{i=1}^m E_i e^{-\frac{t}{\rho_i}} \right) + E_e \sum_{j=1}^n D_j \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_j}}\right) + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \frac{E_i D_j \rho_i}{\rho_i - \tau_j} e^{-\frac{t}{\rho_i}} \left(1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau_j} - \frac{t}{\rho_i}\right)}\right) &= 1 \Rightarrow \\ D_g \left(E_e + \sum_{i=1}^m E_i e^{-\frac{t}{\rho_i}} \right) + E_e \sum_{j=1}^n D_j \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_j}}\right) + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \frac{E_i D_j \rho_i}{\rho_i - \tau_j} \left(e^{-\frac{t}{\rho_i}} - e^{-\frac{t}{\tau_j}} \right) &= 1 \quad (4.38) \end{aligned}$$

Θα είναι λοιπόν,

$$\sum_{j=1}^n \left[\sum_{i=1}^m \frac{E_i \rho_i}{\rho_i - \tau_j} \left(e^{-\frac{t}{\rho_i}} - e^{-\frac{t}{\tau_j}} \right) + E_e \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_j}}\right) \right] D_j = 1 - D_g \left(E_e + \sum_{i=1}^m E_i e^{-\frac{t}{\rho_i}} \right) \quad (4.39)$$

και

$$\sum_{i=1}^m \left[\sum_{j=1}^n \frac{D_j \rho_i}{\rho_i - \tau_j} \left(e^{-\frac{t}{\rho_i}} - e^{-\frac{t}{\tau_j}} \right) + D_g e^{-\frac{t}{\rho_i}} \right] E_i = 1 - E_e \left(D_g + \sum_{j=1}^n D_j \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_j}} \right) \right) \quad (4.40)$$

Από τις δύο τελευταίες σχέσεις είναι φανερό ότι αν είναι γνωστοί οι παράμετροι E_e, E_i, ρ_i ή αντίστοιχα οι D_g, D_j, τ_j και εφόσον οι χρόνοι καθυστέρησης ή χαλάρωσης της ζητούμενης συνάρτησης αντίστοιχα είναι προσδιορισμένοι εκ των προτέρων (Scharery (1961) [7]), μπορούμε να εξαγάγουμε αυτή την ζητούμενη συνάρτηση ενδοτικότητας $D(t)$ ή του μέτρου χαλάρωσης $E(t)$ αντίστοιχα.

Έστω λοιπόν ότι διαθέτουμε πειραματικά δεδομένα για το μέτρο χαλάρωσης, από τα οποία με τη βοήθεια των μεθόδων προσαρμογής που αναλύθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο, προσδιορίζουμε τις παραμέτρους E_e, E_i και ρ_i ($i = 1, 2, \dots, n$). Παράλληλα ορίζουμε και τους αντίστοιχους χρόνους καθυστέρησης τ_j ($j = 1, 2, \dots, n$), σύμφωνα με όσα θα αναλυθούν παρακάτω, οπότε σύμφωνα και με τα όσα αναφέρουν στην εργασία τους οι Park και Scharery (1999) [1], από την σχέση (4.39) προκύπτει το ακόλουθο γραμμικό σύστημα εξισώσεων με τη μορφή πινάκων, με αγνώστους τις παραμέτρους D_j ($j = 1, 2, \dots, n$), όπως παρουσιάζεται από την έκφραση της σχέσης (4.41).

$$[A]\{D\} = \{B\} \quad \text{ή} \quad A_{kj} D_j = B_k \quad (4.41)$$

Στο παραπάνω σύστημα, οι πίνακες A και B έχουν τη μορφή των εκφράσεων (4.42) και (4.43) αντίστοιχα, όπου η παράμετρος t_k ($k = 1, 2, \dots, p$) αντιπροσωπεύει έναν διακριτό χρόνο ο οποίος αντιστοιχεί στο πάνω όριο του ολοκληρώματος της σχέσης (2.19).

$$A_{kj} = E_e \left(1 - e^{-\frac{t_k}{\tau_j}} \right) + \sum_{i=1}^m \frac{E_i \rho_i}{\rho_i - \tau_j} \left(e^{-\frac{t_k}{\rho_i}} - e^{-\frac{t_k}{\tau_j}} \right) \quad (4.42)$$

$$B_k = 1 - D_g \left(E_e + \sum_{i=1}^m E_i e^{-\frac{t_k}{\rho_i}} \right) \quad (4.43)$$

Για την επίλυση του παραπάνω συστήματος εξισώσεων που περιγράφεται από τη σχέση (4.41), χρησιμοποιούμε τη μέθοδο Collocation, οπότε ο αριθμός των χρόνων δειγματοληψίας t_k είναι ίσος με το πλήθος των χρόνων καθυστέρησης ($p = n$), ενώ θα είναι $t_k = \alpha \tau_k$ ($k = 1, 2, \dots, n$) με την παράμετρο α να παίρνει τις τιμές $\alpha = 1$ ή $\alpha = 1/2$, όπου στην παρούσα εργασία έχει ληφθεί η τιμή $\alpha = 1$. Επιπλέον ο όρος D_g μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει των E_e και E_i , σύμφωνα με τη σχέση

(4.44), η οποία βασίζεται στο θεώρημα αρχικής και τελικής τιμής του μετασχηματισμού Laplace (Churchill, (1958) [40]) όπως παρουσιάζονται και στο παράρτημα Α της εργασίας των Park και Schapery (1999) [1].

$$D_g \equiv \lim_{t \rightarrow 0} D(t) = \lim_{s \rightarrow \infty} \tilde{D}(s) = \frac{1}{\lim_{s \rightarrow \infty} \tilde{E}(s)} = \frac{1}{\lim_{t \rightarrow 0} E(t)} = \frac{1}{E_e + \sum_{i=1}^m E_i} \quad (4.44)$$

Από τη στιγμή λοιπόν που από την παραπάνω διαδικασία υπολογίζουμε τις παραμέτρους D_g , D_j και τ_j , μπορούμε στη συνέχεια να κατασκευάσουμε τις αντίστοιχες συναρτήσεις ενδοτικότητας $D(t)$, $D'(\omega)$ και $D''(\omega)$ σύμφωνα με τις σχέσεις (3.27), (3.32) και (3.33) αντίστοιχα.

Εργαζόμενοι με τον ίδιο τρόπο και στην περίπτωση που έχουμε πειραματικά δεδομένα για την ενδοτικότητα, και αφού έχουμε προσαρμόσει αυτά με τη βοήθεια των μεθόδων που περιεγράφηκαν στην προηγούμενη παράγραφο σε σειρά Prony, τότε από τη σχέση (4.40) προκύπτει ένα αντίστοιχο σύστημα εξισώσεων με αυτό της σχέσης (4.41), με αγνώστους τις παραμέτρους E_i ($i = 1, 2, \dots, m$), όπως παρουσιάζεται στην έκφραση (4.45).

$$[A]\{E\} = \{B\} \quad \text{ή} \quad A_{ki}E_i = B_k \quad (4.45)$$

Στο παραπάνω σύστημα, οι πίνακες A και B έχουν τη μορφή των εκφράσεων (4.46) και (4.47) αντίστοιχα

$$A_{ki} = D_g e^{-\frac{t_k}{\rho_i}} + \sum_{j=1}^n \frac{D_j \rho_i}{\rho_i - \tau_j} \left(e^{-\frac{t_k}{\rho_i}} - e^{-\frac{t_k}{\tau_j}} \right) \quad (4.46)$$

$$B_k = 1 - E_e \left(D_g + \sum_{j=1}^n D_j \left(1 - e^{-\frac{t_k}{\tau_j}} \right) \right) \quad (4.47)$$

Και σε αυτή την περίπτωση για την επίλυση του συστήματος εξισώσεων που περιγράφεται από τη σχέση (4.45), χρησιμοποιούμε τη μέθοδο Collocation, όπου οι χρόνοι δειγματοληψίας t_k επιλέγονται ώστε $t_k = \alpha \rho_k$ ($k = 1, 2, \dots, m$), με την παράμετρο α να φέρει την τιμή $\alpha = 1$, ενώ παράλληλα ο όρος E_e προσδιορίζεται από την σχέση (4.48), κατ' αντιστοιχία με τον όρο D_g .

$$E_e \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} E(t) = \lim_{s \rightarrow 0} \tilde{E}(s) = \frac{1}{\lim_{s \rightarrow 0} \tilde{D}(s)} = \frac{1}{\lim_{t \rightarrow \infty} D(t)} = \frac{1}{D_g + \sum_{j=1}^n D_j} \quad (4.48)$$

4.3.2 Προσδιορισμός των χρόνων καθυστέρησης (χαλάρωσης).

Κατά τη διαδικασία της διαμετατροπής μεταξύ των ιξωδοελαστικών συναρτήσεων που αναλύθηκε προηγουμένως, οι χρόνοι καθυστέρησης (ή χαλάρωσης) της ζητούμενης συνάρτησης του μέτρου ενδοτικότητας (ή χαλάρωσης) θα πρέπει με κάποιο τρόπο να προσδιοριστούν, έτσι ώστε να απλοποιηθεί το σύστημα των εξισώσεων της σχέσης (4.41) (ή της (4.45)) και να μπορέσουμε να το επιλύσουμε.

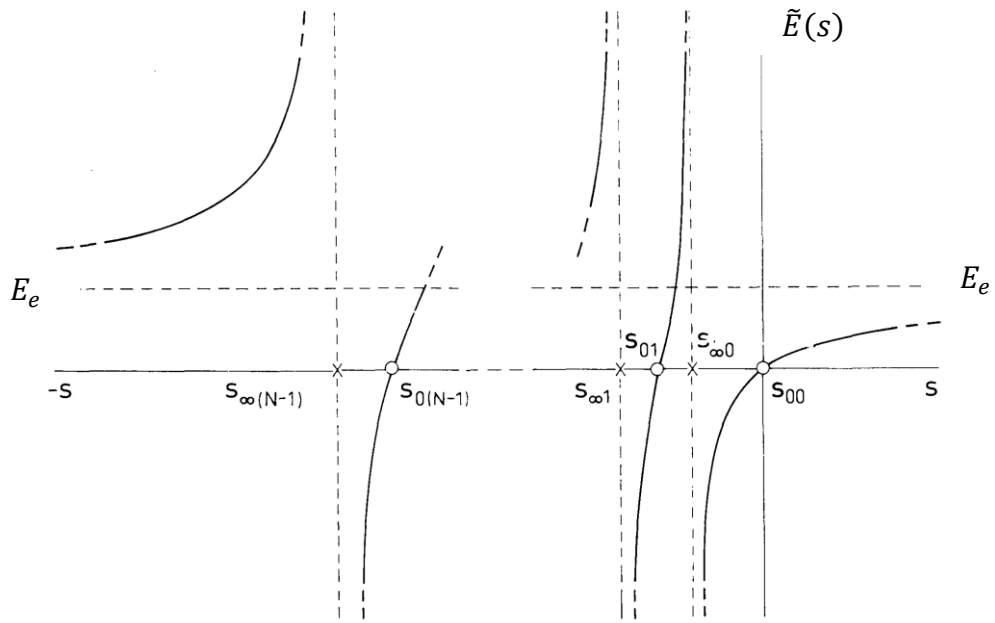
Όπως είδαμε στην παράγραφο 4.1, οι μετασχηματισμοί Carson $\tilde{E}(s)$ και $\tilde{D}(s)$ των συναρτήσεων του μέτρου χαλάρωσης και ενδοτικότητας αντίστοιχα, όπως ορίζονται από τις σχέσεις (4.1) και (4.2), συνδέονται μεταξύ τους μέσω της έκφρασης (4.3). Αν θεωρήσουμε τώρα τον μετασχηματισμό Carson $\tilde{E}(s)$ και $\tilde{D}(s)$ των παραπάνω συναρτήσεων, λαμβάνοντας υπόψη την έκφραση αυτών με τη βοήθεια των γενικευμένων μοντέλων Maxwell και Kelvin και των σειρών Prony όπως παρουσιάζονται στις σχέσεις (3.20) και (3.27), τότε θα έχουμε τις παραστάσεις (4.49) και (4.50).

$$\tilde{E}(s) = E_e + \sum_{j=1}^N \frac{E_j \rho_j s}{1 + \rho_j s} \quad (4.49)$$

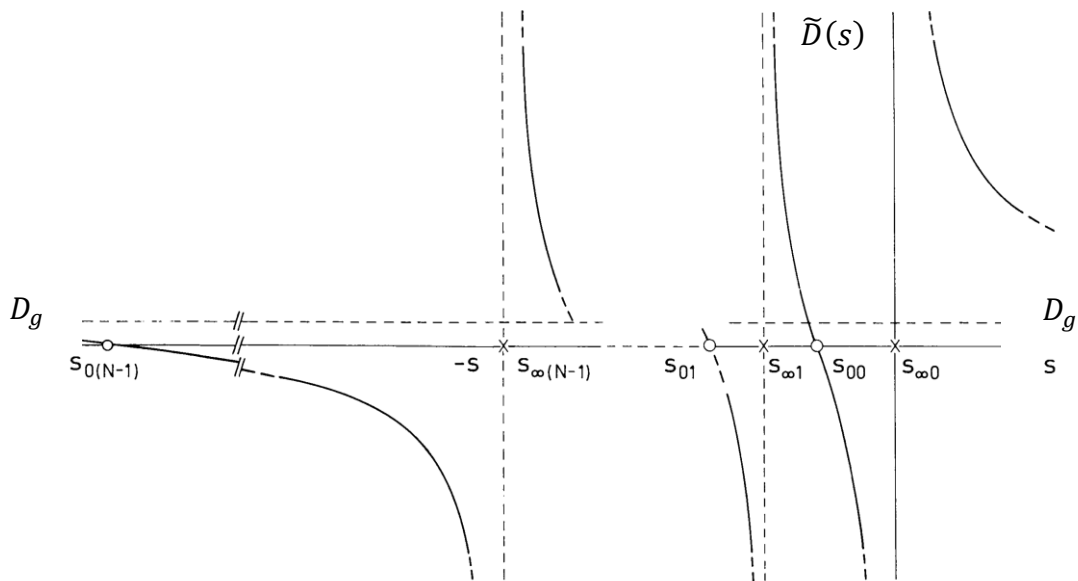
$$\tilde{D}(s) = D_g + \sum_{j=1}^M \frac{D_j}{1 + \tau_j s} \quad (4.50)$$

Από την περαιτέρω αξιολόγηση της σχέσης (4.3), είναι φανερό ότι οι ρίζες της εξίσωσης $\tilde{E}(s) = 0$ θα αποτελούν σημεία απειρισμού της $\tilde{D}(s)$ και αντίστροφα, συνθήκη η οποία είναι αναγκαία για να χαρακτηριστούν δύο μοντέλα ως συζυγή [30]. Τέτοια μοντέλα είναι και τα γενικευμένα Maxwell και Kelvin, τα οποία αποτελούν και τον πιο συμφέροντα τρόπο για την προσέγγιση της χαλάρωσης και του ερπυσμού αντίστοιχα.

Τελικά αυτό που παρατηρούμε, είναι ότι τα σημεία μηδενισμού των $\tilde{E}(s)$, $\tilde{D}(s)$ εναλλάσσονται με τα αντίστοιχα σημεία απειρισμού, όπως φαίνεται και στα σχήματα 4.1 και 4.2, ενώ παράλληλα αυτά βρίσκονται στον αρνητικό ημιάξονα της μεταβλητής s , στο επίπεδο του μετασχηματισμού.



Σχήμα 4.1: Το $\tilde{E}(s)$ ως συνάρτηση του s .



Σχήμα 4.2: Το $\tilde{D}(s)$ ως συνάρτηση του s .

Αν προσπαθήσουμε τώρα να κατατάξουμε τα σημεία μηδενισμού και απειρισμού ανάλογα με το μέγεθός τους (τη θέση που κατέχουν στον αρνητικό ημιάξονα s) θα έχουμε για μεν τη χαλάρωση (σχήμα 4.1),

$$s_{01} > s_{\infty 1} > \dots > s_{0N} > s_{\infty N} \quad (4.51)$$

ενώ για τον ερπυσμό (σχήμα 4.2),

$$s_{\infty 1} > s_{01} > \dots > s_{\infty M} > s_{0M} \quad (4.52)$$

όπου s_{0j} και $s_{\infty j}$ αντιπροσωπεύουν τις τιμές της μεταβλητής s για τις οποίες παρατηρούνται τα σημεία μηδενισμού και απειρισμού αντίστοιχα των $\tilde{E}(s)$ και $\tilde{D}(s)$.

Με βάση λοιπόν τις σχέσεις (4.51) και (4.52), και τα όσα αναφέρθηκαν προηγουμένως η κατάταξη των χρόνων χαλάρωσης και καθυστέρησης θα είναι αυτή που φαίνεται στην παράσταση (4.53).

$$\tau_1 > \rho_1 > \dots > \tau_N > \rho_N \quad (4.53)$$

Παράλληλα θα πρέπει να επισημάνουμε ότι για την χαλάρωση (γενικευμένο μοντέλο Maxwell) τα σημεία απειρισμού αντιστοιχούν στο αρνητικό αντίστροφο των χρόνων χαλάρωσης, και συγκεκριμένα $s_{\infty j} = -1/\rho_j$, ενώ τα σημεία μηδενισμού αντιστοιχούν στους χρόνους καθυστέρησης του συζυγούς γενικευμένου μοντέλου Kelvin, δηλαδή $s_{0j} = -1/\tau_j$. Αντίστοιχα για τον ερπυσμό οι παραπάνω σχέσεις είναι ανεστραμμένες, δηλαδή $s_{\infty j} = -1/\tau_j$ και $s_{0j} = -1/\rho_j$ [1].

Οι Park και Schapery (1999) [1], όπως αναλυτικά περιγράφουν στο παράρτημα Β της εργασίας τους, εξέφρασαν τις παραπάνω σχέσεις ως ακολούθως.

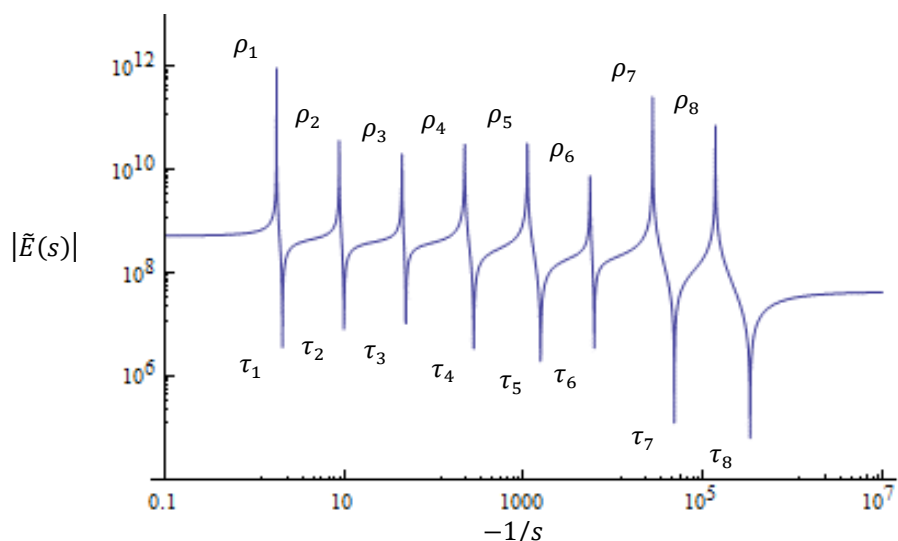
$$\lim_{s \rightarrow -\frac{1}{\rho_i}} \tilde{E}(s) = \pm\infty \quad (i = 1, 2, \dots, m) \quad (4.54)$$

και

$$\lim_{s \rightarrow -\frac{1}{\tau_j}} \tilde{E}(s) = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, m) \quad (4.55)$$

Είναι φανερό λοιπόν από την σχέση (4.55), σε συνδυασμό με την (4.49), ότι εάν είναι γνωστές οι παράμετροι E_e , E_i και ρ_i ($i = 1, 2, \dots, m$), τότε μπορούν να προσδιοριστούν οι χρόνοι καθυστέρησης τ_j ($j = 1, 2, \dots, n$), ως το αρνητικό αντίστροφο των λύσεων της εξίσωσης $\tilde{E}(s) = 0$, ($s < 0$), ενώ η εύρεση των λύσεων αυτών μπορεί να γίνει πολύ εύκολα γραφικά, μέσω της αναπαράστασης της συνάρτησης $\tilde{E}(s)$. Στο σχήμα 4.3 φαίνεται η γραφική αυτή παράσταση της μεταβολής της απόλυτης τιμής του $\tilde{E}(s)$ ως προς το $-1/s$ ($s < 0$), σε λογαριθμική κλίμακα αξόνων.

Οι κορυφές που αντιστοιχούν στα μέγιστα εκφράζουν τους γνωστούς χρόνους χαλάρωσης ρ_i οι οποίοι έχουν προκύψει από τη διαδικασία της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων της χαλάρωσης, όπως αναλύθηκε στην παράγραφο 4.2.3, ενώ εκείνες οι κορυφές που αντιστοιχούν στα ελάχιστα προσδιορίζουν τους ζητούμενους χρόνους καθυστέρησης τ_j .



Σχήμα 4.3: Γραφική απεικόνιση της απόλυτης τιμής του $\tilde{E}(s)$ ως προς το $-1/s$ ($s < 0$).

Αντίστοιχα μπορούμε να προσδιορίσουμε τους χρόνους χαλάρωσης ρ_i ($i = 1, 2, \dots, m$) όταν είναι γνωστά οι παράμετροι D_g , D_j και τ_j ($j = 1, 2, \dots, n$) αναπαριστώντας γραφικά τη μεταβολή της απόλυτης τιμής του $\tilde{D}(s)$ ως προς το $-1/s$ ($s < 0$), σε λογαριθμική κλίμακα αξόνων. Σε αυτή την περίπτωση τα μέγιστα θα αντιστοιχούν στους χρόνους καθυστέρησης τ_j , ενώ τα ελάχιστα στους ζητούμενους χρόνους χαλάρωσης ρ_i .

4.3.3 Προσδιορισμός σφάλματος.

Για την αξιολόγηση του σφάλματος που υπεισέρχεται στην μέθοδο αυτή διαμετατροπής από τη μία συνάρτηση στην άλλη, οι Park και Schapery (1999) [1] εισήγαγαν έναν τρόπο αξιολόγησης της σχέσης (2.19),

$$D(0)E(t) + \int_0^t E(t-\tau) \frac{dD(\tau)}{d\tau} d\tau = 1 \quad , t > 0$$

χρησιμοποιώντας την αρχικά δεδομένη συνάρτηση και την αντίστοιχη ζητούμενη, οι οποίες είναι πλέον εκπεφρασμένες ως σειρές Prony σύμφωνα με τις σχέσεις (4.33) και (4.34).

Εφόσον το δεξιό μέλος της εξίσωσης (2.19) είναι πάντοτε μονάδα, τότε η τιμή του αριστερού μέλους που προκύπτει για κάθε χρονική στιγμή, με αντικατάσταση σε αυτό των αντίστοιχων εκφράσεων των (4.33) και (4.34), αν αφαιρεθεί από τη μονάδα, μας δίνει ένα κανονικοποιημένο μέτρο προσδιορισμού του σφάλματος.

Συγκεκριμένα και με τη βοήθεια των σχέσεων (4.39) και (4.40), το σφάλμα αυτό θα δίνεται από τις παραστάσεις (4.56) και (4.57).

$$er = 1 - D_g \left(E_e + \sum_{i=1}^m E_i e^{-\frac{t}{\rho_i}} \right) - \sum_{j=1}^n \left[\sum_{i=1}^m \frac{E_i \rho_i}{\rho_i - \tau_j} \left(e^{-\frac{t}{\rho_i}} - e^{-\frac{t}{\tau_j}} \right) + E_e \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_j}} \right) \right] D_j \quad (4.56)$$

ή διαφορετικά

$$er = 1 - E_e \left(D_g + \sum_{j=1}^n D_j \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_j}} \right) \right) - \sum_{i=1}^m \left[\sum_{j=1}^n \frac{D_j \rho_i}{\rho_i - \tau_j} \left(e^{-\frac{t}{\rho_i}} - e^{-\frac{t}{\tau_j}} \right) + D_g e^{-\frac{t}{\rho_i}} \right] E_i \quad (4.57)$$

Παράλληλα και δεδομένου ότι επιθυμούμε να διαπιστώσουμε κατά πόσο η εξαγόμενη μέσω της ανωτέρω διαδικασίας διαμετατροπής ιξωδοελαστική συνάρτηση επαληθεύει τα πειραματικά δεδομένα σε κάθε περίπτωση, θα χρησιμοποιηθεί ως δείκτης το απόλυτο σφάλμα μεταξύ των λογαρίθμων των θεωρητικών και πειραματικών τιμών, το οποίο απλοποιείται και μπορεί να εκφραστεί ως ο λογάριθμος του λόγου της πειραματικής τιμής, προς την αντίστοιχη θεωρητική τιμή που προκύπτει από την διαμετατροπή. Δηλαδή αν (t_j, E_{t_j}) θεωρήσουμε τις πειραματικές τιμές έστω της συνάρτησης του μέτρου χαλάρωσης, και $E(t_j)$ είναι η αντίστοιχη θεωρητική τιμή, ο ανωτέρω δείκτης απόκλισης θα είναι,

$$\psi = \log E_{t_j} - \log E(t_j) = \log \frac{E_{t_j}}{E(t_j)} \quad (4.58)$$

4.3.4 Σύγκριση με πειραματικά δεδομένα ευρείας κατηγορίας πολυμερικών συστημάτων.

1. Γενικά.

Αρχικά τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόζονται σε σειρά Prony, με τη βοήθεια της μεθόδου Multidata όπως αυτή αναπτύχθηκε στην παράγραφο 4.2.3, ενώ στη συνέχεια εξάγεται η έτερη ιξωδοελαστική συνάρτηση, όπως αναλύθηκε στις παραγράφους 4.3.1 έως 4.3.3.

Για την εφαρμογή των παραπάνω χρησιμοποιήθηκαν πειραματικά δεδομένα που εξάχθηκαν από την εργασία των P. Fernandez, D. Rodriguez, M. J. Lamela και A. Fernandez-Canteli (2011) [18] και αφορούν το πολυμερές polymethyl methacrylate (PMMA), καθώς επίσης και από δοκιμές που διεξήχθησαν από το εργαστήριο αντοχής των υλικών του τομέα Μηχανικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Ε.Μ.Π., υπό την καθγήτρια Κα. Κοντού.

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στις δοκιμές αυτές ήταν: α) το πολυμερές Ecovio® LBX 8145 (EC) το οποίο αποτελεί μια μίξη του poly-(butylene

adipateterephthalate) (PBAT) copolyester (Ecoflex® FBX 7011) που βασίζεται σε μη ανανεώσιμες πηγές, με το PLA (φυσικοί πόροι), και β) σύνθετο υλικό με μήτρα το Ecolnio® LBX 8145 (EC) και έγκλεισμα ίνες ξύλου τύπου Lignocel® BK 40/90 σε ποσοστό 20% κ.β. (κατά βάρος) (EC20) (Georgiopoulos et al (2014) [41]).

Για το PMMA τα πειράματα εκτελέστηκαν για μεν τη χαλάρωση και τον ερπυσμό σε ένα εύρος θερμοκρασιών 20-70°C με διάρκεια 1000 sec, για δε τα δυναμικά μεγέθη, σε ένα εύρος θερμοκρασιών 40-75°C με πεδίο συχνοτήτων από 0,01 έως 80 Hz. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο αριθμός των δοκιμών που εκτελέστηκε για κάθε περίπτωση ήταν τέσσερις (4) για την χαλάρωση, πέντε (5) για τον ερπυσμό και επτά (7) για τα δυναμικά, ενώ τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν διαστάσεων 40x10 mm για τα στατικά και 40x5 mm για τα δυναμικά πειράματα, πάχους περίπου 2 mm.

Όσον αφορά τώρα το EC και το σύνθετο EC20, οι δοκιμές εκτελέστηκαν για μεν τη χαλάρωση και τον ερπυσμό σε ένα εύρος θερμοκρασιών 30-60°C με βήμα αύξησης 5°C και διάρκεια 1800 sec, για δε τα δυναμικά το εύρος των συχνοτήτων ήταν από 1 έως 40 Hz, με την συνολική εκτέλεση πέντε (5) πειραμάτων. Τα χρησιμοποιούμενα δοκίμια ήταν διαστάσεων 14x3 mm και πάχους περίπου 1,2 mm, ενώ η συσκευή με την οποία διενεργήθηκαν οι εν λόγω δοκιμές ήταν η DMA TA Q800.

Για την εξαγωγή των τελικών καμπυλών και στις δύο περιπτώσεις, χρησιμοποιήθηκε η αρχή της υπέρθεσης χρόνου-θερμοκρασίας (Time Temperature Superposition – TTS) όπως περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 2.6, όπου οι θερμοκρασίες αναφοράς για το PMMA ήταν 40°C, ενώ για τα EC και το σύνθετο EC20 ήταν 30°C.

2. Διαμετατροπή από την συνάρτηση του μέτρου χαλάρωσης $E(t)$ σε αυτή της ενδοτικότητας $D(t)$.

Αρχικά, για την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων του μέτρου χαλάρωσης στην αντίστοιχη συνάρτηση της σχέσης (3.20), και σύμφωνα με τη μέθοδο multidata που αναλύσαμε στην παράγραφο 4.2.3, επιλέγουμε την απόσταση των χρόνων χαλάρωσης σε λογαριθμική κλίμακα b , έτσι ώστε αυτή να μην είναι ούτε πολύ μικρή ούτε πολύ μεγάλη, ενώ παράλληλα να μας δίνει τη δυνατότητα να καλύψουμε όλο το εύρος στο πεδίο του χρόνου με τον ελάχιστο απαιτούμενο αριθμό όρων της σειράς Prony, όπως αυτός προκύπτει από την ικανοποίηση της συνθήκης (4.19). Έτσι λοιπόν για μεν το PMMA η τιμή της απόστασης των χρόνων χαλάρωσης επιλέχθηκε να είναι $b = 11$ με τον συνολικό αριθμό των όρων που συμμετέχουν στη σύνθεση της συνάρτησης του μέτρου

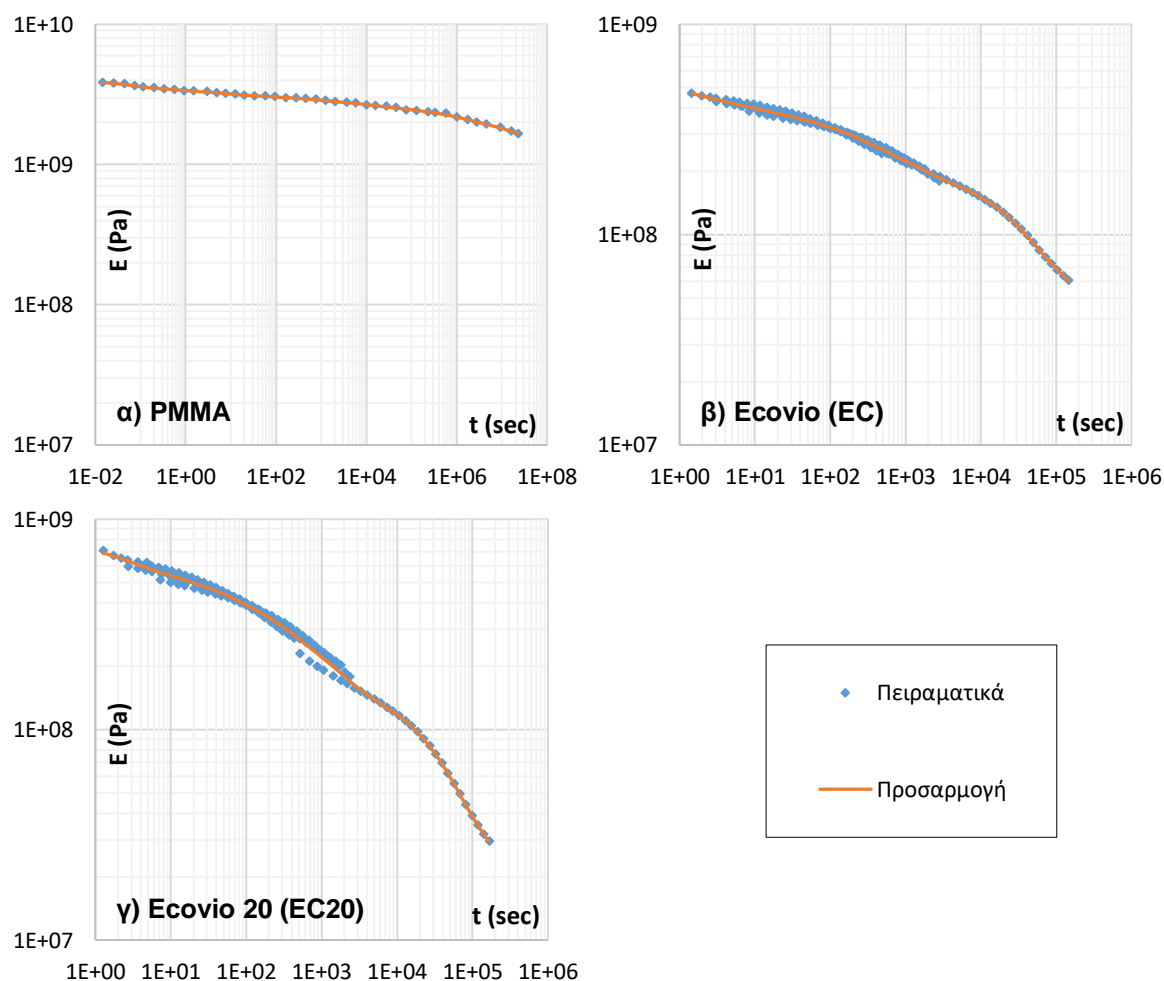
χαλάρωσης να είναι $N = 10$, σε αντιστοιχία και με την εργασία των P. Fernandez et All (2011) [18], ενώ για το Ecovio (EC) και το σύνθετο Ecovio 20 (EC20) η απόσταση μεταξύ των χρόνων χαλάρωσης επιλέχθηκε να είναι $b = 5$ με τον αριθμό των όρων της σχέσης (3.20) να είναι $N = 8$.

Πίνακας 4.1: Χρόνοι χαλάρωσης ρ_i και τιμές παραμέτρων E_i όπως προέκυψαν κατά την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων του μέτρου χαλάρωσης για το PMMA, το Ecovio (EC) και το Ecovio 20 (EC20).

<i>i</i>	PMMA		Ecovio (EC)		Ecovio 20 (EC20)	
	<i>b</i> = 11	<i>α</i> = 4,4	<i>b</i> = 5	<i>α</i> = 1,21	<i>b</i> = 5	<i>α</i> = 1,65
	ρ_i (sec)	E_i (Pa)	ρ_i (sec)	E_i (Pa)	ρ_i (sec)	E_i (Pa)
1	0,063599	3,96E08	1,756799	7,474E07	2,08527	1,693E08
2	0,699593	1,78E08	8,783995	5,080E07	10,42635	8,015E07
3	7,695521	2,2E08	43,91998	3,877E07	52,13175	1,006E08
4	84,65073	1,23E08	219,5999	7,808E07	260,6588	1,349E08
5	931,1581	1,79E08	1097,999	7,965E07	1303,294	1,331E08
6	10242,74	2,29E08	5489,997	2,088E07	6516,469	2,509E07
7	112670,1	1,96E08	27449,98	8,435E07	32582,34	8,865E07
8	1239371	3,53E08	137249,9	4,968E07	162911,7	3,173E07
9	13633085	4,56E08				
10	1,5E08	1,84E08				
	$E_e=1,42E09$ Pa		$E_e=4,293E07$ Pa		$E_e=1,731E07$ Pa	

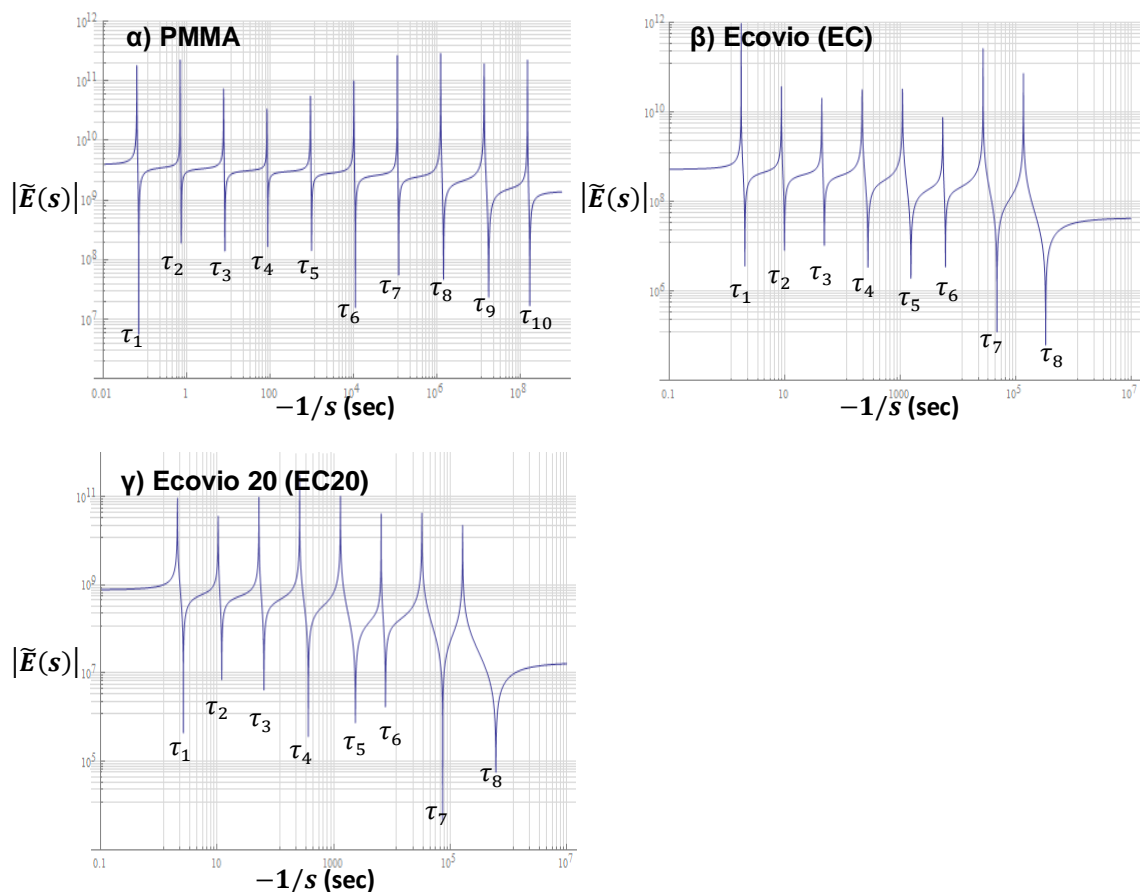
Στη συνέχεια, και αφού προσδιορίσουμε τους χρόνους χαλάρωσης ρ_i από τις σχέσεις (4.15) και (4.17) με κατάλληλη επιλογή της παραμέτρου α , ώστε να ελαχιστοποιηθεί ο παράγοντας K της έκφρασης (4.20), προκύπτουν οι συντελεστές E_e και E_i από την επίλυση του συστήματος γραμμικών εξισώσεων (4.23). Οι τιμές των χρόνων χαλάρωσης ρ_i , καθώς και εκείνες των παραμέτρων E_e και E_i και για τα τρία υλικά που εξετάζουμε, παρουσιάζονται στον πίνακα 4.1, όπου καταγράφεται και η αντίστοιχη τιμή της παραμέτρου α για κάθε υλικό. Παράλληλα το σφάλμα που υπεισέρχεται στην παραπάνω διαδικασία, όπως προκύπτει από τη σχέση (4.20), η οποία εκφράζει το άθροισμα των τετραγώνων των εκάστοτε σχετικών σφαλμάτων, θα είναι για μεν το PMMA $K = 0,00127$, ενώ για το Ecovio (EC) $K = 0,064$ και για το σύνθετο Ecovio 20 (EC20) $K = 0,289$. Θα πρέπει εδώ να σημειώσουμε ότι η υψηλή τιμή του σφάλματος K που παρατηρείται στην περίπτωση του σύνθετου Ecovio 20

(EC20), οφείλεται στην σχετικά μεγάλη διασπορά ορισμένων πειραματικών δεδομένων, όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.4.γ, όπου παρουσιάζονται γραφικά τα πειραματικά δεδομένα για τη χαλάρωση, σε αντιπαράθεση με τα αντίστοιχα που προκύπτουν από την θεωρητική έκφραση του μέτρου χαλάρωσης ως σειρά Prony για κάθε υλικό, σύμφωνα με την σχέση (3.20) και τα δεδομένα του πίνακα 4.1.



Σχήμα 4.4: Γραφική παράσταση προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων του μέτρου χαλάρωσης σε σειρά Prony, **α)** για το PMMA, **β)** για το Ecovio (EC) και **γ)** για το Ecovio 20 (EC20).

Ακολούθως, οι χρόνοι καθυστέρησης τ_j προσδιορίζονται με τη βοήθεια της γραφικής απεικόνισης της απόλυτης τιμής της απόκρισης $\tilde{E}(s)$, ως προς το $-1/s$, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 4.5. Οι εν λόγω χρόνοι καθυστέρησης εκφράζονται από τις τιμές που αντιστοιχούν στα ελάχιστα του υπόψη γραφήματος, ενώ παράλληλα από την επίλυση του συστήματος εξισώσεων που περιγράφεται από τη σχέση (4.41), προκύπτουν οι αντίστοιχες παράμετροι D_j της παράστασης (3.27), που εκφράζει την συνάρτηση ενδοτικότητας ως σειράς Prony.



Σχήμα 4.5: Γραφική απεικόνιση της απόλυτης τιμής του $\tilde{E}(s)$ ως προς το $-1/s$ ($s < 0$) **α)** για το PMMA, **β)** για το Ecovio (EC) και **γ)** για το Ecovio 20 (EC20).

Στον πίνακα 4.2 παρουσιάζονται οι παραπάνω συντελεστές, καθώς και ο όρος D_g , ο οποίος προκύπτει από τη σχέση (4.44), και συνθέτουν την συνάρτηση ενδοτικότητας σύμφωνα με τη σχέση (3.27) για τα υπό εξέταση υλικά, ενώ στο σχήμα 4.6 παρουσιάζονται γραφικά τα πειραματικά δεδομένα για τον ερπυσμό, σε αντιπαράθεση με τα αντίστοιχα που προκύπτουν από την θεωρητική έκφραση της συνάρτησης του μέτρου ενδοτικότητας, βάσει των στοιχείων του πίνακα αυτού για κάθε υλικό.

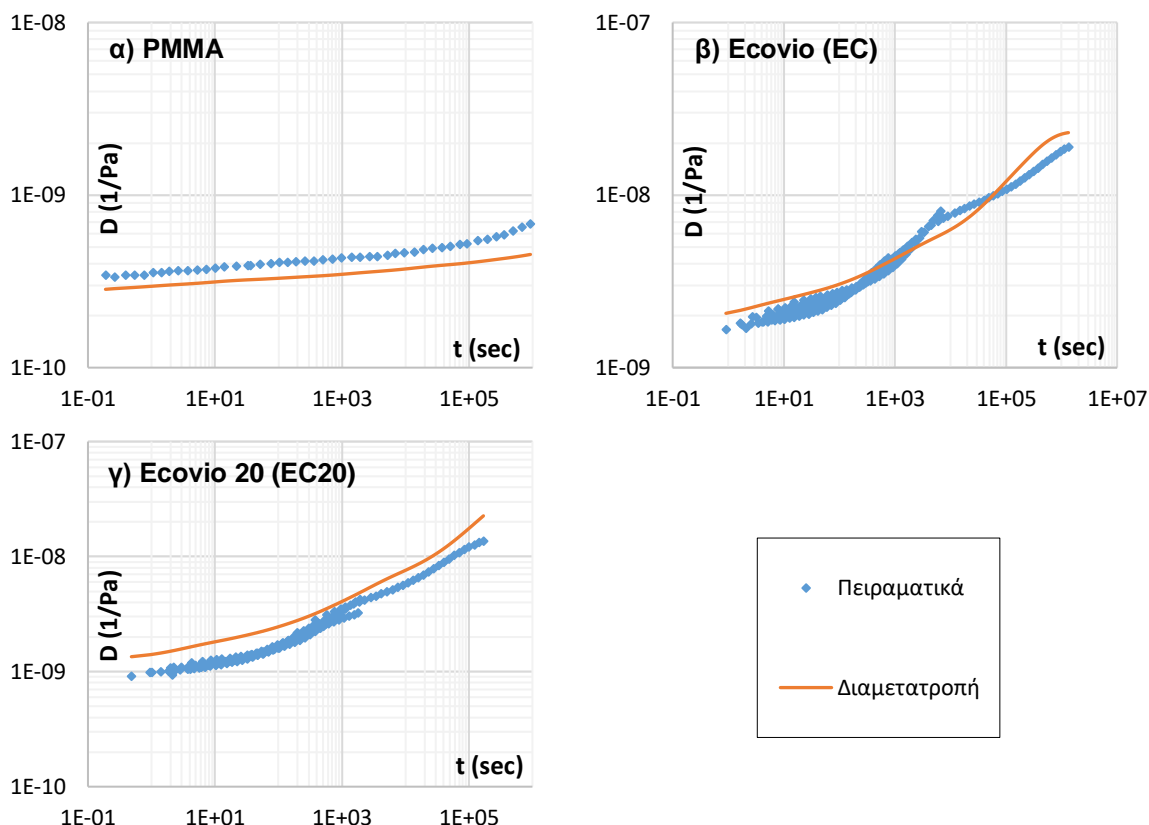
Το σφάλμα που εισάγεται από την παραπάνω διαδικασία, όπως ορίστηκε στην παράγραφο 4.3.3 και υπολογίζεται από τις σχέσεις (4.56) και (4.57), για μεν το PMMA λαμβάνει την μέγιστη τιμή $er = 0,14$, ενώ για το Ecovio (EC) το αντίστοιχο μέγεθος είναι $er = 0,0004$ και για το σύνθετο Ecovio 20 (EC20) είναι $er = 0,0015$. Επιπλέον η απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα, όπως υπολογίζεται από τη σχέση (4.58), παρουσιάζει μια μέγιστη τιμή $\psi_{max} = 0,177$ για το PMMA, με τη μέση τιμή να διαμορφώνεται στο $\psi_{mean} = 0,097$, ενώ για το Ecovio (EC) και για το Ecovio 20 (EC20) οι τιμές της μέγιστης και μέσης απόκλισης θα είναι $\psi_{max} = 0,114, \psi_{mean} = 0,063$ και $\psi_{max} = 0,22, \psi_{mean} = 0,16$ αντίστοιχα.

Πίνακας 4.2: Χρόνοι καθυστέρησης τ_j και τιμές παραμέτρων D_j όπως προέκυψαν κατά την διαμετατροπή από τα πειραματικά δεδομένα του μέτρου χαλάρωσης για το PMMA, το Ecovio (EC) και το Ecovio 20 (EC20).

<i>j</i>	PMMA		Ecovio (EC)		Ecovio 20 (EC20)	
	τ_j (sec)	D_j (1/Pa)	τ_j (sec)	D_j (1/Pa)	τ_j (sec)	D_j (1/Pa)
1	0,070678	2,81E-11	2,040157	2,978E-10	2,632007	3,173E-10
2	0,736889	1,51E-11	9,916061	2,866E-10	11,99216	2,395E-10
3	8,234866	2,09E-11	48,54911	2,561E-10	63,52447	3,767E-10
4	88,09906	1,3E-11	277,3079	6,774E-10	366,9766	8,069E-10
5	989,5157	2,07E-11	1541,484	1,391E-09	2355,312	2,376E-09
6	11139,02	3,07E-11	6117,026	5,438E-10	7732,875	1,078E-09
7	121726	3,05E-11	47725,09	3,176E-09	73822,92	5,557E-09
8	1447607	6,82E-11	333235,8	1,473E-08	603807,9	4,564E-08
9	17521263	1,38E-10				
10	1,7E+08	8,52E-11				
	$D_g=2,54E-10$ 1/Pa		$D_g=1,924E-09$ 1/Pa		$D_g=1,281E-09$ 1/Pa	

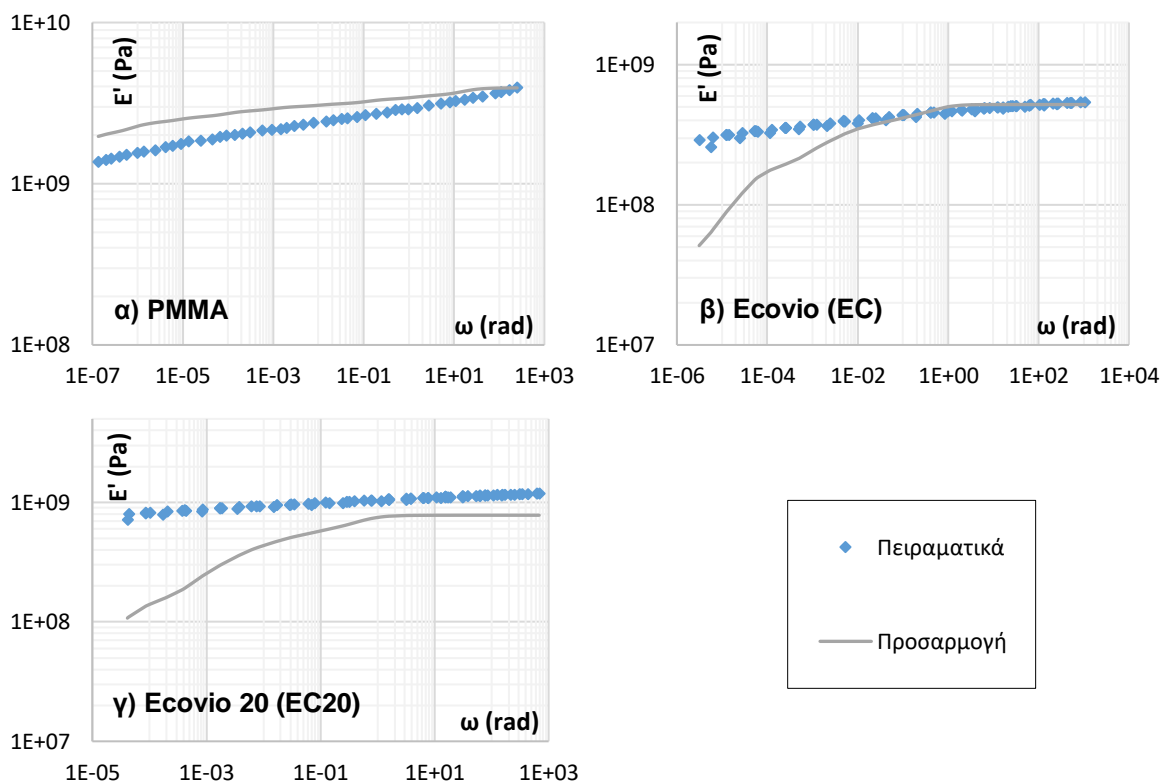
Τέλος έχοντας πλέον γνωστές τις παραμέτρους της σειράς Prony που εκφράζει τη συνάρτηση του μέτρου χαλάρωσης της σχέσης (3.20), όπως προέκυψαν από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων για το μέτρο χαλάρωσης (Πίνακας 4.1), μπορούμε να υπολογίσουμε και τις συναρτήσεις του μέτρου αποθήκευσης και του μέτρου απωλειών από τις σχέσεις (3.25) και (3.26), με τη συγκριτική γραφική απεικόνιση αυτών με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές, για το σύνολο των εξεταζόμενων υλικών, να παρουσιάζεται στα σχήματα 4.7 και 4.8 αντίστοιχα.

Έτσι λοιπόν, και για το PMMA, στην περίπτωση του μέτρου αποθήκευσης η μέση απόκλιση από τα πειραματικά στοιχεία είναι $\psi_{mean} = 0,1$, με μέγιστη τιμή $\psi_{max} = 0,17$, ενώ στην περίπτωση του μέτρου απωλειών το ανάλογο μέγεθος διαμορφώνεται στο $\psi_{mean} = 0,19$, με μέγιστη τιμή $\psi_{max} = 1,16$. Από τα παραπάνω, και με βάση τα γραφήματα 4.7.α και 4.8.α, είναι φανερό ότι υπάρχει μια καλύτερη σύγκλιση για το μέτρο αποθήκευσης, απ' ό,τι για το μέτρο απωλειών.

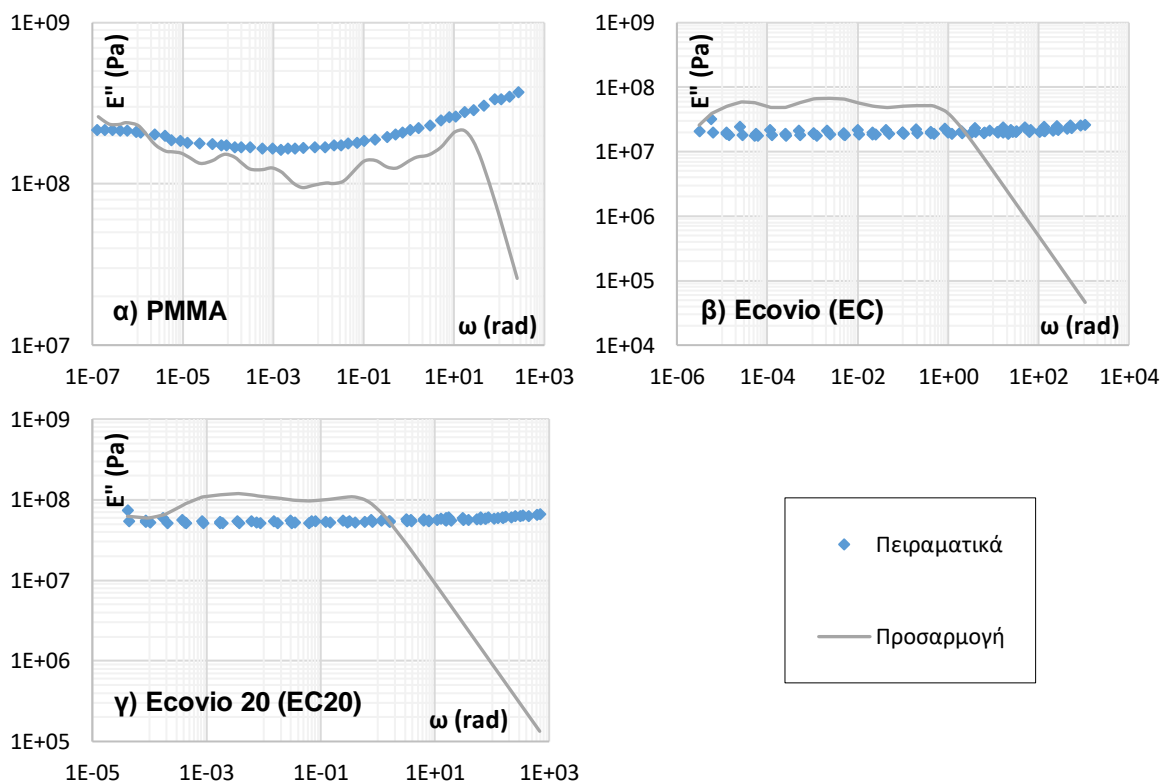


Σχήμα 4.6: Γραφική παράσταση σύγκρισης πειραματικών δεδομένων ερπυσμού με αντίστοιχες θεωρητικές τιμές από την διαμετατροπή των δεδομένων χαλάρωσης, **α)** για το PMMA, **β)** για το Ecovio (EC) και **γ)** για το Ecovio 20 (EC20).

Όσον αφορά τώρα το Ecovio (EC), η μέση απόκλιση από τα πειραματικά στοιχεία για το μέτρο αποθήκευσης είναι $\psi_{mean} = 0,12$, με την μέγιστη τιμή να διαμορφώνεται στο $\psi_{max} = 0,75$, ενώ για το μέτρο απωλειών θα έχουμε μια μέση τιμή $\psi_{mean} = 0,82$, με μέγιστη τιμή $\psi_{max} = 2,75$. Όπως λοιπόν και στην περίπτωση του PMMA, διαπιστώνουμε ότι υπάρχει μια καλύτερη σύγκλιση για το μέτρο αποθήκευσης, απ' ότι για το μέτρο απωλειών, αν και βέβαια υπάρχει μεγάλη απόκλιση στις χαμηλές κυρίως συχνότητες, για το E' και στις υψηλές συχνότητες για το E'' . Παράλληλα για το σύνθετο το Ecovio 20 (EC20), όπως προκύπτει από τα αντίστοιχα γραφήματα 4.7.γ και 4.8.γ, η μέση απόκλιση από τα πειραματικά στοιχεία για το μέτρο αποθήκευσης είναι $\psi_{mean} = 0,28$, με μέγιστη τιμή την $\psi_{max} = 0,86$, ενώ στην περίπτωση του μέτρου απωλειών το ανάλογο μέγεθος της μέσης τιμής διαμορφώνεται στο $\psi_{mean} = 0,79$, με μέγιστη τιμή $\psi_{max} = 2,69$. Και σε αυτήν την περίπτωση, όπως και στις δύο προηγούμενες, υπάρχει καλύτερη σύγκλιση για το μέτρο αποθήκευσης, απ' ότι για το μέτρο απωλειών, αν και βέβαια παρατηρούμε μια μεγάλη απόκλιση στις χαμηλές κυρίως συχνότητες, για το E' και στις υψηλές συχνότητες για το E'' .



Σχήμα 4.7: Συγκριτικό γράφημα μεταξύ των πειραματικών και των θεωρητικών τιμών του μέτρου αποθήκευσης **α)** για το PMMA, **β)** για το Ecovio (EC) και **γ)** για το Ecovio 20 (EC20).



Σχήμα 4.8: Συγκριτικό γράφημα πειραματικών και θεωρητικών τιμών μέτρου απωλειών **α)** για το PMMA, **β)** για το Ecovio (EC) και **γ)** για το Ecovio 20 (EC20).

3. Διαμετατροπή από την συνάρτηση του μέτρου ενδοτικότητας $D(t)$ σε αυτή της χαλάρωσης $E(t)$.

Ανάλογα με τα όσα είδαμε στην προηγούμενη παράγραφο, εργαζόμαστε και στην περίπτωση που ως αφετηρία έχουμε τα πειραματικά δεδομένα του μέτρου ενδοτικότητας και επιθυμούμε να εξάγουμε τις συναρτήσεις του μέτρου χαλάρωσης για κάθε υλικό.

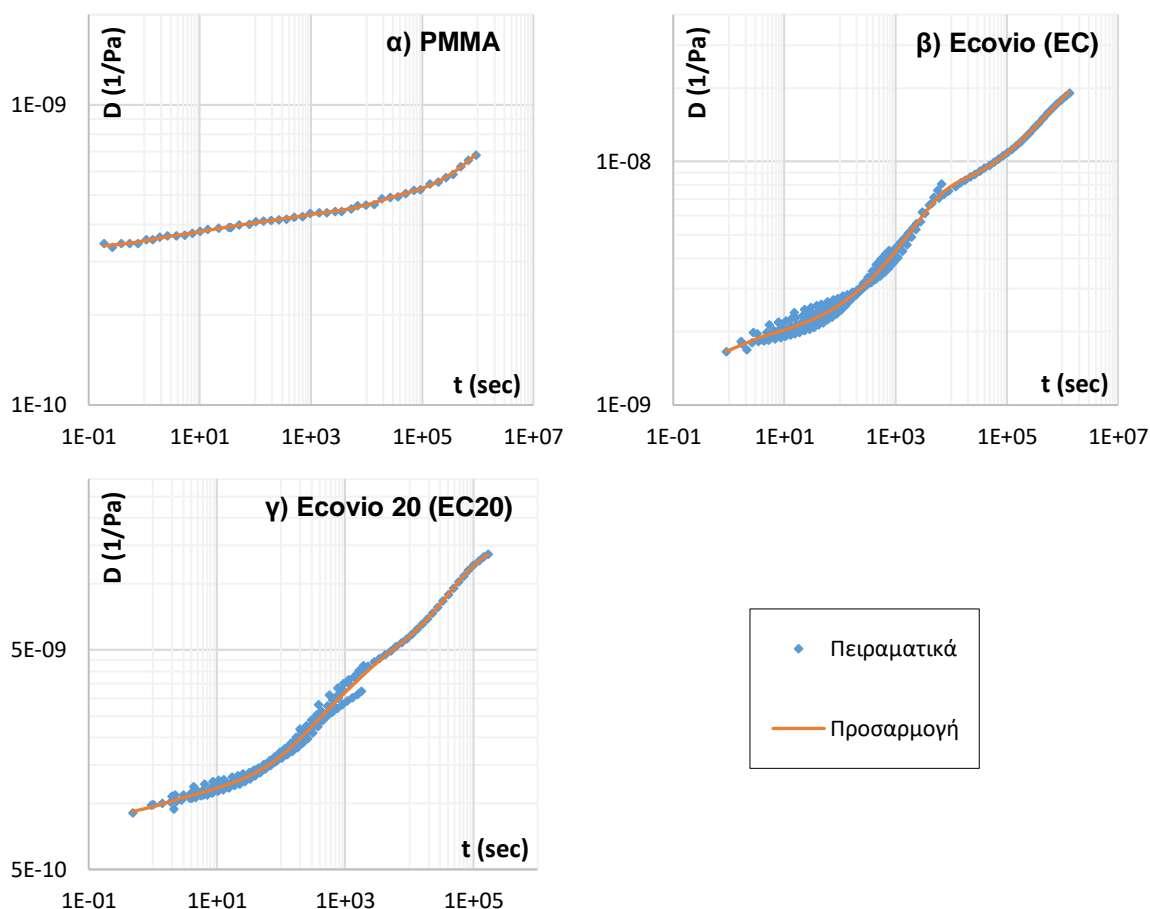
Έτσι λοιπόν στον πίνακα 4.3 παρουσιάζονται οι χρόνοι καθυστέρησης τ_j για τα υλικά που εξετάζουμε, όπως προέκυψαν κατά τη διαδικασία προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων του μέτρου ενδοτικότητας από τις σχέσεις (4.15) και (4.17), για τις αντίστοιχες τιμές των συντελεστών b και α , καθώς και οι παράμετροι D_g και D_j της συνάρτησης του μέτρου ενδοτικότητας της σχέσης (3.27), που αποτελούν τη λύση του συστήματος γραμμικών εξισώσεων (4.25).

Πίνακας 4.3: Χρόνοι καθυστέρησης τ_j και τιμές παραμέτρων D_j όπως προέκυψαν κατά την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων του μέτρου ενδοτικότητας για το PMMA, το Ecovio (EC) και το Ecovio 20 (EC20).

j	PMMA		Ecovio (EC)		Ecovio 20 (EC20)	
	$b = 5$	$\alpha = 5, 15$	$b = 7$	$\alpha = 1, 59$	$b = 6$	$\alpha = 2, 78$
	τ_j (sec)	D_j (1/Pa)	τ_j (sec)	D_j (1/Pa)	τ_j (sec)	D_j (1/Pa)
1	0,972007	2,115E-11	1,445199	3,712E-10	1,341684	1,597E-10
2	4,860034	1,493E-11	10,11639	1,881E-10	8,050102	1,222E-10
3	24,30017	2,213E-11	70,81474	3,661E-10	48,30061	1,137E-10
4	121,5008	1,403E-11	495,7032	8,713E-10	289,8037	9,581E-10
5	607,5042	2,390E-11	3469,922	4,299E-09	1738,822	1,896E-09
6	3037,521	2,906E-12	24289,45	9,086E-10	10432,93	5,374E-10
7	15187,61	5,350E-11	170026,2	3,202E-09	62597,59	8,366E-09
8	75938,03	1,146E-11	1190183	1,127E-08	375585,5	3,162E-09
9	379690,2	6,421E-11				
10	1898451	3,269E-10				
	$D_g=3,352E-10$ 1/Pa		$D_g=1,464E-09$ 1/Pa		$D_g=8,594E-10$ 1/Pa	

Το συγκριτικό γράφημα των πειραματικών δεδομένα για τον ερπυσμό, σε αντιπαράθεση με τα αντίστοιχα που προκύπτουν από την θεωρητική έκφραση του

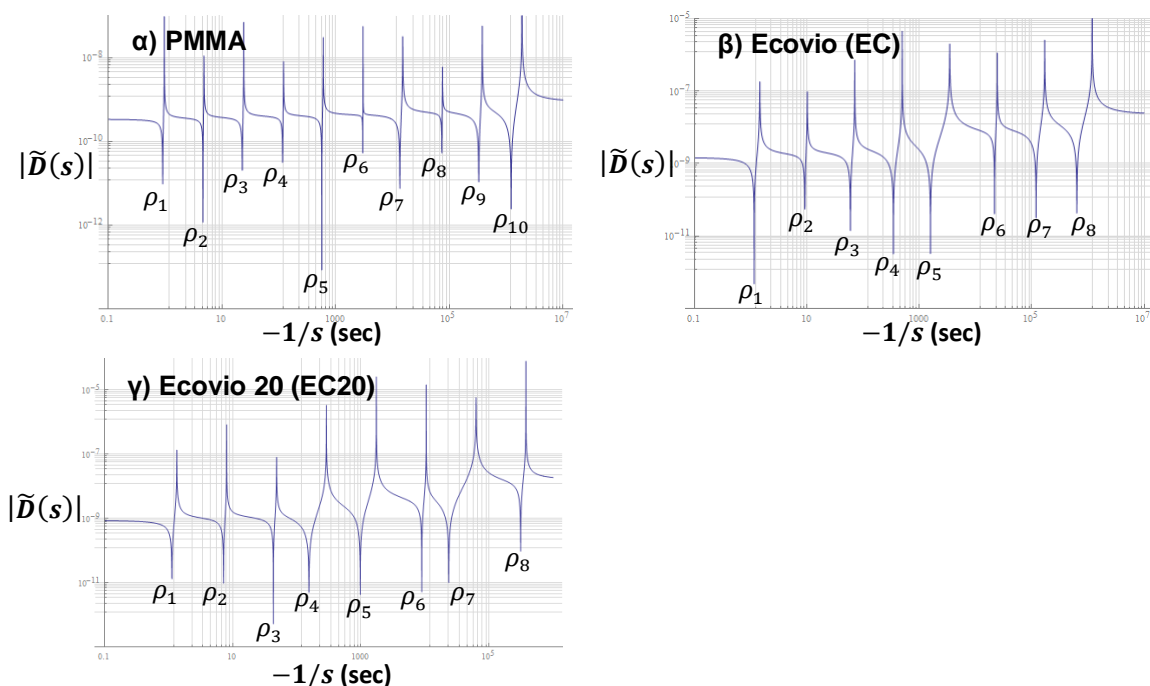
μέτρου ενδοτικότητας ως σειρά Prony για κάθε υλικό, σύμφωνα με την σχέση (3.27) και τα δεδομένα του πίνακα 4.3, παρουσιάζονται στο σχήμα 4.9.



Σχήμα 4.9: Γραφική παράσταση προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων του μέτρου ενδοτικότητας σε σειρά Prony, **α)** για το PMMA, **β)** για το Ecovio (EC) και **γ)** για το Ecovio 20 (EC20).

Συνεχίζοντας, στον πίνακα 4.4 παρουσιάζονται, για κάθε υλικό, οι χρόνοι χαλάρωσης ρ_i που προκύπτουν από τη γραφική απεικόνιση της απόλυτης τιμής του $\tilde{D}(s)$ ως προς το $-1/s$ (σχήμα 4.10), καθώς και οι παράμετροι E_e και E_i , όπως υπολογίζονται από τη σχέση (4.48) και την λύση του συστήματος (4.45) αντίστοιχα. Επιπλέον, στο σχήμα 4.11 παρατηρούμε το συγκριτικό γράφημα ανάμεσα στις πειραματικές τιμές του μέτρου χαλάρωσης και τις αντίστοιχες θεωρητικές, που προκύπτουν από την θεωρητική έκφραση της συνάρτησης του μέτρου χαλάρωσης, με βάση τα στοιχεία του πίνακα 4.4 για κάθε υλικό.

Το σφάλμα που εισάγεται από την παραπάνω διαδικασία, όπως υπολογίστηκε από τις σχέσεις (4.56) και (4.57), για μεν το PMMA παρουσιάζει μια μέγιστη τιμή $er = 2,8E - 8$, σε απόλυτη τιμή, τη στιγμή που η απόκλιση των θεωρητικών τιμών από τις πειραματικές που προκύπτει από τη σχέση (4.58) λαμβάνει μέγιστη τιμή $\psi_{max} = 0,23$, ενώ η μέση τιμή είναι $\psi_{mean} = 0,11$.

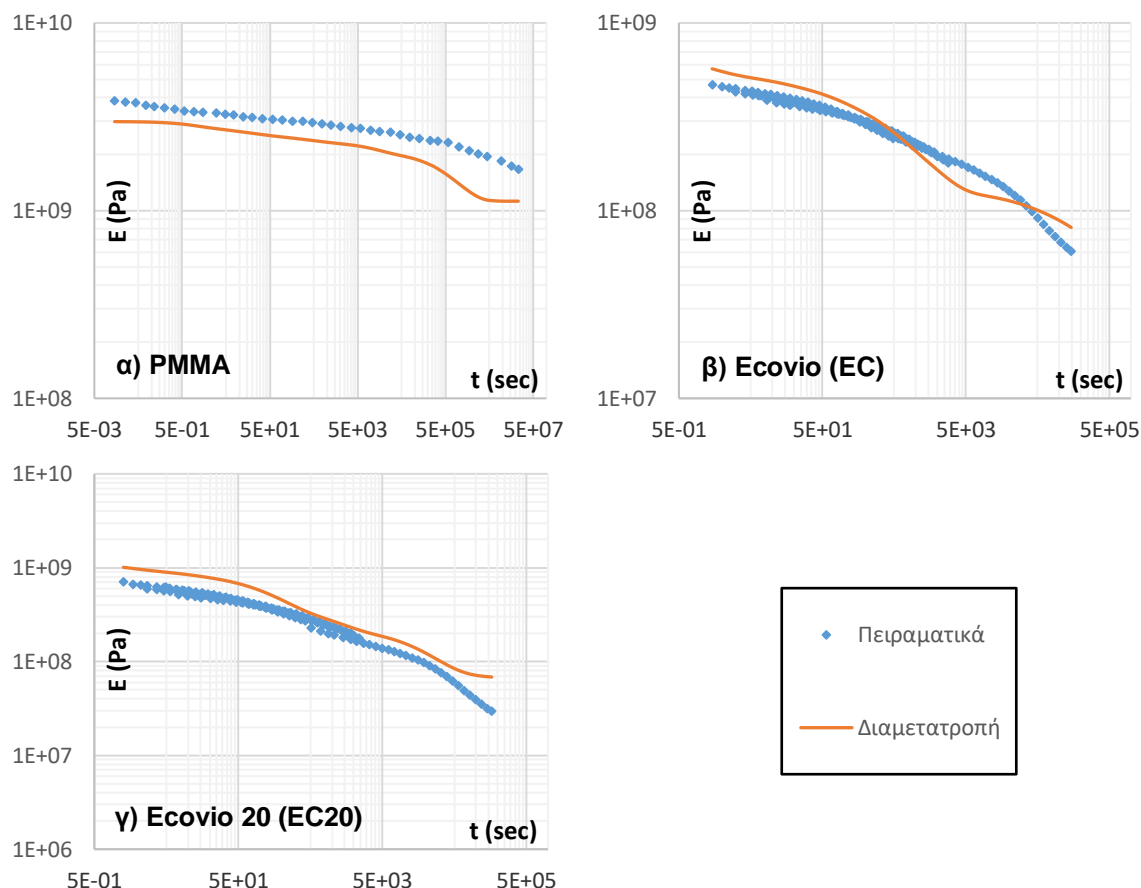


Σχήμα 4.10: Γραφική απεικόνιση της απόλυτης τιμής του $\tilde{D}(s)$ ως προς το $-1/s$ ($s < 0$), **α)** για το PMMA, **β)** για το Ecovio (EC) και **γ)** για το Ecovio 20 (EC20).

Πίνακας 4.4: Χρόνοι χαλάρωσης ρ_i και τιμές παραμέτρων E_i όπως προέκυψαν κατά την διαμετατροπή από τα πειραματικά δεδομένα του μέτρου ενδοτικότητας για το PMMA, το Ecovio (EC) και το Ecovio 20 (EC20).

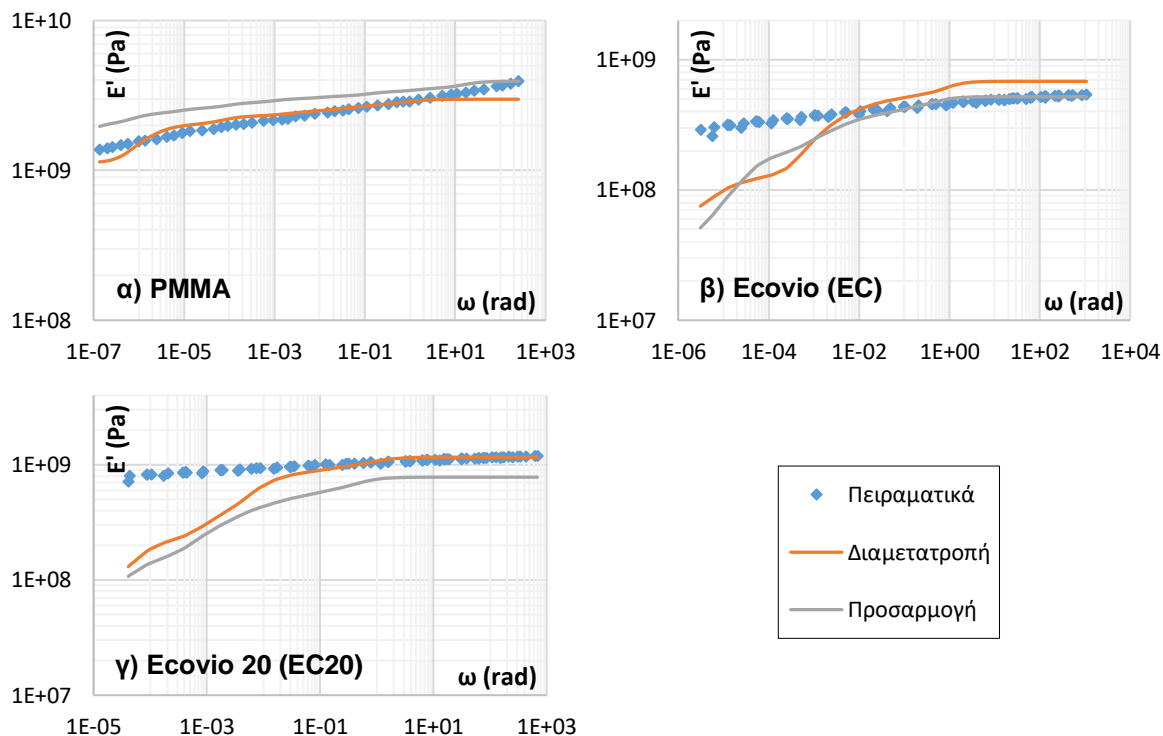
i	PMMA		Ecovio (EC)		Ecovio 20 (EC20)	
	ρ_i (sec)	E_i (Pa)	ρ_i (sec)	E_i (Pa)	ρ_i (sec)	E_i (Pa)
1	0,91358	1,816E08	1,147446	1,433E08	1,125538	1,926E08
2	4,664322	1,130E08	9,169967	5,089E07	7,17506	1,072E08
3	22,93519	1,508E08	59,24608	8,513E07	43,13794	1,089E08
4	117,3209	8,726E07	344,9673	1,382E08	154,8387	3,735E08
5	573,9932	1,346E08	1574,703	1,378E08	976,4538	1,581E08
6	3016,804	1,610E07	21731,63	1,332E07	8907,248	4,209E07
7	13504,32	2,576E08	119508,5	3,660E07	23499,35	1,084E08
8	74141	4,990E07	635343,1	3,409E07	310748,1	1,106E07
9	330977,1	2,865E08				
10	1224297	5,830E08				
	$E_e=1,123E09$ Pa		$E_e=4,360E07$ Pa		$E_e=6,183E07$ Pa	

Παράλληλα, η μέγιστη τιμή του σφάλματος για το Ecovio (EC) και το Ecovio 20 (EC20) θα είναι αντίστοιχα $er = 2,8E - 8$ και $er = 0,9E - 8$ σε απόλυτες τιμές, ενώ η μέγιστη και η μέση τιμή που υπολογίζεται για την απόκλιση των θεωρητικών τιμών από τις πειραματικές, για τα δύο αυτά υλικά, θα είναι αντίστοιχα $\psi_{max} = 0,129$, $\psi_{mean} = 0,064$ και $\psi_{max} = 0,37$, $\psi_{mean} = 0,15$.

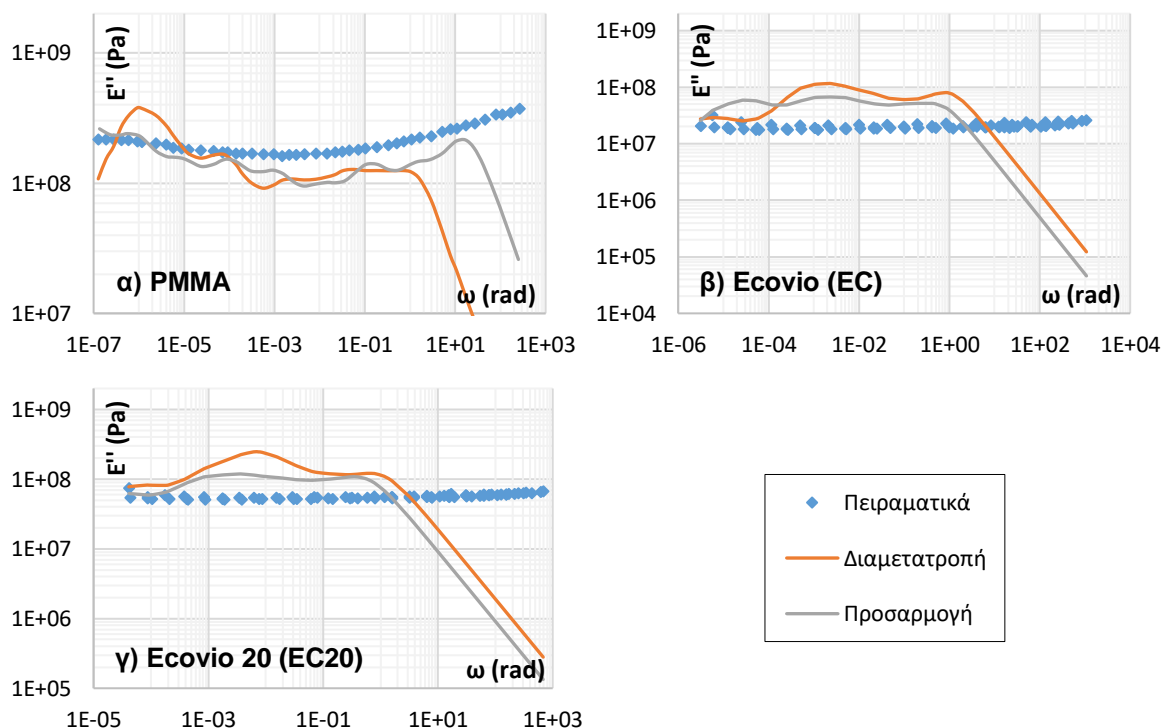


Σχήμα 4.11: Γραφική παράσταση σύγκρισης πειραματικών δεδομένων χαλάρωσης με αντίστοιχες θεωρητικές τιμές από την διαμετατροπή των δεδομένων ερπυσμού, **α)** για το PMMA, **β)** για το Ecovio (EC) και **γ)** για το Ecovio 20 (EC20).

Υπολογίζοντας τώρα το μέτρο αποθήκευσης και το μέτρο απωλειών, από τις σχέσεις (3.25) και (3.26) αντίστοιχα, με βάση τις τιμές του πίνακα 4.4 (Διαμετατροπή), και συγκρίνοντας το αποτέλεσμα τόσο με τις πειραματικές τιμές όσο και με τις αντίστοιχες τιμές που υπολογίζουμε από τις παραπάνω σχέσεις με βάση τα δεδομένα του πίνακα 4.1 (Προσαρμογή), προκύπτουν τα γραφήματα των σχημάτων 4.12 και 4.13 για κάθε υλικό. Αρχικά, και σχετικά με το μέτρο αποθήκευσης για το PMMA, υπάρχει καλύτερη σύγκλιση ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα και την καμπύλη της «Διαμετατροπής», παρά με αυτή της «Προσαρμογής» όπου η μέγιστη απόκλιση, για την πρώτη περίπτωση, είναι $\psi_{max} = 0,12$, ενώ η μέση τιμή είναι $\psi_{mean} = 0,039$.



Σχήμα 4.12: Συγκριτικό γράφημα πειραματικών και θεωρητικών τιμών του μέτρου αποθήκευσης όπως προέκυψαν από την διαμετατροπή και την προσαρμογή αντίστοιχα, **α)** για το PMMA, **β)** για το Ecovio (EC) και **γ)** για το Ecovio 20 (EC20).



Σχήμα 4.13: Συγκριτικό γράφημα πειραματικών και θεωρητικών τιμών του μέτρου απωλειών όπως προέκυψαν από την διαμετατροπή και την προσαρμογή αντίστοιχα, **α)** για το PMMA, **β)** για το Ecovio (EC) και **γ)** για το Ecovio 20 (EC20).

Παράλληλα, για το Econvio (EC) και το Econvio 20 (EC20) η μέγιστη και η μέση τιμή που υπολογίζεται για την απόκλιση των θεωρητικών τιμών της συνάρτησης του μέτρου αποθήκευσης από τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα για τα δύο αυτά υλικά, θα είναι αντίστοιχα $\psi_{max} = 0,58$, $\psi_{mean} = 0,18$ και $\psi_{max} = 0,78$, $\psi_{mean} = 0,14$.

Τέλος και όσον αφορά τώρα το μέτρο απωλειών (σχήμα 4.13), για μεν το PMMA η μέγιστη απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα των θεωρητικών εκείνων τιμών που προκύπτουν με βάση τις παραμέτρους του πίνακα 4.4 είναι $\psi_{max} = 2,6$, και η μέση απόκλιση είναι $\psi_{mean} = 0,48$, ενώ τα παραπάνω μεγέθη, για το Econvio (EC) και το Econvio 20 (EC20) θα είναι $\psi_{max} = 2,32$, $\psi_{mean} = 0,69$ και $\psi_{max} = 2,37$, $\psi_{mean} = 0,72$ αντίστοιχα.

4.4. Διαμετατροπή – Χρήση πειραματικών δεδομένων δυναμικών μέτρων.

Σε αυτή την παράγραφο θα παρουσιάσουμε μια πρακτική και απλή προσέγγιση για την εξαγωγή της ζητούμενης ιξωδοελαστικής συνάρτησης, όπου έχοντας ως αφετηρία πειραματικά ή μη δεδομένα για τα δυναμικά μέτρα χαλάρωσης και ενδοτικότητας [42] θα αναλύσουμε πέντε (5) μεθόδους διαμετατροπής εκμεταλλευόμενοι τόσο τις σειρές Prony και τα γενικευμένα μοντέλα Maxwell και Kelvin, όσο και αντίστοιχα μαθηματικά μοντέλα όπως η σιγμοειδής συνάρτηση, η συνάρτηση stretched exponential (KWW) και απλές πολυωνυμικές συναρτήσεις μεγάλου βαθμού.

Σε όλες αυτές τις μεθόδους διαμετατροπής έχουμε ως αφετηρία τα πειραματικά δεδομένα του μέτρου αποθήκευσης $E'(\omega)$ και του μέτρου απωλειών $E''(\omega)$, από τα οποία εξάγουμε τα αντίστοιχα στοιχεία για το ενδοτικό μέτρο αποθήκευσης $D'(\omega)$ και το ενδοτικό μέτρο απωλειών $D''(\omega)$ σύμφωνα με τις σχέσεις που θα παρουσιάσουμε. Όπως γνωρίζουμε το μιγαδικό μέτρο χαλάρωσης $E^*(i\omega)$ εκφράζεται με τη βοήθεια του μέτρου αποθήκευσης $E'(\omega)$ και του μέτρου απωλειών $E''(\omega)$ σύμφωνα με τις παραστάσεις (4.59) και (4.60), όπου δ είναι η διαφορά φάσης μεταξύ της επιβαλλόμενης παραμόρφωσης και της παρατηρούμενης τάσης, ενώ $|E^*(i\omega)|$ το μέτρο του μιγαδικού μέτρου χαλάρωσης.

$$E^*(i\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega) \quad (4.59)$$

$$E'(\omega) = |E^*(i\omega)| \cos \delta \quad E''(\omega) = |E^*(i\omega)| \sin \delta \quad \tan \delta = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)} \quad (4.60)$$

Από την άλλη πλευρά, το μιγαδικό μέτρο ενδοτικότητας $D^*(i\omega)$, το οποίο εκφράζεται από τη σχέση (4.61) με το πραγματικό του μέρος να αποτελεί το ενδοτικό μέτρο αποθήκευσης $D'(\omega)$ και το φανταστικό του μέρος να είναι το ενδοτικό μέτρο απωλειών $D''(\omega)$, συνδέεται με το μιγαδικό μέτρο χαλάρωσης $E^*(i\omega)$ μέσω της σχέσης (4.62).

$$D^*(i\omega) = D'(\omega) - iD''(\omega) \quad (4.61)$$

$$D^*(i\omega)E^*(i\omega) = 1 \quad \text{ή} \quad D^*(i\omega) = \frac{1}{E^*(i\omega)} \quad (4.62)$$

Αντικαθιστώντας λοιπόν στην σχέση (4.62) την (4.59) και λαμβάνοντας υπόψη την (4.61), προκύπτει τελικά η παράσταση (4.63), η οποία συνδέει τα ενδοτικά μέτρα αποθήκευσης $D'(\omega)$ και απωλειών $D''(\omega)$ με τα αντίστοιχα μέτρα της χαλάρωσης $E'(\omega)$ και $E''(\omega)$.

$$D'(\omega) = \frac{E'(\omega)}{E'^2(\omega) + E''^2(\omega)} \quad \text{και} \quad D''(\omega) = \frac{E''(\omega)}{E'^2(\omega) + E''^2(\omega)} \quad (4.63)$$

Αντίστοιχα προκύπτει και το μέτρο αποθήκευσης και απωλειών, αν είναι γνωστά τα αντίστοιχα μεγέθη του ερπυσμού, μέσω των σχέσεων (4.64).

$$E'(\omega) = \frac{D'(\omega)}{D'^2(\omega) + D''^2(\omega)} \quad \text{και} \quad E''(\omega) = \frac{D''(\omega)}{D'^2(\omega) + D''^2(\omega)} \quad (4.64)$$

Έτσι λοιπόν και με τη βοήθεια των σχέσεων (4.63) υπολογίζουμε τις τιμές των ενδοτικών μέτρων αποθήκευσης και απωλειών με βάση τα πειραματικά δεδομένα των αντίστοιχων μεγεθών της χαλάρωσης, τα οποία στη συνέχεια θα χρησιμοποιηθούν στις διαδικασίες διαμετατροπής που θα παρουσιάσουμε παρακάτω.

4.4.1 Χρήση των σειρών Prony – Προσαρμογή των δεδομένων του ενδοτικού μέτρου αποθήκευσης (Μέθοδος α).

Η πρώτη μέθοδος που θα παρουσιάσουμε, χρησιμοποιεί τα «πειραματικά» δεδομένα του ενδοτικού μέτρου αποθήκευσης $D'(\omega)$ που προκύπτουν από τη σχέση (4.63), τα οποία και προσεγγίζονται με τη βοήθεια ενός γενικευμένου μοντέλου Kelvin και των σειρών Prony, μέσω της σχέσης (3.32) (Fernandez et. Al. (2011) [18]).

Όπως και στην παράγραφο 4.3, για την προσαρμογή των δεδομένων του ενδοτικού μέτρου αποθήκευσης θα χρησιμοποιήσουμε τη μέθοδο Multidata που

αναλύθηκε στην παράγραφο 4.2.3, όπου οι χρόνοι καθυστέρησης τ_j επιλέγονται με βάση τις σχέσεις (4.15) και (4.17) με τέτοιο τρόπο ώστε να ισαπέχουν σε λογαριθμική κλίμακα απόσταση b και να καλύπτουν όλο το εύρος στο πεδίο της συχνότητας με τον ελάχιστο απαιτούμενο αριθμό όρων της σειράς Prony, όπως αυτός προκύπτει από την ικανοποίηση της συνθήκης (4.19), ενώ παράλληλα υπολογίζονται οι συντελεστές D_g και D_j της σχέσης (3.32) από την επίλυση του συστήματος γραμμικών εξισώσεων (4.25) ως αποτέλεσμα της ελαχιστοποίησης του παράγοντα K της έκφρασης (4.27).

Η ζητούμενη συνάρτηση του μέτρου ενδοτικότητας $D(t)$ προκύπτει από τη σχέση (3.27) με την χρήση των παραμέτρων τ_j , D_g και D_j που υπολογίστηκαν από την παραπάνω διαδικασία προσαρμογής.

4.4.2 Χρήση των σειρών Prony – Προσαρμογή των δεδομένων του ενδοτικού μέτρου αποθήκευσης και του ενδοτικού μέτρου απωλειών (Μέθοδος β).

Σε μια παραλλαγή της παραπάνω μεθόδου, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τόσο τα «πειραματικά» δεδομένα του ενδοτικού μέτρου αποθήκευσης $D'(\omega)$, όσο και αυτά του ενδοτικού μέτρου απωλειών $D''(\omega)$, όπως προκύπτουν από τις σχέσεις (4.63). Τα στοιχεία αυτά αξιολογούνται και πάλι με τη βοήθεια του γενικευμένου μοντέλου Kelvin και των σειρών Prony, σύμφωνα με τις σχέσεις (3.32) και (3.33).

Έτσι λοιπόν, για την προσαρμογή των δεδομένων του ενδοτικού μέτρου αποθήκευσης και του ενδοτικού μέτρου απωλειών θα χρησιμοποιήσουμε και σε αυτή την περίπτωση τη μέθοδο Multidata που αναλύθηκε στην παράγραφο 4.2.3, με τους χρόνους καθυστέρησης τ_j να επιλέγονται με βάση τις σχέσεις (4.15) και (4.17) με τέτοιο τρόπο ώστε να ισαπέχουν σε λογαριθμική κλίμακα απόσταση b . Παράλληλα, ο αριθμός των όρων που συμμετέχουν στην σειρά Prony των εκφράσεων (3.32) και (3.33) καθορίζεται με βάση την ικανοποίηση της συνθήκης (4.19), ενώ οι συντελεστές D_g και D_j προκύπτουν από την επίλυση του συστήματος γραμμικών εξισώσεων (4.25) ως αποτέλεσμα της ελαχιστοποίησης του παράγοντα K της έκφρασης (4.30).

Η ζητούμενη συνάρτηση του μέτρου ενδοτικότητας $D(t)$ προκύπτει και σε αυτή την περίπτωση από τη σχέση (3.27) με την χρήση των παραμέτρων τ_j , D_g και D_j που υπολογίστηκαν από την παραπάνω διαδικασία προσαρμογής.

4.4.3 Προσαρμογή των δεδομένων του ενδοτικού μέτρου αποθήκευσης με χρήση της σιγμοειδούς συνάρτησης (Μέθοδος γ).

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, και για την προσαρμογή των «πειραματικών» δεδομένων του ενδοτικού μέτρου αποθήκευσης $D'(\omega)$, που προκύπτουν από τη σχέση (4.63), και την μαθηματική παράσταση αυτών των μεγεθών, χρησιμοποιούμε μια σιγμοειδή συνάρτηση της μορφής της έκφρασης (4.65), όπου η συνάρτηση $\chi(\omega)$ αντιπροσωπεύει την $D'(\omega)$.

$$\ln \chi(\omega) = A - \frac{B}{1 + e^{(C-D \ln \omega)}} \quad (4.65)$$

Ο προσδιορισμός των συντελεστών A, B, C και D που υπεισέρχονται στη σχέση (4.65) παραπάνω, γίνεται με την ελαχιστοποίηση του σφάλματος μεταξύ των πειραματικών τιμών χ_{ω_i} του ενδοτικού μέτρου αποθήκευσης D' για τις αντίστοιχες γωνιακές συχνότητες ω_i και των θεωρητικών τιμών $\chi(\omega_i)$ για τις ίδιες τιμές της γωνιακής συχνότητας, όπως αυτό προκύπτει από την έκφραση (4.66).

$$Y = \sum_{i=1}^m \left[\frac{\ln \chi_{\omega_i} - \ln \chi(\omega_i)}{\ln \chi_{\omega_i}} \right]^2 \quad (4.66)$$

Έτσι λοιπόν, και με τη βοήθεια της σχέσης (4.65), και εφόσον έχουν προσδιοριστεί οι συντελεστές A, B, C και D , μπορούμε να εξαγάγουμε τη συνάρτηση του ενδοτικού μέτρου αποθήκευσης από τη σχέση (4.67) παρακάτω.

$$D'(\omega) \equiv \chi(\omega) = e^{A - \frac{B}{1 + e^{(C-D \ln \omega)}}} \quad (4.67)$$

Όπως είδαμε τώρα στο δεύτερο κεφάλαιο, για την εξαγωγή των φασμάτων χαλάρωσης και καθυστέρησης από τις βασικές ιξωδοελαστικές συναρτήσεις έχει χρησιμοποιηθεί η θεωρία του ολοκληρωτικού μετασχηματισμού αυτών, όπως αναλυτικά περιγράφεται στο βιβλίο του Tschoegl (1989) [30], οπότε προκύπτει η ακόλουθη προσεγγιστική σχέσεις, για το φάσμα καθυστέρησης με τη βοήθεια των μιγαδικών μέτρων.

$$L(\tau) \cong \mp \frac{2}{\pi} \operatorname{Im}[D'(\omega)] \Big|_{\omega = \tau^{-1} e^{\pm \frac{i\pi}{2}}} \quad (4.68)$$

Αν λοιπόν στη σχέση (4.68) αντικαταστήσουμε την (4.67), προκύπτει τελικά η διαμόρφωση της σχέσης (4.69) για το φάσμα καθυστέρησης, όπως αναλυτικά παρουσιάζονται στην εργασία των S. Bhattacharjee, A. K. Swamy και J. S. Daniel (2011) [9], όπου οι παράμετροι α_2 και β_2 προκύπτουν από τις εκφράσεις (4.70) και (4.71) αντίστοιχα, ενώ $\alpha = C + D \ln \tau$.

$$L(\tau) = \frac{2}{\pi} e^{\alpha_2} \sin \beta_2 \quad (4.69)$$

$$\alpha_2 = \alpha_2(\tau) = A - \frac{B \left(e^{-\alpha} + \cos \frac{D\pi}{2} \right)}{e^{-\alpha} + e^{\alpha} + 2 \cos \frac{D\pi}{2}} \quad (4.70)$$

$$\beta_2 = \beta_2(\tau) = \frac{B \sin \frac{D\pi}{2}}{e^{-\alpha} + e^{\alpha} + 2 \cos \frac{D\pi}{2}} \quad (4.71)$$

Έχοντας επομένως υπολογίσει το συνεχές φάσμα καθυστέρησης σύμφωνα με τη σχέση (4.69), μπορούμε να προχωρήσουμε στην εξαγωγή της συναρτήσεως του μέτρου ενδοτικότητας $D(t)$, όπως προκύπτει από την παράσταση (4.72) (Tschögl, (1989) [30]),, όπου οι παράμετροι D_j προκύπτουν από τη σχέση (4.73).

$$D(t) = D_g + \sum_{j=1}^N D_j \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_j}} \right) \quad (4.72)$$

$$D_j = L(\tau_j) d \ln \tau_j \quad (4.73)$$

Παρατηρούμε λοιπόν ότι λαμβάνοντας διακριτές τιμές του φάσματος καθυστέρησης για συγκεκριμένες τιμές των χρόνων καθυστέρησης, μπορούμε να υπολογίσουμε τις παραμέτρους που υπεισέρχονται στην έκφραση της συνάρτησης του μέτρου ενδοτικότητας ως σειράς Prony.

Όπως εργαστήκαμε και στις προηγούμενες μεθόδους οι χρόνοι καθυστέρησης λαμβάνονται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να ισαπέχουν σε λογαριθμική κλίμακα, έστω απόσταση b (M. Baumgaertel και H. H. Winter (1992) [43]), οπότε η σχέση (4.73) παίρνει τη μορφή της (4.74), όπου στην ειδική περίπτωση με $b = 2,72$ ή $\ln b = 1$ οι παράμετροι D_j ισοδυναμούν με το συνεχές φάσμα καθυστέρησης, ενώ επίσης το διακριτοποιημένο φάσμα μεταπίπτει σε συνεχές στην οριακή περίπτωση που η απόσταση μεταξύ των χρόνων καθυστέρησης είναι πολύ μικρή ($b \rightarrow 1$).

$$D_j = L(\tau_j) \ln b \quad (4.74)$$

Τέλος ο όρος D_g προκύπτει από την αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων των δυναμικών συναρτήσεων για $t \rightarrow \infty$ ή $\omega = 0$, γεγονός που καταδεικνύει την σημασία της ύπαρξης στοιχείων σε πολύ μικρές συχνότητες, ώστε να μην εισάγονται μεγάλα σφάλματα στην τελική ζητούμενη συνάρτηση.

4.4.4 Η συνάρτηση Stretched-Exponential (Μέθοδος δ).

Η συγκεκριμένη μέθοδος διαμετατροπής έγκειται στη χρήση της συνάρτησης stretched-exponential για την προσαρμογή των δεδομένων του ενδοτικού μέτρου αποθήκευσης που υπολογίστηκαν από τη σχέση (4.63), συνάρτηση η οποία αρχικά παρουσιάστηκε από τους Williams και Watts (1970) [22].

Γενικά, η συγκεκριμένη συνάρτηση έχει χρησιμοποιηθεί τόσο για την περιγραφή της χαλάρωσης, όσο και του ερπυσμού. Έτσι λοιπόν, και σύμφωνα με τους Berry και Plazek (1997) [20], η συνάρτηση του ενδοτικού μέτρου αποθήκευσης $D'(\omega)$, εκφράζεται από τη σχέση (4.75), όπου η συνάρτηση $r(t)$, όπως παρουσιάζεται στην παράσταση (4.76), είναι η συνάρτηση stretched-exponential μέσω της οποίας θα επιχειρήσουμε να περιγράψουμε το μέτρο ενδοτικότητας.

$$D'(\omega) = D_0 + (D_\infty - D_0) \left[1 - \omega \int_0^\infty r(t) \sin(\omega t) dt \right] \quad (4.75)$$

$$r(t) = e^{-\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^\beta} \quad (0 < \beta < 1) \quad (4.76)$$

Στην παραπάνω σχέση, οι παράμετροι D_0 και D_∞ αποτελούν τις οριακές τιμές του μέτρου ενδοτικότητας και υπολογίζονται από την αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων, ενώ το μέγεθος τ_0 εκφράζει τον χαρακτηριστικό χρόνο καθυστέρησης με τον συντελεστή β να αντιπροσωπεύει την κατανομή των χρόνων καθυστέρησης. Οι τελευταίοι δύο συντελεστές τ_0 και β προσδιορίζονται μέσω της ελαχιστοποίησης του μεγέθους K της παράστασης (4.77), το οποίο αναπαριστά το άθροισμα των τετραγώνων των σχετικών σφαλμάτων της θεωρητικής τιμής του ενδοτικού μέτρου αποθήκευσης που υπολογίζεται από τη σχέση (4.75) σε σχέση με την αντίστοιχη πειραματική τιμή, όπου M είναι το πλήθος των τιμών αυτών.

$$K = \sum_{j=1}^M \left[\frac{D'_{\omega_j} - D'(\omega_j)}{D'_{\omega_j}} \right]^2 \quad (4.77)$$

Όπως αναλυτικά παρουσιάζουν οι Williams και Watts (1971) [44], το μιγαδικό μέτρο ενδοτικότητας μπορεί να εκφραστεί με τη βοήθεια της συνάρτησης stretched-exponential $r(t)$ από την σχέση (4.78).

$$D^*(i\omega) = D_0 + (D_\infty - D_0) \left[1 - i\omega \int_0^\infty r(t) e^{-i\omega t} dt \right] \quad (4.78)$$

Αν τώρα εκφράσουμε την συνάρτηση $r(t)$ σύμφωνα με την σχέση (4.79), τότε η (4.78) θα πάρει τη μορφή της παράστασης (4.80), στην οποία διακρίνονται τόσο το πραγματικό μέρος (ενδοτικό μέτρο αποθήκευσης $D'(\omega)$), όσο και το φανταστικό μέρος (ενδοτικό μέτρο απωλειών $D''(\omega)$).

$$r(t) = e^{-\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^\beta} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left[-\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^\beta\right]^n}{n!} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \tau_0^{-\beta n} t^{\beta n}}{n!} \quad (4.79)$$

$D^*(i\omega) =$

$$D_0 + (D_\infty - D_0) \left[1 - \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{(\omega\tau_0)^{-\beta n}}{n!} \Gamma(\beta n + 1) \left(\cos\left(\beta n \frac{\pi}{2}\right) - i \sin\left(\beta n \frac{\pi}{2}\right) \right) \right] \quad (4.80)$$

Από την παραπάνω σχέση λοιπόν, είναι φανερό ότι η συνάρτηση του ενδοτικού μέτρου αποθήκευσης της σχέσης (4.75) μπορεί να προσεγγιστεί από την (4.81), όπου το άθροισμα μόλις των πρώτων εκατό όρων είναι αρκετό.

$$D'(\omega) = D_0 + (D_\infty - D_0) \left[1 - \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{(\omega\tau_0)^{-n\beta}}{\Gamma(n+1)} \Gamma(n\beta + 1) \cos\left(n\beta \frac{\pi}{2}\right) \right] \quad (4.81)$$

Παριστάνοντας γραφικά την παράσταση εντός της αγκύλης στην παραπάνω σχέση ως προς τον λογάριθμο του γινομένου $\omega\tau_0$, για διάφορες τιμές της παραμέτρου β ($0 < \beta < 1$), διαπιστώνουμε ότι για μία συγκεκριμένη τιμή του γινομένου $\omega\tau_0$, κοντά στη μονάδα, η τιμή της παράστασης αυτής παραμένει σταθερή (λαμβάνει μια τιμή περίπου στο 0,6), ανεξάρτητα από το β . Η παρατήρηση αυτή μας δίνει τη δυνατότητα να υπολογίσουμε την τιμή του χρόνου καθυστέρησης τ_0 , εντοπίζοντας εκείνο το ζεύγος πειραματικών δεδομένων του ενδοτικού μέτρου αποθήκευσης $[\omega_j, D'(\omega_j)]$ για το οποίο επαληθεύεται η εξίσωση (4.81) ανεξαρτήτως της τιμής της παραμέτρου β , λαμβάνοντας υπόψη ότι $\omega_j\tau_0 = 1$.

Γνωρίζοντας τώρα την τιμή του χρόνου καθυστέρησης τ_0 , μπορούμε να βρούμε την βέλτιστη τιμή της παραμέτρου β , η οποία ελαχιστοποιεί το μέγεθος K της παράστασης (4.77).

Τελικά, η συνάρτηση του μέτρου ενδοτικότητας μπορεί να υπολογιστεί με τους ακόλουθους δύο τρόπους:

1. Μέσω του φάσματος καθυστέρησης $L(\tau)$ (δ1).

Υπολογίζουμε λοιπόν το φάσμα καθυστέρησης $L(\tau)$ με τη βοήθεια της σχέσης (4.68), οπότε στη συνέχεια η ζητούμενη συνάρτηση του μέτρου

ενδοτικότητας $D(t)$ προκύπτει από τη σχέση (4.72), όπου οι παράμετροι D_j προκύπτουν από την (4.74). Και σε αυτήν την περίπτωση, όπως και στην προηγούμενη μέθοδο, οι χρόνοι καθυστέρησης τ_j λαμβάνονται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να ισαπέχουν σε λογαριθμική κλίμακα απόσταση b .

2. Με χρήση της συνάρτησης Stretched-Exponential (δ2).

Ως δεύτερη επιλογή, μπορούμε να εκφράσουμε την συνάρτηση του μέτρου ενδοτικότητας $D(t)$ με τη βοήθεια της συνάρτησης $r(t)$ Alves et al. (2004) [4] and Plazek et al. (1984) [21], σύμφωνα με τη σχέση (4.82) παρακάτω.

$$D(t) = D_0 + (D_\infty - D_0) \left(1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^\beta} \right) \quad (4.82)$$

4.4.5 Χρήση απλής πολυωνυμικής συνάρτησης (Μέθοδος ε).

Η τελευταία μέθοδος διαμετατροπής που θα παρουσιάσουμε σε αυτήν την ενότητα, είναι αυτή στην οποία χρησιμοποιούμε μία απλή πολυωνυμική συνάρτηση $f(x)$ αρκετά μεγάλου βαθμού (περίπου 15), όπως αυτή της παράστασης (4.83), με σκοπό την προσαρμογή των δεδομένων του ενδοτικού μέτρου αποθήκευσης $D'(\omega)$, όπου $f \equiv \log(D')$ και $x \equiv \log(\omega)$.

$$f(x) = a_0 + \sum_{i=1}^{15} a_i x^i \quad (4.83)$$

Οι συντελεστές a_0 και a_i ($i = 1, 2, \dots, 15$) προκύπτουν από την ελαχιστοποίηση του αθροίσματος των τετραγώνων των σχετικών σφαλμάτων, κατά τρόπο αντίστοιχο με αυτόν που χρησιμοποιήσαμε και σε προηγούμενες μεθόδους.

Στη συνέχεια προχωράμε στον υπολογισμό της συνάρτησης του φάσματος καθυστέρησης με τη βοήθεια της γνωστής προσεγγιστικής σχέσης (4.84).

$$L(\tau) \cong - \frac{d \log D'}{d \log \omega} D'(\omega) \Big|_{\frac{1}{\omega} = \tau} \quad (4.84)$$

Η ζητούμενη τελική συνάρτηση του μέτρου ενδοτικότητας $D(t)$, προκύπτει και σε αυτήν την περίπτωση, όπως και στις μεθόδους γ και δ1, με τη βοήθεια των σειρών Prony και της σχέσης (4.72), όπου οι χρόνοι καθυστέρησης τ_j λαμβάνονται

κατά τέτοιον τρόπο ώστε να ισαπέχουν σε λογαριθμική κλίμακα απόσταση b , ενώ οι παράμετροι D_j υπολογίζονται από την σχέση (4.74) σε συνδυασμό με την (4.84).

4.4.6 Σύγκριση με πειραματικά δεδομένα ευρείας κατηγορίας πολυμερικών συστημάτων.

Τα πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την ενότητα, αφορούν το πολυμερές polymethyl methacrylate (PMMA) από την εργασία των P. Fernandez, D. Rodriguez, M. J. Lamela και A. Fernandez-Canteli (2011) [18], καθώς επίσης και το πολυμερές Ecovio® LBX 8145 (EC) από την εργασία των Georgiopoulos et al., (2014) [41].

Σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράψαμε σε αυτή την παράγραφο και έχοντας ως αφετηρία τα στοιχεία αυτά του μέτρου αποθήκευσης και του μέτρου απωλειών για τα παραπάνω υλικά, υπολογίζουμε τις αντίστοιχες τιμές για το ενδοτικό μέτρο αποθήκευσης $D'(\omega)$ και το ενδοτικό μέτρο απωλειών $D''(\omega)$ σύμφωνα με τις σχέσεις (4.63). Ακολουθώντας εφαρμόζουμε τις πέντε (έξι αν αναλογιστούμε τις παραλλαγές $\delta 1$ και $\delta 2$) μεθόδους που παρουσιάσαμε προηγουμένως, και συγκρίνουμε τα αποτελέσματα που προκύπτουν, τόσο μεταξύ των μεθόδων αυτών όσο και με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα της ενδοτικότητας.

Στον πίνακα 4.5 αρχικά, παρουσιάζονται οι τιμές των χρόνων καθυστέρησης τ_j , όπως αυτοί επιλέχθηκαν κατά την εφαρμογή της μεθόδων α και β με βάση τις σχέσεις (4.15) και (4.17), καθώς και οι αντίστοιχες τιμές των παραμέτρων D_g και D_j της σχέσης (3.27), οι οποίες προέκυψαν από τις εν λόγω μεθόδους διαμετατροπής.

Όσον αφορά τώρα τις υπόλοιπες μεθόδους διαμετατροπής (γ , $\delta 1$ και ϵ), οι τιμές των προεπιλεγόμενων χρόνων καθυστέρησης τ_j , καθώς και εκείνες των παραμέτρων D_j , οι οποίες προκύπτουν από τη σχέση (4.74) με βάση τις συναρτήσεις των φασμάτων καθυστέρησης (4.68), για τις μεθόδους γ και $\delta 1$, και (4.84) για τη μέθοδο ϵ , καταγράφονται στους πίνακες 4.6 και 4.7 για το PMMA και το Ecovio (EC) αντίστοιχα.

Παράλληλα, και σχετικά με τη δεύτερη παραλλαγή της μεθόδου δ ($\delta 2$), όπου η συνάρτηση του μέτρου ενδοτικότητας συντίθεται απευθείας με τη βοήθεια της συνάρτησης stretched-exponential και της σχέσης (4.82), θα έχουμε για μεν το PMMA την τιμή του χαρακτηριστικού χρόνου καθυστέρησης να είναι $\tau_0 = 10^4 \text{ sec}$ και ο συντελεστής β να είναι ίσος με 0,15, ενώ οι οριακές τιμές D_0 και D_∞ του μέτρου

ενδοτικότητα είναι $2,5 \times 10^{-10}$ και 7×10^{-10} αντίστοιχα. Ανάλογα για το Ecovio (EC) οι τιμές για τις παραπάνω παραμέτρους, όπως προέκυψαν από την διαδικασία διαμετατροπής, είναι $\tau_0 = 10^5 \text{ sec}$ και $\beta = 0,4$, ενώ οι οριακές τιμές D_0 και D_∞ είναι $1,66 \times 10^{-9}$ και $1,86 \times 10^{-8}$.

Πίνακας 4.5: Χρόνοι καθυστέρησης τ_j και τιμές παραμέτρων D_j όπως προέκυψαν κατά την διαμετατροπή από τα πειραματικά δεδομένα των μέτρων αποθήκευσης και απωλειών με τη χρήση των μεθόδων α και β για το PMMA και το Ecovio (EC).

<i>j</i>	PMMA				Ecovio (EC)			
	Μέθοδος α		Μέθοδος β		Μέθοδος α		Μέθοδος β	
	$b = 10$	$\alpha = 2$	$b = 10$	$\alpha = 1,2$	$b = 8$	$\alpha = 1,1$	$b = 8$	$\alpha = 1$
	τ_j (sec)	D_j (1/Pa)	τ_j (sec)	D_j (1/Pa)	τ_j (sec)	D_j (1/Pa)	τ_j (sec)	D_j (1/Pa)
1	0,05	5,33E-11	0,03	5,66E-11	4,16356	4,15E-10	3,79	3,97E-10
2	0,48	2,85E-11	0,29	2,82E-11	33,3085	2,95E-10	30,28	3,15E-10
3	4,81	3,57E-11	2,88	3,84E-11	266,468	8,38E-10	242,24	7,58E-10
4	48,08	4,06E-11	28,85	3,72E-11	2131,74	1,63E-09	1937,95	1,68E-09
5	480,82	4,20E-11	288,49	4,42E-11	17053,9	7,47E-10	15503,6	5,75E-10
6	4808,2	4,15E-11	2884,92	5,31E-11	136431	1,17E-08	124029	1,15E-08
7	48082	6,27E-11	28849,2	6,86E-11	1,09E+06	1,95E-10	992229	5,64E-10
8	480820	7,59E-11	288492	8,29E-11				
9	4808200	9,40E-11	2884920	1,97E-10				
	$D_g=2,63E-10 \text{ 1/Pa}$		$D_g=2,46E-10 \text{ 1/Pa}$		$D_g=1,7E-9 \text{ 1/Pa}$		$D_g=1,7E-9 \text{ 1/Pa}$	

Στο σχήματα 4.14, παρουσιάζεται το συγκριτικό γράφημα των συναρτήσεων του μέτρου ενδοτικότητας για το PMMA, όπως προέκυψαν από τις μεθόδους που αναλύθηκαν προηγουμένως, έναντι των αντίστοιχων πειραματικών δεδομένων, όπου είναι φανερό ότι το σύνολο των καμπυλών σχεδόν ταυτίζονται μεταξύ τους, ενώ παράλληλα προσεγγίζουν σε μεγάλο βαθμό τα πειραματικά δεδομένα. Το υπολογιζόμενο σχετικό σφάλμα κάθε μεθόδου φαίνεται στο γράφημα του σχήματος 4.15, όπου η ελάχιστη τιμή αυτού για το PMMA είναι 0,00018 ενώ για το Ecovio (EC) 0,0001, και η μέγιστη τιμή είναι αντίστοιχα 0.17 και 0,2.

Πίνακας 4.6: Χρόνοι καθυστέρησης τ_j και τιμές παραμέτρων D_j όπως προέκυψαν από τις συναρτήσεις του φάσματος καθυστέρησης, κατά την διαμετατροπή από τα πειραματικά δεδομένα των μέτρων αποθήκευσης και απωλειών με τη χρήση των μεθόδων γ , $\delta 1$ και ϵ για το PMMA.

PMMA						
j	Μέθοδος γ $b = 10$		Μέθοδος $\delta 1$ $b = 6$		Μέθοδος ϵ $b = 8$	
	τ_j (sec)	D_j (1/Pa)	τ_j (sec)	D_j (1/Pa)	τ_j (sec)	D_j (1/Pa)
1	0,00001	1,98E-11	0,001	9,12E-12	0,01	3,58E-11
2	0,0001	2,21E-11	0,006	1,17E-11	0,08	2,95E-11
3	0,001	2,47E-11	0,036	1,48E-11	0,64	3,26E-11
4	0,01	2,75E-11	0,216	1,86E-11	5,12	3,02E-11
5	0,1	3,08E-11	1,296	2,30E-11	40,96	3,68E-11
6	1	3,44E-11	7,776	2,81E-11	327,68	3,76E-11
7	10	3,85E-11	46,66	3,35E-11	2621,44	3,86E-11
8	100	4,30E-11	279,936	3,88E-11	20971,52	4,59E-11
9	1000	4,80E-11	1679,62	4,33E-11	1,678E+05	7,11E-11
10	10000	5,37E-11	10077,696	4,59E-11	1,342E+06	5,98E-11
11	100000	5,99E-11	60466,176	4,54E-11		
12	1000000	6,69E-11	362797,056	4,10E-11		
13	10000000	7,47E-11	2,1768E+06	3,28E-11		
14			1,3061E+07	2,22E-11		
	$D_g=2E-10$ 1/Pa		$D_g=2,7E-10$ 1/Pa		$D_g=2,5E-10$ 1/Pa	

Παράλληλα στο σχήμα 4.16 έχουν αποτυπωθεί, και για τα δύο υλικά, τα συγκριτικά γραφήματα τόσο του διακριτού φάσματος καθυστέρησης που προκύπτει από τις μεθόδους α και β , όσο και των συνεχών συναρτήσεων του φάσματος που υπολογίζονται κατά την εφαρμογή των μεθόδων γ , $\delta 1$ και ϵ . Είναι εμφανές ότι υπάρχει μια σχετική συμφωνία μεταξύ των τριών συνεχών συναρτήσεων του φάσματος καθυστέρησης (μέθοδοι γ , $\delta 1$ και ϵ), ενώ παρατηρείται μια σημαντική διαφοροποίηση αυτών σε σχέση με τις τιμές του διακριτού φάσματος των μεθόδων α και β . Η παρατήρηση αυτή είναι κάτι το αναμενόμενο, αν σκεφτεί κανείς τη σχέση που συνδέει το συνεχές με το διακριτό φάσμα. Μάλιστα όπως χαρακτηριστικά παρουσιάζεται στην εργασία των Bhattacharjee et al. (2012) [42], το συνεχές φάσμα

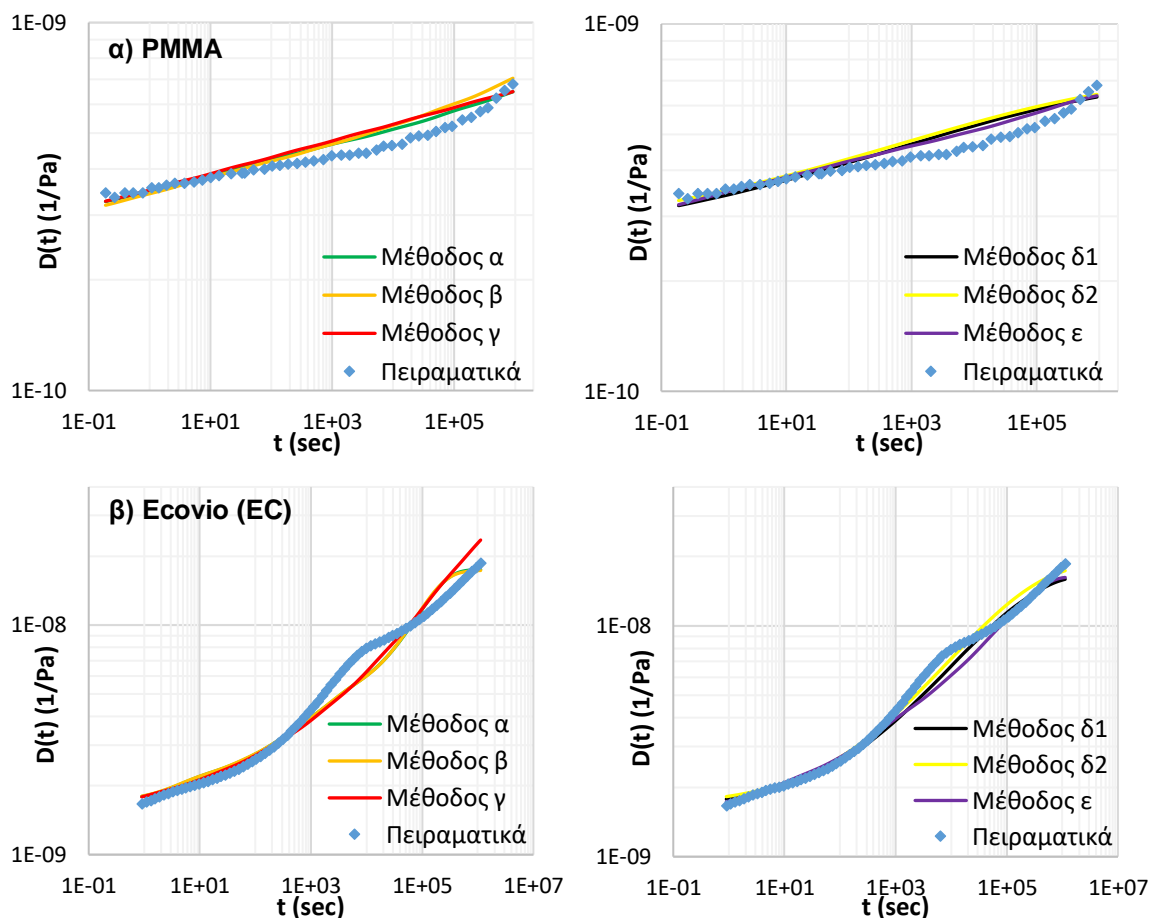
αποτελεί την οριακή περίπτωση του διακριτού, με το τελευταίο να προσεγγίζει το συνεχές, όσο αυξάνεται ο αριθμός των απλών στοιχείων που μετέχουν στο γενικευμένο μοντέλο Maxwell ή Kelvin.

Πίνακας 4.7: Χρόνοι καθυστέρησης τ_j και τιμές παραμέτρων D_j όπως προέκυψαν από τις συναρτήσεις του φάσματος καθυστέρησης, κατά την διαμετατροπή από τα πειραματικά δεδομένα των μέτρων αποθήκευσης και απωλειών με τη χρήση των μεθόδων γ , $\delta 1$ και ϵ για το Econvio (EC).

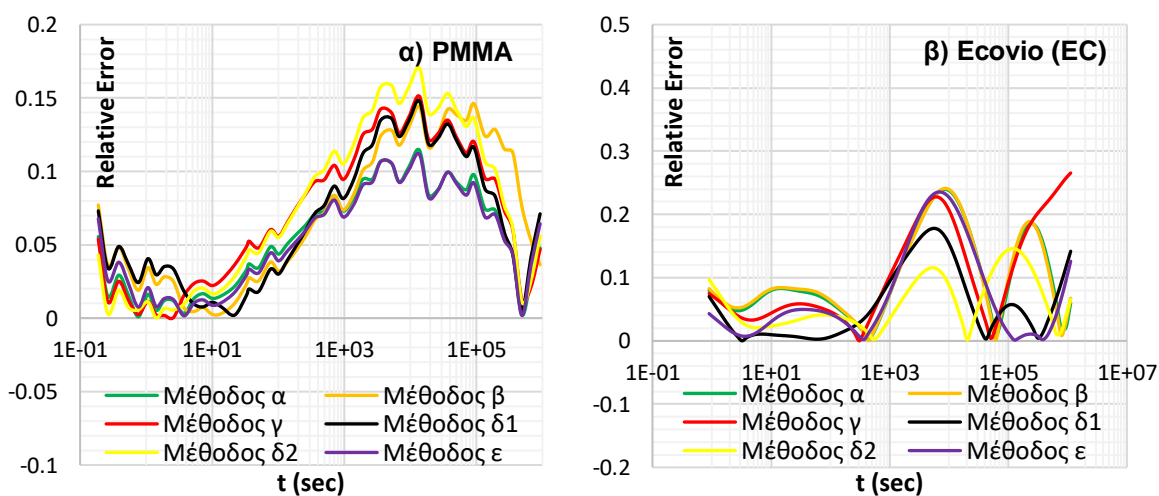
Econvio (EC)						
<i>j</i>	Μέθοδος γ <i>b</i> = 10		Μέθοδος $\delta 1$ <i>b</i> = 6		Μέθοδος ϵ <i>b</i> = 8	
	τ_j (sec)	D_j (1/Pa)	τ_j (sec)	D_j (1/Pa)	τ_j (sec)	D_j (1/Pa)
1	1	2,02E-10	1	7,39E-11	1	1,41E-10
2	10	3,44E-10	6	1,51E-10	8	3,71E-10
3	100	6,16E-10	36	3,07E-10	64	4,24E-10
4	1000	1,18E-09	216	6,18E-10	512	1,16E-09
5	10000	2,49E-09	1296	1,22E-09	4096	1,42E-09
6	100000	5,94E-09	7776	2,32E-09	32768	3,12E-09
7	1,00E+06	1,64E-08	46656	3,92E-09	2,621E+05	8,10E-09
8			279936	4,73E-09		
9			1,680E+06	1,98E-09		
	$D_g=1,63E-9$ 1/Pa		$D_g=1,7E-9$ 1/Pa		$D_g=1,6E-9$ 1/Pa	

Δεδομένου τώρα, ότι για το Econvio (EC) είναι διαθέσιμα και τα πειραματικά δεδομένα της χαλάρωσης, μπορούμε με τη βοήθεια των μεθόδων που περιγράψαμε προηγουμένως να εξάγουμε και τη συνάρτηση του μέτρου χαλάρωσης, ξεκινώντας από τα πειραματικά δεδομένα των ενδοτικών μέτρων αποθήκευσης και απωλειών, και υπολογίζοντας τις αντίστοιχες τιμές του μέτρου αποθήκευσης και του μέτρου απωλειών από τις σχέσεις (4.64).

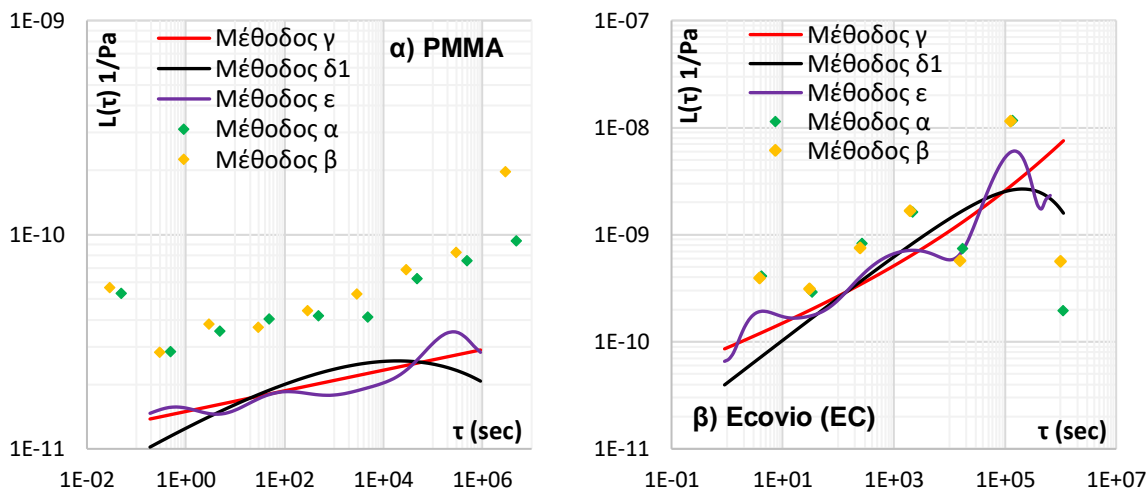
Οι τιμές των χρόνων χαλάρωσης ρ_j , όπως αυτοί επιλέχθηκαν κατά την εφαρμογή της μεθόδων α και β , καθώς και οι αντίστοιχες τιμές των παραμέτρων E_e και E_j της σχέσης (3.20), οι οποίες προέκυψαν από τις εν λόγω μεθόδους διαμετατροπής για το Econvio (EC), παρουσιάζονται στον πίνακα 4.8.



Σχήμα 4.14: Συγκριτικό γράφημα των πειραματικών δεδομένων του ερπυσμού με τις αντίστοιχες καμπύλες των συναρτήσεων του μέτρου ενδοτικότητας $D(t)$ που προέκυψαν από τις μεθόδους α, β, γ, δ (δ1 και δ2) και ε, **α)** για το PMMA (Fernández et al. 2011) και **β)** για το Ecovio (EC).



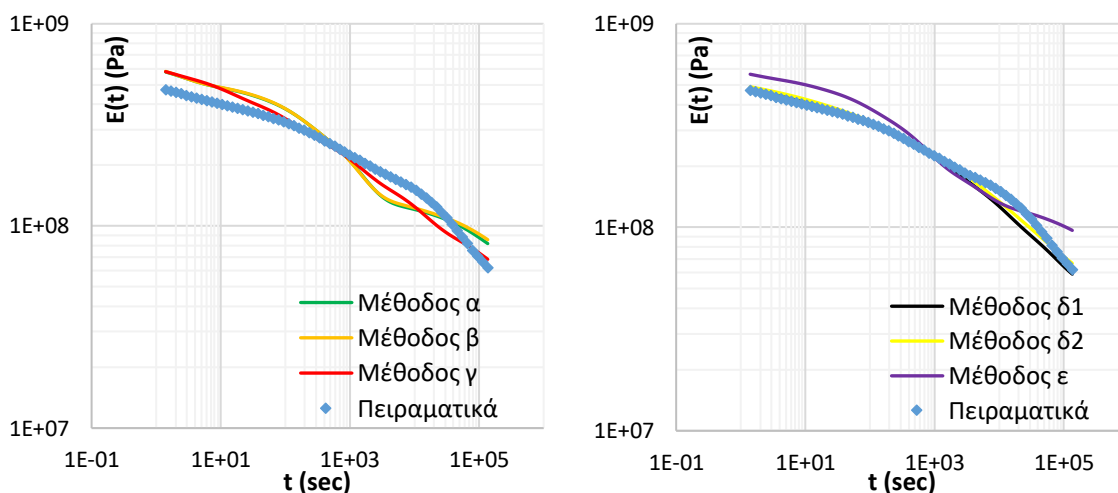
Σχήμα 4.15: Το υπολογιζόμενο σχετικό σφάλμα κάθε μεθόδου σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα του μέτρου ενδοτικότητας, **α)** για το PMMA (Fernández et al. 2011) και **β)** για το Ecovio (EC).



Σχήμα 4.16: Γραφική απεικόνιση των διακριτών (μέθοδοι α και β) και συνεχών (μέθοδοι γ, δ1 και ε) φασμάτων καθυστέρησης, **α)** για το PMMA (Fernández et al. 2011) και **β)** για το Ecovio (EC).

Παράλληλα, στον πίνακα 4.9, καταγράφονται για το Ecovio (EC) οι τιμές των προεπιλεγόμενων χρόνων χαλάρωσης ρ_j , καθώς και εκείνες των παραμέτρων E_j , οι οποίες προκύπτουν με βάση τις συναρτήσεις των φασμάτων χαλάρωσης από την αντίστοιχη σχέση της (4.74), για τις μεθόδους γ και δ1, και της (4.84) για τη μέθοδο ε.

Σχετικά με τη δεύτερη παραλλαγή της μεθόδου δ (δ2), όπου η συνάρτηση του μέτρου χαλάρωσης συντίθεται απευθείας με τη βοήθεια της συνάρτησης stretched-exponential και της σχέσης (4.85) παρακάτω, η τιμή του χαρακτηριστικού χρόνου χαλάρωσης θα είναι $\rho_0 = 406,5 \text{ sec}$ και ο συντελεστής β ίσος με 0,2, ενώ οι οριακές τιμές E_0 και E_∞ του μέτρου χαλάρωσης είναι $6,6 \times 10^8$ και $4,1 \times 10^7$ αντίστοιχα.



Σχήμα 4.17: Συγκριτικό γράφημα των πειραματικών δεδομένων της χαλάρωσης με τις αντίστοιχες καμπύλες των συναρτήσεων του μέτρου χαλάρωσης $E(t)$ που προέκυψαν από τις μεθόδους α, β, γ, δ (δ1 και δ2) και ε για το Ecovio (EC).

$$E(t) = E_{\infty} + (E_0 - E_{\infty})e^{-\left(\frac{t}{\rho_0}\right)^{\beta}} \quad (4.85)$$

Πίνακας 4.8: Χρόνοι χαλάρωσης ρ_j και τιμές παραμέτρων E_j όπως προέκυψαν κατά την διαμετατροπή από τα πειραματικά δεδομένα των ενδοτικών μέτρων αποθήκευσης και απωλειών με τη χρήση των μεθόδων α και β για το Econvio (EC).

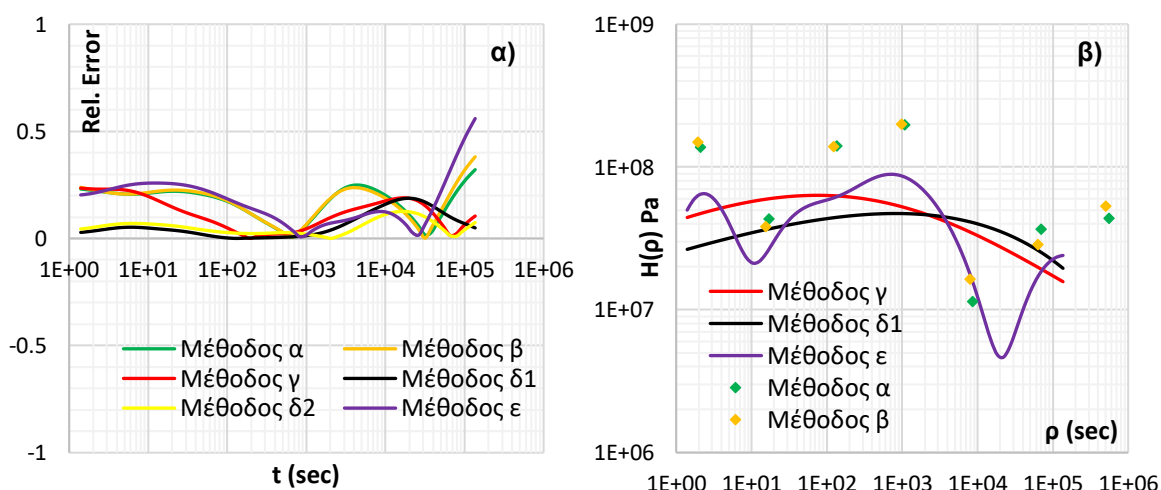
Econvio (EC)				
j	Μέθοδος α		Μέθοδος β	
	$b = 8$	$\alpha = 1,1$	$b = 8$	$\alpha = 1$
	ρ_j (sec)	E_j (Pa)	ρ_j (sec)	E_j (Pa)
1	2,10717	1,365E08	1,91561	1,495E08
2	16,8573	4,291E07	15,3248	3,797E07
3	134,859	1,396E08	122,599	1,378E08
4	1078,87	1,960E08	980,79	1,990E08
5	8630,95	1,140E07	7846,32	1,629E07
6	69047,6	3,654E07	62770,6	2,850E07
7	552381	4,360E07	502164	5,324E07
	$E_e=4,267E07$ Pa		$E_e=4,17E07$ Pa	

Με βάση λοιπόν τα παραπάνω δεδομένα των πινάκων 4.8 και 4.9 που προέκυψαν από τις μεθόδους που αναλύθηκαν προηγουμένως, συνθέτουμε τα συγκριτικά γραφήματα των συναρτήσεων του μέτρου χαλάρωσης για το Econvio (EC), έναντι των αντίστοιχων πειραματικών δεδομένων (σχήμα 4.17), όπου είναι φανερό ότι το σύνολο των καμπυλών σχεδόν ταυτίζονται μεταξύ τους, ενώ παράλληλα προσεγγίζουν σε μεγάλο βαθμό τα πειραματικά δεδομένα. Το υπολογιζόμενο σχετικό σφάλμα κάθε μεθόδου φαίνεται στο γράφημα του σχήματος 4.18.α, όπου η ελάχιστη τιμή αυτού είναι 0,00027 και η μέγιστη τιμή είναι 0,25.

Επιπλέον στο σχήμα 4.18.β παρουσιάζονται τα συγκριτικά γραφήματα τόσο του διακριτού φάσματος χαλάρωσης που προκύπτει από τις μεθόδους α και β , όσο και των συνεχών συναρτήσεων του φάσματος που υπολογίζονται κατά την εφαρμογή των μεθόδων γ , δ_1 και ϵ , για το Econvio (EC), όπου εξάγονται αντίστοιχα συμπεράσματα με αυτά για τα φάσματα καθυστέρησης του σχήματος 4.16.

Πίνακας 4.9: Χρόνοι χαλάρωσης ρ_j και τιμές παραμέτρων E_j όπως προέκυψαν από τις συναρτήσεις του φάσματος χαλάρωσης, κατά την διαμετατροπή από τα πειραματικά δεδομένα των ενδοτικών μέτρων αποθήκευσης και απωλειών με τη χρήση των μεθόδων γ , $\delta 1$ και ϵ για το Econvio (EC).

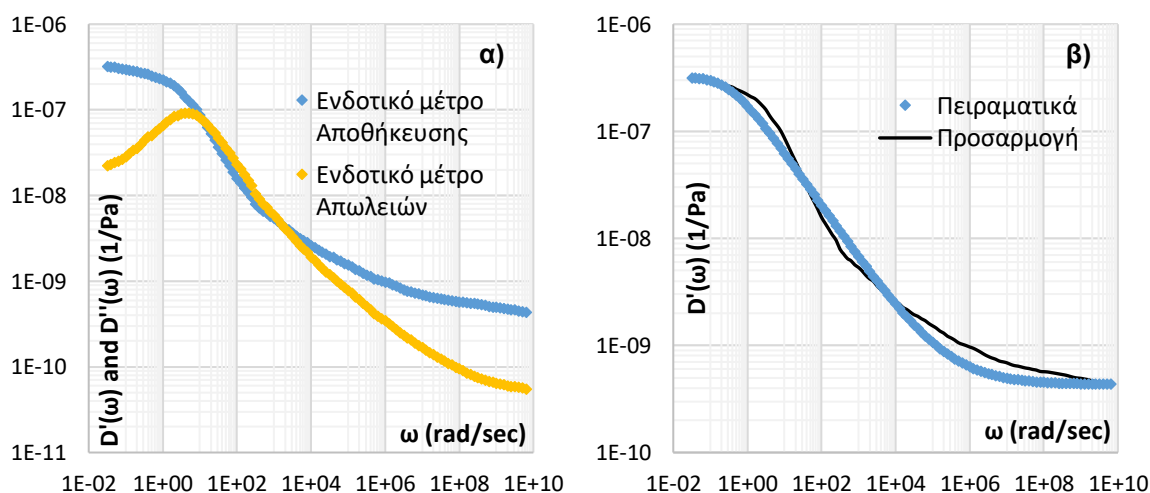
Econvio (EC)						
j	Μέθοδος γ $b = 10$		Μέθοδος $\delta 1$ $b = 6$		Μέθοδος ϵ $b = 8$	
	ρ_j (sec)	E_j (Pa)	ρ_j (sec)	E_j (Pa)	ρ_j (sec)	E_j (Pa)
1	1	9,648E07	1	4,515E07	1	7,294E07
2	10	1,320E08	6	5,815E07	8	5,090E07
3	100	1,456E08	36	7,142E07	64	1,139E08
4	1000	1,212E08	216	8,175E07	512	1,804E08
5	10000	7,628E07	1296	8,427E07	4096	8,189E07
6	100000	3,984E07	7776	7,420E07	32768	1,527E07
7	1000000	1,942E07	46656	5,141E07	2,62E05	4,448E07
8			279936	2,466E07	2097152	2,023E07
9			1,68E06	6,584E06	1,68E07	1,608E07
$E_e=4,128E07$ Pa		$E_e=3,5E07$ Pa		$E_e=3,5E07$ Pa		



Σχήμα 4.18: α) Το υπολογιζόμενο σχετικό σφάλμα κάθε μεθόδου σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα του μέτρου χαλάρωσης για το Econvio (EC). β) Γραφική απεικόνιση των διακριτών (μέθοδοι α και β) και συνεχών (μέθοδοι γ , $\delta 1$ και ϵ) φασμάτων χαλάρωσης για το Econvio (EC).

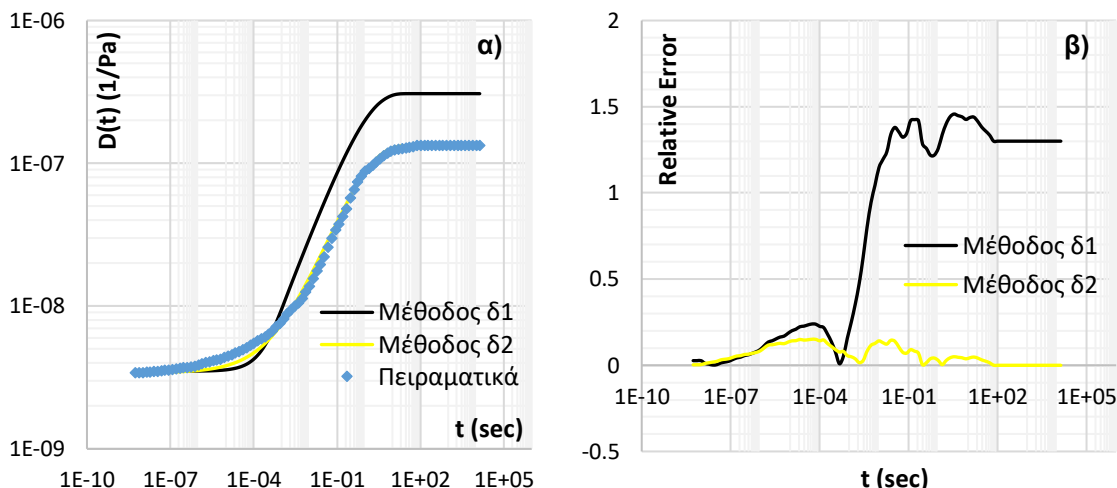
Όσον αφορά τώρα τη μέθοδο με τη χρήση της συνάρτησης stretched-exponential (μέθοδος δ), και προκειμένου να εξετάσουμε περαιτέρω την ικανότητα αυτής να χρησιμοποιηθεί στη διαδικασία της διαμετατροπής, χρησιμοποιήσαμε και πειραματικά δεδομένα των μέτρων αποθήκευσης και απωλειών για το PMMA με βαθμό cross-linking 1%, που εξήγαμε από την εργασία των Alves et al. (2004) [4].

Στο σχήμα 4.19.α λοιπόν, παρουσιάζονται οι καμπύλες των ενδοτικών μέτρων αποθήκευσης και απωλειών που προέκυψαν από τις σχέσεις (4.63), ενώ στο 4.19.β μπορούμε να δούμε την ποιότητα της προσαρμογής που επιτυγχάνεται για το ενδοτικό μέτρο αποθήκευσης, με βάση τη διαδικασία που περιεγράφηκε στην παράγραφο 4.4.4., όπου ο χαρακτηριστικός χρόνος καθυστέρησης είναι $\tau_0 = 1 \text{ sec}$ και ο συντελεστής β ίσος με 0,5. Παράλληλα, οι οριακές τιμές D_0 και D_∞ που εξάγονται κατά τη διαδικασία της διαμετατροπής είναι $3,4 \times 10^{-9}$ και $1,3 \times 10^{-7} \text{ 1/Pa}$ αντίστοιχα.



Σχήμα 4.19: α) Καμπύλες των ενδοτικών μέτρων αποθήκευσης και απωλειών όπως προκύπτουν από τη σχέση (4.63) με χρήση των πειραματικών δεδομένων των μέτρων αποθήκευσης και απωλειών για το PMMA με βαθμό cross-linking 1% (Alves et al. (2004) [4]). β) Προσαρμογή των δεδομένων του ενδοτικού μέτρου αποθήκευσης για το PMMA με βαθμό cross-linking 1% με τη βοήθεια της συνάρτησης stretched-exponential και τη σχέση (4.81).

Οι καμπύλες των συναρτήσεων του μέτρου ενδοτικότητας που προκύπτουν από τις παραλλαγές $\delta 1$ και $\delta 2$ της μεθόδου διαμετατροπής δ , παρουσιάζονται στο σχήμα 4.20.α, όπου αυτές παρατίθενται σε αντιδιαστολή με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές. Το σχετικό σφάλμα κάθε καμπύλης φαίνεται στο σχήμα 4.20.β, όπου μπορούμε να δούμε ότι η παραλλαγή $\delta 2$ προσεγγίζει πολύ καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα σε σχέση με την $\delta 1$.



Σχήμα 4.20: α) Συγκριτικό γράφημα των πειραματικών δεδομένων του ερπυσμού με τις αντίστοιχες καμπύλες των συναρτήσεων του μέτρου ενδοτικότητας $D(t)$ που προέκυψαν από τις μεθόδους δ (δ1 και δ2) για το PMMA με βαθμό cross-linking 1% (Alves et al. (2004) [4]). β) Το υπολογιζόμενο σχετικό σφάλμα κάθε μεθόδου σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα του μέτρου ενδοτικότητας για το PMMA με βαθμό cross-linking 1%.

4.5. Διαμετατροπή – Μοντέλα Κλασματικής Παραγώγου.

4.5.1 Γενικευμένα μοντέλα κλασματικής παραγώγου Maxwell και Kelvin.

Σε αυτήν την παράγραφο, θα ασχοληθούμε με τη διαδικασία διαμετατροπής με την βοήθεια των γενικευμένων μοντέλων κλασματικής παραγώγου Maxwell (GFMM) και Kelvin (GFKM). Οι σχέσεις που εκφράζουν τις βασικές συναρτήσεις της ιξωδοελαστικότητας για κάθε ένα από τα παραπάνω μοντέλα, τόσο στο πεδίο του χρόνου όσο και σε αυτό της συχνότητας, και οι οποίες παρουσιάστηκαν αναλυτικά στην παράγραφο 3.6.4, συνοψίζονται στις παρακάτω εκφράσεις:

α. Γενικευμένο μοντέλο κλασματικής παραγώγου Maxwell (GFMM)

$$E(t) = E_{\infty} + \sum_{j=1}^N E_j E_a(-(t/\rho_j)^a) \quad (4.86)$$

$$E'(\omega) = E_{\infty} + \sum_{j=1}^N E_j \frac{(\omega\rho_j)^{2a} + (\omega\rho_j)^a \cos \frac{a\pi}{2}}{1 + (\omega\rho_j)^{2a} + 2(\omega\rho_j)^a \cos \frac{a\pi}{2}} \quad (4.87)$$

$$E''(\omega) = \sum_{j=1}^N E_j \frac{(\omega\rho_j)^a \sin \frac{a\pi}{2}}{1 + (\omega\rho_j)^{2a} + 2(\omega\rho_j)^a \cos \frac{a\pi}{2}} \quad (4.88)$$

β. Γενικευμένο μοντέλο κλασματικής παραγώγου Kelvin (GFKM)

$$D(t) = D_0 + \sum_{j=1}^N D_j [1 - E_a(-(t/\tau_j)^a)] \quad (4.89)$$

$$D'(\omega) = D_0 + \sum_{j=1}^N D_j \frac{1 + (\omega\tau_j)^a \cos \frac{a\pi}{2}}{1 + (\omega\tau_j)^{2a} + 2(\omega\tau_j)^a \cos \frac{a\pi}{2}} \quad (4.90)$$

$$D''(\omega) = \sum_{j=1}^N D_j \frac{(\omega\tau_j)^a \sin \frac{a\pi}{2}}{1 + (\omega\tau_j)^{2a} + 2(\omega\tau_j)^a \cos \frac{a\pi}{2}} \quad (4.91)$$

Στις παραπάνω σχέσεις οι οριακές τιμές E_∞ D_0 αντιπροσωπεύουν η μεν πρώτη την τιμή ισορροπίας του μέτρου χαλάρωσης (την τιμή του μέτρου αποθήκευσης σε χαμηλές συχνότητες) και η δεύτερη την τιμή του ενδοτικού μέτρου αποθήκευσης σε υψηλές συχνότητες. Παράλληλα οι παράμετροι E_j και D_j εκφράζουν, κατ' αντιστοιχία, το μέτρο χαλάρωσης και ενδοτικότητας των επί μέρους N στοιχείων κλασματικής παραγώγου Maxwell και Kelvin που μετέχουν στα γενικευμένα μοντέλα, ενώ ρ_j και τ_j είναι οι αναλογούντες χρόνοι χαλάρωσης και καθυστέρησης. Τέλος a είναι ο βαθμός της κλασματικής παραγώγου, με την συνάρτηση $E_a(t)$ να αποτελεί την συνάρτηση Mittag-Leffler, όπως ορίστηκε από τη σχέση (3.42).

Στη συγκεκριμένη μέθοδο διαμετατροπής (Katicha (2012) [25]) που θα αναλύσουμε, θα έχουμε και πάλι ως αφετηρία τα πειραματικά δεδομένα των μέτρων αποθήκευσης και απωλειών, η προσαρμογή των οποίων και ο προσδιορισμός των παραμέτρων E_∞ , E_j , ρ_j και a θα γίνει με τη βοήθεια του γενικευμένου μοντέλου κλασματικής παραγώγου Maxwell (GFMM) και των σχέσεων (4.87) και (4.88), μέσω της ελαχιστοποίησης του αθροίσματος της έκφρασης (4.92) παρακάτω, όπου m είναι το πλήθος των διαθέσιμων πειραματικών τιμών, με τις τελευταίες να παριστάνονται από τον δείκτη M , και ο δείκτης F αντιπροσωπεύει τις αντίστοιχες τιμές του γενικευμένου μοντέλου.

$$K = \sum_{j=1}^m \left[\log(E'_M(\omega_j)) - \log(E'_F(\omega_j)) \right]^2 + \sum_{j=1}^m \left[\log(E''_M(\omega_j)) - \log(E''_F(\omega_j)) \right]^2 \quad (4.92)$$

Σε αυτό το σημείο, θα πρέπει να τονίσουμε ότι παράλληλα με τη μέθοδο προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων των μέτρων αποθήκευσης και απωλειών που περιεγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο, εξετάστηκε και η διαδικασία που παρουσιάστηκε στην εργασία των Papouliia et al. (2010) [45],

σύμφωνα με την οποία ο προσδιορισμός των παραμέτρων του γενικευμένου μοντέλου κλασματικής παραγώγου Maxwell (GFMM) γίνεται μέσω της ελαχιστοποίησης του αθροίσματος της σχέσης (4.93). Αυτό που προέκυψε ως συμπέρασμα ήταν ότι η συγκεκριμένη μέθοδος δεν παρουσιάζει κάποιο σημαντικό πλεονέκτημα έναντι της μεθόδου προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων του Katicha (2012) [25], με τα τελικά αποτελέσματα της διαδικασίας διαμετατροπής να είναι τα ίδια και στις δύο περιπτώσεις.

$$K = \sum_{j=1}^m \left[\frac{E'_F(\omega_j)}{E'_M(\omega_j)} - 1 \right]^2 + \sum_{i=1}^m \left[\frac{E'_F(\omega_j)}{E'_M(\omega_j)} - \frac{E''_F(\omega_j)}{E''_M(\omega_j)} \right]^2 \quad (4.93)$$

Στη συνέχεια της διαδικασίας, προχωράμε στον υπολογισμό των παραμέτρων D_0 , D_j και τ_j , με τη βοήθεια του γενικευμένου μοντέλου κλασματικής παραγώγου Kelvin (GFKM), λαμβάνοντας υπόψη ότι ο βαθμός της κλασματικής παραγώγου που προέκυψε κατά την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων παραπάνω, παραμένει ο ίδιος, καθώς δεν είναι δυνατόν να εκφραστεί η χαλάρωση και ο ερπυσμός με τη χρήση μοντέλων με διαφορετικό βαθμό κλασματικής παραγώγου, όπως απέδειξε και ο Katicha (2012) [25] στην εργασία του.

Αρχικά, και λαμβάνοντας υπόψη ότι ο μετασχηματισμός Laplace της συνάρτησης Mittag-Leffler εκφράζεται από την (4.94), θα πάρουμε, σε συνδυασμό με τις (4.86) και (4.89), τις παραστάσεις (4.95) και (4.96) για τους μετασχηματισμούς Laplace των συναρτήσεων του μέτρου χαλάρωσης $\bar{E}(s)$ και του μέτρου ενδοτικότητας $\bar{D}(s)$ αντίστοιχα.

$$L\{E_a(-bt^a)\} = \frac{s^{a-1}}{s^a + b} \quad (4.94)$$

$$\bar{E}(s) = E_\infty \frac{1}{s} + \sum_{j=1}^N E_j \frac{s^{a-1}}{s^a + \rho_j^{-a}} \quad (4.95)$$

$$\bar{D}(s) = \frac{1}{s} \left(D_0 + \sum_{j=1}^N D_j \right) - \sum_{j=1}^N D_j \frac{s^{a-1}}{s^a + \tau_j^{-a}} \quad (4.96)$$

Έτσι λοιπόν, και με τη βοήθεια της σχέσης (2.17), η οποία συσχετίζει τους μετασχηματισμούς Laplace των συναρτήσεων του μέτρου χαλάρωσης $\bar{E}(s)$ και του μέτρου ενδοτικότητας $\bar{D}(s)$, προκύπτει η παρακάτω παράσταση.

$$\begin{aligned} & \frac{(D_0 + \sum_{j=1}^N D_j) \prod_j (s^a + \tau_j^{-a}) - \sum_{j=1}^N D_j s^a \prod_{i \neq j} (s^a + \tau_i^{-a})}{s \prod_j (s^a + \tau_j^{-a})} = \\ & = \frac{\prod_j (s^a + \rho_j^{-a})}{s [E_\infty \prod_j (s^a + \rho_j^{-a}) + \sum_{j=1}^N E_j s^a \prod_{i \neq j} (s^a + \rho_i^{-a})]} \end{aligned} \quad (4.97)$$

Από την παραπάνω έκφραση, και συγκρίνοντας τους παρονομαστές, θα πάρουμε τελικά την σχέση (4.98) από την οποία παρατηρούμε ότι μπορούμε να υπολογίσουμε τους χρόνους καθυστέρησης τ_j , από τις λύσεις του πολυωνύμου N βαθμού ως προς την παράμετρο s^a που προκύπτει από αυτή.

$$\prod_j (s^a + \tau_j^{-a}) = \frac{E_\infty \prod_j (s^a + \rho_j^{-a}) + \sum_{j=1}^N E_j s^a \prod_{i \neq j} (s^a + \rho_i^{-a})}{E_\infty + \sum_{j=1}^N E_j} \quad (4.98)$$

Παράλληλα, μπορούμε να υπολογίσουμε και τις παραμέτρους D_0 και D_j από το πολυώνυμο ως προς s^a της σχέσης (4.99), το οποίο προκύπτει από την σύγκριση των αριθμητών της έκφρασης (4.97) παραπάνω.

$$\left(D_0 + \sum_{j=1}^N D_j \right) \prod_j (s^a + \tau_j^{-a}) - \sum_{j=1}^N D_j s^a \prod_{i \neq j} (s^a + \tau_i^{-a}) = \frac{\prod_j (s^a + \rho_j^{-a})}{E_\infty + \sum_{j=1}^N E_j} \quad (4.99)$$

Στην παρούσα εργασία, επιλέξαμε να χρησιμοποιήσουμε γενικευμένα μοντέλα κλασματικής παραγώγου τα οποία αποτελούνται από δύο επί μέρους απλά στοιχεία κλασματικής παραγώγου Maxwell ή Kelvin ($N = 2$), οπότε οι χρόνοι καθυστέρησης τ_j ($j = 1,2$), υπολογίζονται από τις σχέσεις (4.100), όπου x_1 και x_2 είναι οι λύσεις της εξίσωσης δευτέρου βαθμού της έκφρασης (4.101).

$$\tau_1 = x_1^{-1/a} \quad \text{και} \quad \tau_2 = x_2^{-1/a} \quad (4.100)$$

$$\begin{cases} x^2 + bx + c = 0 \\ b = -\frac{(E_\infty + E_2)\rho_1^{-a} + (E_\infty + E_1)\rho_2^{-a}}{E_\infty + E_1 + E_2} \\ c = \frac{E_\infty \rho_1^{-a} \rho_2^{-a}}{E_\infty + E_1 + E_2} \end{cases} \quad (4.101)$$

Στη συνέχεια, και αφού έχουμε υπολογίσει παραπάνω τους χρόνους καθυστέρησης, οι παράμετροι D_0 και D_j ($j = 1,2$) προκύπτουν από το παρακάτω σύστημα εξισώσεων, της παράστασης (4.102).

Οι συναρτήσεις του μέτρου χαλάρωσης $E(t)$ και του μέτρου ενδοτικότητας $D(t)$ προκύπτουν από τις σχέσεις (4.86) και (4.89) αντίστοιχα, με βάση τις τιμές των παραμέτρων που υπολογίστηκαν παραπάνω.

$$\begin{cases} D_0 = \frac{1}{E_\infty + E_1 + E_2} \\ \tau_1^{-a} D_1 + \tau_2^{-a} D_2 = D_0 [(\rho_1^{-a} + \rho_2^{-a}) - (\tau_1^{-a} + \tau_2^{-a})] \\ D_0 + D_1 + D_2 = \frac{1}{E_\infty} \end{cases} \quad (4.102)$$

Επιπρόσθετα, και προκειμένου να αντισταθμιστούν οι αποκλίσεις που εισάγονται (κυρίως για μεγάλους χρόνους) από το γεγονός ότι η υπολογιζόμενη τιμή ισορροπίας του μέτρου ενδοτικότητας γενικά αποκλίνει από την αντίστοιχη πειραματική, εισάγουμε έναν συντελεστή διόρθωσης c_1 κατά την σύνθεση της συνάρτησης του μέτρου ενδοτικότητας. Ο συντελεστής αυτός ορίζεται από την σχέση (4.103), όπου D_e^{ex} αντιπροσωπεύει την πειραματική τιμή ισορροπίας του μέτρου ενδοτικότητας (εφόσον είναι διαθέσιμη) και D_e είναι η αντίστοιχη τιμή που προκύπτει από την σχέση (4.104) παρακάτω Ferry (1980) [2].

$$c_1 = \frac{D_e^{ex}}{D_e} \quad (4.103)$$

$$D_e = D_0 + \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} D''(\omega) d \ln \omega \quad (4.104)$$

Η τελική συνάρτηση του μέτρου ενδοτικότητας λοιπόν, θα έχει την μορφή της παράστασης (4.105), όπου έχει ενσωματωθεί και ο συντελεστής διόρθωσης c_1 .

$$D(t) = c_1 \left[D_0 + \sum_{j=1}^N D_j [1 - E_a(-(t/\tau_j)^a)] \right] \quad (4.105)$$

4.5.2 Μοντέλο κλασματικής παραγώγου Zener.

Το δεύτερο μοντέλο κλασματικής παραγώγου που θα χρησιμοποιήσουμε για την διαμετατροπή των δεδομένων της χαλάρωσης σε αυτά του ερπυσμού είναι το μοντέλο Zener. Όπως είδαμε και στην παράγραφο 3.6.3, το μοντέλο αυτό προκύπτει από την εν σειρά σύνδεση ενός μοντέλου κλασματικής παραγώγου Kelvin με ένα γραμμικό ελατήριο, με τις σχέσεις (3.49) και (3.50), να εκφράζουν τις συναρτήσεις των μέτρων χαλάρωσης $E(t)$ και ενδοτικότητας $D(t)$, ενώ οι (3.52) και (3.53) παρουσιάζουν τα μέτρα αποθήκευσης και απωλειών αντίστοιχα.

Τα πειραματικά δεδομένα των μέτρων αποθήκευσης και απωλειών προσαρμόζονται στις σχέσεις (3.52) και (3.53), όπως παρουσιάζεται και στις εργασίες των Kontou and Katsourinis (2015) [46], Mainardi and Spada (2011) [27] και Pritz (2003) [36] οπότε προκύπτουν ο χρόνος χαλάρωσης ρ , η οριακή τιμή E_0

του μέτρου χαλάρωσης σε μικρούς χρόνους και η αντίστοιχη τιμή ισορροπίας σε μεγάλους χρόνους E_∞ , καθώς και ο βαθμός της κλασματικής παραγώγου a . Στη συνέχεια εξάγουμε τις συναρτήσεις του μέτρου χαλάρωσης και του μέτρου ενδοτικότητας από τις σχέσεις (3.49) και (3.50) αντίστοιχα, όπου ο χρόνος καθυστέρησης θα είναι $\tau^a = \rho^a E_0 / E_\infty$.

Και σε αυτήν την περίπτωση εισάγουμε τον παραπάνω συντελεστή διόρθωσης c_1 στον υπολογισμό της συνάρτησης του μέτρου ενδοτικότητας, με την τελευταία να παίρνει τη μορφή της σχέσης (4.106).

$$D(t) = c_1 \left[\frac{1}{E_\infty} + \left(\frac{1}{E_0} - \frac{1}{E_\infty} \right) E_a \left(- \left(\frac{t}{\tau} \right)^a \right) \right] \quad (4.106)$$

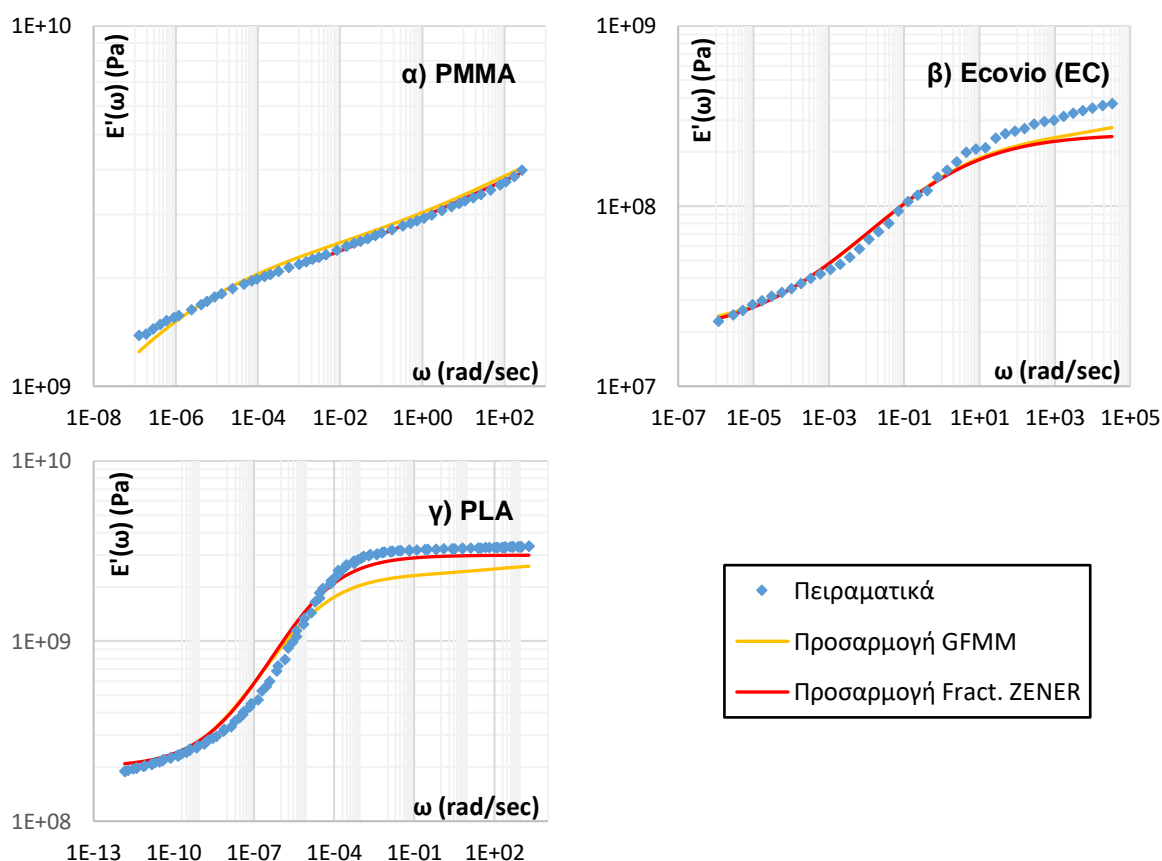
4.5.3 Σύγκριση με πειραματικά δεδομένα πολυμερικών συστημάτων.

Για την μελέτη της δυνατότητας διαμετατροπής με τη βοήθεια των γενικευμένων μοντέλων κλασματικής παραγώγου Maxwell (GFMM) και Kelvin (GFKM), καθώς και του μοντέλου κλασματικής παραγώγου Zener που αναλύσαμε παραπάνω, χρησιμοποιήθηκαν τα πειραματικά δεδομένα που αφορούν το πολυμερές polymethyl methacrylate (PMMA) από την εργασία των P. Fernandez, D. Rodriguez, M. J. Lamela και A. Fernandez-Canteli (2011) [18], το πολυμερές Econvio® LBX 8145 (EC) από την εργασία των Georgiopoulos et al., (2014) [41] και ένα ευρέως γνωστό βιοδιασπώμενο πολυμερές το οποίο παράγεται από φυσικούς πόρους, το polylactic acid (PLA).

Όσον αφορά το PLA, εκτελέστηκαν πειράματα δυναμικών φορτίσεων σε τέσσερις διαφορετικές συχνότητες (1, 5, 10 και 20 Hz), και σε ένα εύρος θερμοκρασίας από 20 έως 160°C με ρυθμό αύξησης αυτής 3°C/min, ενώ παράλληλα τα πειράματα ερπυσμού πραγματοποιήθηκαν για μια συγκεκριμένη χρονική περίοδο 30 min, σε διάφορες τιμές θερμοκρασίας από 37 έως 80°C ανά 5°C, με την επιβολή μιας σταθερής τάσης 10 MPa. Τέλος, για την χαλάρωση, όπου τα πειράματα έγιναν υπό τις ίδιες συνθήκες χρόνου και θερμοκρασίας με αυτά του ερπυσμού, είχαμε την εφαρμογή μιας σταθερής παραμόρφωσης στα δοκίμια, ίσης με 0,6%. Η κατασκευή των καμπυλών των διάφορων ιξωδοελαστικών μεγεθών (μέτρο αποθήκευσης $E'(\omega)$, μέτρο απωλειών $E''(\omega)$, μέτρο χαλάρωσης $E(t)$ και ενδοτικότητας $D(t)$) έγινε με βάση την αρχή της υπέρθεσης χρόνου-θερμοκρασίας (Time Temperature Superposition – TTS) όπως περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 2.7, όπου η θερμοκρασία αναφοράς ήταν 35°C.

Πίνακας 4.10: Χρόνοι χαλάρωσης ρ_j και τιμές παραμέτρων E_j , καθώς και ο βαθμός κλασματικής παραγώγου a όπως προέκυψαν από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων των μέτρων αποθήκευσης $E'(\omega)$ και απωλειών $E''(\omega)$ με τη βοήθεια του μοντέλου GFMM για το PMMA, το Ecovio (EC) και το PLA.

	a	E_∞ (Pa)	E_1 (Pa)	E_2 (Pa)	ρ_1 (sec)	ρ_2 (sec)
PMMA	0,199	1,06E06	4,396E09	2,406E09	0,33E-03	8,33E06
Ecovio (EC)	0,3	2,065E07	1,714E08	2,266E08	3,42E-07	1,679
PLA	0,33	1,819E08	3,438E08	2,184E09	5,946E-03	142,663

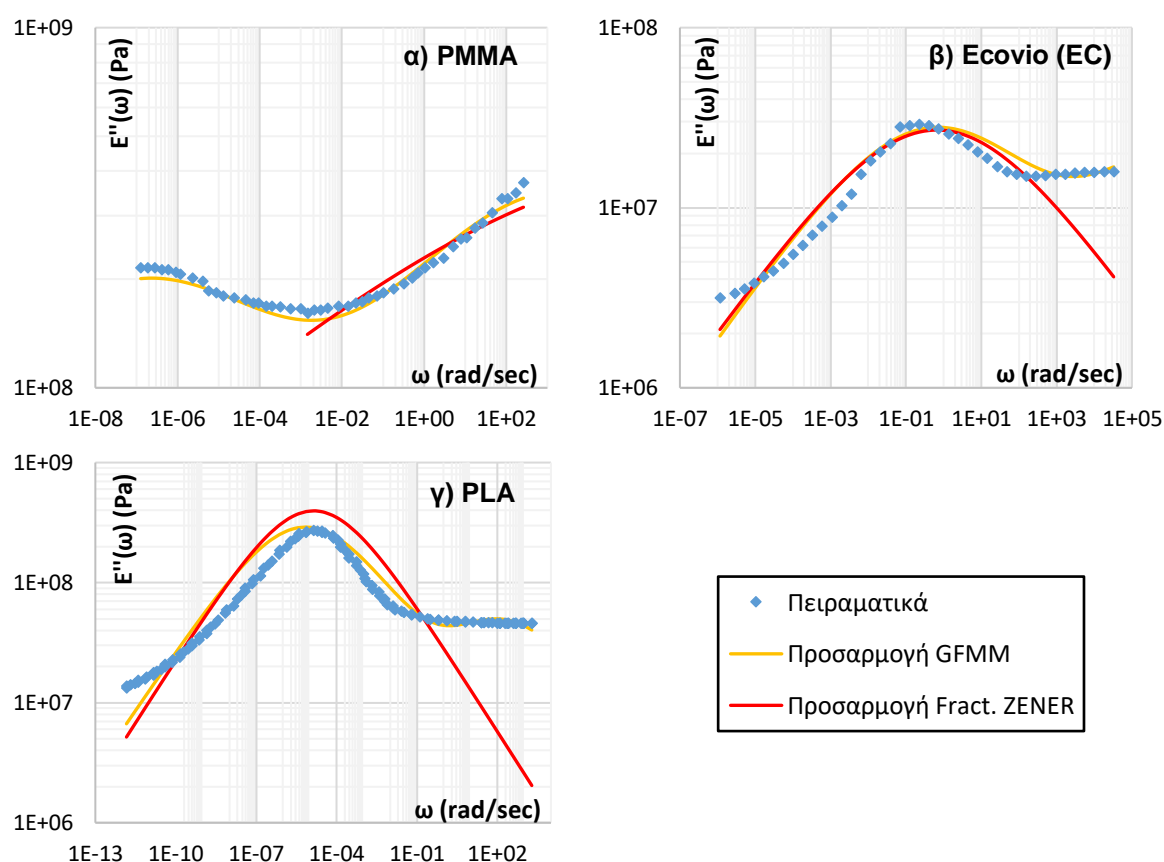


Σχήμα 4.21: Συγκριτικό γράφημα των πειραματικών δεδομένων με τις αντίστοιχες καμπύλες των συναρτήσεων του μέτρου αποθήκευσης $E'(\omega)$ που προέκυψαν κατά τη διαδικασία προσαρμογής με τη χρήση των μοντέλων κλασματικής παραγώγου GFMM και ZENER, **α)** για το PMMA (Fernández et al. 2011), **β)** για το Ecovio (EC) και **γ)** για το PLA.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, για την διαδικασία διαμετατροπής με τη βοήθεια των γενικευμένων μοντέλων κλασματικής παραγώγου Maxwell και Kelvin, χρησιμοποιήθηκαν μοντέλα αποτελούμενα από δύο επί μέρους απλά στοιχεία. Στον

πίνακα 4.10 παρατίθενται οι τιμές των παραμέτρων του εν λόγω μοντέλου κλασματικής παραγώγου Maxwell, όπως προέκυψαν από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων των μέτρων αποθήκευσης και απωλειών στις σχέσεις (4.87) και (4.88) αντίστοιχα, μέσω της ελαχιστοποίησης του αθροίσματος των τετραγώνων των σχετικών σφαλμάτων (4.92).

Αντίστοιχα, και όσον αφορά την μέθοδο διαμετατροπής με τη βοήθεια του μοντέλου κλασματικής παραγώγου ZENER, οι τιμές των συντελεστών ρ , E_0 και E_∞ , καθώς και του βαθμού κλασματικής παραγώγου a που προέκυψαν από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων των μέτρων αποθήκευσης και απωλειών στις σχέσεις (3.52) και (3.53), παρουσιάζονται στον πίνακα 4.13.



Σχήμα 4.22: Συγκριτικό γράφημα των πειραματικών δεδομένων με τις αντίστοιχες καμπύλες των συναρτήσεων του μέτρου απωλειών $E''(\omega)$ που προέκυψαν κατά τη διαδικασία προσαρμογής με τη χρήση των μοντέλων κλασματικής παραγώγου GFMM και ZENER, **α)** για το PMMA (Fernández et al. 2011), **β)** για το Ecovio (EC) και **γ)** για το PLA.

Παράλληλα, στα σχήματα 4.21 και 4.22 καταγράφονται κατ' αντιστοιχία, για το σύνολο των υπό εξέταση υλικών, τα συγκριτικά γραφήματα μεταξύ των πειραματικών δεδομένων των μέτρων αποθήκευσης και απωλειών και των καμπυλών που προέκυψαν από την προσαρμογή αυτών των δεδομένων με τη χρήση του γενικευμένου μοντέλου κλασματικής παραγώγου Maxwell (GFMM) και

του μοντέλου κλασματικής παραγώγου ZENER, με βάση τις τιμές των πινάκων 4.10 και 4.13. Είναι φανερό ότι η χρήση του γενικευμένου μοντέλου κλασματικής παραγώγου Maxwell (GFMM) παράγει γενικότερα καλύτερα αποτελέσματα ως προς την προσέγγιση των πειραματικών δεδομένων, κυρίως όσον αφορά το μέτρο αποθήκευσης. Αξίζει να σημειωθεί ότι όπως αναφέρεται και στην εργασία των Kontou and Katsourinis (2015) [46], η παρατηρούμενη ασύμμετρη διάταξη των κορυφών της καμπύλης του μέτρου απωλειών που συναντάται συχνά σε διάφορα πολυμερή, δεν δύναται να περιγραφεί επακριβώς από το τριπαραμετρικό μοντέλο κλασματικής παραγώγου ZENER, παρά από το αντίστοιχο των πέντε παραμέτρων, γεγονός που παρατηρείται και εδώ. Γενικότερα, οι μέγιστες, ελάχιστες και μέσες τιμές των σχετικών σφαλμάτων της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων για κάθε ένα από τα χρησιμοποιούμενα μοντέλα κλασματικής παραγώγου, φαίνονται στους πίνακες 4.12 και 4.14.

Πίνακας 4.11: Χρόνοι καθυστέρησης τ_j και τιμές παραμέτρων D_j , καθώς και ο βαθμός διόρθωσης c_1 όπως προέκυψαν από την διαδικασία διαμετατροπής με τη βοήθεια του μοντέλου GFKM για το PMMA, το Ecovio (EC) και το PLA.

	c_1	D_0 (1/Pa)	D_1 (1/Pa)	D_2 (1/Pa)	τ_1 (sec)	τ_2 (sec)
PMMA	-	1,47E-10	2,55E-10	9,43E-07	0,0571	6,596E23
Ecovio (EC)	-	2,39E-09	1,61E-09	4,44E-07	1,94E-06	6,73E03
PLA	0,764	3,69E-10	5,32E-11	5,07E-09	8,96E-03	3,392E08

Προχωρώντας στη διαδικασία διαμετατροπής, στον πίνακα 4.11 παρουσιάζονται, για κάθε υλικό, οι τιμές των παραμέτρων του γενικευμένου μοντέλου κλασματικής παραγώγου Kelvin (GFKM) που προέκυψαν από τις σχέσεις (4.100), (4.101) και (4.102), ενώ στον πίνακα 4.13 έχει καταγραφεί η τιμή του χρόνου καθυστέρησης όπως υπολογίζεται από την αντίστοιχη διαδικασία με τη βοήθεια του μοντέλου κλασματικής παραγώγου ZENER. Και στους δύο πίνακες έχει αποτυπωθεί και η τιμή του συντελεστή διόρθωσης c_1 , όπου αυτό ήταν δυνατόν να υπολογιστεί δεδομένου ότι απαιτείται να είναι γνωστή η πειραματική τιμή ισορροπίας του μέτρου ενδοτικότητας.

Οι παραγόμενες καμπύλες για το μέτρο χαλάρωσης και το μέτρο ενδοτικότητας, για το σύνολο των υλικών και για κάθε μέθοδο διαμετατροπής (GFKM και Fractional ZENER), φαίνονται κατ' αντιστοιχία στα σχήματα 4.23 και

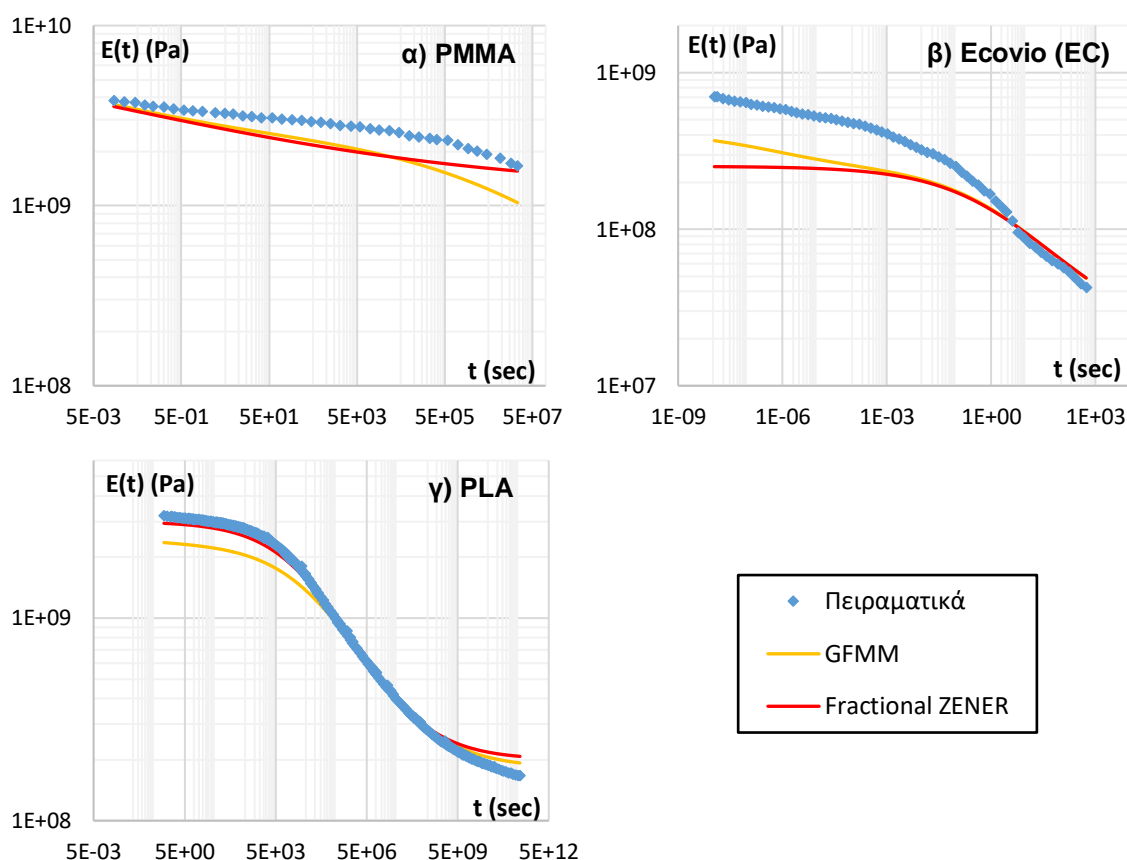
4.24, όπου αυτές συγκρίνονται και με τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα των εν λόγω μεγεθών.

Πίνακας 4.12: Τιμές των σχετικών σφαλμάτων μεταξύ των πειραματικών τιμών και των καμπυλών των βασικών ιξωδοελαστικών μεγεθών που προέκυψαν από την διαδικασία διαμετατροπής με τη βοήθεια των μοντέλων GFMM και GFKM για το PMMA, το Ecovio (EC) και το PLA.

		PMMA	Ecovio (EC)	PLA
Προσαρμογή μέτρου Αποθήκευσης (GFMM)	max	0,097	0,26	0,32
	min	0,002	0,0037	0,0018
	average	0,037	0,1	0,18
Προσαρμογή μέτρου Απωλειών (GFMM)	max	0,094	0,39	0,76
	min	0,003	0,0017	0,0012
	average	0,041	0,15	0,25
Μέτρο Χαλάρωσης (GFMM)	max	0,38	0,46	0,26
	min	0,05	0,032	0,00025
	average	0,22	0,26	0,14
Μέτρο Ενδοτικότητας (GFKM)	max	0,099	0,4	0,186
	min	0,0003	0,0036	0,00066
	average	0,046	0,18	0,1

Ξεκινώντας από το μέτρο χαλάρωσης (σχήμα 4.23), αυτό που παρατηρούμε είναι πως ο βαθμός συμφωνίας των πειραματικών με τις θεωρητικές τιμές διαφέρει για κάθε υλικό. Τα καλύτερα αποτελέσματα προκύπτουν για το PLA, τη στιγμή που για τα υπόλοιπα υλικά υπάρχουν κάποιες περιοχές όπου έχουμε μια ικανοποιητική προσέγγιση, ενώ άλλες όπου υπάρχουν σημαντικές αποκλίσεις. Επίσης, διαπιστώνουμε ότι τόσο οι καμπύλες που προκύπτουν από το γενικευμένο μοντέλο κλασματικής παραγωγού Maxwell (GFMM) όσο και αυτές του μοντέλου κλασματικής

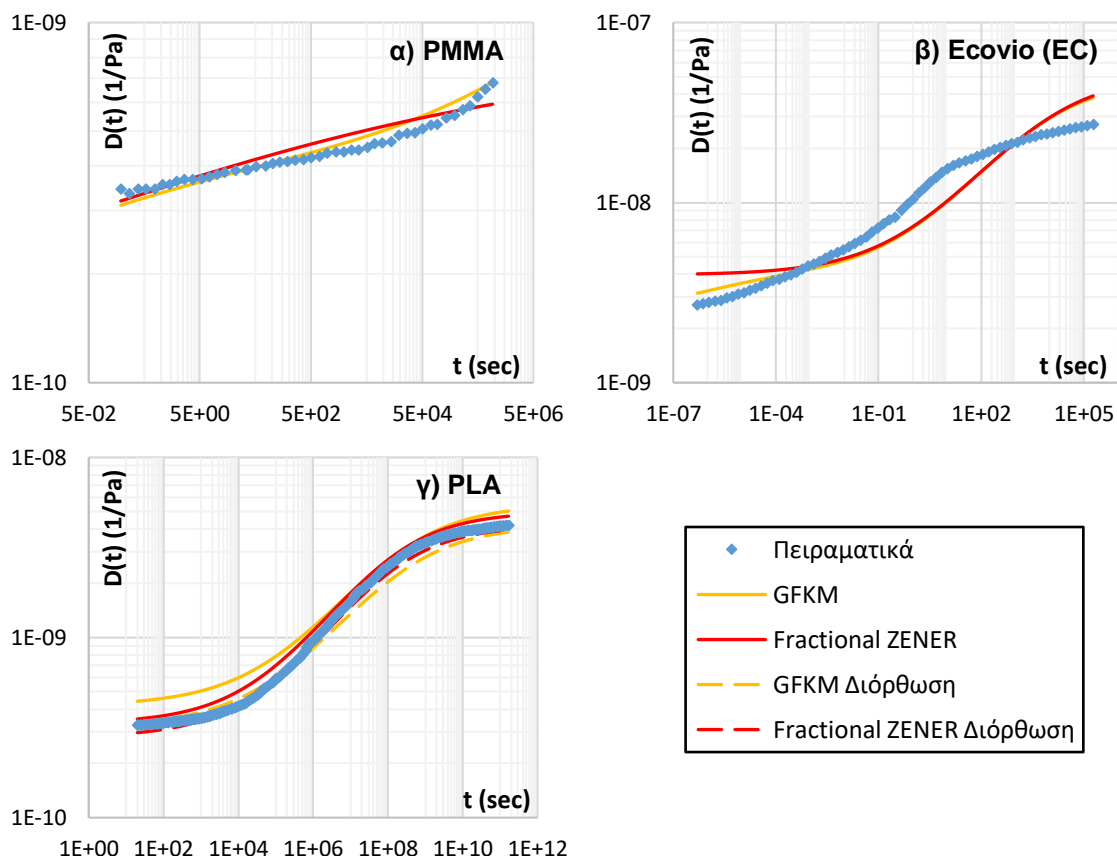
παραγώγου ZENER, είναι σχεδόν ταυτόσημες μεταξύ τους, εκτός από την περιοχή της υαλώδους συμπεριφοράς (glassy state) του υλικού (μικρές τιμές χρόνου).



Σχήμα 4.23: Συγκριτικό γράφημα των πειραματικών δεδομένων της χαλάρωσης με τις αντίστοιχες καμπύλες των συναρτήσεων του μέτρου χαλάρωσης $E(t)$ που προέκυψαν από τις μεθόδους διαμετατροπής με τη χρήση των μοντέλων κλασματικής παραγώγου GFMM και ZENER, **α)** για το PMMA (Fernández et al. 2011), **β)** για το Ecovio (EC) και **γ)** για το PLA.

Πίνακας 4.13: Τιμές των χρόνων χαλάρωσης ρ και καθυστέρησης τ , των παραμέτρων E_0 και E_∞ , και του βαθμού κλασματικής παραγώγου a , όπως προέκυψαν από την διαδικασία διαμετατροπής με τη βοήθεια του μοντέλου κλασματικής παραγώγου ZENER, για το PMMA, το Ecovio (EC) και το PLA, καθώς και του διορθωτικού συντελεστή c_1 .

	c_1	a	E_0 (Pa)	E_∞ (Pa)	ρ (sec)	τ (sec)
PMMA	-	0,1	1,175E10	1,207E09	1E-07	760,269
Ecovio (EC)	-	0,29	2,522E08	1,937E07	1,5	10460,7
PLA	0,84	0,35	3E09	2E08	71428,6	1,61E08



Σχήμα 4.24: Συγκριτικό γράφημα των πειραματικών δεδομένων του ερπυσμού με τις αντίστοιχες καμπύλες των συναρτήσεων του μέτρου ενδοτικότητας $D(t)$ που προέκυψαν από τις μεθόδους διαμετατροπής με τη χρήση των μοντέλων κλασματικής παραγώγου GFKM και ZENER, **α)** για το PMMA (Fernández et al. 2011), **β)** για το Ecovio (EC) και **γ)** για το PLA.

Όσον αφορά τώρα το μέτρο ενδοτικότητας (σχήμα 4.24), όπως και στην περίπτωση του μέτρου χαλάρωσης παρατηρούμε επίσης ότι τόσο οι καμπύλες που προκύπτουν από το γενικευμένο μοντέλο κλασματικής παραγώγου Maxwell (GFMM) όσο και αυτές του μοντέλου κλασματικής παραγώγου ZENER, είναι σχεδόν ταυτόσημες μεταξύ τους, εκτός από την περιοχή της υαλώδους συμπεριφοράς (glassy state) του υλικού (μικρές τιμές χρόνου), τη στιγμή που η μεγαλύτερη απόκλιση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και των καμπυλών που προκύπτουν από τη διαδικασία διαμετατροπής, παρατηρείται για το Ecovio (EC). Ειδικότερα, και σχετικά με το PLA έχουμε εισάγει τον συντελεστή διόρθωσης c_1 στον υπολογισμό της συνάρτησης του μέτρου ενδοτικότητας, και με τα δύο μοντέλα κλασματικής παραγώγου, γεγονός που βελτιώνει σημαντικά το τελικό αποτέλεσμα και μας επιτρέπει να προσεγγίσουμε με μεγαλύτερη ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα. Θα πρέπει να επισημάνουμε ότι ο υπολογισμός του συντελεστή διόρθωσης c_1 για τα υπόλοιπα υλικά δεν θα μπορούσε να δώσει αξιόπιστα

αποτελέσματα, καθώς δεν ήταν διαθέσιμη η πειραματική τιμή ισορροπίας του μέτρου ενδοτικότητας D_e^{ex} .

Οι τιμές των σχετικών σφαλμάτων των καμπυλών του μέτρου χαλάρωσης και του μέτρου ενδοτικότητας που προέκυψαν με τη βοήθεια των γενικευμένων μοντέλων κλασματικής παραγωγού Maxwell (GFMM) και Kelvin (GFKM), καθώς και του μοντέλου κλασματικής παραγωγού ZENER, για το σύνολο των υλικών, φαίνονται στους πίνακες 4.12 και 4.14.

Πίνακας 4.14: Τιμές των σχετικών σφαλμάτων μεταξύ των πειραματικών τιμών και των καμπυλών των βασικών ιξωδοελαστικών μεγεθών που προέκυψαν από την διαδικασία διαμετατροπής με τη βοήθεια του μοντέλου κλασματικής παραγωγού ZENER για το PMMA, το Ecovio (EC) και το PLA.

		PMMA	Ecovio (EC)	PLA
Προσαρμογή μέτρου Αποθήκευσης (Fractional ZENER)	max	0.021	0.342	0.32
	min	0.0015	2.7E-05	0.014
	average	0.011	0.124	0.11
Προσαρμογή μέτρου Απωλειών (Fractional ZENER)	max	0.144	0.73	1.15
	min	0.0022	0.0031	0.0054
	average	0.065	0.224	0.63
Μέτρο Χαλάρωσης (Fractional ZENER)	max	0,28	0,644	0,24
	min	0,064	0,039	0,00013
	average	0,198	0,38	0,065
Μέτρο Ενδοτικότητας (Fractional ZENER)	max	0,129	0,48	0,1
	min	0,0021	0,0054	0,00009
	average	0,059	0,221	0,05

Εν κατακλείδι, τα γενικευμένα μοντέλα κλασματικής παραγωγού Maxwell (GFMM) και Kelvin (GFKM) έχουν τη δυνατότητα να περιγράψουν την

ιξωδοελαστική συμπεριφορά των υλικών σε ένα ευρύτερο πεδίο συχνότητας και χρόνου απ' ότι το μοντέλο κλασματικής παραγώγου ZENER, τη στιγμή που η αποτελεσματικότητα του τελευταίου εξαρτάται από την συγκεκριμένη ιξωδοελαστική απόκριση κάθε υλικού και το εύρος της περιόδου του χρόνου και της συχνότητας που εξετάζεται κάθε φορά.

5. Διαμετατροπή – Συναρτήσεις Κατανομής.

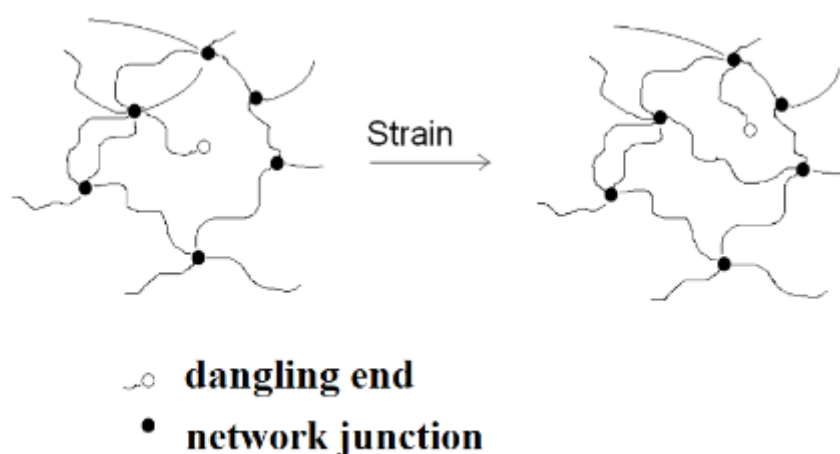
5.1. Γενικά.

Σε μία διαφορετική προσέγγιση, θα παρουσιάσουμε και μια διαδικασία διαμετατροπής έχοντας ως αφετηρία, και σε αυτή την περίπτωση, τα πειραματικά δεδομένα του μέτρου αποθήκευσης και του μέτρου απωλειών διάφορων πολυμερών υλικών, βασιζόμενοι στο μαθηματικό μοντέλο που αναπτύχθηκε από τον Drozdov [3], όπως αναλύθηκε και στην εργασία των Spathis G., Kontou E., (2018) [47]. Το μοντέλο αυτό είχε εισαχθεί για την περιγραφή της ιξωδοελαστικής και ιξωδοπλαστικής συμπεριφοράς των πολυμερών. Στην παρούσα εργασία θα δείξουμε ότι το μοντέλο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως μέθοδος διαμετατροπής.

Με βάση το μοντέλο αυτό, θεωρούμε ότι τα πολυμερή υλικά αποτελούνται από ένα δίκτυο μεγάλων αλυσίδων οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους μέσω φυσικών κόμβων (physical crosslinks) και ελαστικούς συνδέσμους (elastic links) οι οποίοι διακόπτονται και αναδημιουργούνται. Ως συνέπεια, η ιξωδοελαστική συμπεριφορά των παραπάνω πολυμερών εξαρτάται από την αναδιάταξη που λαμβάνει χώρα μεταξύ των μοριακών αλυσίδων του υλικού και χαρακτηρίζεται από την αποκόλληση ενεργών αλυσίδων ή την επανασύνδεση των ελεύθερων αλυσίδων σε προσωρινούς κόμβους – συνδέσμους του δικτύου, όπου ως ενεργές χαρακτηρίζονται εκείνες οι αλυσίδες των οποίων και τα δύο άκρα συνδέονται σε κάποιο κόμβο και συμβάλουν στην μετάδοση της επιβαλλόμενης τάσης διαμέσου αυτών, ενώ από την άλλη πλευρά οι ελεύθερες αλυσίδες είναι εκείνες που έχουν τουλάχιστον το ένα άκρο μη δεσμευμένο από κάποιον κόμβο και ως εκ τούτου δεν επηρεάζονται από τις επιβαλλόμενες εξωτερικές δυνάμεις. Tanaka (1992) [48].

Στη συνέχεια των παραπάνω, και λαμβάνοντας υπόψη και τις εργασίες των Drozdov (2003) [3], Spathis G., Katsourinis S., Kontou E., (2017) [49] και των Spathis G., Kontou E., (2018) [47], το δίκτυο των αλυσίδων των εν λόγω πολυμερών θεωρούμε ότι είναι ένα σύνολο από ενδιάμεσες περιοχές (meso-regions) οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους, με καθεμία από αυτές να αντιμετωπίζεται ως ένα σφαιρίδιο αποτελούμενο από γεινιάζουσες αλυσίδες, οι οποίες μεταβάλλουν ταυτόχρονα τη θέση τους στο δίκτυο, λόγω της αναδιάταξης των ελαστικών δεσμών τους. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, υπάρχουν δύο κατηγορίες μοριακών αλυσίδων, οι μόνιμες και οι παροδικές. Οι μόνιμες δεν αποκολλώνται από τις συνδέσεις τους (Junctions), ενώ

οι παροδικές αναδιατάσσονται. Έτσι κάποιο άκρο μιας ενεργούς αλυσίδας μπορεί να αποσπαστεί από το σημείο σύνδεσης μια χρονική στιγμή και μ' αυτόν τον τρόπο η αλυσίδα μετατρέπεται σε μηχανικά ανενεργή (dangling state). Σε επόμενη χρονική στιγμή το ελεύθερο άκρο μπορεί να επανασυνδεθεί με το πλέγμα και η αλυσίδα επανέρχεται στην ενεργή κατάσταση. Το μοριακό πλέγμα θεωρείται ανομοιογενές, αποτελούμενο από ενδιάμεσες περιοχές (meso-regions) χαρακτηριζόμενες από διάφορες ενέργειες ενεργοποίησης απαιτούμενες για να κάνουν την αναδιάταξή τους.



Σχήμα 5.1: Σχηματική παράσταση της διαδικασίας αναδιάταξης των μοριακών αλυσίδων των πολυμερών.

Το γεγονός ότι όλες αυτές οι ενδιάμεσες περιοχές συνδέονται μεταξύ τους με συνδέσμους, διασφαλίζει ότι η παρατηρούμενη παραμόρφωση σε μακροσκοπικό επίπεδο ταυτίζεται με αυτή στο μικροσκοπικό εντός των περιοχών αυτών. Παράλληλα, όπως αναφέρθηκε, καθεμία από τις ενδιάμεσες περιοχές χαρακτηρίζεται από μία οριακή τιμή ενέργειας, ένα ενεργειακό φράγμα, με την δυναμική ενέργεια αυτών να ακολουθεί μια συνάρτηση κατανομής, η οποία και καθορίζει την διαδικασία της αναδιάταξης των ενεργών και ελεύθερων μοριακών αλυσίδων. Ως αποτέλεσμα είναι η εξαγωγή μιας χρονικά εξαρτώμενης καταστατικής εξίσωσης που συνδέει την εφαρμοζόμενη τάση $\sigma(t)$ με την παραμόρφωση $\varepsilon(t)$, όπως παρουσιάζεται από την σχέση (5.1) παρακάτω, όπου E_e είναι ένας όρος ανεξάρτητος του χρόνου που εκφράζει την τιμή ισορροπίας του μέτρου χαλάρωσης ενώ η παράμετρος E_0 αντιπροσωπεύει την συνεισφορά του μέτρου ελαστικότητας σε συνδυασμό με τον λόγο Poisson του εξεταζόμενου υλικού.

$$\begin{aligned}\sigma(t) &= E_e \varepsilon(t) + E_0 \left[\varepsilon(t) - \int_0^\infty \Gamma(u) p(u) du \times \int_0^t e^{-\Gamma(u)(t-\tau)} \varepsilon(\tau) d\tau \right] = \\ &= E_e \varepsilon(t) + E_0 \left[\varepsilon(t) - \int_0^t R(t-\tau) \varepsilon(\tau) d\tau \right]\end{aligned}\quad (5.1)$$

Στην παραπάνω σχέση, η συνάρτηση $R(t)$ εκφράζεται από την ολοκληρωτική παράσταση (5.2), όπου ο όρος $p(u)$ αντιπροσωπεύει τη συνάρτηση κατανομής της ενέργειας ενεργοποίησης των ενδιάμεσων περιοχών, ενώ $\Gamma(u)$ είναι ο λόγος του ρυθμού αναδιάταξης των περιοχών στη μονάδα του χρόνου προς τον συνολικό αριθμό αυτών των περιοχών, όπως δίνεται από τη σχέση (5.3).

$$R(t) = \int_0^\infty \Gamma(u) p(u) e^{-\Gamma(u)t} du \quad (5.2)$$

$$\Gamma(u) = \gamma_T e^{-\beta u} \quad (5.3)$$

Στην τελευταία, η παράμετρος γ_T παριστάνει τον ρυθμό των προσπαθειών αναδιάταξης (attempt rate) ο οποίος εξαρτάται και από τη θερμοκρασία, ενώ ο εκθετικός όρος εκφράζει την πιθανότητα της αναδιάταξης μιας περιοχής, όπου ο συντελεστής β θεωρούμε ότι λαμβάνει προσεγγιστικά τιμή ίση με τη μονάδα.

Με βάση λοιπόν τα παραπάνω, και στο πλαίσιο αξιολόγησης της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς των υλικών μέσω της εξαγωγής των βασικών ιξωδοελαστικών συναρτήσεων και της σύγκρισης με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα, αρχικά θεωρούμε ότι έστω η επιβαλλόμενη παραμόρφωση $\varepsilon(t)$ κατά τη χαλάρωση είναι της μορφής που παρουσιάζεται στη σχέση (5.4) παρακάτω.

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 e^{i\omega t} \quad (5.4)$$

Επομένως, και δεδομένου ότι το μιγαδικό μέτρο χαλάρωσης E^* ορίζεται ως ο λόγος της τάσης $\sigma(t)$ προς την παραμόρφωση $\varepsilon(t)$ σύμφωνα με τη σχέση (2.25), προκύπτει (σε συνδυασμό και με την (5.1)) η έκφραση (5.5), από την οποία μπορούμε στη συνέχεια να εξάγουμε τις συναρτήσεις του μέτρου αποθήκευσης και του μέτρου απωλειών των σχέσεων (5.6) και (5.7) αντίστοιχα.

$$E^*(\omega) = E_e + E_0 \int_0^\infty \frac{i\omega}{\Gamma(u) + i\omega} p(u) du \quad (5.5)$$

$$E'(\omega) = E_e + E_0 \int_0^\infty \frac{\omega^2}{\Gamma^2(u) + \omega^2} p(u) du \quad (5.6)$$

$$E''(\omega) = E_0 \int_0^\infty \frac{\Gamma(u)\omega}{\Gamma^2(u) + \omega^2} p(u) du \quad (5.7)$$

Όσον αφορά τώρα τη συνάρτηση του μέτρου χαλάρωσης $E(t)$, αυτή υπολογίζεται από την (5.1) θεωρώντας ότι επιβάλλεται μία παραμόρφωση σταθερής τιμής ε_0 οπότε τελικά προκύπτει η σχέση (5.8).

$$E(t) = E_e + E_0 \left[1 - \int_0^t R(t - \tau) d\tau \right] \quad (5.8)$$

Από τα παραπάνω γίνεται φανερό ότι η συνάρτηση $R(t)$ είναι αυτή που ρυθμίζει την όλη ιξωδοελαστική συμπεριφορά του υλικού, ενώ παράλληλα συγκρίνοντας τις (5.6) και (5.7) με τις αντίστοιχες εκφράσεις (2.44) και (2.45) όπου οι συναρτήσεις του μέτρου αποθήκευσης και του μέτρου απωλειών υπολογίζονται με τη βοήθεια του φάσματος χαλάρωσης, παρατηρούμε ότι ο χρόνος χαλάρωσης δίνεται από τη σχέση (5.9) με την αντίστοιχη έκφραση για το φάσμα να παρουσιάζεται στη σχέση (5.10).

$$\rho(u) = \frac{1}{\Gamma(u)} \quad (5.9)$$

$$H(\rho) = p(u)E_0 \quad (5.10)$$

5.2. Διαμετατροπή – Χρήση Συναρτήσεων Κατανομής Gauss / Κανονικοποιημένου Μέτρου Απωλειών

Σχετικά τώρα με τη διαδικασία διαμετατροπής, θεωρούμε αρχικά τα πειραματικά δεδομένα του μέτρου αποθήκευσης και του μέτρου απωλειών τα οποία προσαρμόζονται στις αντίστοιχες συναρτήσεις των σχέσεων (5.6) και (5.7). Θα πρέπει να σημειώσουμε εδώ, ότι η συνάρτηση κατανομής $p(u)$ που υπεισέρχεται στις παραπάνω σχέσεις, επιλέχθηκε να είναι η συνάρτηση κατανομής Gauss με μηδενική μέση τιμή, όπως εκφράζεται από την παρακάτω παράσταση, όπου η παράμετρος Σ_0 είναι η τυπική απόκλιση της κατανομής, ενώ ο συντελεστής p_0 εξάγεται με τη βοήθεια της συνθήκης (5.12).

$$p(u) = p_0 e^{-u^2/2\Sigma_0^2} \quad (5.11)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p_0 e^{-u^2/2\Sigma_0^2} du = 1 \quad (5.12)$$

Με βάση τα παραπάνω λοιπόν, οι ζητούμενες παράμετροι από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων του μέτρου αποθήκευσης και του μέτρου απωλειών, θα είναι η γ_T και η Σ_0 , ενώ οι τιμές των E_e και E_0 προσδιορίζονται από την ποιοτική αξιολόγηση των δεδομένων αυτών.

Παράλληλα, και σε μια προσπάθεια περαιτέρω απλοποίησης της διαδικασίας και ακριβέστερης περιγραφής της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς των υλικών, εξετάστηκε και η περίπτωση χρησιμοποίησης μιας συνάρτησης κατανομής μέσω της κανονικοποίησης των πειραματικών δεδομένων του μέτρου απωλειών, αντί της συνάρτησης κατανομής Gauss, όπως παρουσιάστηκε και στην εργασία των Spathis G., Kontou E., (2020) [50]. Αυτή η συνάρτηση κατανομής παίρνει την μορφή της σχέσης (5.13), όπου $u = \ln(\gamma/\omega)$ με την παράμετρο γ να καθορίζει την θέση της συνάρτησης κατανομής $p(u)$ κατά μήκος του οριζόντιου άξονα και στη συγκεκριμένη περίπτωση να επιλέγεται με τρόπο ώστε η μέγιστη τιμή της $p(u)$ να τοποθετείται στη θέση $u = 0$.

$$p(u) \cong \frac{2}{E_0\pi} E''(\ln\omega) \quad (5.13)$$

Πιο συγκεκριμένα, τα πειραματικά δεδομένα του μέτρου απωλειών μετατρέπονται σε μία πολυωνυμική συνάρτηση (interpolation procedure) με αυστηρά καθορισμένα όρια, η οποία στη συνέχεια μέσω μιας διαδικασίας κανονικοποίησης μας δίνει τη ζητούμενη συνάρτηση κατανομής.

Σε αυτήν την περίπτωση η μοναδική ζητούμενη παράμετρος κατά την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων του μέτρου αποθήκευσης και του μέτρου απωλειών, στις αντίστοιχες συναρτήσεις των σχέσεων (5.6) και (5.7), είναι η γ_T .

Στη συνέχεια, και για την εξαγωγή της συνάρτησης του μέτρου χαλάρωσης, υπολογίζουμε την συνάρτηση $R(t)$ για ένα μεγάλο εύρος του χρόνου μέσω της αριθμητικής ολοκλήρωσης της σχέσης (5.2), ενώ ακολούθως εκφράζουμε αυτή ως μία πολυωνυμική συνάρτηση (interpolation procedure). Η ζητούμενη συνάρτηση προκύπτει τελικά με τη βοήθεια της σχέσης (5.8).

Επιπλέον, και όσον αφορά τη συνάρτηση του μέτρου ενδοτικότητας, η τελευταία εξάγεται με τη βοήθεια των ολοκληρωμάτων Fourier και της σχέσης (5.14) παρακάτω, όπου η παράμετρος D_g υπολογίζεται από τη σχέση (5.15).

$$D(t) = D_g + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{D''(\omega)}{\omega} (1 - \cos\omega t) d\omega \quad (5.14)$$

$$D_g = \frac{1}{E_e + E_0} \quad (5.15)$$

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η συνάρτηση του ενδοτικού μέτρου απωλειών $D''(\omega)$ προκύπτει από τις αντίστοιχες συναρτήσεις του μέτρου αποθήκευσης και του

μέτρου απωλειών, όπως παρουσιάζονται από τις σχέσεις (5.6) και (5.7), με τη βοήθεια των γνωστών εκφράσεων της παράστασης (4.63).

Επιπλέον, και προκειμένου να αντισταθμιστούν οι αποκλίσεις που εισάγονται (κυρίως για μεγάλους χρόνους) από το γεγονός ότι η υπολογιζόμενη τιμή ισορροπίας του μέτρου ενδοτικότητας γενικά αποκλίνει από την αντίστοιχη πειραματική, εισάγουμε και εδώ τον συντελεστή διόρθωσης c_1 κατά την σύνθεση της συνάρτησης του μέτρου ενδοτικότητας, όπως κάναμε και στην παράγραφο 4.5. Ο συντελεστής αυτός ορίζεται από την σχέση (5.16), όπου D_e^{ex} αντιπροσωπεύει την πειραματική τιμή ισορροπίας του μέτρου ενδοτικότητας (εφόσον είναι διαθέσιμη) και D_e είναι η αντίστοιχη τιμή που προκύπτει από την σχέση (5.17) παρακάτω Ferry (1980) [2].

$$c_1 = \frac{D_e^{ex}}{D_e} \quad (5.16)$$

$$D_e = D_0 + \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} D''(\omega) d \ln \omega \quad (5.17)$$

Η τελική συνάρτηση του μέτρου ενδοτικότητας λοιπόν, θα έχει την μορφή της παράστασης (5.18), όπου έχει ενσωματωθεί και ο συντελεστής διόρθωσης c_1 .

$$D(t) = c_1 \left[D_g + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{D''(\omega)}{\omega} (1 - \cos \omega) d\omega \right] \quad (5.18)$$

5.3. Σύγκριση με πειραματικά δεδομένα ευρείας κατηγορίας πολυμερικών συστημάτων.

Τα πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την ενότητα, αφορούν το πολυμερές polymethyl methacrylate (PMMA) από την εργασία των P. Fernandez, D. Rodriguez, M. J. Lamela και A. Fernandez-Canteli (2011) [18], το πολυμερές Ecovio® LBX 8145 (EC) από την εργασία των Georgiopoulos et al., (2014) [41], ένα ευρέως γνωστό βιοδιασπώμενο πολυμερές το οποίο παράγεται από φυσικούς πόρους, το polylactic acid (PLA) τα στοιχεία του οποίου αναλύθηκαν στην παράγραφο 4.5.3, καθώς και το πολυμερές PMMA με βαθμό cross-linking 1%, από την εργασία των Alves et al. (2004) [4].

Στον πίνακα 5.1, παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων Σ_0 και γ_T , για κάθε υλικό, όπως προκύπτουν από την διαδικασία προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων του μέτρου αποθήκευσης και του μέτρου απωλειών μέσω των σχέσεων (5.6) και (5.7) με τη βοήθεια της συνάρτησης κατανομής Gauss (5.11), καθώς και οι

τιμές των E_e και E_0 από την ποιοτική αξιολόγηση των δεδομένων αυτών και η τιμή της παραμέτρου D_g ως αποτέλεσμα της διαμετατροπής.

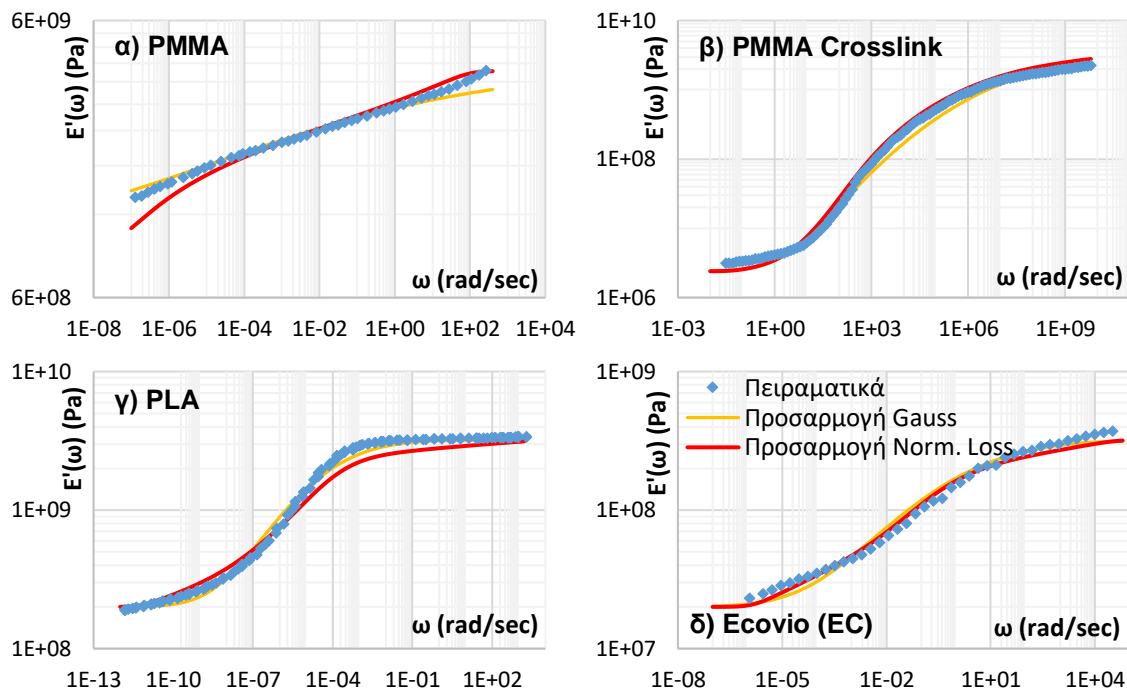
Πίνακας 5.1: Τιμές παραμέτρων για το μοντέλο της συνάρτησης κατανομής Gauss για το PMMA, το PMMA Crosslink 1%, το PLA και το Ecovio (EC).

	E_e (Pa)	E_0 (Pa)	γ_T	Σ_0	D_g (1/Pa)
PMMA	9,5E08	3E09	0,01	12	2,53E-10
PMMA Crosslink 1%	2,4E06	2,9E09	3E07	5	1E-08
Ecovio (EC)	2E07	3E08	1	5	3,13E-09
PLA	2E08	3E09	3E-05	4,5	3,13E-10

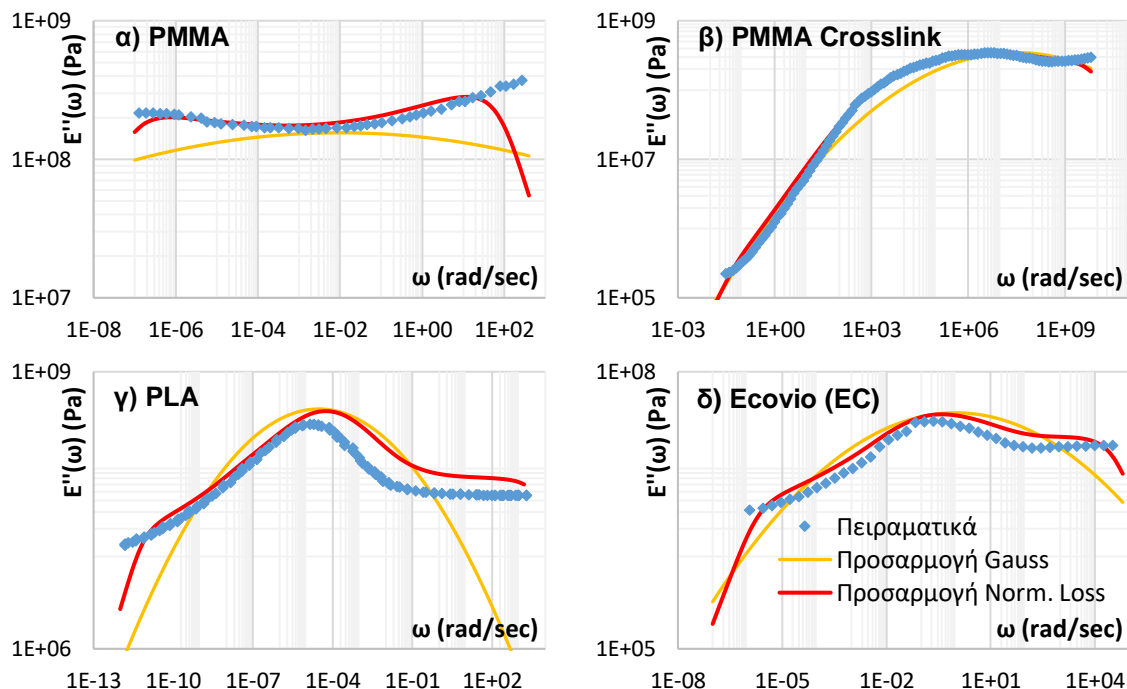
Αντίστοιχα στον πίνακα 5.2, παρουσιάζονται οι τιμές της παραμέτρου γ_T , που εξάχθηκε από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων του μέτρου αποθήκευσης και του μέτρου απωλειών μέσω των σχέσεων (5.6) και (5.7) με τη βοήθεια της συνάρτησης κατανομής (5.13), η οποία είναι το αποτέλεσμα της διαδικασίας κανονικοποίησης των πειραματικών δεδομένων του μέτρου απωλειών. Και σε αυτή την περίπτωση οι παράμετροι E_e και E_0 είναι το αποτέλεσμα της ποιοτικής αξιολόγησης των πειραματικών δεδομένων, και λαμβάνουν τις ίδιες τιμές με την προηγούμενη περίπτωση, όπως και η τιμή της παραμέτρου D_g .

Πίνακας 5.2: Τιμές παραμέτρων για το μοντέλο της συνάρτησης κατανομής από την κανονικοποίηση των πειραματικών δεδομένων του μέτρου απωλειών για το PMMA, το PMMA Crosslink 1%, το PLA και το Ecovio (EC).

	E_e (Pa)	E_0 (Pa)	γ_T	D_g (1/Pa)
PMMA	9,5E08	3E09	100	2,53E-10
PMMA Crosslink 1%	2,4E06	2,9E09	1E07	1E-08
Ecovio (EC)	2E07	3E08	0,3	3,13E-09
PLA	2E08	3E09	7E-05	3,13E-10



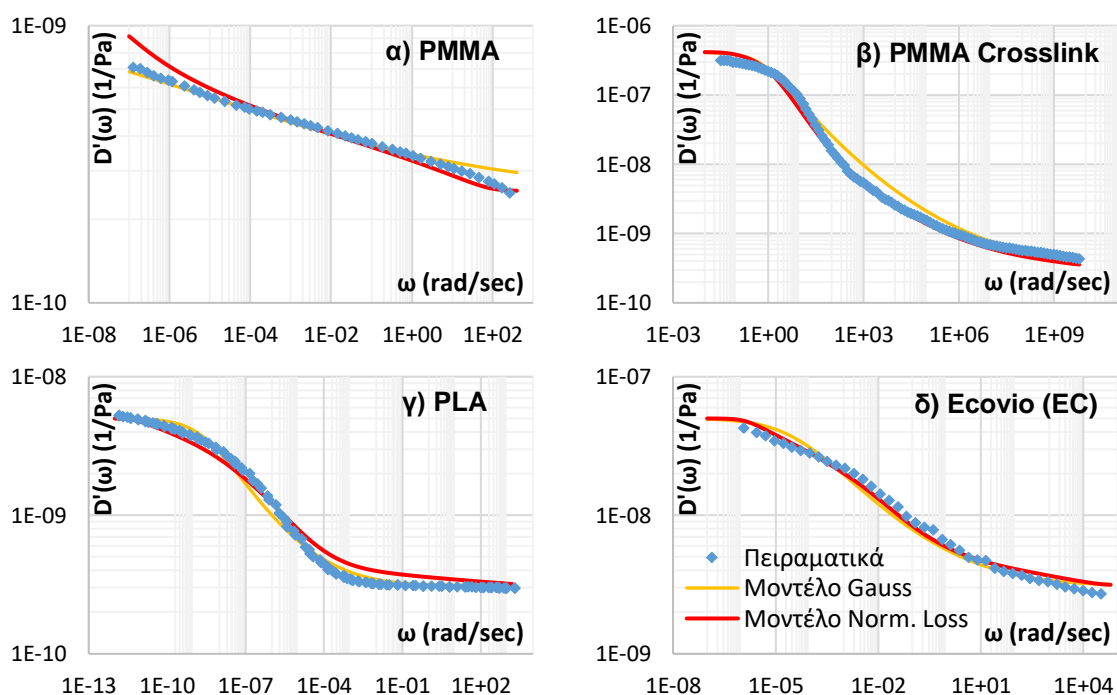
Σχήμα 5.2: Συγκριτικό γράφημα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων του μέτρου αποθήκευσης στις σχέσεις (5.6) και (5.7) με χρήση της συνάρτησης κατανομής Gauss και της συνάρτησης κανονικοποίησης των δεδομένων του μέτρου απωλειών, **α)** για το PMMA, **β)** για το PMMA με Crosslinking 1%, **γ)** για το PLA και **δ)** για το Ecovio (EC).



Σχήμα 5.3: Συγκριτικό γράφημα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων του μέτρου απωλειών στις σχέσεις (5.6) και (5.7) με χρήση της συνάρτησης κατανομής Gauss και της συνάρτησης κανονικοποίησης των δεδομένων του μέτρου απωλειών, **α)** για το PMMA, **β)** για το PMMA με Crosslinking 1%, **γ)** για το PLA και **δ)** για το Ecovio (EC).

Παράλληλα, στα σχήματα 5.2 και 5.3 καταγράφονται κατ' αντιστοιχία, για το σύνολο των υπό εξέταση υλικών, τα συγκριτικά γραφήματα μεταξύ των πειραματικών δεδομένων των μέτρων αποθήκευσης και απωλειών και των καμπυλών που προέκυψαν από την προσαρμογή αυτών των δεδομένων με τη χρήση του μοντέλου της συνάρτησης κατανομής Gauss και αυτού της συνάρτησης κατανομής των κανονικοποιημένων πειραματικών δεδομένων του μέτρου απωλειών. Είναι φανερό ότι και οι δύο συναρτήσεις κατανομής προσεγγίζουν το ίδιο ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα του μέτρου αποθήκευσης, ενώ όσον αφορά το μέτρο απωλειών η χρήση της συνάρτησης κατανομής των κανονικοποιημένων στοιχείων του μέτρου απωλειών, παράγει γενικότερα καλύτερα αποτελέσματα ως προς την προσέγγιση των πειραματικών δεδομένων αυτών.

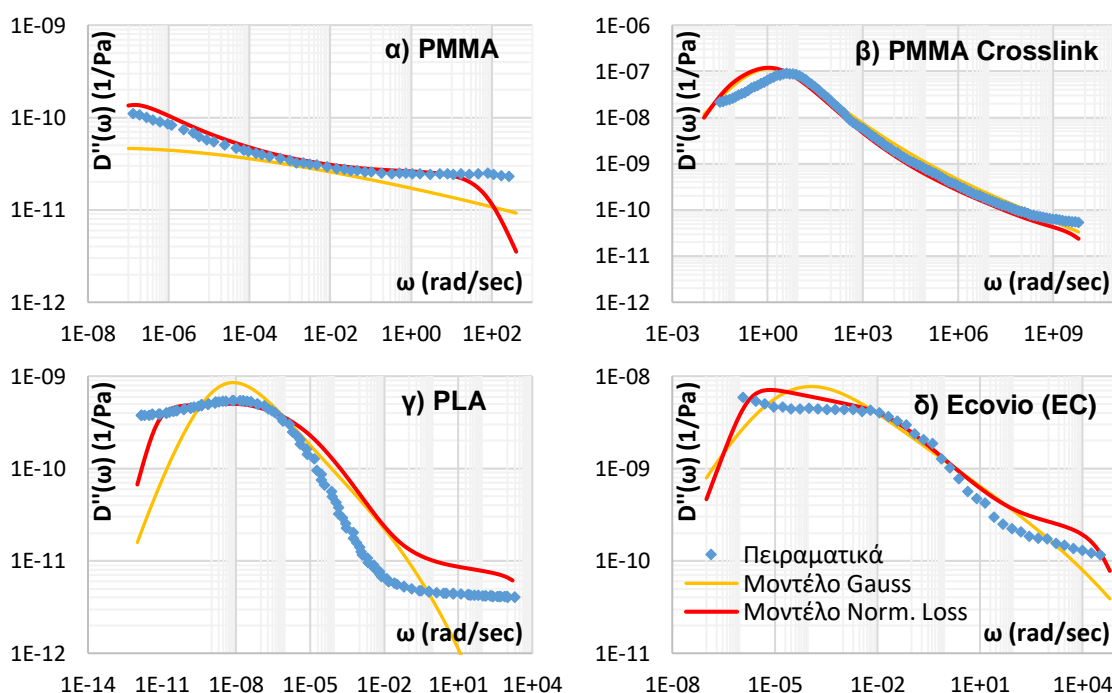
Η τελευταία παρατήρηση είναι κάτι που αναμέναμε καθώς η συγκεκριμένη συνάρτηση κατανομής, ως αποτέλεσμα της επεξεργασίας των δεδομένων του μέτρου απωλειών, ακολουθεί καλύτερα τις διακυμάνσεις του εν λόγω δυναμικού μεγέθους, τη στιγμή που η συνάρτηση κατανομής Gauss επιτυγχάνει να προσεγγίσει τα πειραματικά δεδομένα μόνο σε μια περιορισμένη περιοχή γύρω από τη συχνότητα που εμφανίζεται η μέγιστη τιμή του μεγέθους αυτού.



Σχήμα 5.4: Συγκριτικό γράφημα της προσέγγισης των πειραματικών δεδομένων του ενδοτικού μέτρου αποθήκευσης που προκύπτουν από τις σχέσεις (4.63), με χρήση της συνάρτησης κατανομής Gauss και της συνάρτησης κανονικοποίησης των δεδομένων του μέτρου απωλειών, **α)** για το PMMA, **β)** για το PMMA με Crosslinking 1%, **γ)** για το PLA και **δ)** για το Ecovio (EC).

Αντίστοιχα αποτελέσματα διαπιστώνουμε και όσον αφορά την προσέγγιση που επιτυγχάνεται για τα δεδομένα του ενδοτικού μέτρου αποθήκευσης και του ενδοτικού μέτρου απωλειών με τη χρήση των δύο συναρτήσεων κατανομής, όπως φαίνεται και από τα σχήματα 5.4 και 5.5.

Όσον αφορά τώρα την καμπύλη του μέτρου χαλάρωσης που προκύπτει με τη βοήθεια των συναρτήσεων κατανομής που περιεγράφηκαν προηγουμένως (Gauss και κανονικοποιημένων δεδομένων του μέτρου απωλειών), παρατηρούμε στο σχήμα 5.6 τα συγκριτικά γραφήματα με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα, όπου είναι φανερό ότι (εξαιρούμενου του PMMA), υπάρχει μια ταύτιση των παραγόμενων καμπυλών μεταξύ τους, ενώ και τα πειραματικά δεδομένα (όπου αυτά είναι διαθέσιμα) προσεγγίζονται σε ικανοποιητικό βαθμό. Μάλιστα, τα καλύτερα αποτελέσματα προκύπτουν για το PLA, τη στιγμή που για τα υπόλοιπα υλικά υπάρχουν κάποιες περιοχές όπου έχουμε μια ικανοποιητική προσέγγιση, ενώ άλλες όπου υπάρχουν σημαντικές αποκλίσεις.

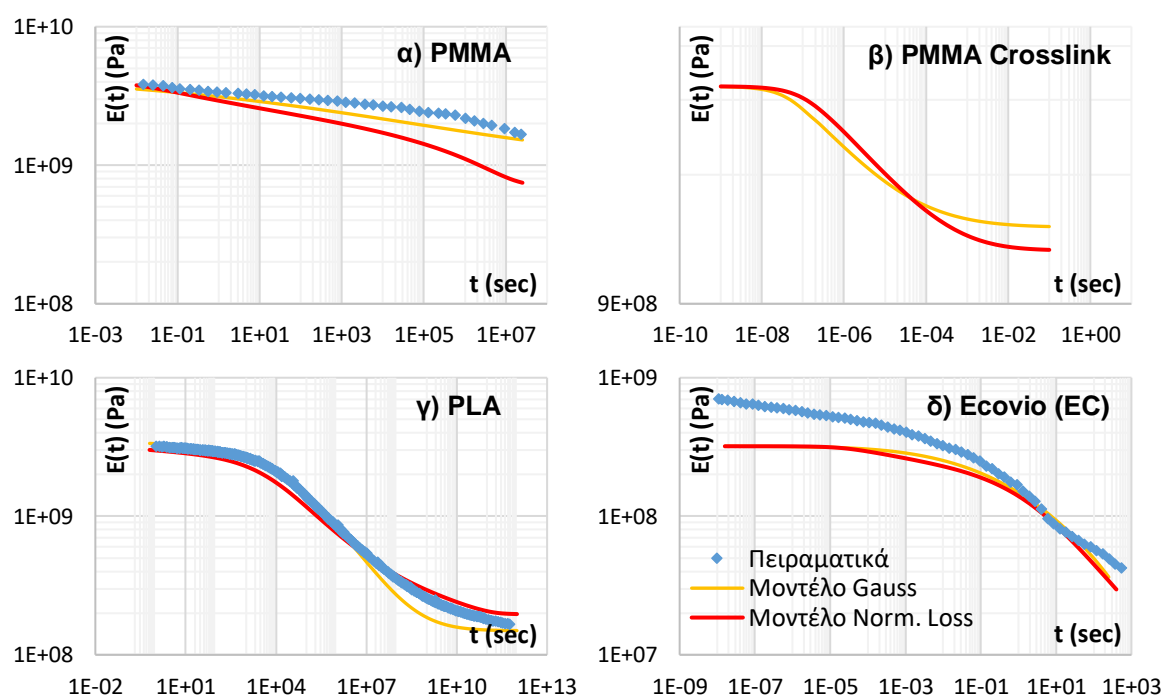


Σχήμα 5.5: Συγκριτικό γράφημα της προσέγγισης των πειραματικών δεδομένων του ενδοτικού μέτρου απωλειών που προκύπτουν από τις σχέσεις (4.63), με χρήση της συνάρτησης κατανομής Gauss και της συνάρτησης κανονικοποίησης των δεδομένων του μέτρου απωλειών, **α)** για το PMMA, **β)** για το PMMA με Crosslinking 1%, **γ)** για το PLA και **δ)** για το Ecovio (EC).

Τέλος, στο σχήμα 5.7 έχουμε τα συγκριτικά γραφήματα μεταξύ των καμπυλών της συνάρτησης του μέτρου ενδοτικότητας που προκύπτει κατά τη διαδικασία διαμετατροπής, σε σχέση με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα για κάθε υλικό. Αυτό που παρατηρούμε είναι ότι τόσο οι καμπύλες που προκύπτουν

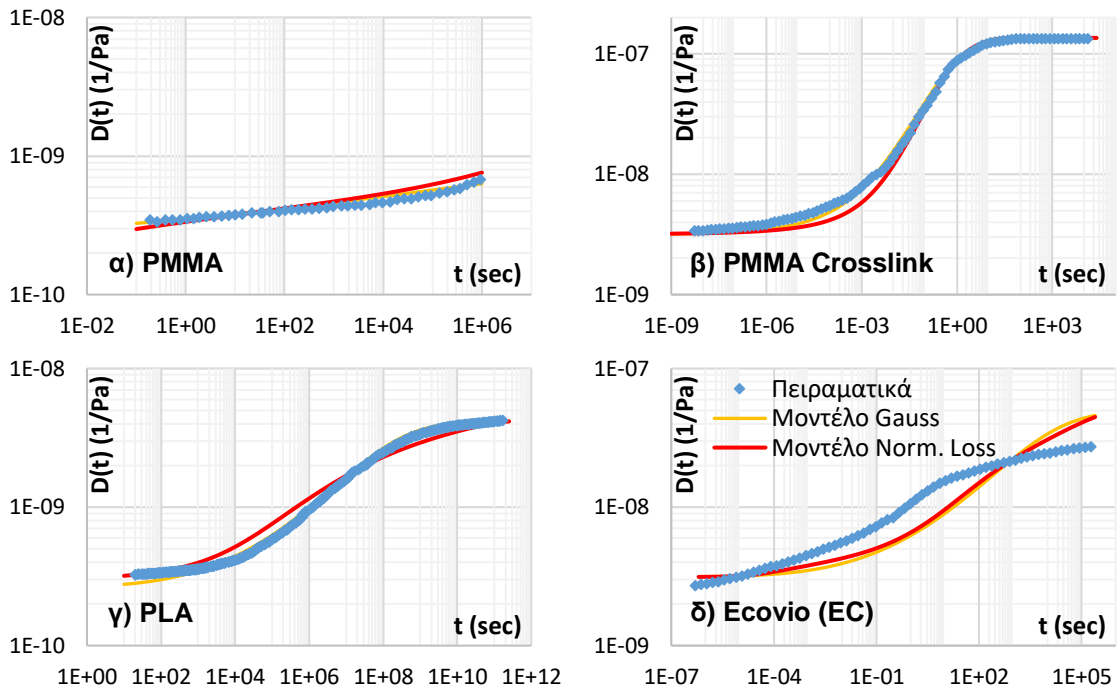
από το μοντέλο της κατανομής Gauss όσο και αυτές του μοντέλου της κατανομής από τα κανονικοποιημένα δεδομένα του μέτρου απωλειών, είναι σχεδόν ταυτόσημες μεταξύ τους, ενώ παράλληλα προσεγγίζουν σε αρκετά ικανοποιητικό βαθμό τα πειραματικά δεδομένα, με τη μεγαλύτερη απόκλιση να εντοπίζεται στην περίπτωση του Ecovio (EC).

Ειδικότερα, και σχετικά με το PLA και το PMMA με Crosslinking 1%, έχουμε εισάγει τον συντελεστή διόρθωσης c_1 στον υπολογισμό της συνάρτησης του μέτρου ενδοτικότητας και με τα δύο μοντέλα, γεγονός που βελτιώνει σημαντικά το τελικό αποτέλεσμα και μας επιτρέπει να προσεγγίσουμε με μεγαλύτερη ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα.



Σχήμα 5.6: Συγκριτικό γράφημα των πειραματικών δεδομένων του μέτρου χαλάρωσης, σε σχέση με τα αντίστοιχα που προκύπτουν με χρήση της συνάρτησης κατανομής Gauss και της συνάρτησης κανονικοποίησης των δεδομένων του μέτρου απωλειών, **α)** για το PMMA, **β)** για το PMMA με Crosslinking 1%, **γ)** για το PLA (δεν είναι διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα) και **δ)** για το Ecovio (EC).

Έτσι λοιπόν για μεν το PMMA με Crosslinking 1% οι τιμές του συντελεστή διόρθωσης θα είναι $c_1 = 0,3147$ στην περίπτωση της κατανομής Gauss και $c_1 = 0,3183$ στην περίπτωση της κατανομής από τα κανονικοποιημένα δεδομένα του μέτρου απωλειών, ενώ για το PLA ο συντελεστής αυτός λαμβάνει την τιμή $c_1 = 0,8394$ και στις δύο περιπτώσεις κατανομών. Βέβαια, ο υπολογισμός του συντελεστή διόρθωσης c_1 για τα υπόλοιπα υλικά δεν θα μπορούσε να δώσει αξιόπιστα αποτελέσματα, καθώς δεν ήταν διαθέσιμη η πειραματική τιμή ισορροπίας του μέτρου ενδοτικότητας D_e^{ex} .



Σχήμα 5.7: Συγκριτικό γράφημα των πειραματικών δεδομένων του μέτρου ενδοτικότητας, σε σχέση με τα αντίστοιχα που προκύπτουν από τη διαμετατροπή με χρήση της συνάρτησης κατανομής Gauss και της συνάρτησης κανονικοποίησης των δεδομένων του μέτρου απωλειών, **α)** για το PMMA, **β)** για το PMMA με Crosslinking 1%, **γ)** για το PLA και **δ)** για το Ecovio (EC).

6. Συμπεράσματα - Προτάσεις

6.1. Γενικά

Συνοψίζοντας, στα προηγούμενα κεφάλαια παρουσιάστηκαν συγκριτικά οι επικρατέστερες στη βιβλιογραφία μέθοδοι διαμετατροπής των βασικών ιξωδοελαστικών συναρτήσεων, καθώς και τα αποτελέσματα που παράγει κάθε μία από αυτές, ενώ τα αποτελέσματα κάθε μεθόδου αξιολογήθηκαν ως προς την αξιοπιστία και την ακρίβειά τους μέσω της σύγκρισης με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα διαφορετικών τύπων πολυμερικών υλικών.

Παράλληλα, και με γνώμονα την παραγωγή καλύτερης προσαρμογής μεταξύ πειραμάτων και πρόβλεψης, εισήχθησαν και κάποιες νέες διαδικασίες και τροποποιήσεις σε υφιστάμενες μεθόδους διαμετατροπής, οι οποίες αλλαγές συμπυκνώνονται στα ακόλουθα:

α. Χρησιμοποιήθηκε ως μέθοδος διαμετατροπής η συνάρτηση stretched-exponential (KWW), τόσο για την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων του ενδοτικού μέτρου αποθήκευσης, όσο και για την σύνθεση της ζητούμενης συνάρτησης του μέτρου ενδοτικότητας. Η μέθοδος αυτή οδήγησε σε βελτιωμένα αποτελέσματα διαμετατροπής, σε σύγκριση με την κλασική μέθοδο υπολογισμού της συνάρτησης του μέτρου ενδοτικότητας μέσω του φάσματος καθυστέρησης.

β. Εξετάστηκε μία νέα μέθοδος διαμετατροπής με την βοήθεια μιας πολυωνυμικής συνάρτησης μεγάλου βαθμού, όπως αναλυτικά περιγράφεται στην παράγραφο 4.4.5, με εξαιρετικά αποτελέσματα.

γ. Προτάθηκε ένας συντελεστής διόρθωσης c_1 στον υπολογισμό της συνάρτησης του μέτρου ενδοτικότητας, σε μία προσπάθεια να αντισταθμιστούν οι αποκλίσεις που παρατηρούνται μεταξύ της υπολογιζόμενης τιμής ισορροπίας του μέτρου ενδοτικότητας και της αντίστοιχης πειραματικής τιμής. Η συγκεκριμένη απόκλιση, οφείλεται στην σχετική αδυναμία των διάφορων μοντέλων να προβλέψουν την συνεισφορά στην περιοχή ισορροπίας (μεγάλοι χρόνοι) των ιξωδοελαστικών φαινομένων που συμβαίνουν σε μικρούς χρόνους. Με τη χρήση του συντελεστή αυτού, προέκυψε σημαντική βελτίωση της προσέγγισης με τα πειραματικά δεδομένα, ενώ δεν απαιτείται η εισαγωγή πρόσθετων παραμέτρων για τον υπολογισμό του.

δ. Προτάθηκε μία νέα μέθοδος διαμετατροπής, με τη βοήθεια των συναρτήσεων κατανομής των ενεργειών ενεργοποίησης για την υπερπήδηση φραγμάτων δυναμικού, προκειμένου να πραγματοποιηθούν μοριακές αναδιατάξεις στην δομή των πολυμερών. Στη συγκεκριμένη διαδικασία, εκτός της συνάρτησης κατανομής Gauss με μηδενική μέση τιμή, εξετάστηκε και μία συνάρτηση κατανομής η οποία προήλθε από την κανονικοποίηση των πειραματικών δεδομένων του μέτρου απωλειών. Η φυσική σημασία της μεθόδου αυτής συνδέεται με τον κατανομημένο χαρακτήρα της πολυμερικής δομής, λόγω της ιδιαίτερης μορφολογίας της.

6.2. Συμπεράσματα.

Όπως είδαμε, λοιπόν, υπάρχει σαφής συσχετισμός μεταξύ των διάφορων μεγεθών της γραμμικής ιξωδοελαστικότητας, γεγονός που μας δίνει τη δυνατότητα έχοντας ως αφετηρία πειραματικά δεδομένα για ένα από αυτά τα μεγέθη, να καταλήξουμε σε ένα άλλο από αυτά, μέσω μιας διαδικασίας διαμετατροπής, και κατά συνέπεια να αποκτήσουμε μια ολοκληρωμένη εικόνα για την ιξωδοελαστική συμπεριφορά των υλικών, χωρίς να είναι απαραίτητο να εκτελέσουμε χρονοβόρα και πολύπλοκα πειράματα.

Η χρήση των γενικευμένων μοντέλων Maxwell και Kelvin καθώς και η αντίστοιχη έκφραση των συναρτήσεων του μέτρου χαλάρωσης και της ενδοτικότητας με τη βοήθεια των σειρών Prony, αποδείχτηκε ότι μπορούν να περιγράψουν σε ικανοποιητικό βαθμό την συμπεριφορά των υλικών στην γραμμική ιξωδοελαστικότητα.

Και στις τρεις περιπτώσεις των υλικών που εξετάστηκαν, οι τελικές εκφράσεις των βασικών ιξωδοελαστικών συναρτήσεων ταυτίστηκαν με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα κατά την προσαρμογή αυτών, ενώ προσέγγισαν αυτά σε ικανοποιητικό βαθμό κατά τη διαδικασία της διαμετατροπής. Οι αποκλίσεις που παρατηρήθηκαν κατά την σύγκριση των ιξωδοελαστικών συναρτήσεων που προέκυψαν από την διαδικασία της διαμετατροπής με τα αντίστοιχα στοιχεία των εργαστηριακών δοκιμών, πιθανότατα οφείλεται στο ότι οι τελικές καμπύλες (master curves) προήλθαν ως αποτέλεσμα της υπέρθεσης χρόνου-θερμοκρασίας.

Επιπλέον ένας ακόμα παράγοντας ο οποίος μπορεί να εισάγει σφάλμα στην όλη διαδικασία είναι το κατά πόσο μπορούν να εξασφαλιστούν οι ίδιες συνθήκες κατά την εκτέλεση των πειραμάτων, καθώς και η ομοιογένεια των χρησιμοποιούμενων δοκιμίων. Αξίζει να σημειωθεί ότι στην εργασία τους οι P.

Fernandez, D. Rodriguez, M. J. Lamela και A. Fernandez-Canteli (2011) [18], διαπίστωσαν την σημαντική επίδραση που έχει η υγρασία στα τελικά αποτελέσματα σύνθεσης των καμπυλών “master curves” των υπό εξέταση ιξωδοελαστικών συναρτήσεων.

Από την άλλη πλευρά βέβαια, παρατηρήσαμε σημαντική μείωση της απόκλισης από τα πειραματικά δεδομένα, όταν ως αφετηρία μας είχαμε τα αντίστοιχα στοιχεία των δυναμικών μέτρων, για τα οποία βέβαια θα πρέπει να υπάρχουν επαρκείς πληροφορίες τόσο σε πολύ μικρούς χρόνους, όσο και σε αντίστοιχα μεγάλους, ώστε να μπορέσουν να αξιολογηθούν κατάλληλα, για την εξαγωγή των τιμών ισορροπίας του μέτρου χαλάρωσης και του μέτρου ενδοτικότητας. Ως επίρρωση των ανωτέρω, εξετάστηκαν πέντε διαφορετικές μέθοδοι διαμετατροπής, οι οποίες είχαν ως αφετηρία τα πειραματικά δεδομένα του μέτρου αποθήκευσης και του μέτρου απωλειών, η συγκριτική μελέτη των οποίων κατέδειξε ότι όλες παράγουν παραπλήσια αποτελέσματα όσον αφορά την τελική συνάρτηση του μέτρου ενδοτικότητας.

Ανάλογες παρατηρήσεις προκύπτουν και για τις συναρτήσεις των φασμάτων καθυστέρησης, οι οποίες προέκυψαν από τις υπόψη μεθόδους διαμετατροπής, όπου παράλληλα διαπιστώθηκε ότι υπάρχει μια σημαντική διαφοροποίηση του διακριτού φάσματος σε σχέση με το συνεχές. Η τελευταία παρατήρηση ωστόσο, είναι κάτι το αναμενόμενο, καθώς όπως επισημαίνεται και στην εργασία των Battacharjee et al (2012) [42], το συνεχές φάσμα αποτελεί τη οριακή περίπτωση του διακριτού φάσματος. Μάλιστα θα πρέπει να σημειωθεί ότι η γνώση των συνεχών φασμάτων χαλάρωσης και καθυστέρησης, δίνει τη δυνατότητα απόκτησης οποιουδήποτε άλλου ιξωδοελαστικού μεγέθους, καθώς χαρακτηρίζουν πλήρως την ιξωδοελαστική συμπεριφορά των υλικών.

Επιπρόσθετα, και όσον αφορά τις συναρτήσεις του μέτρου χαλάρωσης που υπολογίστηκαν, μετά την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων των δυναμικών μέτρων, παρατηρήθηκε μια σύγκλιση μεταξύ αυτών, ενώ παράλληλα ανεξαρτήτως της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε προσέγγισαν σε ικανοποιητικό βαθμό τα αντίστοιχα πειραματικά στοιχεία.

Είναι φανερό λοιπόν ότι όπως και στην περίπτωση της διαμετατροπής με αφετηρία τα πειραματικά δεδομένα του μέτρου χαλάρωσης ή του μέτρου ενδοτικότητας και της χρήσης των γενικευμένων μοντέλων Maxwell και Kelvin, καθώς και της έκφρασης των βασικών ιξωδοελαστικών συναρτήσεων με τη βοήθεια των σειρών Prony, έτσι και με την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων των δυναμικών μέτρων, ανεξαρτήτως της μεθόδου και του μοντέλου που θα

χρησιμοποιηθεί, είναι δυνατόν να προβλεφθούν οι βασικές ιξωδοελαστικές συναρτήσεις σε έναν ικανοποιητικό βαθμό.

Ένα ακόμα στοιχείο που προκύπτει, είναι ότι η χρήση προσεγγιστικών σχέσεων για την εξαγωγή των φασμάτων καθυστέρησης και χαλάρωσης, ή των ακριβέστερων εκφράσεων με τη βοήθεια των σειρών Prony για τον υπολογισμό του μέτρου ενδοτικότητας και των αντίστοιχων δυναμικών μεγεθών, δεν έχει σημαντική επίδραση στο τελικό αποτέλεσμα της διαδικασίας διαμετατροπής. Παράλληλα, η χρήση μιας απλής πολυωνυμικής συνάρτησης μεγάλου βαθμού για την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων των δυναμικών μέτρων, αποδείχθηκε εξίσου αποτελεσματική με πολύ πιο δημοφιλείς μεθόδους διαμετατροπής της διεθνούς βιβλιογραφίας, την στιγμή που η μέθοδος με βάση τη συνάρτηση stretched exponential (KWW) παρουσίασε μεγάλη ευελιξία στην περιγραφή τόσο του μέτρου ενδοτικότητας όσο και ενδοτικού μέτρου αποθήκευσης με μεγάλη ακρίβεια.

Επιπλέον, από την ανάλυση των αποτελεσμάτων διαμετατροπής με τη βοήθεια των μοντέλων κλασματικής παραγωγού, προκύπτει ότι οι εξαγόμενες συναρτήσεις του μέτρου χαλάρωσης και του μέτρου ενδοτικότητας προσεγγίζουν σε ικανοποιητικό βαθμό τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα, με πλεονέκτημα έναντι των κλασικών μοντέλων Maxwell και Kelvin, τον μικρό αριθμό των απαιτούμενων παραμέτρων που πρέπει να προσδιοριστούν. Χαρακτηριστικά, αναφέρουμε ότι τόσο για το PMMA όσο και για το Ecovio απαιτήθηκε η συμμετοχή δύο απλών στοιχείων κλασματικής παραγωγού Maxwell και Kelvin, στα αντίστοιχα γενικευμένα μοντέλα, για την περιγραφή των βασικών τους ιξωδοελαστικών συναρτήσεων, τη στιγμή που για να προκύψει το αντίστοιχο αποτέλεσμα με τη βοήθεια των σειρών Prony χρησιμοποιήθηκαν δέκα απλά στοιχεία Maxwell και Kelvin για το PMMA και οχτώ αντίστοιχα για το Ecovio.

Βέβαια, ανάλογα με το υλικό και την ποιότητα των διαθέσιμων πειραματικών δεδομένων παρατηρείται και διαφορετικός βαθμός σύγκλισης, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις υπάρχουν περιοχές όπου η απόκλιση είναι σημαντική. Ωστόσο, για εκείνα τα υλικά όπου τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζουν ευδιάκριτες περιοχές ισοροπίας για μεγάλους χρόνους, η εισαγωγή του συντελεστή c_1 όπως παρουσιάστηκε στην παράγραφο 4.5.1, οδήγησε σε πιο ακριβή αποτελέσματα. Θα πρέπει εδώ να σημειωθεί ότι η φυσική σημασία του εν λόγω συντελεστή διόρθωσης σχετίζεται με το γεγονός ότι η όλη ανάλυση βασίζεται σε έναν κύριο μηχανισμό μετάβασης και δεν είναι δυνατόν να προβλεφθεί η τιμή του μέτρου ενδοτικότητας σε μεγάλους χρόνους, η οποία επηρεάζεται και από άλλους μηχανισμούς κίνησης.

Παράλληλα, από την σύγκριση που έγινε και με το μοντέλο κλασματικής παραγωγού Zener τεσσάρων παραμέτρων, διαπιστώθηκε ότι η ικανότητα του τελευταίου ως προς την διαμετατροπή των βασικών ιξωδοελαστικών συναρτήσεων εξαρτάται από την απόκριση του κάθε υλικού και το εύρος της εξεταζόμενης περιοχής στο πεδίο του χρόνου και της συχνότητας. Παρόλα αυτά, το υπόψη μοντέλο είναι ικανό να περιγράψει την ιξωδοελαστική συμπεριφορά ενός υλικού με σημαντικά μικρότερο αριθμό παραμέτρων σε σχέση ακόμα και με τα γενικευμένα μοντέλα κλασματικής παραγωγού Maxwell και Kelvin, πόσο μάλλον συγκρινόμενα με τα κλασικά μοντέλα.

Τέλος, και έχοντας και πάλι ως αφετηρία τα πειραματικά δεδομένα των δυναμικών μέτρων, προτάθηκε μία μέθοδος διαμετατροπής, με βάση μία χρονικά εξαρτώμενη καταστατική εξίσωση η οποία είχε νωρίτερα παρουσιαστεί στην εργασία του Drozdov (2003) [3], για την περιγραφή της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς. Σύμφωνα με αυτή τη θεωρία, η δομή των πολυμερών αντιμετωπίζεται ως ένα σύνολο ενδιάμεσων περιοχών (meso-regions), κάθε μία με την δική της ενέργεια και τη δυνατότητα για μοριακές αναδιατάξεις. Παράλληλα, σημαντικό ρόλο παίζει η συνάρτηση κατανομής η οποία ορίζεται από την οριακή τιμή ενέργειας (ένα ενεργειακό φράγμα) των ενδιάμεσων περιοχών, και χαρακτηρίζει την πολυμερική δομή των υλικών και την ποικιλία των μηχανισμών μοριακής αναδιάταξης.

Δύο διαφορετικοί τύποι κατανομών αναλύθηκαν, αρχικά μία κατανομή Gauss με μέση τιμή μηδέν και στη συνέχεια μία κατανομή που προέκυψε από την κανονικοποίηση των πειραματικών δεδομένων του μέτρου απωλειών. Αυτό που διαπιστώθηκε τελικά ήταν ότι και οι δύο συναρτήσεις κατανομής ανταποκρίθηκαν ικανοποιητικά στην διαμετατροπή των πειραματικών δεδομένων των δυναμικών μέτρων στις συναρτήσεις του μέτρου χαλάρωσης και του μέτρου ενδοτικότητας, για το σύνολο των υλικών που εξετάστηκαν, ενώ οι απαιτούμενες παράμετροι που πρέπει να προσδιοριστούν ήταν σημαντικά λιγότερες σε σύγκριση με τις κλασικές μεθόδους διαμετατροπής. Και σε αυτή την περίπτωση βέβαια, η εισαγωγή του συντελεστή c_1 όπως παρουσιάστηκε στην παράγραφο 4.5.1, για τα υλικά όπου τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζουν ευδιάκριτες περιοχές ισορροπίας για μεγάλους χρόνους, οδήγησε σε πιο ακριβή αποτελέσματα.

Έχοντας επομένως υπόψη τα παραπάνω, μπορούμε να συμπεράνουμε τα ακόλουθα:

α. Η μοντελοποίηση είτε με τη βοήθεια των κλασικών μοντέλων Maxwell και Kelvin και των αντίστοιχων μοντέλων κλασματικής παραγωγού, είτε ακόμα και

με τη χρήση διάφορων απλών ή και πολύπλοκων μαθηματικών μοντέλων, είναι δυνατόν μέσω της διαμετατροπής των βασικών ιξωδοελαστικών μεγεθών, να περιγράψει σε ικανοποιητικό βαθμό την ιξωδοελαστική συμπεριφορά των πολυμερών υλικών, ανεξάρτητα της μεθόδου που θα χρησιμοποιηθεί.

β. Τα μοντέλα κλασματικής παραγώγου υπερτερούν έναντι των αντίστοιχων κλασικών μοντέλων λόγω του σημαντικά μικρού αριθμού παραμέτρων που απαιτούνται για την αποτελεσματική παράσταση των βασικών ιξωδοελαστικών συναρτήσεων, με το μοντέλο κλασματικής παραγώγου Zener τεσσάρων παραμέτρων να αποτελεί αυτό με τις λιγότερες απαιτήσεις.

γ. Η εφαρμογή της ιξωδοελαστικής θεωρίας που βασίζεται στην κατανομή των ενεργειών ενεργοποίησης για την υπερπήδηση φραγμάτων δυναμικού, προκειμένου να πραγματοποιηθούν μοριακές αναδιατάξεις, στη διαδικασία διαμετατροπής, έδωσε ενθαρρυντικά αποτελέσματα.

δ. Σε κάθε περίπτωση η εισαγωγή του συντελεστή διόρθωσης c_1 , όπου αυτό είναι εφικτό, βελτιώνει σε σημαντικό βαθμό το επίπεδο πρόβλεψης της συνάρτησης του μέτρου ενδοτικότητας του υπό εξέταση υλικού.

Η μέθοδος που τελικά θα επιλεγεί έγκειται στο υλικό που εξετάζεται κάθε φορά και την ποιότητα των διαθέσιμων πειραματικών δεδομένων, καθώς και στην απλότητα των υπολογισμών που προσφέρει κάθε μία από αυτές.

6.3. Προτάσεις.

Αυτό που προτείνουμε ως αντικείμενο για περαιτέρω μελέτη και έρευνα, είναι τα ακόλουθα:

α. Εκτέλεση πειραμάτων δυναμικών φορτίσεων σε δοκίμια από ένα ευρύ φάσμα πολυμερών και συνθέτων υλικών με βάση αυτά, για ένα διευρυμένο πεδίο συχνοτήτων, ώστε τα δεδομένα που θα προκύψουν να περιέχουν σε μεγάλο βαθμό τις περιοχές σταθεροποίησης του μέτρου αποθήκευσης, καθώς και εκείνες όπου το μέτρο απωλειών παρουσιάζει την μέγιστη τιμή.

β. Σύγκριση των μεθόδων διαμετατροπής που παρουσιάστηκαν στις παραγράφους 4.4 (πέντε (5) μέθοδοι διαμετατροπής με αφητηρία τα πειραματικά δεδομένα των δυναμικών μέτρων) και 4.5 (χρήση μοντέλων κλασματικής παραγώγου), καθώς και στο κεφάλαιο 5 (χρήση συναρτήσεων κατανομής), με βάση τα πειραματικά στοιχεία της παραπάνω παραγράφου, ως προς τα αποτελέσματα

που παράγουν, ώστε να διαπιστωθεί η σύγκλιση των τελευταίων τόσο μεταξύ τους, όσο και με τα αντίστοιχα πειραματικά της χαλάρωσης και του ερπυσμού.

γ. Σύγκριση των φασμάτων χαλάρωσης και καθυστέρησης που θα προκύψουν από την παραπάνω διαδικασία, με τα ανάλογα αποτελέσματα άλλων προσεγγιστικών ή αναλυτικών μεθόδων, όπως η προσέγγιση Alfrey.

δ. Περαιτέρω ανάλυση και εξέταση νέων μεθόδων διαμετατροπής μεταξύ των βασικών ιξωδοελαστικών συναρτήσεων, μέσω της εισαγωγής της συνάρτησης Kohlrausch-Williams Watts (KWW) relaxation function (stretched exponential function) Wu J. H., Jia Q. (2016) [23].

Παράρτημα Α: Ο μετασχηματισμός Laplace.

Α.1 Ορισμοί

Ο μετασχηματισμός Laplace μιας συνάρτησης του χρόνου $f(t)$ συμβολίζεται $L[f(t)]$ και ορίζεται για το διάστημα $t \geq 0$ σύμφωνα με τη σχέση (Α.1), όπου το s , ονομάζεται παράμετρος μετασχηματισμού και είναι ένας μη αρνητικός πραγματικός αριθμός.

$$L[f(t)] = \int_0^{\infty} f(t)e^{-st} dt = \bar{f}(s) \quad (\text{Α.1})$$

Για να υπάρχει το παραπάνω ολοκλήρωμα θα πρέπει η συνάρτηση $f(t)$ να είναι τμηματικά ομαλή, το οποίο σημαίνει ότι αυτή θα πρέπει να είναι φραγμένη για κάθε διάστημα $0 \leq t_1 \leq t$ με πεπερασμένο αριθμό τοπικών ακροτάτων και ασυνεχειών, ενώ παράλληλα θα πρέπει να είναι και εκθετικά φραγμένη.

Από τον παραπάνω ορισμό προκύπτουν τώρα οι ακόλουθες ιδιότητες, που καθιστούν τον μετασχηματισμό Laplace έναν γραμμικό τελεστή. Θα είναι δηλαδή,

$$L[f(t) + g(t)] = L[f(t)] + L[g(t)] = \bar{f}(s) + \bar{g}(s) \quad (\text{Α.2})$$

και

$$L[af(t)] = a\bar{f}(s) \quad (\text{Α.3})$$

όπου a μια σταθερά.

Παράλληλα ο μετασχηματισμός Laplace της χρονικής παραγώγου της $f(t)$ παρουσιάζεται στην σχέση (Α.4), όπου και για την $\dot{f}(t)$ ισχύουν οι προϋποθέσεις που αναφέρθηκαν πιο πάνω, να είναι δηλαδή τμηματικά ομαλή και εκθετικά φραγμένη, ενώ η $f(t)$ να είναι συνεχής.

$$L[\dot{f}(t)] = \int_0^{\infty} \dot{f}(t)e^{-st} dt = f(t)e^{-st}|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} sf(t)e^{-st} dt = -f(0) + s\bar{f}(s) \quad (\text{Α.4})$$

Επαγωγικά τώρα και με τη βοήθεια της σχέσης (Α.4) προκύπτουν οι ακόλουθες εκφράσεις, όπου $f^{(n)}(t)$ η παράγωγος n -οστής τάξης της συνάρτησης $f(t)$ ως προς τον χρόνο, οι οποίες ισχύουν και για μερικές παραγώγους πολλών μεταβλητών.

$$L[\ddot{f}(t)] = -\dot{f}(0) - sf(0) + s^2\bar{f}(s)$$

(A.5)

$$L[f^{(n)}(t)] = -f^{(n-1)}(0) - \dots - s^{n-1}f(0) + s^n\bar{f}(s)$$

A.2 Ζεύγη μετασχηματισμού Laplace.

Οι συναρτήσεις $f(t)$ και $\bar{f}(s)$ αποτελούν ένα ζεύγος μετασχηματισμού κατά Laplace, με τα βασικότερα από αυτά, που χρησιμοποιούνται ευρέως για την επίλυση διαφορικών εξισώσεων γραμμικής ιξυδοελαστικής συμπεριφοράς, να παρουσιάζονται στον πίνακα A.1.

Πίνακας A.1: Ζεύγη μετασχηματισμού Laplace.

$f(t)$	$\bar{f}(s)$
e^{-at}	$\frac{1}{s+a}$
$\cos at$	$\frac{s}{s^2+a^2}$
$\sin at$	$\frac{a}{s^2+a^2}$
$t^n, n = 0, 1, 2, \dots$	$\frac{n!}{s^{n+1}}$
a	$\frac{a}{s}$

Επιπλέον, εκμεταλλευόμενοι τις σχέσεις του μετασχηματισμού των συναρτήσεων βήματος $u(t)$, επικλινούς συνάρτησης $tu(t)$ και συνάρτησης δέλτα $\delta(t)$, για τις οποίες έχουμε ότι,

$$L[u(t)] = \frac{1}{s}$$

$$L[tu(t)] = \frac{1}{s^2}$$

$$L[\delta(t)]_{0+} = 0 \quad L[\delta(t)]_{0-} = 1$$

μπορούμε να επεκτείνουμε τον πίνακα Α.1 με τη βοήθεια των ακόλουθων επαγωγικών σχέσεων.

$$L[f(t)u(t - t_o)] = e^{-t_o s} L[f(t - t_o)] \quad (\text{A.6})$$

$$L[f(at)] = \frac{1}{a} \bar{f}\left(\frac{s}{a}\right) \quad (\text{A.7})$$

$$L[tf(t)] = -\frac{d}{ds} \bar{f}(s) \quad (\text{A.8})$$

$$L[e^{-at} f(t)] = \bar{f}(s + a) \quad (\text{A.9})$$

A.3 Μετασχηματισμοί Laplace ολοκληρωτικών εξισώσεων.

Στη μελέτη της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς των υλικών χρησιμοποιείται ευρύτατα μια συνάρτηση που εκφράζει τα ολοκληρώματα εξέλιξης και ορίζεται από τη σχέση (Α.10), όπου οι συναρτήσεις $f(t)$ και $g(t)$ έχουν μηδενικές τιμές για $t < 0$, και κατά συνέπεια το ολοκλήρωμα $h(t)$ είναι μηδέν για $t' < 0$ και για $t' > t$. Μπορούμε λοιπόν να αλλάξουμε τα όρια του ολοκληρώματος σύμφωνα με τη σχέση (Α.11).

$$h(t) = \int_0^t f(t')g(t - t')dt' \quad (\text{A.10})$$

$$h(t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t')g(t - t')dt' \quad (\text{A.11})$$

Ο μετασχηματισμός Laplace του παραπάνω ολοκληρώματος λοιπόν θα δίνεται από τη σχέση (Α.12), η οποία σχέση εκφράζει το θεώρημα εξέλιξης κατά τον μετασχηματισμό Laplace.

$$L[h(t)] = L\left[\int_0^t f(t')g(t - t')dt'\right] = L[f(t)]L[g(t)] \quad (\text{A.12})$$

A.4 Θεώρημα αρχικής και τελικής τιμής.

Στηριζόμενοι στις ιδιότητες του μετασχηματισμού Laplace, μπορούμε να αποδείξουμε δύο βασικά θεωρήματα ασύμπτωτης συμπεριφοράς, τα οποία εκφράζονται από τις σχέσεις (Α.13) και (Α.14).

$$\lim_{s \rightarrow \infty} s\bar{f}(s) = f(0^+) \quad (\text{A.13})$$

$$\lim_{s \rightarrow 0} s\bar{f}(s) = f(\infty) \quad (\text{A. 14})$$

Η σχέση λοιπόν (A.13), προκύπτει αν λάβουμε το όριο του μετασχηματισμού Laplace της χρονικής παραγώγου της συνάρτησης $f(t)$, όπως φαίνεται παρακάτω. Θα είναι δηλαδή,

$$\lim_{s \rightarrow \infty} L[\dot{f}(t)] = \lim_{s \rightarrow \infty} (-f(0) + s\bar{f}(s)) \quad (\text{A. 15})$$

όπου το αριστερό μέλος της παραπάνω σχέσης είναι μηδέν, όπως προκύπτει από την ακόλουθη έκφραση:

$$\lim_{s \rightarrow \infty} L[\dot{f}(t)] = \lim_{s \rightarrow \infty} \int_0^{\infty} \dot{f}(t)e^{-st} dt = \int_0^{\infty} \dot{f}(t) \lim_{s \rightarrow \infty} e^{-st} dt = 0 \quad (\text{A. 16})$$

Επομένως η σχέση (A.15) καταλήγει στο πρώτο θεώρημα της οριακής τιμής, όπως εκφράστηκε από τη σχέση (A.13).

Ανάλογα η σχέση (A.14), προκύπτει ως εξής:

$$\lim_{s \rightarrow 0} L[\dot{f}(t)] = \lim_{s \rightarrow 0} (-f(0) + s\bar{f}(s)) \quad (\text{A. 17})$$

όπου το αριστερό μέλος της σχέσης (A.17) γίνεται,

$$\lim_{s \rightarrow 0} L[\dot{f}(t)] = \lim_{s \rightarrow 0} \int_0^{\infty} \dot{f}(t)e^{-st} dt = \int_0^{\infty} \dot{f}(t) \lim_{s \rightarrow 0} e^{-st} dt = f(\infty) - f(0) \quad (\text{A. 18})$$

Αντικαθιστώντας τώρα την (A.18) στην (A.17) προκύπτει το δεύτερο θεώρημα οριακής τιμής.

Βιβλιογραφία

1. Park S.W., Schapery R.A., (1999) Methods of interconversion between linear viscoelastic material functions. Part I – a numerical method based on Prony series. *International Journal of Solids and Structures* 36: 1653-1675.
2. Ferry J.D., (1980) *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd edition. John Wiley and Sons, New York.
3. Drozdov A.D., Al-Mulla A., Gupta R.K., (2003) Thermo-viscoelastic response of polycarbonate reinforced with short glass fibers. *Macromol. Theory Simul.* 12: 354–366
4. Alves N.M., Gomez Ribelles J.L., Gomez Tejedor J.A., Mano J.F. (2004) Viscoelastic behavior of Poly(methyl methacrylate) Networks with different cross-linking degrees. *Macromolecules* 37: 3735-3744.
5. Guedes R.M., (2011) A viscoelastic model for a biomedical ultra-high molecular weight polyethylene using the time–temperature superposition principle. *Polymer Testing* 30: 294-302.
6. Emri I., von Bernstorff B.S., Cvelbar R., Nikonov A., (2005) Re-examination of the approximate methods for interconversion between frequency and time-dependent material functions. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 129: 75-84.
7. Schapery R.A., (1961) A simple collocation method for fitting viscoelastic models to experimental data. GALCIT SM 61-23A, California Institute of Technology, Pasadena, CA.
8. Schapery R.A., (1997) Nonlinear viscoelastic and viscoplastic constitutive equations based on thermodynamics. *Mech. Time Depend. Mater.*, 1(2): 209-240
9. Sorvari J., Malinen M., (2007) Numerical interconversion between linear viscoelastic material functions with regularization. *Int. J. Solids and Struct.* 44: 1291-1303.
10. Emri I., Tschoegl N.W. (1994) Generating line spectra from experimental responses. Part 4. Application to experimental data. *Rheologica Acta* 33: 60-70.

11. Park S.W., Schapery R.A., (1999) Methods of interconversion between linear viscoelastic material functions. Part II – an approximate analytical method. *International Journal of Solids and Structures* 36: 1677-1699.
12. Sane S.B., Knauss W.G., (2001) The time-dependent bulk response of poly (methyl methacrylate). *Mechanics of Time Dependent Materials* 5: 293-324.
13. Saprunov I., Gergesova M., Emri I. (2014) Prediction of viscoelastic material functions from constant stress- or strain-rate experiments. *Mechanics of Time Dependent Materials* 18: 349-372.
14. Tschoegl N.W., Knauss W.G., Emri I., (2002) Poisson's ratio in linear viscoelasticity – A critical review. *Mechanics of Time Dependent Materials* 6: 3-51.
15. Liu, Y., (2001) A direct method for obtaining discrete relaxation spectra from creep data. *Rheologica Acta* 40: 256-260.
16. Hopkins I.L., Hamming R.W., (1957) On creep and relaxation. *Journal of Applied Physics* 28: 906.
17. Sane S.B., Knauss W.G., (2001) On interconversion of various material functions of PMMA. *Mechanics of Time Dependent Materials* 5: 325-343.
18. Fernandez P., Rodriguez D., Lamela M.J., Fernandez-Canteli A., (2011) Study of the interconversion between viscoelastic behavior functions of PMMA. *Mechanics of Time-Dependent Materials* 15: 169-180.
19. Ninomiya K.M., Ferry J.D., (1959) Some approximate equations useful in the phenomenological treatment of linear viscoelastic data. *J. Colloid Interface Sci.* 14: 36-48.
20. Berry G.C., Plazek D.J., (1997) On the Use of Stretched – Exponential Functions for Both Linear Viscoelastic Creep and Stress Relaxation. *Rheologica Acta* 36: 320-329.
21. Plazek D.J., Ngai K.L., Rendell W., (1984) An application of a unified relaxation model to the aging of Polystyrene below its glass temperature. *Polymer Engineering Science* 24: 1111-1116.
22. Williams G., Watts D.C., (1970) Non-Symmetrical Dielectric Relaxation Behavior Arising from a Simple Empirical Decay Function. *Trans. Faraday Soc.* 66: 80-85.
23. Wu J.H, Jia Q., (2016) The heterogeneous energy landscape expression of KWW relaxation. *Sci. Rep.* 6: 20506.

-
24. Alcoutlabi M., Martinez Vega J.J. (2003) Modeling of the viscoelastic behavior of amorphous polymers by the differential and integration fractional method: the relaxation spectrum $H(\tau)$. *Polymer* 44: 7199-7208.
 25. Katiha S.W., Flintsch G.W. (2012) Fractional viscoelastic models: master curve construction, interconversion, and numerical approximation. *Rheologica Acta* 51: 675-689.
 26. Katiha S.W., Apeageyi A.K., Flintsch G.W., Loulizi A. (2014) Universal linear viscoelastic approximation property of fractional viscoelastic models with application to asphalt concrete. *Mech Tim Dep Mater* 18: 555-571.
 27. Mainardi F., Spada G. (2011) Creep, relaxation and viscosity properties for basic fractional models in rheology. *Eur Phys J Spec Top* 193(1): 133–160.
 28. Schiessel H., Blumen A., (1995) Mesoscopic pictures of the sol-gel transition: ladder models and fractal networks. *Macromolecules* 28(11): 4013–4019.
 29. Schiessel H., Metzler R., Blumen A., Nonnenmacher T., (1995) Generalized viscoelastic models: their fractional equations with solutions. *J Phys A Math Gen* 28(23): 6567-6584.
 30. Tschoegl N.W., (1989) *The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behavior*. Springer – Verlag, Berlin.
 31. Lakes, R., (2009) *Viscoelastic Materials*. Cambridge University Press, New York.
 32. Mainardi F., (2010) *Fractional calculus and waves in linear viscoelasticity: an introduction to mathematical models*. Imperial College, London.
 33. Gorenflo, R., Mainardi, F., (1997) Fractional calculus: integral and differential equations of fractional order, in *Fractals and Fractional Calculus in Continuum Mechanics*, A. Carpinteri and F. Mainardi, eds., Springer Verlag, Wien, pp. 223-276.
 34. Caputo M., (1967) A Model of Dissipation Whose Q Is Almost Frequency Independent—II. *Geophysical Journal International*, 13: 529-539.
 35. Heymans N., Bauwens J.C. (1994) Fractal rheological models and fractional differential equations for viscoelastic behavior. *Rheologica Acta* 33: 210-219.
 36. Pritz T.J., (2003) Five-parameter fractional derivative model for polymeric damping materials. *Sound Vibr.* 265(5): 935-952.

37. Koeller R.C., (1984) Applications of Fractional Calculus to the Theory of Viscoelasticity. *Journal of Applied Mechanics* 51: 299-307.
38. Guedes R.M., Marques A.T., Cardon A., (1998) Creep or relaxation master curves calculated from experimental dynamic viscoelastic function. *Science and Engineering of Composite Materials* 7(3): 259-267.
39. Kaschta J., Schwarzl F.R., (1994) Calculation of discrete retardation spectra from creep data – II. Analysis of measured creep curves. *Rheologica Acta* 33: 530-541.
40. Churchill R.V. (1958) *Operational Mathematics* 2nd ed McGraw Hill New York.
41. Georgiopoulos P., Kontou E., Niaounakis M., (2014) Thermomechanical properties and rheological behavior of biodegradable composites. *Polymer Composites* 35(6): 1140-1149.
42. Bhattacharjee S., Swamy A.K., Daniel J.S., (2012) Continuous relaxation and retardation spectrum method for viscoelastic characterization of asphalt concrete. *Mechanics of Time-Dependent Materials* 16: 287-305.
43. Baumgaertel M., Winter H.H., (1992) Interrelation between continuous and discrete relaxation time spectra. *J. of Non-Newtonian Fluid Mech.* 44: 15-36.
44. Williams G., Watts D.C., (1971) Further Considerations of Non-Symmetrical Dielectric Relaxation Behaviour arising from a Simple Empirical Decay Function. *Trans. Faraday Soc.* 67: 1323-1335.
45. Papoulia K.D., Panoskaltsis V.P., Kurup N.V., Korovajchuk I., (2010) Rheological representation of fractional order viscoelastic material models. *Rheologica Acta* 49(4): 381–400.
46. Kontou E., Katsourinis S., (2015) Application of a fractional model for simulation of the viscoelastic functions of polymers. *J Applied Polymer Science* 133(23).
47. Spathis G., Kontou E., (2018) A viscoelastic model for predicting viscoelastic functions of polymers and polymer nanocomposites. *Int. J. Solids Struct.* 141-142: 102–109.
48. Tanaka F., Edwards S.F., (1992) Viscoelastic properties of physically crosslinked networks. 1. Transient network theory. *Macromolecules* 25:1516-1523.

-
49. Spathis G., Katsourinis S., Kontou E., (2017) Evaluation of fundamental viscoelastic functions by a nonlinear viscoelastic model. *Polymer Eng. and Science* 57(12): 1389-1395.
50. Spathis G., Kontou E. (2020) Rheological constitutive equations for glassy polymers, based on trap phenomenology. *Mech Time-Depend Mater* 24: 73–83.
51. Adams G, Gibbs J.H. (1965) On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *Journal of Chem. Phys.* 43: 139-146.
52. Alvarez F., Alegria A., Colmenero J., (1991) Relationship between the time-domain Kohlrausch-Williams-Watts and frequency-domain Havriliak-Negami relaxation functions. *Phys. Rev. B* 44: 7306
53. Anderssen R.S., Davies A.R., Hoog F.R., (2008) On the sensitivity of interconversion between relaxation and creep. *Rheol. Acta* 47: 159-167.
54. Arbe A., Richter D., Colmenero J., Farago B., (1996) Merging of the α and β relaxation in polybutadiene: A neutron spin echo and dielectric study. *Phys. Rev. E* 54(4): 3853.
55. Bradshaw R.D., Brinson L.C., (1997) A sign control method for fitting and interconverting material functions for linearly viscoelastic solids. *Mechanics of Time-Dependent Materials* 1: 85-108.
56. Caputo M., Fabrizio M., (2015) A new definition of fractional derivative without singular kernel. *Prog. Fract. Differ. Appl.* 1(2): 73-85.
57. Caputo M., Fabrizio M., (2016) Applications of new time and spatial fractional derivatives with exponential kernels. *Prog. Fract. Differ. Appl.* 2(1): 1-11.
58. Dao-Long Chen, Tz-Cheng Chiu, Tei-Chen Chen, Ming-Hua Chung, Ping-Feng Yang, Yi-Shao Lai, (2014) Using DMA to simultaneously acquire Young's relaxation Modulus and time-dependent Poisson's ration of a viscoelastic material. *Procedia Engineering* 79: 153-159.
59. Drozdov A.D., Hog Lejre A.L., dec. Christiansen J. (2009) Viscoelasticity, viscoplasticity and creep failure of polypropylene/ clay nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* 69: 2596–2603
60. Gibbs J.H., DiMarzo E.A. (1958) Nature of the Glass Transition and the Glassy State. *J. Chem. Phys.* 28: 373-383.

61. Guedes R.M., (2012) Analysis of a delayed fracture criterion for lifetime prediction of viscoelastic polymer materials. *Mech. Time Dep. Mater.* 16: 307-316.
62. Hasan O.A., Boyce M.C., Li X.S., Berko S., (1993) An Investigation of the Yield and Postyield Behavior and Corresponding Structure of Poly (methyl methacrylate) *Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics* 31: 185-197.
63. Hristov J., (2019) Linear viscoelastic responses and constitutive equations in terms of fractional operators with non-singular kernels. *Eur. Phys. J. Plus* 134: 283.
64. Hristov J., (2019) Response functions in linear viscoelastic constitutive equations and related fractional operators. *Math. Model. Nat. Phenom.* 14: 305.
65. Józwiak B., Orczykowska M., Dziubiński M., (2015) Fractional Generalizations of Maxwell and Kelvin-Voigt Models for Biopolymer Characterization. *PLoS ONE* 10(11): e0143090.
66. Kamath V.M., Mackley M.R., (1989) The determination of polymer relaxation moduli and memory functions using integral transforms. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mech.*, 32: 119-144.
67. Kaschta J., Schwarzl F.R., (1994) Calculation of discrete retardation spectra from creep data – I. *Method. Rheologica Acta* 33: 517-529.
68. Katsourinis S., Kontou E., (2018) Comparing interconversion methods between linear viscoelastic material functions. *Mech. Time-Depend. Mater.* 22(3): 401–419.
69. Katsourinis S., Kontou E., (2019) Fractional viscoelastic models for interconverting linear viscoelastic functions of various polymeric structures. *Rheologica Acta* 58(5): 307-320.
70. Kontogiorgos V., (2010) Calculation of relaxation spectra from mechanical spectra in MATLAB. *Polymer Testing* 29: 1021-1025.
71. Kontou E., (2016) Lower and higher strain regime modeling of cyclic viscoplastic response of an amorphous glassy polymer. *Int. J. Solids Struct.* 97: 489-495.
72. Kontou E., Spathis G., (2014) Viscoplastic Response and Creep Failure Time Prediction of Polymers Based on the Transient Network Model. *Mech. Time Dep. Mater.* 8(2): 373-386.

-
73. Mainardi F., (2012) An historical perspective on fractional calculus in linear viscoelasticity. *Fract. Calc. Appl. Anal.*, 15: 712–717.
74. Ngai K.L., Plazek D.J., (1986) A quantitative explanation of the difference in the temperature dependences of the viscoelastic softening and terminal dispersions of linear amorphous polymers. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 24(3): 619–632.
75. Ngai K.L., Plazek D.J., Deo S.S., (1987) Physical origin of the anomalous temperature dependence of the steady-state compliance of low molecular weight polystyrene. *Macromolecules*, 20(12): 3047–3054.
76. Ngai K.L., Rendell R., Plazek D.J., (1996) General applicability of the coupling model to viscoelasticity of polymers: from local segmental motion to terminal flow. *Journal de Physique IV Colloque*, 06(C8): 555–566.
77. Park S.W., Kim Y.R., (2001) Determination of discrete relaxation and retardation spectra from experimental data with power law pre-smoothing. *Journal of Materials in Civil Engineering* 13: 26-31.
78. Plazek D.J., (1992) What's wrong with the moduli Charley Brown? or Get the H out and go to L. *Journal of Rheology* 36: 1671 -1690.
79. Plazek D.J., Ragupathi N., Orborn S.J., (1979) Determination of dynamic storage and loss compliance from creep data. *Journal of Rheology* 23: 477-488.
80. Santangelo P.G., Ngai K.L., Roland C.M., (1998) The coupling model approach to the terminal relaxation. *Polymer* 39(3): 681-687.
81. Sasaki N., Enyo A., (1995) Viscoelastic properties of bone as a function of water content. *J. Biomechanics*, 28(7): 809-815.
82. Sasaki N., Nakayama Y., Yoshikawa M., Enyo A., (1993) Stress relaxation function of bone and bone collagen. *J. Biomechanics*, 26(12): 1369-1376.
83. Sollich P., (1998) Rheological constitutive equations for model of soft glassy materials. *Phys. Rev. E* 58: 738-759
84. Ward I.M., Sweeney J., (2013) *Mechanical Properties of Solid Polymers*, 3rd edition. John Wiley and Sons, New York.
85. Κατσουρίνης Σ., (2014) Μεταπτυχιακή εργασία, Θεωρητική μελέτη των θεμελιωδών ιξωδοελαστικών συναρτήσεων, και μελέτη της αλληλομετατροπής

τους. Σύγκριση με πειραματικά δεδομένα ευρείας κατηγορίας πολυμερικών συστημάτων.

Δημοσιεύσεις σε Διεθνή Περιοδικά

1. E. Kontou, S. Katsourinis, "Application of a Fractional Model for Simulation of the Viscoelastic Functions of Polymers", *J. Appl. Polym. Sci.* (2016) 133(23): 43505.
2. G. Spathis, S. Katsourinis, E. Kontou, "Evaluation of fundamental viscoelastic functions by a non-linear viscoelastic model", *Polymer Engineering Science* (2017), 57(12): 1389 -1395. DOI 10.1002/pen.24525
3. S. Katsourinis, E. Kontou, "Comparing interconversion methods between linear viscoelastic material functions", *Mechanics of Time-Depend Materials* (2018) 22(3): 401-419. doi:10.1007/s11043-017-9363-y.
4. S. Katsourinis, E. Kontou, "Fractional viscoelastic models for interconverting linear viscoelastic functions of various polymeric structures", *Rheol. Acta* (2019) 58: 307-320.
5. S. Katsourinis, E. Kontou, "The Effectiveness of Interconversion Methods based on the Distributed Nature of Polymeric Structure", Accepted for publication, *Polymer Engineering Science* (2021).

