

MASTER

Een vergelijking van twee constitutieve modellen voor niet-lineair visco-elastisch materiaal gedrag in afschuiving

Schouenberg, M.J.F.H.

Award date:
1991

[Link to publication](#)

Disclaimer

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

EEN VERGELIJKING VAN TWEE
CONSTITUTIEVE MODELLEN VOOR NIET-
LINEAIR VISCO-ELASTISCH MATERIAAL
GEDRAG IN AFSCHUIVING

MARCEL SCHOUENBERG

Technische Universiteit Eindhoven
Faculteit der Werktuigbouwkunde

datum: augustus 1991
begeleiders: prof. dr. ir. H. Meijer
dr. ir. G. Peters
ir. W. Zoetelief

vakgroep: Fundamentele Werktuigbouwkunde, polymeertechnologie
WFW-rapport-nr.: 91.064

EEN VERGELIJKING VAN TWEE CONSTITUTIEVE
MODELLEN VOOR NIET-LINEAIR VISCO-ELASTISCH
MATERIAAL GEDRAG IN AFSCHUIVING

AFSTUDEERVERSLAG

door

MARCEL SCHOUENBERG

Technische Universiteit Eindhoven
Faculteit der Werktuigbouwkunde

datum: augustus 1991
begeleiders: prof. dr. ir. H. Meijer
dr. ir. G. Peters
ir. W. Zoetelief

vakgroep: Fundamentele Werktuigbouwkunde, polymeertechnologie
WFW-rapport-nr.: 91.064

INHOUDSOPGAVE

Samenvatting	iii
1 Inleiding	1
2 Constitutieve vergelijkingen	3
2.1 Inleiding	3
2.2 Kinematica	3
2.3 Het Leonov model	4
2.3.1 De constitutieve vergelijking	4
2.3.2 Beschrijving niet-lineair gedrag voor eenvoudige afschuiving	6
2.4 Het Wagner model	9
2.4.1 De constitutieve vergelijking	9
2.4.2 Beschrijving niet-lineair gedrag bij eenvoudige afschuiving	11
2.4.3 Beschrijving lineair gedrag voor eenvoudige afschuiving	14
2.4.4 Beschrijving niet-lineair gedrag voor eenvoudige afschuiving met het Papanastasiou model	15
2.5 Lineair visco-elastisch gedrag	17
2.5.1 Dynamisch mechanische metingen	17
2.5.2 Thermo-reologisch eenvoudige materialen	18
3 Experimenten, materialen, procedures en resultaten	19
3.1 Inleiding	19
3.2 Sample preparatie	19
3.3 Procedures en experimenten	19
3.3.1 De Rheometrics RDS II	19
3.3.2 Uitvoering van de experimenten	19
3.4 Resultaten	20
3.4.1 Lineair visco-elastische metingen in de smelt	20
3.4.2 Beschrijving van de mastercurve van δ en G_a voor PS 678E	24
3.4.3 Schatting van de lineair visco-elastische parameters	25
3.4.4 Niet-lineaire metingen en parameterschatting	29
4 Vergelijking van de constitutieve modellen voor niet-lineair gedrag	39
4.1 Inleiding	39
4.2 Spanningsopbouw bij constante afschuifsnellheid	39
4.3 Spanningsrelaxatie na stationaire afschuifstroming	40
4.4 Spanningsrelaxatie na een sprong in de afschuiving	40

5	Relaties tussen visco-elastische grootheden	46
5.1	Inleiding	46
5.2	Relaties	46
6	Conclusies en aanbevelingen	57
A	Afleiding dempingsfunctie bij spanningsopbouw	58
B	Afleiding Wagner-vergelijkingen voor niet-lineair gedrag	60
C	Afleiding Papanastasiou-vergelijkingen voor niet-lineair gedrag	62
D	Uitgebreide lineair visco-elastische parameterset	64
E	Vershil tussen Leonov en Wagner model bij spanningsrelaxatie na een stap in de afschuiving	66
	Literatuur	67

Samenvatting

In het onderzoek naar constitutieve modellen voor visco-elastisch gedrag zijn in de loop der jaren verschillende modellen ontwikkeld. In het algemeen zullen de modellen niet alle voorkomende maar bepaalde situaties goed beschrijven. In dit onderzoek is gekeken naar afschuiving. Het goed kunnen beschrijven van afschuiving is van belang voor het modelleren van kunststofverwerkende processen, zoals spuitgieten, waarin afschuiving een overheersende rol speelt. De constitutieve modellen die met elkaar zijn vergeleken voor afschuiving zijn het Leonov-model en een afgeleide van het K-BKZ-model: het Wagner-model. Van het Wagner-model is ook de Papanastasiou variant bekeken. Papanastasiou gebruikt een dempingsfunctie in sigmoïdale vorm i.p.v. een dempingsfunctie in exponentiële vorm, zoals Wagner. De drie modellen zijn met elkaar vergeleken voor twee materialen: PS 678E en PC Makrolon CD 2000. Voor de bepaling van de materiaalparameters zijn lineaire dynamische metingen en niet-lineaire stationaire metingen uitgevoerd op de Rheometrics RDS II. De modellen zijn vergeleken voor drie situaties: spanningsopbouw bij constante afschuifsnelheid, spanningsrelaxatie na stationaire afschuifstroming en spanningsrelaxatie na een stap in een eindige tijd Δt in de afschuiving. Alleen in de laatste situatie wijkt het Leonov-model duidelijk af van de andere twee modellen. In alle andere gevallen worden de verschillende resultaten voor een groot deel bepaald door de parameterkeuze van de dempingsfuncties in het Wagner- en Papanastasiou-model. De gevonden verschillen zijn in het eerste normaalspanningsverschil steeds het grootst. Deze is dus het meest gevoelig voor afwijkingen die optreden. Verder zijn voor beide materialen bekende relaties tussen visco-elastische grootheden geverifiëerd. Hiermee kan meetdata worden gecontroleerd door numerieke data en andersom. Resultaten hiervan geven aan dat resultaten goed overeenkomen met wat in de literatuur over de relaties bekend is. Verder onderzoek kan worden gedaan naar een nieuwe dempingsfunctie volgens Winter & Soskey en de bestaande modellen kunnen ook getest worden voor multi-step experimenten. Als laatste wordt verder onderzoek aanbevolen voor het bepalen van de materiaalparameters uit de meetdata uit verschillende niet-lineaire situaties.

Hoofdstuk 1

INLEIDING

In de kunststofverwerkende industrie wordt voor het onderzoek naar procesverbetering ook veel onderzoek verricht naar het materiaalgedrag in de verschillende processen. Door de processen te modelleren kunnen m.b.v. simulaties vooraf uitspraken gedaan worden over het proces en het gerede produkt. Eén van de belangrijkste processen is het spuitgieten. Kenmerkend van dit proces is dat bij het vullen van de matrijs in het gesmolten materiaal zeer grote afschuifspanningen ontstaan (Flaman [9]). Het beschrijven van processen met overheersend afschuiving kan m.b.v. verschillende constitutieve modellen (Upadhyay [24], Laun [15]).

Het doel van dit onderzoek is om een goede beschrijving te vinden voor niet-lineair visco-elastisch gedrag in afschuiving. Hiervoor zijn twee bekende constitutieve modellen met elkaar vergeleken voor eenvoudige afschuiving. Daarnaast is voor twee amorfe polymeren een materiaalkarakterisering uitgevoerd en zijn de gegevens hiervan in de modellen ingevoerd om simulaties te kunnen vergelijken met experimenten.

Als eerste wordt het Leonov model beschouwd. Dit model gaat ervan uit dat toestandsveranderingen kunnen worden gesplitst in een elastisch en een plastische deel (Baaijens [1]). Hiermee wordt vervolgens een constitutieve vergelijking opgesteld in differentiaalvorm. Als tweede wordt het Wagner model behandeld. Dit model is afgeleid uit het K-BKZ model dat veronderstelt dat de rek-energie, ofwel de vrije energie, een functie is van de opgelegde rekken (Larson [14]). Hieruit wordt de constitutieve vergelijking in integraalvorm afgeleid. Door geschiedenis-afhankelijkheid te splitsen in een tijds- en een rekafhankelijk deel ontstaat een factoriseerbare integraalvergelijking. Wagner heeft deze vergelijking verder ontwikkeld en voor het rekafhankelijke deel een zogenaamde dempingsfunctie in exponentiële vorm verondersteld (Wagner [26]). Als laatste wordt het Papanastasiou model bekeken. Papanastasiou heeft voor de dempingsfunctie die in het Wagner model wordt gebruikt een sigmoïdale functie verondersteld (Papanastasiou [21]). De drie genoemde modellen worden aan de hand van twee amorfe kunststoffen met elkaar vergeleken voor drie niet-lineaire situaties in de smelt. Niet-lineair betekent dat er geen lineair verband meer bestaat tussen de rek en de spanning. De drie onderzochte situaties zijn spanningsrelaxatie na een stap in een eindige tijd Δt in de afschuiving, spanningsopbouw bij constante afschuifsnelheid en spanningsrelaxatie na stationaire afschuifstroming. De reologische materiaalgegevens die gebruikt worden in de modellen zijn verkregen uit lineair dynamische metingen en deels uit de niet-lineaire experimenten. Het Leonov model heeft voor de beschrijving van niet lineaire situaties alleen gegevens nodig uit de lineaire metingen. Het Wagner en Papanastasiou model hebben voor het bepalen van de materiaalparameters in de dempingsfuncties nog gegevens nodig uit niet-lineaire metingen. Alle experimenten zijn uitgevoerd op een Rheometrics Dynamic Spectrometer RDS II.

In de reologie zijn een aantal relaties bekend die verbanden aangeven tussen de diverse reologische grootheden uit lineaire en niet-lineaire experimenten. Voor de lineaire situatie zijn dit o.a. de Kramers-Kronig relaties (Booij [6]). Voor de niet-lineaire situatie zijn er de Cox-Merz relaties (Leblans [17]), de Gleissle relaties (Leblans [17]), Laun's regel (Laun [16]) Al-Hadithi relatie (Al-Hadithi [29]) en de Lodge-Meissner relatie (Larson [14]). Voor beide onderzochte materialen zijn de verschillende relaties onderzocht. De twee gebruikte materialen zijn polystyreen (PS 678E van Dow Chemical) en polycarbonaat (Makrolon CD 2000 van Bayer).

Hoofdstuk 2

CONSTITUTIEVE VERGELIJKINGEN

2.1 Inleiding

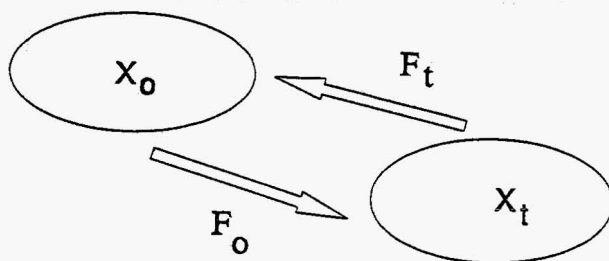
In dit hoofdstuk wordt de theorie behandeld van de modellen die zijn gebruikt in het onderzoek. Vooraf wordt eerst de kinematica beschreven. Als eerste wordt de constitutieve vergelijking van het Leonov model afgeleid en voor de niet-lineaire gevallen uitgewerkt. Daarna wordt hetzelfde gedaan voor het Wagner model en voor de Papanastasiou variant van het Wagner model. Vervolgens wordt de bepaling van de dempingsfunctie-parameters behandeld. Als laatste wordt het lineaire visco-elastische gedrag beschreven.

2.2 Kinematica

De kinematica beschrijft de bewegingen van een lichaam als functie van de tijd en positie. Voor het beschrijven van de veranderingen van een lichaam wordt uitgegaan van de toestand van dit lichaam op twee tijdstippen, t_1 en t_2 . Bij het beschrijven van vaste stoffen wordt t_1 als referentietoestand genomen. Dit is de Lagrange-beschrijving. Voor het beschrijven van vloeistoffen wordt tijdstip t_2 als referentietoestand genomen. Dit is de Euler-beschrijving. Voor het beschrijven van visco-elastische materialen in de smelt wordt de Euler-beschrijving gebruikt (Larson [14], Bird [4]).

De deformatie van een materiëel deeltje wordt beschreven met de deformatietensor F_t (zie figuur 2.1) en gedefiniëerd als

$$d\vec{x}_0 = F_t \cdot d\vec{x}. \quad (2.1)$$



figuur 2.1: vorige toestand x_0 en huidige toestand $x_t = x$.

Constitutieve principes moeten aan het objectiviteitsprincipe voldoen. F voldoet echter niet

aan het objectiviteitsprincipe. Om een tensor te vinden die objectief is, wordt de lengte van het materiële deeltje beschouwd. De linkse Gauchy rektensor B voldoet aan de voorwaarde voor objectiviteit.

$$|d\vec{x}_0|^2 = d\vec{x}_0 \cdot d\vec{x}_0 = d\vec{x} \cdot \mathbf{F}_t^c \cdot \mathbf{F}_t \cdot d\vec{x} = d\vec{x} \cdot \mathbf{B}^{-1} \cdot d\vec{x} \quad (2.2)$$

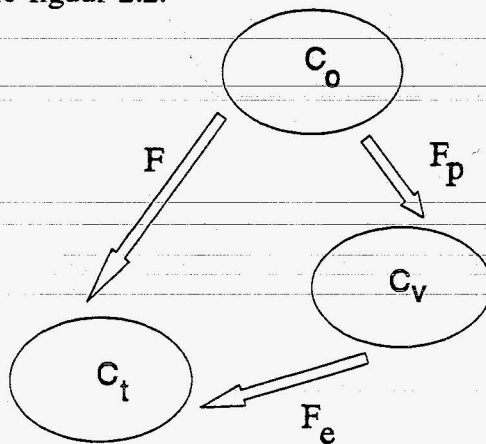
Daar in dit onderzoek gekeken wordt naar afschuiving tussen materiële deeltjes, worden F en B voor eenvoudige afschuiving omgeschreven tot

$$\underline{\mathbf{F}} = \begin{bmatrix} 1 & \gamma & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \underline{\mathbf{B}} = \begin{bmatrix} 1+\gamma^2 & \gamma & 0 \\ \gamma & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (2.3)$$

2.3 Het Leonov model

2.3.1 De constitutieve vergelijking

In deze paragraaf wordt de constitutieve vergelijking volgens Leonov afgeleid. Voor de theoretische achtergronden van het Leonov model wordt verwezen naar (Leonov [18],[19]). De veronderstelling die Leonov maakt, is dat de deformatietensor F opgedeeld kan worden in een eerste deel dat elastische deformatie, en een tweede deel dat plastische deformatie beschrijft, zie figuur 2.2.



figuur 2.2: Kinematische splitsing van F .

Voor de deformatietensor F geldt

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_p. \quad (2.4)$$

Een tweede veronderstelling is dat het plastische deel van de deformatie incompressibel is en dus $J_p = \det(\mathbf{F}_p) = 1$ en $J_e = J$. Naar Simo worden volumetrische effecten in F_e gescheiden van het deviatorische deel door te definiëren

$$\bar{\mathbf{F}}_e = J^{-1/3} \mathbf{F}_e \quad \text{en} \quad \bar{J}_e = \det(\bar{\mathbf{F}}_e) = 1. \quad (2.5)$$

Vervolgens geldt dan voor de linkse Cauchy rektensoren (of Fingertensoren)

$$\mathbf{B} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}^c, \quad \mathbf{B}_e = \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_e^c, \quad \bar{\mathbf{B}}_e = \bar{\mathbf{F}}_e \cdot \bar{\mathbf{F}}_e^c. \quad (2.6)$$

Voor de verschillende snelheidsgradiënttensoren geldt

$$\mathbf{L} = \mathbf{L}_e + \mathbf{L}_p, \quad \mathbf{L}_e = \dot{\mathbf{F}}_e \cdot \mathbf{F}_e^{-1}, \quad \mathbf{L}_p = \mathbf{F}_e \cdot \dot{\mathbf{F}}_p \cdot \mathbf{F}_e^{-1}, \quad (2.7)$$

met

$$\mathbf{L}_\alpha = \mathbf{D}_\alpha + \mathbf{W}_\alpha \quad \alpha = e, p \quad (2.8)$$

waarin \mathbf{D} het symmetrische deel en \mathbf{W} het asymmetrische deel van \mathbf{L} is.

Leonov veronderstelt verder dat

$$\mathbf{W}_p = 0. \quad (2.9)$$

Kombineren van vergelijkingen (2.5), (2.6), (2.7) en (2.9) geeft

$$\dot{\bar{\mathbf{B}}}_e = (\mathbf{L}^d - \mathbf{D}_p) \cdot \bar{\mathbf{B}}_e + \bar{\mathbf{B}}_e \cdot (\mathbf{L}^{dc} - \mathbf{D}_p) \quad (2.10)$$

De constitutievergelijking voor de Cauchy spanningstensor kan voor elastisch, rubberachtig, gedrag worden geschreven als (Larson [14], Bird [4])

$$\boldsymbol{\sigma} = -p\mathbf{I} + 2\left(\frac{\partial W}{\partial I_1}\mathbf{B} - \frac{\partial W}{\partial I_2}\mathbf{B}^{-1}\right) \quad (2.11)$$

W is een elastische potentiaal die een functie is van de eerste en tweede invariant, I_1 en I_2 , van \mathbf{B} , en p is de druk.

Analoog met de deformatietensor splitst Leonov ook de spanningstensor in een elastisch en een plastisch deel. Uitwerken geeft vervolgens

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_e + \boldsymbol{\sigma}_p = \boldsymbol{\sigma}_e^d + \frac{1}{3}\text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_e)\mathbf{I} + \boldsymbol{\sigma}_p^d + \frac{1}{3}\text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_p)\mathbf{I} \quad (2.12)$$

De vier termen in de rechterhelft worden vervolgens uitgewerkt. Analoog aan (2.11) wordt voor het elastische deel gekozen (Baaijens [1])

$$\boldsymbol{\sigma}_e^d = 2\left(\frac{\partial W}{\partial I_1}\bar{\mathbf{B}}_e^d - \frac{\partial W}{\partial I_2}\bar{\mathbf{B}}_e^{-d}\right) \quad (2.13)$$

met I_1 en I_2 de eerste en tweede invariant van $\bar{\mathbf{B}}_e^d$ en $W = W(T, I_1, I_2)$, en

$$\text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_e) = -3p_0 \quad (2.14)$$

Voor het plastische deel geldt (Baaijens [1])

$$\boldsymbol{\sigma}_p^d = 2\eta_r e^{\frac{\beta}{\mu} W_s} \mathbf{D}^d \quad (2.15)$$

met μ de elastische modulus, β een materiaalafhankelijke constante, en W_s is het symmetrische deel van W . Het exponentiële deel in de vergelijking beschrijft de viscositeitsverhoging bij zeer grote deformaties, zoals bij grote rek. In het geval van afschuiving wordt het exponentiële deel gelijk aan 1 gesteld (Flaman [9]). Verder geldt dat

$$tr(\sigma_p) = \eta_v tr(D) \quad (2.16)$$

met η_v de volumeviscositeit. Daar er geen volume-effecten worden meegenomen geldt dat $tr(\sigma_p) = 0$. Verder wordt gekozen dat

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{\eta}{2\lambda}, \\ W &= \mu(I_1 - 3), \end{aligned} \quad (2.17)$$

waarin λ de relaxatietijd is.

De constitutieve vergelijking van Leonov kan worden uitgebreid naar een multi-mode model met een aantal (M) viscositeiten η_i en relaxatietijden λ_i (Douven [7]). Het model kan dan als volgt opgeschreven worden

$$\sigma = -pI + \sigma_e^d + \sigma_p \quad (2.18)$$

$$\sigma_e^d = \sum_{i=1}^M \frac{\eta_i}{\lambda_i} \bar{B}_{ei}^d \quad (2.19)$$

$$\sigma_p = 2\eta_r D^d \quad (2.20)$$

$$D_{pi} = \frac{1}{4\lambda_i} (\bar{B}_{ei} - \bar{B}_{ei}^{-d}) \quad (2.21)$$

$$\dot{\bar{B}}_{ei} = (L^d - D_{pi}) \cdot \bar{B}_{ei} + \bar{B}_{ei} \cdot (L^{dc} - D_{pi}) \quad (2.22)$$

Voor kleine rekken kan het model gelineariseerd worden (Baaijens [1]). Door de dynamische voorwaarden in te vullen kunnen voor het multi-mode model G' en G'' afgeleid worden

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= \sum_{i=1}^M \frac{\eta_i}{\lambda_i} \frac{\omega^2 \lambda_i^2}{1 + \omega^2 \lambda_i^2} \\ G''(\omega) &= \eta_r \omega + \sum_{i=1}^M \frac{\eta_i}{\lambda_i} \frac{\omega \lambda_i}{1 + \omega^2 \lambda_i^2} \end{aligned} \quad (2.23)$$

Voordeel van het Leonov-model is dat alle procesparameters uit lineaire metingen verkregen kunnen worden. Voor een beschrijving van de lineaire metingen zie paragraaf 2.5.1. De parameters η_r , η_i en λ_i kunnen uit G' en G'' verkregen worden.

2.3.2 Beschrijving niet-lineair gedrag voor eenvoudige afschuiving

Voor het beschrijven van het niet-lineaire gedrag moeten de verschillende componenten uit \bar{B}_e worden berekend voor de afschuifspanning en het eerste normaalspanningsverschil. Door de vergelijkingen (2.21) en (2.22) te combineren tot

$$\dot{\bar{B}}_{ei} = L^d \cdot \bar{B}_{ei} + \bar{B}_{ei} \cdot L^{dc} - \frac{1}{2\lambda_i} (\bar{B}_{ei} \cdot \bar{B}_{ei} - I), \quad (2.24)$$

en uit vergelijkingen (2.5) en (2.6) af te leiden

$$\det(\bar{B}_{ei}) = 1 \quad (2.25)$$

ontstaan de basisvergelijkingen voor het oplossen van vergelijking (2.19). Vergelijking (2.20) wordt verder uitgewerkt door het combineren van η_r en het reksnelheidsveld volgens D^d . Bij enkelvoudige afschuiving geldt dat $L^d = L = \dot{\gamma} \vec{e}_1 \vec{e}_2$ en

$$\bar{B}_{ei} = \begin{bmatrix} \bar{B}_{11i} & \bar{B}_{12i} & 0 \\ \bar{B}_{12i} & \bar{B}_{22i} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.26)$$

Invullen van vergelijking (2.26) en $L_d = \dot{\gamma} \vec{e}_1 \vec{e}_2$ in vergelijking (2.24) en uitschrijven van vergelijking (2.25) geeft dan

$$\dot{\bar{B}}_{11i} = 2\dot{\gamma} \bar{B}_{12i} - \frac{1}{2\lambda_i} (\bar{B}_{11i}^2 + \bar{B}_{12i}^2 - 1) \quad (2.27)$$

$$\dot{\bar{B}}_{12i} = \dot{\gamma} \bar{B}_{22i} - \frac{1}{2\lambda_i} (\bar{B}_{11i} + \bar{B}_{22i}) \bar{B}_{12i}, \quad (2.28)$$

$$\bar{B}_{11i} \bar{B}_{22i} - \bar{B}_{12i}^2 = 1. \quad (2.29)$$

Dit niet-lineaire stelsel van 3 vergelijkingen kan numeriek worden opgelost voor alle modes i en geeft met vergelijking (2.19) voor het elastische deel van de spanning

$$(\sigma_{e11} - \sigma_{e22})(t) = \sum_{i=1}^M \frac{\eta_i}{\lambda_i} (\bar{B}_{11i} - \bar{B}_{22i}) \quad (2.30)$$

$$\sigma_{e12}(t) = \sum_{i=1}^M \frac{\eta_i}{\lambda_i} \bar{B}_{12i} \quad (2.31)$$

Bij spanningsopbouw bij constante afschuifsnelheid kan het stelsel van vergelijkingen numeriek worden opgelost m.b.v. de Newton-Rahpson methode. Beginvoorwaarden zijn

$$\begin{aligned} \bar{B}_{11i}(0) &= 1, \\ \bar{B}_{12i}(0) &= 0, \\ \bar{B}_{22i}(0) &= 1. \end{aligned} \quad (2.32)$$

De stationaire waarden die worden bereikt worden gegeven in (2.35).

Voor spanningsrelaxatie is na invullen van $\dot{\gamma} = 0$ de analytische oplossing afgeleid (Uphadhyay [24])

$$\begin{aligned}\bar{B}_{12i} &= \frac{4\beta_i e^{-t/\lambda_i}}{(1 - \beta_i^2 e^{-2t/\lambda_i})\sqrt{\alpha_i^2 + 4}} \\ \bar{B}_{11i} - \bar{B}_{22i} &= \frac{4\alpha_i \beta_i e^{-t/\lambda_i}}{(1 - \beta_i^2 e^{-2t/\lambda_i})\sqrt{\alpha_i^2 + 4}}\end{aligned}\quad (2.33)$$

waarin

$$\begin{aligned}\alpha_i &= \frac{\bar{B}_{11i}(0) - \bar{B}_{22i}(0)}{\bar{B}_{12i}(0)} \\ \beta_i &= \sqrt{\frac{\bar{B}_{11i}(0) + \bar{B}_{22i}(0) - 2}{\bar{B}_{11i}(0) + \bar{B}_{22i}(0) + 2}}.\end{aligned}\quad (2.34)$$

Voor spanningsrelaxatie na stationaire afschuiving zijn de beginvoorwaarden de stationaire waarden bij spanningsopbouw

$$\begin{aligned}\bar{B}_{11i}(0) &= \frac{\sqrt{2} X_i}{\sqrt{1 + X_i}}, \\ \bar{B}_{12i}(0) &= \frac{2\dot{\gamma}_0 \lambda_i}{1 + X_i}, \\ \bar{B}_{22i}(0) &= \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{1 + X_i}},\end{aligned}\quad (2.35)$$

waarin $X_i = \sqrt{1 + 4\dot{\gamma}_0^2 \lambda_i^2}$ en $\dot{\gamma}_0$ de opgelegde afschuifsneldheid is. Invullen van vergelijking (2.35) in de vergelijkingen (2.33) en (2.34) geeft de vergelijkingen voor de afschuifviscositeit en het eerste normaalspanningsverschil. Bij spanningsrelaxatie na een stap in een eindige tijd Δt in de afschuiving zijn de beginvoorwaarden

$$\begin{aligned}\bar{B}_{11i}(0) &= 1 + \dot{\gamma}^2 \Delta t^2 = 1 + \gamma_0^2, \\ \bar{B}_{12i}(0) &= \dot{\gamma} \Delta t = \gamma_0, \\ \bar{B}_{22i}(0) &= 1.\end{aligned}\quad (2.36)$$

Voor Δt gaat naar 0 ontstaat de ideale sprong in de afschuiving. Invullen van vergelijking (2.36) in de vergelijkingen (2.33) en (2.34) geeft voor de afschuifspanning en het eerste normaalspanningsverschil

$$\sigma_{12}(t) = \sum_{i=1}^M \frac{\eta_i}{\lambda_i} \frac{4\gamma_0 e^{-t/\lambda_i}}{4 + \gamma_0^2 (1 - e^{-2t/\lambda_i})},\quad (2.37)$$

$$(\sigma_{11} - \sigma_{22})(t) = \sum_{i=1}^M \frac{\eta_i}{\lambda_i} \frac{4\gamma_0^2 e^{-t/\lambda_i}}{4 + \gamma_0^2 (1 - e^{-2t/\lambda_i})}. \quad (2.38)$$

Met de hier afgeleide vergelijkingen kunnen de verschillende niet-lineaire gevallen beschreven worden.

2.4 Het Wagner model

2.4.1 De constitutieve vergelijking

Een vrij algemene vorm van een constitutie-vergelijking in integraalvorm is (Khan [13], Bird [4])

$$\sigma(t) = -pI + \int_{-\infty}^t [\Psi_1(t-t', I_1, I_2) B + \Psi_2(t-t', I_1, I_2) B^{-1}] dt', \quad (2.39)$$

met p de druk, I de eenheidstensor en Ψ_1 en Ψ_2 de materiaalfuncties, die een functie zijn van diverse variabelen en door de diverse typen stromingen worden bepaald. Uit deze vergelijking kunnen andere bekende constitutieve vergelijkingen afgeleid worden. Een bekende constitutieve vergelijking is de K-BKZ-vergelijking. Door de materiaalfuncties te definiëren

als $\Psi_1 = 2 \frac{\partial U}{\partial I_1}$, $\Psi_2 = -2 \frac{\partial U}{\partial I_2}$, kan bovenstaande integraal worden omgeschreven tot

$$\sigma(t) = -p_0 I + 2 \int_{-\infty}^t \left(\frac{\partial U}{\partial I_1} B - \frac{\partial U}{\partial I_2} B^{-1} \right) dt', \quad (2.40)$$

waarin de potentiaal U een functie is van de tijd en van de eerste en tweede invariant van B . De volgende stap is om U te splitsen in een tijd- en een rekafhankelijk deel (Bird [4]). Hieruit ontstaat dan een factoriseerbaar integraal model. U is te schrijven als

$$U(t-t', I_1, I_2) = m(t-t') u(I_1, I_2). \quad (2.41)$$

Verder worden de dimensieloze functies $h_1 = \frac{\partial u}{\partial I_1}$ en $h_2 = -\frac{\partial u}{\partial I_2}$ gedefiniëerd die alleen afhangen van I_1 en I_2 . Wagner stelt nu h_2 gelijk aan nul. Hieruit volgt dan het Wagner model (Laun [15])

$$\sigma(t) = -pI + \int_0^{\infty} m(t-t') h(I_1, I_2) B(t, t') d(t-t'), \quad (2.42)$$

waarin $m(t-t')$ de tijdsafhankelijke geheugenfunctie is, $h(I_1, I_2)$ de rekafhankelijke dempingsfunctie en B de Fingertensor. Voor de geheugenfunctie is gekozen voor een discreet relaxatietijden spectrum

$$m(t-t') = \sum_{i=1}^M \frac{G_i}{\lambda_i} e^{-(t-t')/\lambda_i} \quad (2.43)$$

Deze keuze is gebaseerd op het feit dat met een vergelijking in discrete vorm eenvoudiger gerekend kan worden. Een andere vorm voor de geheugenfunctie is een integraal vorm waarmee een continue relaxatiespectrum wordt gedefiniëerd (Ferry [8]).

Voor de dempingsfunctie is door Osaki voorgesteld

$$h(I_1, I_2) = f_1 \exp(-n_1 \sqrt{I-3}) + (1-f_1) \exp(-n_2 \sqrt{I-3}) \quad (2.44)$$

Hierin zijn f_1 , n_1 en n_2 de materiaalafhankelijke parameters. I is gedefiniëerd als

$$I = aI_1 + (1-a)I_2 \quad (2.45)$$

Bij afschuiving geldt dat $I = I_1 = I_2 = 3 + \gamma^2$. Bij kleine rekken, in het lineaire gebied, is $h(I_1, I_2)$ gelijk aan 1. Bij toenemende rekken neemt $h(I_1, I_2)$ af naar nul. Door $f_1 = 1$ te nemen, wordt de enkelvoudige exponentiële dempingsfunctie gevonden die door Wagner is voorgesteld

$$h(I_1, I_2) = \exp(-n \sqrt{I-3}) \quad (2.46)$$

Deze wordt door zijn éénvoud vaak gebruikt. In het factoriseerbaar Wagner model volgens vergelijking (2.42) is door Papanastasiou [21] de volgende sigmoïdale dempingsfunctie voorgesteld

$$h(I_1, I_2) = \frac{1}{1 + \alpha(I-3)} \quad (2.47)$$

Hierin is I gedefiniëerd als in vergelijking (2.45).

Een ander voorstel voor een dempingsfunctie is gedaan door Larson [14]. Hij heeft de volgende dempingsfunctie afgeleid uit de Doi-Edwards theorie

$$h(I_1) = \frac{1}{1 + \frac{\zeta}{3}(I_1-3)} \quad (2.48)$$

Voor de dempingsfuncties volgens Papanastasiou en Larson geldt dat ze voor eenvoudige afschuiving dezelfde vorm hebben. Voor Larson geldt dan $\zeta/3 = \alpha$ en $I_1 = I$. Bij rek wijken de beide functies wel van elkaar af. Verder is door Winter en Soskey [23] voorgesteld

$$h(I_1, I_2) = \frac{1}{1 + \alpha(I-3)^{\beta/2}} \quad (2.49)$$

Door lineariseren van het Wagner model (Douven [7]) worden de volgende vergelijkingen voor G' en G'' gevonden

$$G'(\omega) = \sum_{i=1}^M G_i \frac{\omega^2 \lambda_i^2}{1 + \omega^2 \lambda_i^2} \quad (2.50)$$

$$G''(\omega) = \sum_{i=1}^M G_i \frac{\omega \lambda_i}{1 + \omega^2 \lambda_i^2} .$$

De parameters G_i en λ_i kunnen met de vergelijkingen en dynamische experimenten bepaald worden. Voor een beschrijving van de lineaire metingen zie paragraaf 2.5.1.

2.4.2 Beschrijving niet-lineaire gedrag bij eenvoudige afschuiving

Bij de beschrijving worden de afschuifviscositeit, de eerste normaalspanningscoëfficiënt en de relaxatiemodulus gedefiniëerd als

$$\eta(t, \dot{\gamma}_0) = \frac{\sigma_{12}(t)}{\dot{\gamma}_0} \quad (2.51)$$

$$\theta(t, \dot{\gamma}_0) = \frac{(\sigma_{11} - \sigma_{22})(t)}{\dot{\gamma}_0^2} \quad (2.52)$$

$$G(t, \gamma_0) = \frac{\sigma_{12}(t)}{\gamma_0} \quad (2.53)$$

Voor afschuiving kan vergelijking (2.42), na invullen van vergelijkingen (2.43) en (2.46) worden omgeschreven tot

$$\sigma_{12}(t) = \sum_{i=1}^M \frac{G_i}{\lambda_i} \int_0^{\infty} e^{-(t-t')/\lambda_i} e^{-n\gamma(t,t')} \gamma(t,t') d(t-t') \quad (2.54)$$

Voor het eerste normaalspanningsverschil volgt met vergelijkingen (2.43) en (2.46)

$$(\sigma_{11} - \sigma_{22})(t) = \sum_{i=1}^M \frac{G_i}{\lambda_i} \int_0^{\infty} e^{-(t-t')/\lambda_i} e^{-n\gamma(t,t')} \gamma^2(t,t') d(t-t'). \quad (2.55)$$

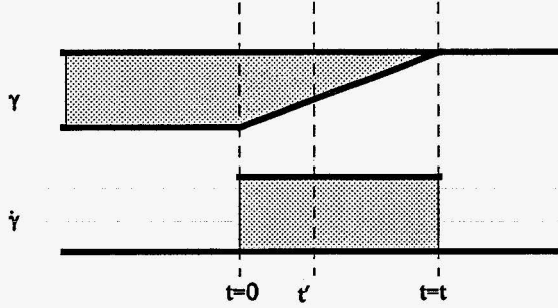
In de afleidingen wordt gebruikt gemaakt van vergelijking (2.46), daar de afleiding met vergelijking (2.44) analoog gaat volgens

$$\sigma_{12}(t, n) \rightarrow f_1 \sigma_{12}(t, n_1) + f_2 \sigma_{12}(t, n_2). \quad (2.56)$$

Voor de afleiding van de vergelijkingen wordt verwezen naar appendix B.

Bij spanningsopbouw geldt voor de afschuiving, zie figuur 2.3,

$$\gamma(t, t') = \begin{cases} \dot{\gamma}_0 \cdot (t-t') & \text{voor } t - t' < t \\ \dot{\gamma}_0 t & \text{voor } t - t' \geq t. \end{cases} \quad (2.57)$$



figuur 2.3: γ en $\dot{\gamma}$ als functie van de tijd bij spanningsopbouw.

Invullen van vergelijking (2.57) in de vergelijkingen (2.54) en (2.55) geeft voor de afschuifviscositeit resp. de eerste normaalspanningscoëfficiënt

$$\eta^+(t, \dot{\gamma}_0) = \sum_{i=1}^M \frac{G_i \lambda_i}{(1 + n \dot{\gamma}_0 \lambda_i)^2} \left[1 - e^{-t/t_{r,i}} (1 - n \dot{\gamma}_0 \lambda_i t_{r,i}) \right], \quad (2.58)$$

$$\Theta^+(t, \dot{\gamma}_0) = 2 \sum_{i=1}^M \frac{G_i \lambda_i^2}{(1 + n \dot{\gamma}_0 \lambda_i)^3} \left[1 - e^{-t/t_{r,i}} \left(1 + t_{r,i} - \frac{n \dot{\gamma}_0 \lambda_i}{2} t_{r,i}^2 \right) \right], \quad (2.59)$$

met de $t_{r,i}$ gereduceerde tijd

$$t_{r,i} = t \left(\frac{1}{\lambda_i} + n \dot{\gamma}_0 \right). \quad (2.60)$$

In het geval dat $t_{r,i} \gg 1$ volgen de stationaire waarden voor vergelijkingen (2.58) en (2.59)

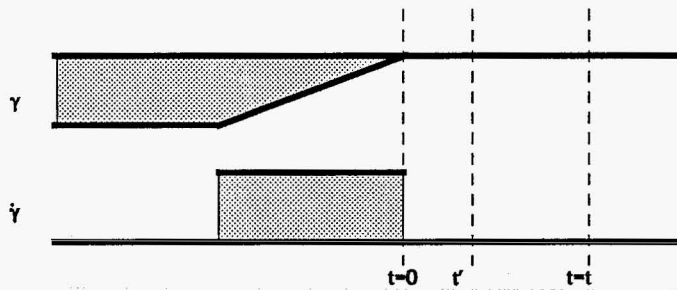
$$\eta_s(\dot{\gamma}_0) = \sum_{i=1}^M \frac{G_i \lambda_i}{(1 + n \dot{\gamma}_0 \lambda_i)^2}, \quad (2.61)$$

$$\Theta_s(\dot{\gamma}_0) = 2 \sum_{i=1}^M \frac{G_i \lambda_i^2}{(1 + n \dot{\gamma}_0 \lambda_i)^3} \quad (2.62)$$

De voorwaarde voor de stationaire situatie geldt alleen als $t \gg \lambda_{i,\max}$, waarbij $\lambda_{i,\max}$ de langste relaxatietijd is. Voor hoge afschuifsnelheden wordt ook bij $t \ll \lambda_{i,\max}$ de stationaire situatie bereikt als geldt dat $\dot{\gamma}_0 t \gg 1/n$.

Bij spanningsrelaxatie na stationaire afschuifstroming geldt voor de afschuiving, zie figuur 2.4,

$$\gamma(t, t') = \begin{cases} 0 & \text{voor } t - t' < t \\ \dot{\gamma}_0 \cdot (t-t') - \dot{\gamma}_0 t & \text{voor } t - t' \geq t. \end{cases} \quad (2.63)$$



figuur 2.4: γ en $\dot{\gamma}$ als functie van de tijd bij spanningsrelaxatie na stationaire afschuifstroming.

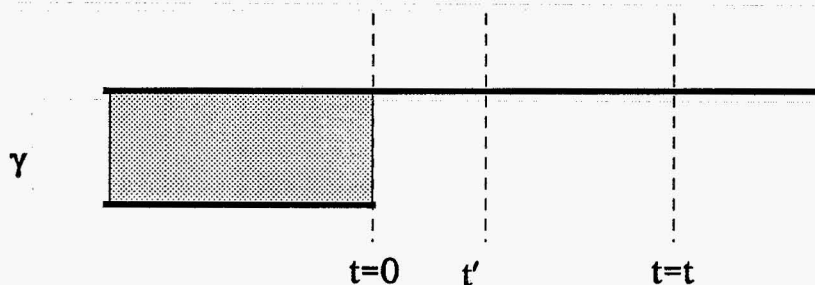
M.b.v. vergelijking (2.63) volgt voor de afschuifviscositeit en resp. de eerste normaalspanningscoëfficiënt

$$\eta^-(t, \dot{\gamma}_0) = \sum_{i=1}^M \frac{G_i \lambda_i}{(1 + n \dot{\gamma}_0 \lambda_i)^2} e^{-t/\lambda_i} \quad (2.64)$$

$$\Theta^-(t, \dot{\gamma}_0) = 2 \sum_{i=1}^M \frac{G_i \lambda_i^2}{(1 + n \dot{\gamma}_0 \lambda_i)^3} e^{-t/\lambda_i} \quad (2.65)$$

Bij spanningsrelaxatie na een sprong in de afschuiving wordt op $t=0$ een stap in de afschuiving opgelegd. In de praktijk kan de afschuifsnelheid nooit oneindig zijn. Om de fout die hieruit ontstaat mee te nemen wordt de tijd, Δt die nodig is voor het opleggen van de stap ingevoerd. Voorwaarde is wel dat gedurende Δt de afschuifsnelheid constant is. Voor de afschuiving geldt, zie figuur 2.5,

$$\gamma(t, t') = \begin{cases} 0 & \text{voor } t - t' < t \\ \dot{\gamma}_0 \cdot (t - t') - \dot{\gamma}_0 t & \text{voor } t \leq t - t' < t + \Delta t \\ \gamma_0 = \dot{\gamma}_0 \Delta t & \text{voor } t - t' \geq t + \Delta t \end{cases} \quad (2.66)$$



figuur 2.5: γ als functie van de tijd bij spanningsrelaxatie.

M.b.v. van vergelijking (2.66) volgen de gecorrigeerde vergelijkingen voor de relaxatiemodulus en resp. de eerste normaalspanningsmodulus dan (Laun [15])

$$G(t, \gamma_0) = e^{-n\gamma_0} \sum_{i=1}^M G_i e^{-\frac{t+\Delta t}{\lambda_i}} \left[1 + \frac{\Delta t}{2\lambda_i} + \frac{\Delta t}{\lambda_i} \sum_{k=3}^{\infty} \frac{1}{k!} \left(\frac{\Delta t}{\lambda_i} + n\gamma_0 \right)^{k-2} \right] \quad (2.67)$$

$$G_{\Theta}(t, \gamma_0) = e^{-n\gamma_0} \sum_{i=1}^M G_i e^{-\frac{t+\Delta t}{\lambda_i}} \left[1 + \frac{\Delta t}{3\lambda_i} + 2 \frac{\Delta t}{\lambda_i} \sum_{k=4}^{\infty} \frac{1}{k!} \left(\frac{\Delta t}{\lambda_i} + n\gamma_0 \right)^{k-3} \right] \quad (2.68)$$

In bovenstaande vergelijkingen valt te zien dat voor $\Delta t = 0$ de beide vergelijkingen te schrijven zijn als

$$G(t, \gamma_0) = G_{\Theta}(t, \gamma_0) = \mathring{G}(t)h(\gamma_0), \quad (2.69)$$

waarin $\mathring{G}(t)$ de lineaire relaxatiemodulus is zoals die wordt vermeld in de volgende paragraaf.

2.4.3 Beschrijving lineair gedrag voor eenvoudige afschuiving

Bij lineair visco-elastisch gedrag geldt dat $h(I_1, I_2) = 1$ en kunnen de vergelijkingen die afgeleid zijn bij het niet-lineaire gedrag vereenvoudigd worden. De afschuifspanning en resp. het eerste normaalspanningsverschil worden met bovengenoemde conditie

$$\sigma_{12}(t) = \sum_{i=1}^M \frac{G_i}{\lambda_i} \int_0^{\infty} e^{-(t-t')/\lambda_i} \gamma(t, t') d(t-t'). \quad (2.70)$$

$$(\sigma_{11} - \sigma_{22})(t) = \sum_{i=1}^M \frac{G_i}{\lambda_i} \int_0^{\infty} e^{-(t-t')/\lambda_i} \gamma^2(t, t') d(t-t') \quad (2.71)$$

Bij spanningsrelaxatie volgt dan, als ook Δt gelijk aan nul wordt gemaakt, voor de relaxatiemodulus

$$\mathring{G}(t) = G(t) = \sum_{i=1}^M G_i e^{-t/\lambda_i}. \quad (2.72)$$

Bij spanningsopbouw volgt voor de afschuifviscositeit en resp. de eerste normaalspanningscoëfficiënt

$$\eta^+(t) = \sum_{i=1}^M G_i \lambda_i (1 - e^{-t/\lambda_i}), \quad (2.73)$$

$$\Theta^+(t) = 2 \sum_{i=1}^M G_i \lambda_i^2 (1 - e^{-t/\lambda_i} (1 + \frac{t}{\lambda_i})) \quad (2.74)$$

Bij spanningsrelaxatie na stationaire afschuifstroming volgen voor de afschuifviscositeit en resp. de eerste normaalspanningscoëfficiënt

$$\eta^-(t) = \sum_{i=1}^M G_i \lambda_i e^{-t/\lambda_i}, \quad (2.75)$$

$$\Theta^-(t) = G_i \lambda_i^2 e^{-t/\lambda_i} \quad (2.76)$$

2.4.4 Beschrijving van niet-lineair gedrag voor eenvoudige afschuiving met het Papanastasiou model

Het uitwerken van de verschillende belastingssituaties gebeurt op dezelfde manier als bij Wagner, maar met het verschil dat gebruik gemaakt wordt van vergelijking (2.47). Voor een afleiding van de vergelijkingen wordt verwezen naar appendix C. Uitgegaan wordt weer van vergelijkingen (2.54) en (2.55).

Voor spanningsopbouw gelden de randvoorwaarden volgens vergelijking (2.57). Invullen levert voor de afschuifviscositeit resp. de eerste normaalspanningscoëfficiënt

$$\eta^+(t, \dot{\gamma}_0) = \sum_{i=1}^M \left[\frac{G_i t e^{-t/\lambda_i}}{1 + \alpha \dot{\gamma}_0^2 t^2} + \frac{G_i}{\lambda_i} \int_0^t \frac{(t-t') e^{-(t-t')/\lambda_i}}{1 + \alpha \dot{\gamma}_0^2 (t-t')^2} dt' \right] \quad (2.77)$$

$$\theta^+(t, \dot{\gamma}_0) = \sum_{i=1}^M \left[\frac{G_i t^2 e^{-t/\lambda_i}}{1 + \alpha \dot{\gamma}_0^2 t^2} + \frac{G_i}{\lambda_i} \int_0^t \frac{(t-t')^2 e^{-(t-t')/\lambda_i}}{1 + \alpha \dot{\gamma}_0^2 (t-t')^2} dt' \right] \quad (2.78)$$

De stationaire toestandsvergelijkingen volgen uit vergelijking (2.77) en (2.78) als t naar oneindig gaat. Het eerste deel van de vergelijking gaat dan naar 0. Bij het tweede deel is niet direct te zien hoe de stationaire toestands vergelijking wordt, maar fysisch geldt dat bij grote t de oppervlakte van de vergelijking onder de integraal constant wordt. Dit is de stationaire waarde die bereikt wordt.

Voor spanningsrelaxatie na stationaire afschuiving kunnen met de randvoorwaarden uit vergelijking (2.63) de volgende vergelijkingen voor de viscositeit resp. het eerste normaalspanningsverschil worden afgeleid

$$\eta^-(t, \dot{\gamma}_0) = \sum_{i=1}^M \frac{G_i}{\lambda_i} \int_{-\infty}^0 \frac{-t' e^{-(t-t')/\lambda_i}}{1 + \alpha \dot{\gamma}_0^2 t'^2} dt' \quad (2.79)$$

$$\theta^-(t, \dot{\gamma}_0) = \sum_{i=1}^M \frac{G_i}{\lambda_i} \int_{-\infty}^0 \frac{t'^2 e^{-(t-t')/\lambda_i}}{1 + \alpha \dot{\gamma}_0^2 t'^2} dt' \quad (2.80)$$

Voor spanningsrelaxatie na een stap in de afschuiving geldt met de randvoorwaarden uit vergelijking (2.66) voor de relaxatiemodulus en resp. de eerste normaalspanningsmodulus

$$G(t, \dot{\gamma}_0) = \sum_{i=1}^M \frac{G_i}{\lambda_i} e^{-t/\lambda_i} \left[\int_{-\Delta t}^0 \frac{-t' e^{t'/\lambda_i}}{1 + \alpha \dot{\gamma}_0^2 t'^2} dt' + \frac{\Delta t \lambda_i e^{-\Delta t/\lambda_i}}{1 + \alpha \dot{\gamma}_0^2 \Delta t^2} \right] \quad (2.81)$$

$$G_0(t, \dot{\gamma}_0) = \sum_{i=1}^M \frac{G_i}{\lambda_i} e^{-t/\lambda_i} \left[\int_{-\Delta t}^0 \frac{t'^2 e^{t'/\lambda_i}}{1 + \alpha \dot{\gamma}_0^2 t'^2} dt' + \frac{\Delta t^2 \lambda_i e^{-\Delta t/\lambda_i}}{1 + \alpha \dot{\gamma}_0^2 \Delta t^2} \right] \quad (2.82)$$

Als Δt naar oneindig gaat, gaan vergelijkingen (2.81) en (2.82) over in vergelijkingen (2.79) en resp. (2.80), de vergelijkingen voor spanningsrelaxatie na stationaire afschuiving.

Invullen van $\dot{\gamma} = \gamma / \Delta t$ in vergelijkingen (2.81) en (2.82) geeft als Δt naar 0 gaat de situatie van een sprong in de afschuiving en zijn vergelijkingen (2.81) en (2.82) om te schrijven tot vergelijking (2.69).

2.4.5 Bepaling van de dempingsfunctie

Er zijn meerdere werkwijzen voor het bepalen van de dempingsfunctie die het niet-lineaire gedrag beschrijft.

1. Bij de eerste methode kunnen de parameters uit de dempingsfunctie worden bepaald door met de gegeven vergelijkingen voor het niet-lineaire gedrag de meetdata te fitten. Uit het fitten van de lineaire data zijn reeds G_i en λ_i bepaald. Daar het eerste normaalspanningsverschil bij metingen de meeste informatie bevat (Booij [5]), kan het beste deze data gefit worden. Controle kan daarna plaatsvinden door met de gevonden parameters de viscositeit te fitten.
2. Een tweede methode is om uit spanningsrelaxatie experimenten de parameters te bepalen. In vergelijking (2.69) is afgeleid dat de dempingsfunctie de verticale verschuiving weergeeft die de niet-lineaire relaxatie modulus heeft t.o.v. de lineaire relaxatie modulus (Laun [15]).

Door voor een willekeurig gekozen tijd t , $h(I) = G(t, \gamma) / \dot{G}(t)$ uit te zetten tegen γ , kunnen hieruit de parameters voor de gekozen dempingsfunctie bepaald worden. Bij spanningsrelaxatie experimenten na een sprong in de afschuiving is de maximaal op te leggen afschuiving te klein om de meeste functie-parameters goed te kunnen bepalen. Voor Wagner geldt dat een eerste schatting met vergelijking (2.46) dan al voldoet. De γ waarbij de dempingsfunctie nog lineair gedrag op loglogschaal vertoont noemen we γ_{grens} . Om ook bij spanningsrelaxatie tot hoge γ 's te komen is door Winter en Soskey [23] een nieuwe methode ontwikkeld. Deze houdt in dat voor hoge γ 's met een plaat-plaat geometrie wordt gemeten i.p.v. met een plaat-kegel geometrie en dat de meetdata hiervoor wordt gecorrigeerd.

3. In het geval van spanningsopbouw experimenten kunnen meestal wel γ 's worden bereikt die boven γ_{grens} komen en kunnen alle dempingsfuncties goed gefit worden. Bij spanningsopbouw kan de dempingsfunctie bepaald worden uit de afschuifspanning en het eerste normaalspanningsverschil (Wagner [27])

$$h(\gamma) = \frac{1}{\gamma} \left(\frac{\sigma_{21}(\gamma)}{\dot{G}(\gamma)} - \frac{1}{\dot{\gamma}} \int_0^{\gamma} \sigma_{21}(\gamma') \frac{\dot{m}(\gamma')}{\dot{G}^2(\gamma')} d\gamma' \right) \quad (2.83)$$

$$h(\gamma) = \frac{1}{\gamma^2} \left(\frac{N_1(\gamma)}{\dot{G}(\gamma)} - \frac{1}{\dot{\gamma}} \int_0^{\gamma} N_1(\gamma') \frac{\dot{m}(\gamma')}{\dot{G}^2(\gamma')} d\gamma' \right) \quad (2.84)$$

waarbij $\gamma = \dot{\gamma} t$. De afleiding voor beide functies staan appendix A. Door $h(\gamma)$ uit te zetten tegen γ kunnen de parameters van de gekozen dempingsfunctie bepaald worden. Bij gebruik van dempingsfuncties kunnen de modelparameters niet, zoals in het Leonov-model, alleen uit de lineaire metingen verkregen worden.

2.5 Lineair visco-elastisch gedrag

2.5.1 Dynamisch mechanische metingen

Bij dynamische metingen wordt een sinusoidale afschuiving (of spanning) op het materiaal uitgeoefend (input), waarna de spanning (resp. afschuiving) wordt gemeten (output). Stel de input is

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t), \quad (2.85)$$

dan volgt voor de output, met de veronderstelling dat de respons lineair is

$$\tau(t) = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2.86)$$

Omschrijven levert dan

$$\tau(t) = \gamma_0 G' \sin(\omega t) + \gamma_0 G'' \cos(\omega t), \quad (2.87)$$

met $G' = \tau_0 / \gamma_0 \cos(\delta)$ en $G'' = \tau_0 / \gamma_0 \sin(\delta)$.

G' wordt de opslagmodulus genoemd en G'' de verliesmodulus. De mate waarin een materiaal zich elastisch dan wel visceus gedraagt wordt dus bepaald door de verhouding van de verlies- en de opslagmodulus en is dan ook frequentie-afhankelijk.

$$\frac{G''}{G'} = \tan(\delta) = f(\omega) \quad (2.88)$$

waarbij geldt : $\delta = 0^\circ$: volledig elastische respons.

$\delta = 90^\circ$: volledig visceuze respons.

Als de complexe schrijfwijze gevolgd wordt, volgt voor de complexe modulus

$$G^* = \frac{\tau^*}{\gamma^*} = \frac{\tau_0 e^{i(\delta - \pi/2)}}{\gamma_0 e^{-i\pi/2}} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} (\cos \delta + i \sin \delta) = G' + iG'' \quad (2.89)$$

Voor de absolute waarde geldt

$$|G^*| = G_d = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} = \frac{\tau_0}{\gamma_0}, \quad (2.90)$$

waarbij G_d de dynamische modulus is. Andere afgeleide grootheden zijn

- complexe viscositeit : $\eta^* = \frac{\tau^*}{\dot{\gamma}^*} = \eta' + i\eta''$,
- dynamische viscositeit : $\eta' = G'' / \omega$,
- nulviscositeit : η_0 , als $\omega \rightarrow 0$ en $\dot{\gamma} \rightarrow 0$,
- afschuifviscositeit : $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$.

2.5.2 Thermo-reologisch eenvoudige materialen

Thermo-reologisch eenvoudige materialen zijn materialen waarvoor geldt dat de relaxatietijden en de viscositeiten op zodanige wijze afhankelijk zijn van de temperatuur dat de beschrijvende curves, gemeten bij verschillende temperaturen in eenzelfde tijdsgebied, zodanig over de horizontale tijdsas verschoven kunnen worden dat de ene curve over de andere geschoven kan worden. Er ontstaat dan één curve met een groter tijdsbereik bij één temperatuur. Dit kan goed worden beschreven met het tijd-temperatuur superpositie principe (Ferry [8]). Dit principe zegt dat tijd en temperatuur een equivalent effect hebben op het reologisch gedrag van polymeren. Voor amorphe kunststoffen en temperaturen tussen de glastemperatuur T_g en $T_g + 100$ K geeft de WLF-vergelijking goede waarden voor de horizontale verschuiving a_T over de tijdsas. Er geldt

$$\log(a_T) = \frac{-c_1(T-T_0)}{c_2+(T-T_0)} \quad (2.91)$$

Experimenteel kan de waarde van a_T nauwkeurig verkregen worden door de fasehoek δ als functie van de frequentie ω horizontaal te shiften, daar δ veel informatie bevat.

$$\delta(\omega a_T, T_0) = \delta(\omega, T) \quad (2.92)$$

Na de horizontale shift moet op de curves van de moduli vaak nog een verticale shift worden uitgevoerd voor de temperatuursdichtheidscorrectie (Ferry [8]). De verticale verschuiving b_T van de curves over de temperatuuras wordt meestal uitgevoerd op de dynamische modulus G_d . De factor b_T kan worden gemodelleerd door

$$b_T = \frac{\rho_0 T_0}{\rho T} \quad (2.93)$$

$$G_d(\omega a_T, T_0) = b_T G_d(\omega, T) \quad (2.94)$$

Onderzoek naar b_T is ook gedaan door Scholtens [22].

De dichtheid ρ bij de verschillende temperaturen voor vergelijking (2.93) kan m.b.v. de Tait-vergelijking beschreven worden. De Tait-vergelijking is een voorbeeld voor een van een pvT-relatie voor amorphe kunststoffen :

$$\frac{1}{\rho}(T,p) = v(T,p) = v_0(T) \left(1 - 0.0984 \ln \left(1 + \frac{P_0}{B(T)} \right) \right) \quad (2.95)$$

met

$$\begin{aligned} v_0(T) &= v_{g,0} + b_3(T - T_g) \\ B(T) &= b_1 \exp(-b_2 T) \\ T_g &= T_{g,0} - s P_0 \end{aligned} \quad (2.96)$$

De waarden voor b_1 , b_2 , b_3 , s , T_g en $v_{g,0}$ zijn materiaalafhankelijke parameters

Hoofdstuk 3

EXPERIMENTEN, MATERIALEN, PROCEDURES EN RESULTATEN

3.1 Inleiding

In dit hoofdstuk worden de procedures beschreven die bij de uitvoering van de experimenten zijn gevolgd. Verder worden de resultaten van de lineaire en niet-lineaire experimenten getoond en worden hieruit de parameters bepaald die ingevuld worden in de verschillende modellen. Hiermee kunnen vervolgens andere stromingen dan die waarmee de parameters zijn bepaald worden voorspeld.

3.2 Sample preparatie

De gebruikte materialen zijn PS 678E en PC Makrolon CD 2000. Voor het meten onder afschuiving op de Rheometrics zijn samples nodig in de vorm van ronde schijfjes. De gebruikte afmetingen zijn: begindiktes van 1.5 en 2.0 mm en diameters van 8, 15 en 25 mm. Als eerste moet het granulaat, de uitgangsvorm van het materiaal, gedroogd worden. Dit gebeurt bij 20 K onder T_g en moet minimaal 4 uur. De samples zijn gemaakt door het gedroogde granulaat bij ca. 100 K boven T_g onder druk in een mal op te smelten. De gebruikte kracht is de maximale perskracht van 100 kN. De perstijd is in alle gevallen een half uur. De samples met een diameter van 25 mm zijn gemaakt in een mal met de afmetingen van de schijfjes (diameter 25 x 2 mm (in één mal worden 5 schijfjes gemaakt)). De andere samples zijn gestanst uit een geperste plaat (160 x 160 x 1.5 mm).

3.3 Procedures en experimenten

3.3.1 De Rheometrics RDS II

De gebruikte opstelling is een standaarduitvoering van de Rheometrics Dynamic Spectrometer RDS II. Het is hierbij niet mogelijk het eerste normaalspanningsverschil te meten. Voor de op te leggen afschuiving geldt dat bij spanningsrelaxatie na een stap in de afschuiving en bij een kegelhoek van 0.1 rad bij een plaat-kegel meting de maximale afschuiving van de machine 5 [-] is. Verder geldt dat de uitzettingscoëfficiënt van het gebruikte apparaat $1.5 \mu\text{m/K}$ bedraagt.

3.3.2 Uitvoering van de experimenten

Voor de dynamische metingen is gebruik gemaakt van de plaat-plaat geometrie met een diameter van 25 mm. De frequenties worden doorlopen van 500 tot 0.1 Hz. De maximale

afschuiving is 0.013 rad, wat bij een sampledikte van 2 [mm] inhoudt dat $\gamma \leq 0.08$ [-]. Dit valt ruim binnen het lineaire bereik van het gebruikte materialen. Gemeten worden de fasehoek δ en de dynamische modulus G_d als functie van de frequentie ω , bij verschillende temperaturen. De dynamische metingen zijn uitgevoerd in stikstofatmosfeer.

Bij de niet-lineaire metingen is gebruik gemaakt van de plaat-kegel geometrie. Voor spanningsrelaxatie na een stap in de afschuiving is gebruik gemaakt van een plaat met een diameter van 15 mm en een kegelhoek van 0.1 rad. Dit omdat bij een diameter van 25 mm het maximaal toelaatbare koppel wordt overschreden bij de hoge afschuivingen ($\gamma > 3$). Bij een kegelhoek van 0.1 rad is γ_{\max} 5 [-]. Door de kegelhoek te verkleinen naar 0.05 rad kan γ_{\max} verhoogd worden tot 10 [-]. Bij deze metingen worden de resultaten zeer onbetrouwbaar doordat door de kleine kegelhoek zeer kleine geometrische afwijkingen al grote meetfouten veroorzaken en de stijfheid van het apparaat van invloed wordt. De maximale meettijd bedraagt 100 s. Het aanbrengen van de stap in de afschuiving kost ca 0.06 s. Gemeten wordt de relaxatiemodulus (afschuifspanning) als functie van de tijd bij verschillende afschuivingen.

Bij spanningsopbouwexperimenten is gebruik gemaakt van een kegelhoek van 0.1 rad en een diameter van 25 mm. Gemeten wordt tot 100 s. Gemeten wordt de afschuifviscositeit (afschuifspanning) als functie van de tijd bij verschillende afschuifsnelheden. Als de afschuiving γ boven een zekere waarde komt (γ_{\max}) treden er processen op in het sample, zoals smeltbreuk, waardoor de metingen niet meer betrouwbaar zijn. Voor PS blijkt dat $\gamma_{\max} = 20$.

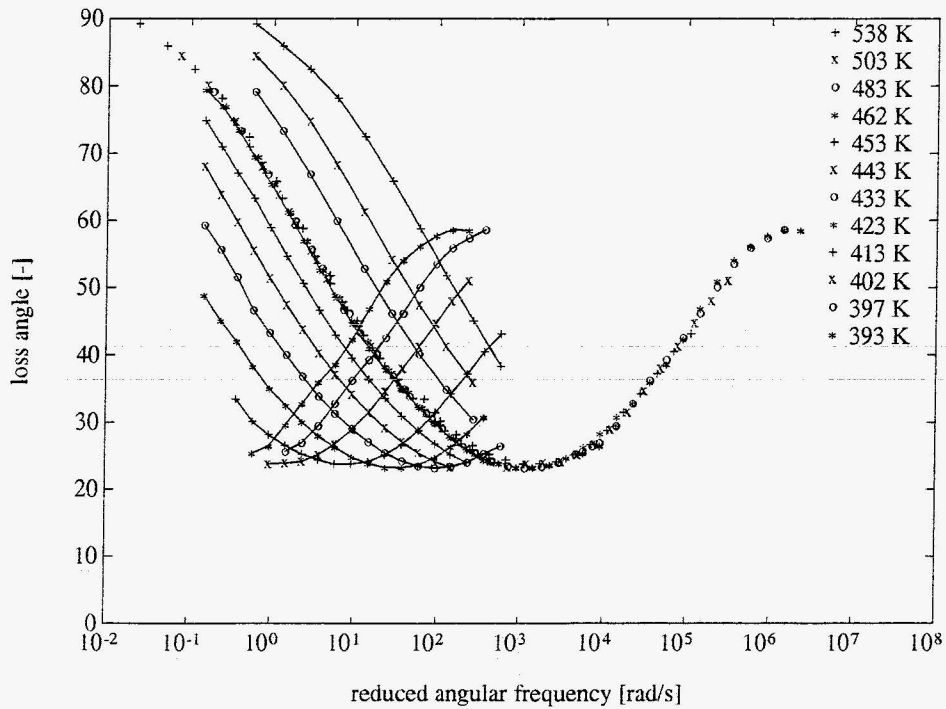
Bij spanningsrelaxatie na stationaire afschuiving wordt een spanningsopbouw experiment uitgevoerd tot $\gamma = \gamma_{\max}$, daar bij lagere γ de stationaire waarde nog niet bereikt is. Vervolgens wordt de spanningsrelaxatie als functie van de tijd gemeten. De meetomstandigheden zijn hetzelfde als bij de spanningsopbouw experimenten.

Bij de niet-lineaire metingen is in eerste instantie gebruik gemaakt van verwisselbare plaatjes. Voordeel hiervan is dat verschillende diameters en kegelhoeken kunnen worden gebruikt. De eigen spanningsopbouwmetingen gaven echter grote afwijkingen met metingen uit literatuur (Douven [7]). Later zijn metingen uitgevoerd met vaste plaat en kegel. Resultaten van deze metingen zijn wel vergelijkbaar met andere metingen uit de literatuur. Dit wordt in paragraaf 3.4.4 verder uitgewerkt.

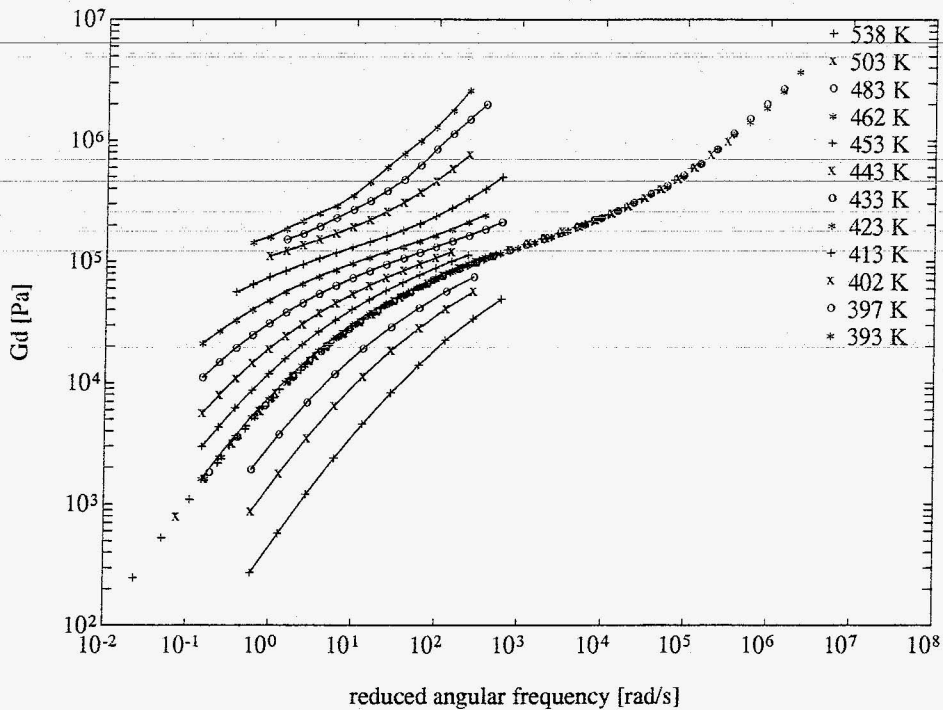
3.4 Resultaten

3.4.1 Lineair visco-elastische metingen in de smelt

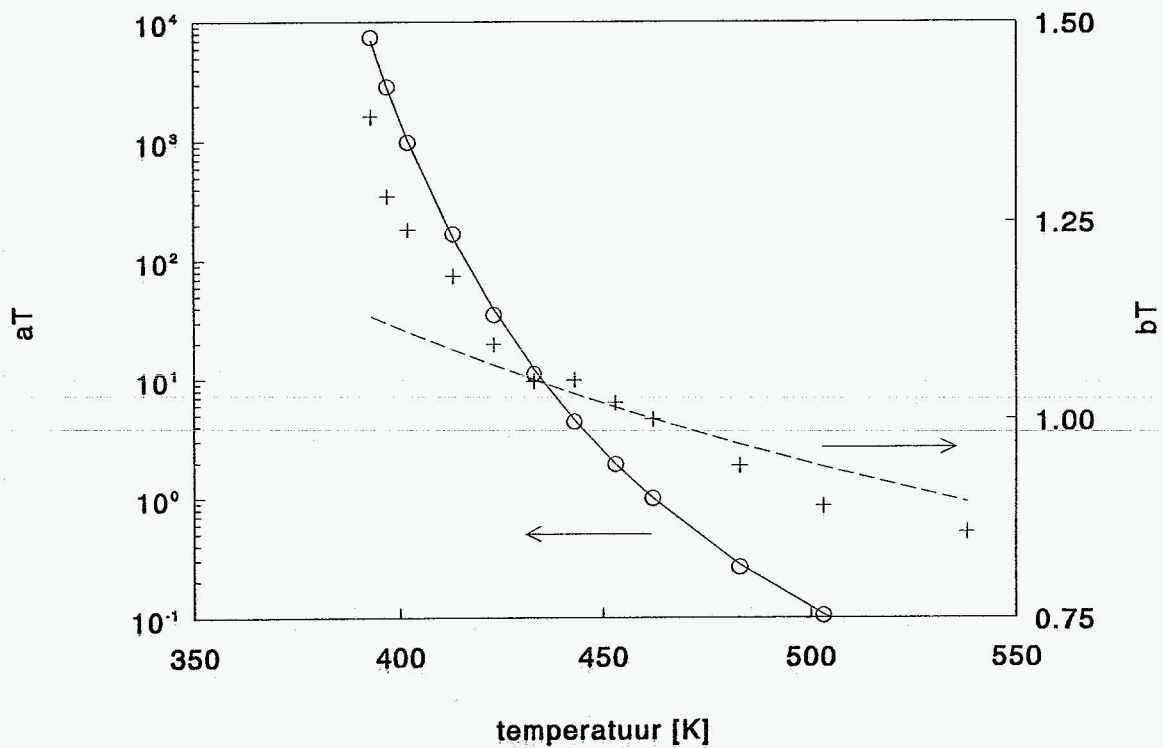
PS 678E is gemeten bij temperaturen tussen 393 K en 538 K. In figuur 3.1 staat de verlieshoek δ uitgezet tegen de frequentie voor alle temperaturen. Horizontaal shiften van de curves langs de frequentie-as geeft de mastercurve bij $T = 462$ K. Figuur 3.2 laat de dynamische modulus G_d uitgezet tegen de frequentie zien voor alle temperaturen. In deze figuur zijn alle curves ook vertikaal geshift. In figuur 3.3 zijn de horizontale en verticale



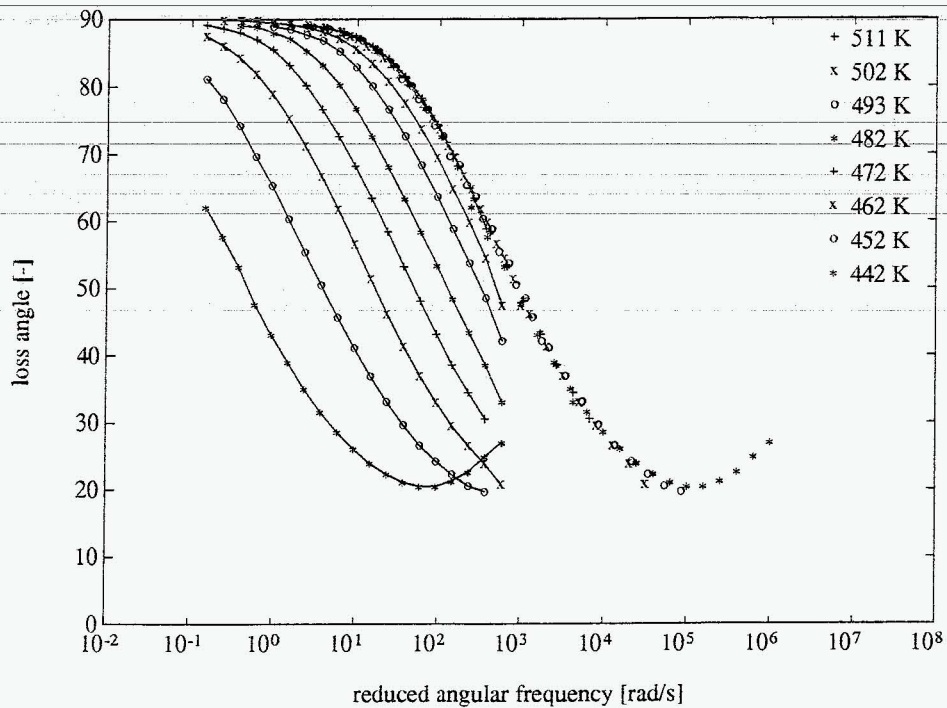
figuur 3.1: Fasehoek uitgezet tegen de hoekfrequentie voor verschillende temperaturen voor PS 678E. De referentietemperatuur van de mastercurve is 462 K.



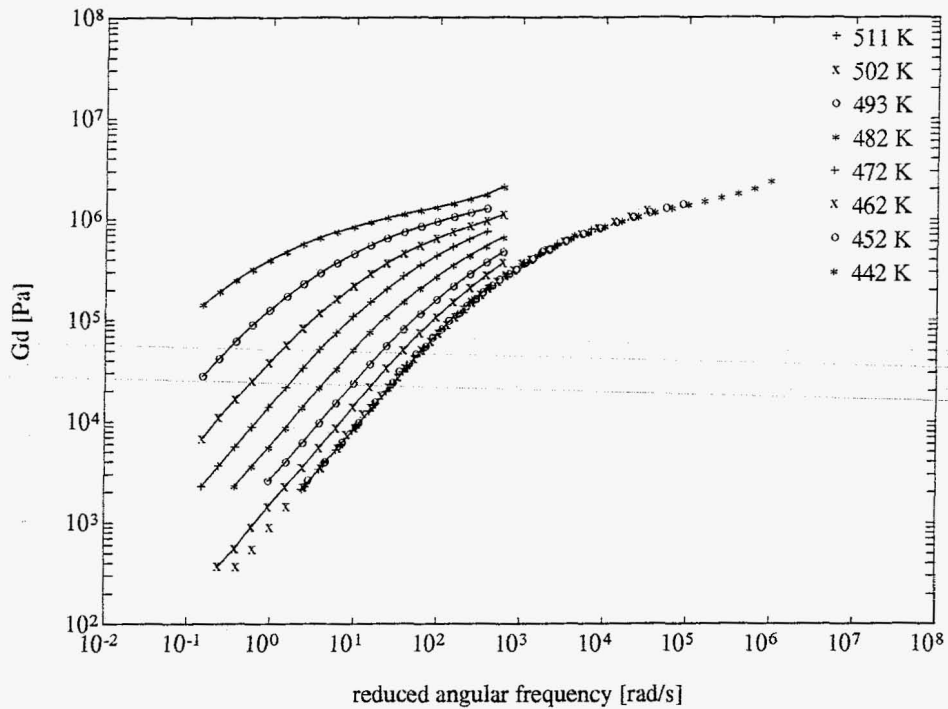
figuur 3.2: Dynamische modulus uitgezet tegen de hoekfrequentie voor verschillende temperaturen voor PS 678E. De referentietemperatuur van de mastercurve is 462 K.



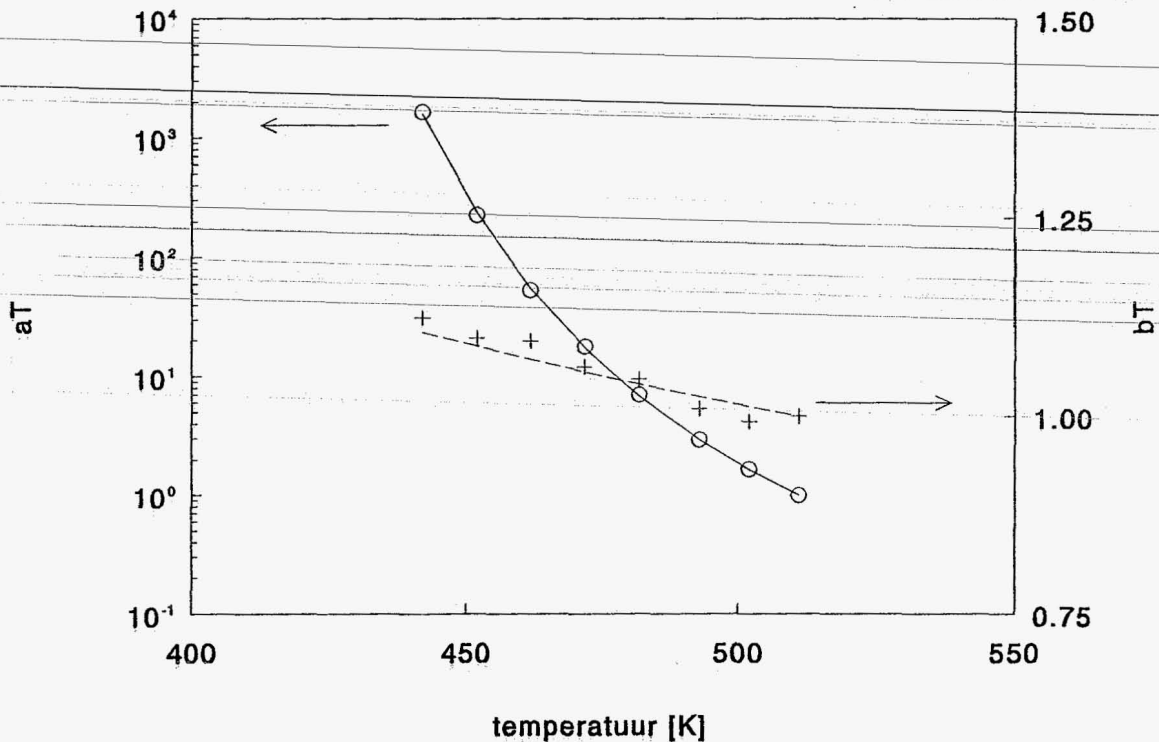
figuur 3.3: Horizontale verschuiving a_T (o: experiment, -: WLF fit), en verticale verschuiving b_T (+: experiment, --: temp. dichtheidscorrectie) tegen de temperatuur voor PS 678E.



figuur 3.4: Fasehoek uitgezet tegen de hoekfrequentie voor verschillende temperaturen voor PC Makrolon CD 2000. De referentietemperatuur van de mastercurve is 511 K.



figuur 3.5: Dynamische modulus uitgezet tegen de hoekfrequentie voor verschillende temperaturen voor PC Makrolon CD 2000. De referentietemperatuur van de mastercurve is 511 K.



figuur 3.6: Horizontale verschuiving a_T (o: experiment, -: WLF fit), en verticale verschuiving b_T (+: experiment, -: temp. dichtheidscorrectie) tegen de temperatuur voor PC Makrolon CD 2000.

shiftfactoren uitgezet als functie van de temperatuur. Voor de horizontale shiftfactoren kan de WLF-vergelijking (2.87) worden uitgewerkt, zie tabel 3.1. De gemeten verticale shiftfactoren zijn beschreven met vergelijking (2.89). De parameters gebruikt in de Tait-vergelijking staan in tabel 3.2 [Douven].

Tabel 3.1: WLF-parameters.

	PS 678E	PC Makrolon CD 2000
c_1	4.54	3.05
c_2 K	150.36	134.72
T_0 K	462	511

tabel 3.2: materiaalparameters voor Tait-vergelijking.

	PS 678E	PC Makrolon CD 2000
b_1 MPa	975.8	868
b_2 $1/K$	3.6e-3	4.078e-3
b_3 mm^3/grK	0.58	0.577
$v_{g,0}$ mm^3/kg	975,8	868
$T_{g,0}$ K	358	423

Tevens zijn in figuur 3.3 de berekende curves geplot. De horizontale shift kan perfect worden gemodelleerd door de WLF-vergelijking. De verticale shift laat een grote afwijking zien met de temperatuurdichtheids-correctie.

PC Makrolon CD 2000 is gemeten bij temperaturen tussen 442 K en 511 K. De resultaten van deze metingen zijn te zien in de figuren 3.4 t/m 3.6. De verticale shift komt hier redelijk overeen met de berekende curve.

3.4.2 Beschrijving van de mastercurve van δ en G_d voor PS

Als de hoekfrequentie ω naar 0 gaat, gaat de fasehoek δ naar $\pi/2$, wat inhoudt dat het materiaalgedrag geheel visceus wordt. Als ω naar oneindig gaat, gaat δ naar 0, wat inhoudt dat het materiaalgedrag geheel elastisch wordt (Ferry [8]). In het tussengebied vertoont de curve nog een minimum en een maximum (Het maximum en het verdere verloop van de curve worden gemeten onder T_g). Het gebied bij lage ω dat onder de $\pi/4$ grens ligt is het plateau-gedeelte in de G_d -curve. Daar de plateau-modulus in zeer grote mate bepaald wordt door de molekuullengte, wordt het minimum in de δ -curve dat dus ook. Een grotere molekuullengte zal een vlakker verloop van de plateau-modulus veroorzaken en dus zal het minimum in de δ -curve lager komen te liggen. Het gedeelte dat bij grote ω in de δ -curve onder de $\pi/4$ grens

ligt gaat monotoon naar 0 toe. Voor het gedrag van PS onder T_g wordt verwezen naar Douven [7]. Voor het verloop van de curves van PC kan een analoog verhaal worden gehouden.

3.4.3 Bepaling van de lineair visco-elastische parameters

De lineair visco-elastische parameters die in de constitutieve vergelijkingen van Leonov en Wagner worden gebruikt, kunnen worden bepaald met de gelineariseerde vergelijkingen voor de opslag- en verliesmodulus. Voor het Wagner-model zijn de lineaire parameters λ_i en G_i . Het Leonov-model heeft nog een extra parameter, η_p , die eigenlijk de limietviscositeit voorstelt als λ naar 0 gaat. Het bepalen van de lineaire parameters houdt in dat de vergelijkingen voor G' en G'' gefit worden op de experimenteel bepaalde waarden voor G' en G'' . De eenvoudigste manier om de parameters te bepalen is m.b.v. de kleinste kwadraten methode. Hierbij worden de waarden van λ_i vooraf gekozen. Meestal worden de λ_i 's equidistant over de tijd genomen. De waarden van G_i worden vervolgens bepaald door het minimaliseren van

$$X^2 = \sum_{j=1}^N \left[\left(\frac{\hat{G}'(\omega_j)}{G'_j} - 1 \right)^2 + \left(\frac{\hat{G}''(\omega_j)}{G''_j} - 1 \right)^2 \right] \quad (3.1)$$

waarbij $\hat{G}'(\omega_j)$ en $\hat{G}''(\omega_j)$ de geschatte waarden zijn, die verkregen worden uit vergelijking (2.23) resp. (2.50) en N is het aantal meetpunten. Bepaling van het minimum uit vergelijking (3.1) is niet zo moeilijk. Echter de gevonden oplossingen $G=(G_1, \dots, G_M)$ in een M -dimensionale ruimte zijn niet van grote betekenis als het gebied rond het minimum zeer vlak is. Een punt G^* dat veel verschilt van G zal dan ook tot een X^2 -waarde leiden die zeer dicht zal liggen bij de minimale X^2 . Doordat de metingen altijd enige ruis bevatten, zal dus ook G^* een goede oplossing zijn als deze wordt bepaald bij een tweede meting, omdat in dat geval G^* dan juist het minimum bepaalt. Dit probleem doet zich vooral voor als de meetdata gerelateerd is aan een functie die gegeven wordt door een integraalvergelijking van de eerste orde. Er is in dus geen unieke oplossing. Dit probleem wordt in de literatuur aangeduid als een 'ill-posed problem' (Honerkamp [10]). Als men niet geïnteresseerd is in een fysisch juiste oplossing, voldoet iedere oplossing. Als dit echter wel het geval is moeten de fysisch juiste oplossingen uit de set van mogelijke oplossingen gevonden worden door meer informatie aan het systeem toe te voegen. Voor een klein aantal modes kan m.b.v. de kleinste kwadraten methode door te proberen toch een fysisch juiste oplossing worden gevonden. Honerkamp [10] lost het probleem op door gebruik te maken van regularisatie-methode van Tikhonov en Philips (Honerkamp [11],[12]). Hierbij wordt een regularisatie-parameter ζ geïntroduceerd, die voor een stabielere oplossing zorgt, ook als een groter aantal modes wordt gekozen. Voor een optimaal gebruik van de regularisatie-parameter moet deze aan de hand van de bekende lineaire data worden bepaald. Dit geeft echter nog problemen, omdat dit minimalisatie-probleem met de gegeven literatuur niet reproduceerbaar is.

Een geheel andere methode is om beide parameters door niet-lineair fitten te bepalen. In dat geval moet voor G_i en λ_i een beginschatting worden gemaakt van waaruit door een iteratieproces de optimale oplossing volgt. Voor de beginschatting kan λ_i equidistant over de tijd worden gekozen. Voor G_i kan een beginschatting worden gemaakt door het continue spectrum te berekenen volgens (Booij [5])

$$H(\tau) = \frac{1}{2}(G_d \cdot \sin(2\delta))_{\omega=1/\tau} \quad (3.2)$$

Een niet-lineaire fit routine is de Levenberg-Marquart routine. Deze routine werkt goed als het aantal gekozen modes laag blijft, omdat anders negatieve waarden ontstaan. Door Winter [3] is onderzoek gedaan naar niet-lineaire parameterbepaling, zoals bij de Levenberg-Marquart methode. Daarnaast is door Winter [2] gekeken of er relaties bestaan tussen de waarden van G_i en λ_i bij optimale oplossing. Er is aangetoond dat er bepaalde relaties bestaan, die echter nog verder onderzocht moeten worden.

De eigen parameterbepaling is gedaan volgens een aangepaste Levenberg-Marquart methode en de Honerkamp methode. Als aantekening moet vermeld worden dat bij de Honerkamp methode niet gebruik gemaakt is van de optimale ζ , maar van empirisch bepaalde waarden. Honerkamp geeft in dat geval een minder goede fit van de data. In de tabellen 3.3 en 3.4 zijn de parameterwaarden vermeld die verkregen zijn met de Levenberg-Marquart methode (Douven [7]). Hier is met de Matlab routine 'non negative least squares method' een beginschatting gemaakt en via een iteratieprocedure met een aangepaste Levenberg-Marquart methode naar een optimale oplossing gezocht. Figuren 3.7 en 3.8 laten de experimenteel verkregen curves zien van G' en G'' voor PS en resp. PC met de berekende fit voor Wagner en Leonov. Het aantal modes is zo laag gehouden daar bij gebruik van simulatiepakketten het aantal modes een zeer grote invloed heeft op de rekentijd. Omdat in dit onderzoek daar geen aandacht hoeft te worden besteed is gekozen voor een parameterset met meer modes, omdat de beschrijvende curves dan een vloeiender verloop krijgen, zie figuur 3.9. In de rest van het verslag is dan ook gewerkt met de uitgebreide parameterset zoals gegeven in appendix D.

tabel 3.3: lineair visco-elastische parameters voor PC Makrolon CD 2000.

mode nr.	Leonov		Wagner/Papanastasiou	
	$\eta_r = 0.678$	Pas		
i	λ_i s	η_i Pas	λ_i s	η_i Pas
1	9.238e-3	3.101e+2	5.64e-3	2.85e+2
2	9.548e-4	2.596e+2	1.003e-3	2.704e+2
3	1.852e-4	6.846e+1	1.785e-4	6.22e+1
4	4.817e-5	1.135e+1	3.177e-5	1.385e+1
5	1.804e-5	4.254	5.653e-6	2.971e-1
6	2.019e-6	1.377	1.006e-6	1.521

tabel 3.4: lineair visco-elastische parameters voor PS 678E.

mode nr.	Leonov		Wagner/Papanastasiou	
	$\eta_r = 2.05 \quad Pas$			
i	$\lambda_i \quad s$	$\eta_i \quad Pas$	$\lambda_i \quad s$	$\eta_i \quad Pas$
1	2.250	6.011e+3	3.7	3.554e+3
2	1.965e-1	5.639e+3	3.370e-1	6.803e+3
3	1.175e-2	7.402e+2	2.371e-2	1.297e+3
4	7.872e-4	6.499e+1	1.951e-3	1.288e+2
5	5.472e-5	8.616	1.359e-4	1.738e+1
6	4.140e-6	2.335	1.159e-5	2.832
7			7.184e-7	2.867

3.4.4 Niet-lineaire metingen

De niet-lineaire metingen die zijn uitgevoerd, zijn: spanningsopbouw bij stationaire afschuifsnelheid, spanningsrelaxatie na stationaire afschuifstroming en spanningsrelaxatie na een stap in de afschuiving. Deze experimenten zijn alleen uitgevoerd voor PS. Voor PC is dit door de zeer korte relaxatietijd niet mogelijk met de gebruikte apparatuur.

Voor het bepalen van de parameters voor de verschillende dempingsfuncties zijn meetgegevens uit niet-lineaire experimenten nodig. De meetgegevens die worden gebruikt zijn deels uit eigen metingen en deels metingen uit literatuur.

Gegevens die verkregen zijn uit eigen metingen, zijn:

- relaxatie-modulus uit spanningsrelaxatie na een stap in de afschuiving,
- viscositeit uit spanningsopbouw bij stationaire afschuifsnelheid en
- viscositeit uit spanningsrelaxatie na stationaire afschuifstroming.

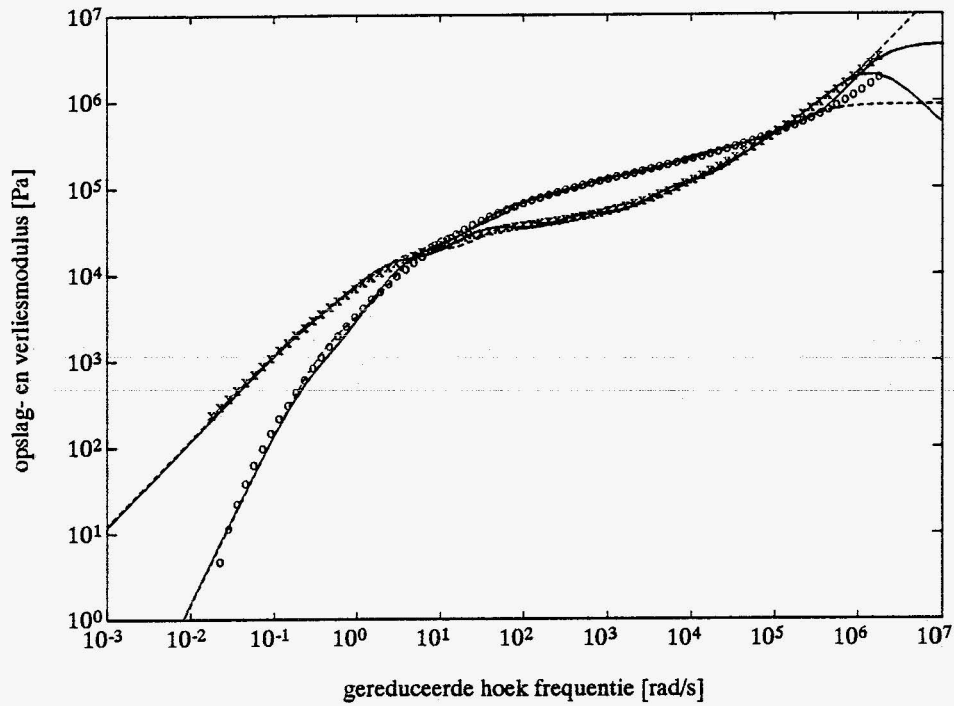
Gegevens die verkregen zijn uit metingen van DSM zijn:

- de viscositeit en eerste normaalspanningscoëfficiënt uit spanningsrelaxatie na stationaire afschuifstroming.

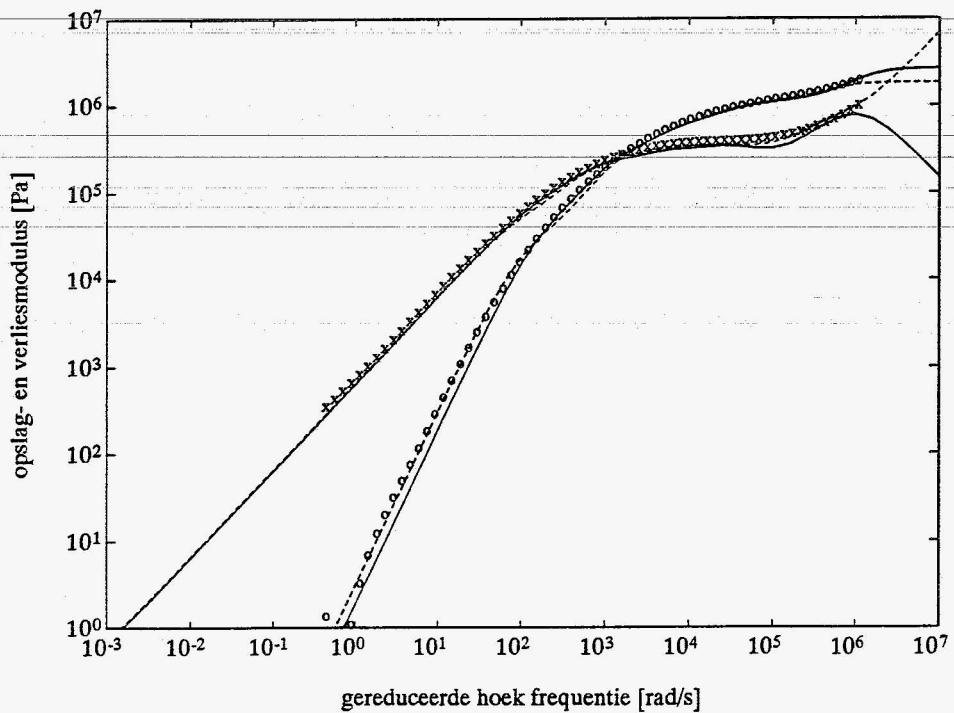
Gegevens die verkregen zijn uit Douven [7], zijn:

- de viscositeit en eerste normaalspanningscoëfficiënt uit spanningsopbouw bij stationaire afschuifsnelheid.

De spanningsrelaxatiemetingen na een stap in de afschuiving zijn uitgevoerd met verwisselbare platen. Verwisselbare platen geven als nadeel dat de stijfheid van de plaat-plaathouder verbinding te laag wordt, waardoor de absolute waarden uit de metingen niet kloppen en uit de data geen goede dempingsfunctie-parameter-schatting kan worden gemaakt. Resultaten van de metingen staan in figuur 3.10. Dat de gemeten relaxatie-modulus bij $\gamma=0.5$ onder de



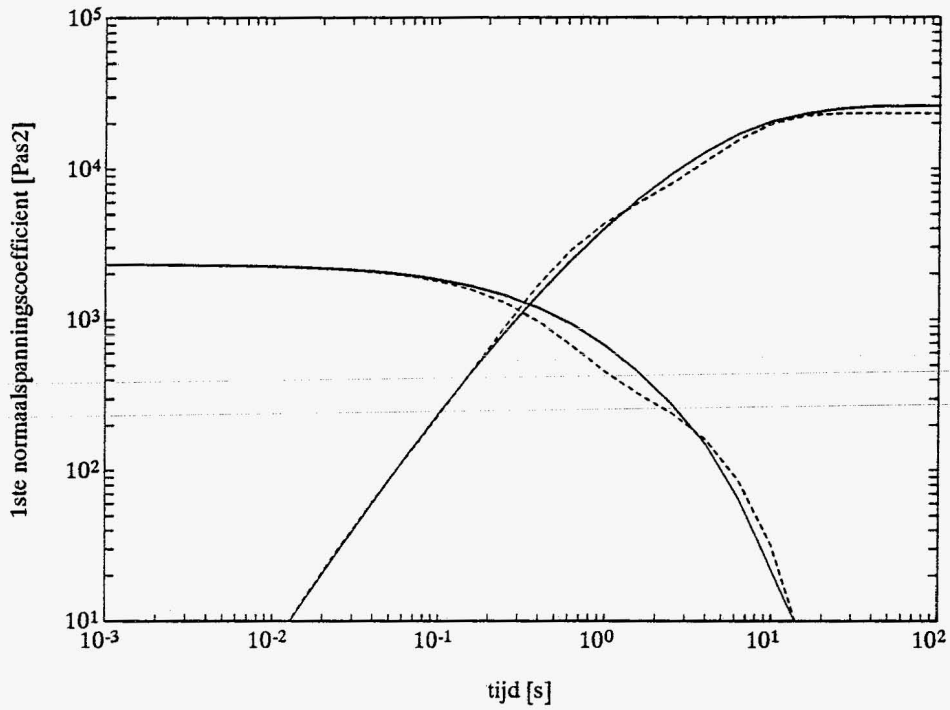
figuur 3.7: Opslag- en verliesmodulus uitgezet tegen de hoekfrequentie voor PS 678E bij $T=462$ K. (o: opslagmodulus, x: verliesmodulus, -: Wagner, --: Leonov).



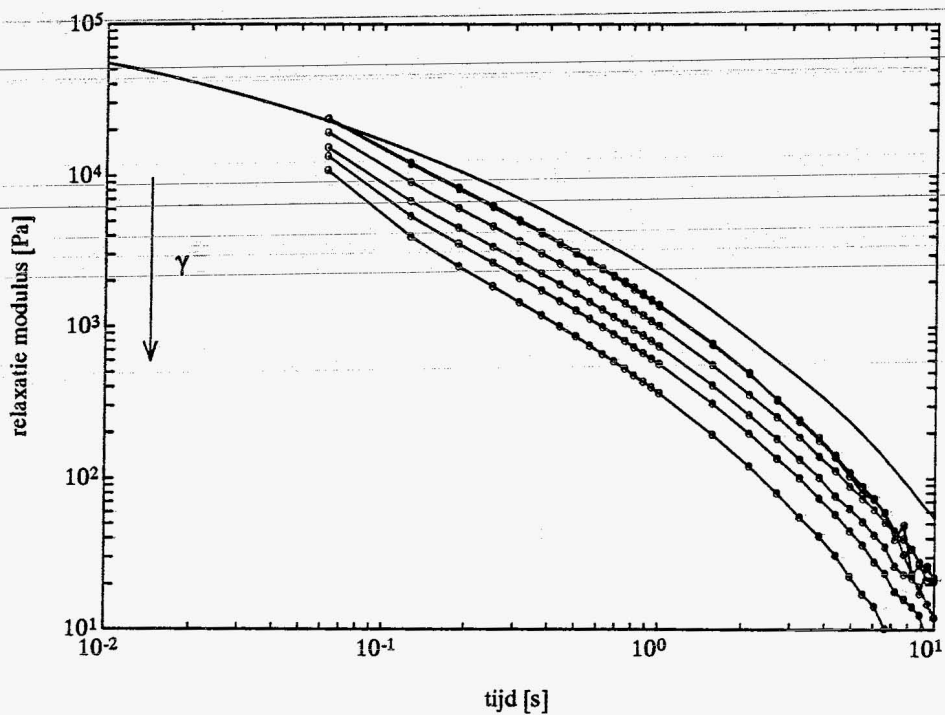
figuur 3.8: Opslag- en verliesmodulus uitgezet tegen de hoekfrequentie voor PC Makrolon CD 2000 bij $T=511$ K. (o: opslagmodulus, x: verliesmodulus, -: Wagner, --: Leonov).

berekende lineaire relaxatie-modulus ligt, zie vergelijking (2.72), is dan ook te verklaren door het gebruik van de verwisselbare platen. Dat de metingen kwalitatief wel goed zijn, valt te zien in figuur 3.11. Vertikaal shiften laat zien dat de curves voor $0.2 < t < 3$ goed samenvallen. De verschuivingfactoren $h(\gamma)$ volgens vergelijking (2.69) staan in figuur 3.12. In figuur 3.13 staat de invloed van de tijd Δt die nodig is voor het opleggen van stap in de afschuiving bij gebruik van vergelijking (2.67).

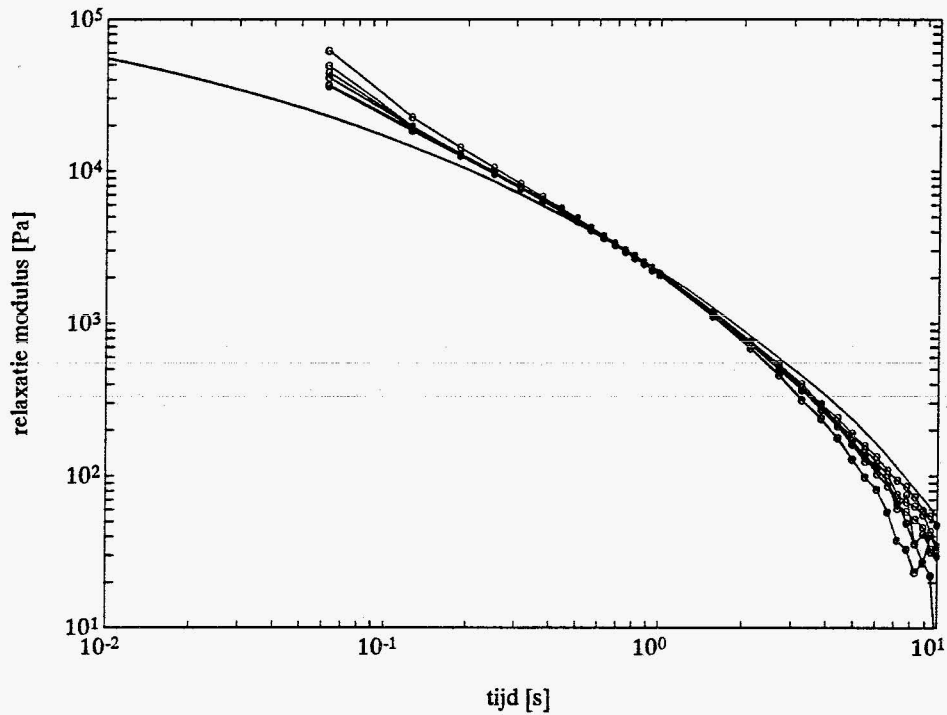
Bij spanningsopbouw is gebruik gemaakt van eigen metingen en meetgegevens uit Douven [7]. Een vergelijking van deze twee metingen is te zien in figuur 3.14. Voor de schatting van de parameters is gebruik gemaakt van 2 methoden. Bij de eerste methode wordt de dempingsfunctie gefit op de meetdata. Bij de tweede methode wordt uit de meetdata $h(\gamma)$ bepaald met vergelijking (2.83) en (2.84) en vervolgens wordt de dempingsfunctie gefit op h als functie van γ . Voor het fitten van de modelparameters is de data van de eerste normaalspanningscoëfficiënt gebruikt, omdat in vergelijking met de viscositeit deze data een veel groter bereik heeft in hetzelfde tijdsgebied en dus meer informatie bevat (Leblans [17], Booi [5]). Douven [7] heeft de parameters van de dubbele exponentiële Wagnerfunctie gefit volgens de eerste methode. De parameterwaarden staan in tabel 3.5, kolom 1. Bij gebruik van de tweede methode moeten eerst de $h(\gamma)$'s worden bepaald uit de meetdata. De $h(\gamma)$'s zijn bepaald uit de viscositeit en de eerste normaalspanningscoëfficiënt uit Douven [7] en uit de viscositeit uit eigen metingen. Resultaten hiervan staan ook in figuur 3.12. De enkele en dubbele exponentiële Wagnerfunctie en de functie van Winter & Soskey zijn gefit op de $h(\gamma)$'s die bepaald zijn uit de eerste normaalspanningscoëfficiënt. De parameterwaarden hiervan staan in tabel 3.6. De twee parametersets die bepaald zijn voor de dubbele exponentiële Wagnerfunctie worden voor spanningsopbouw met elkaar vergeleken in figuur 3.15 en 3.16. Om te controleren of de parametersets ook voldoen bij de gegeven data van spanningsrelaxatie na stationaire afschuifstroming worden beide parametersets ook hier met elkaar vergeleken. Dit is te zien in figuur 3.17 en 3.18. Het blijkt dat de parameterset die met de eerste methode is bepaald bij hogere afschuifsnelheden beter fit. Als de beide parametersets voor de dubbele exponentiële Wagnerfunctie worden ingevuld in figuur 3.12 is er een opmerkelijke afwijking tussen de beide curves. De parameterset van Douven [7] fit in het geheel niet de $h(\gamma)$'s die bepaald zijn uit de eerste normaalspanningscoëfficiënt. Dat de parameterset het verloop van de eerste normaalspanningscoëfficiënt echter wel goed beschrijft, laat zien dat het *zeer* nauwkeurig bepalen van de parameters uit $h(\gamma)$ niet noodzakelijk is. De functies van Papanastasiou en Larson zijn gefit op de $h(\gamma)$'s die bepaald zijn uit de viscositeit, omdat het verloop van $h(\gamma)$ goed overeenkomt met het verloop van de curve volgens Papanastasioufunctie tot $\gamma=10$. Fitten van Papanastasiou volgens de eerste methode op de gemeten data is niet geprobeerd, omdat door de integraal in de vergelijkingen dit veel moeilijkheden met zich mee brengt. De parameterwaarden van Papanastasiou en Larson staan in tabel 3.6 en zijn het gemiddelde van de waarden die gevonden zijn uit de fit op $h(\gamma)$ uit eigen viscositeitsmetingen en viscositeitsmetingen uit Douven [7]. Om te controleren of de gevonden waarde van de Papanastasiou-parameter voldoet is de gevonden waarde samen met de twee andere uiterste waarden ingevuld in het eerste normaalspanningsverschil voor spanningsopbouw en spanningsrelaxatie voor twee afschuifsnelheden. Dit is te zien in figuur 3.19 en 3.20. De uiterste waarden van de parameter zijn verkregen door Papanastasiou te fitten op $h(\gamma)$'s verkregen uit spanningsrelaxatie na een stap in de afschuiving (0.19) en op de $h(\gamma)$'s die verkregen zijn uit de eerste normaalspanningscoëfficiënt bij spanningsopbouw (0.073).



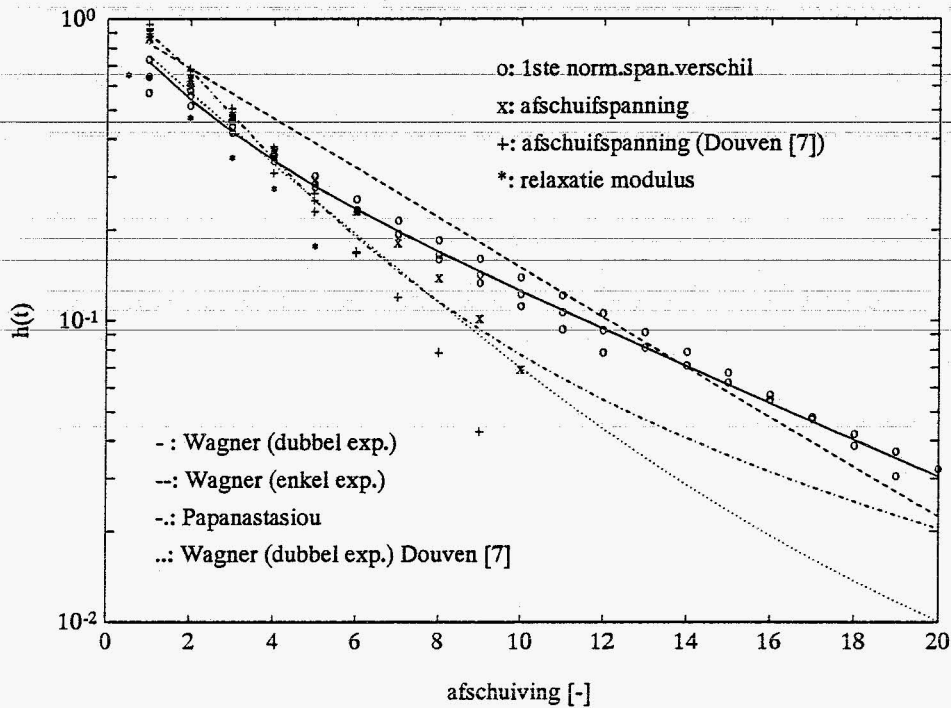
figuur 3.9: Verschil bij gebruik van een kleine en een grote parameterset voor spanningsopbouw en spanningsrelaxatie. (-: grote set, -: kleine set).



figuur 3.10: Relaxatie-modulus voor PS 678E voor spanningsrelaxatie voor verschillende γ : 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 [-] bij $t=462$ K. Lijnen verbinden punten. Bovenste lijn is de berekende lineaire relaxatie-modulus.



figuur 3.11: Verschuiving van niet-lineaire relaxatie-modulus naar de lineaire modulus voor PS 678E voor spanningsrelaxatie voor verschillende γ : 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 [-] bij $T=462$ K.



figuur 3.12: Verschuivingsfactor $h(\gamma)$ voor PS 678E uit spanningsopbouw (o,x,+) en uit spanningsrelaxatie na een stap in de afschuiving (*). - en -- zijn gefit op eerste normaalspanningsverschil uit spanningsopbouw, -.- is gefit op de afschuifspanning uit spanningsopbouw, ... is functie met data uit Douven [7].

tabel 3.5: Dempingsfunctie-parameters voor dubbele exponentiële Wagnerfunctie.

	spanningsopbouw voor PS 678E	spanningsrelaxatie voor PS 678E	parameterset voor PC Makrolon CD 2000
f	0.96	0.9996	0.52
n_1	0.29	0.2116	0.08
n_2	0.086	0.0773	0.98

Bij spanningsrelaxatie na stationaire afschuifstroming is gebruik gemaakt van metingen die uitgevoerd zijn bij DSM. Fitten van de parameters op de eerste normaalspanningscoëfficiënt zou de beste parameters op moeten leveren, omdat het bereik van de eerste normaalspanningscoëfficiënt een nog groter bereik heeft dan de eerste normaalspanningscoëfficiënt bij spanningsopbouw. Het bepalen van de parameters kan alleen door het fitten van de dempingsfunctie op de meetdata, omdat $h(\gamma)$ niet eenvoudig uit de data verkregen kan worden, zoals bij de andere twee situaties. Het fitten van de dubbele exponentiële Wagnerfunctie geeft de parameterset die in tabel 3.5, kolom 2 staat. Deze parameterset is verder niet in een figuur opgenomen. Op te merken valt dat de parameters de enkele exponentiële Wagnerfunctie sterk benaderen en de gevonden waarde van $n_1=0.21$ zeer goed overeenkomt met de 0.22 voor PS, van onbekende samenstelling, uit Laun [16].

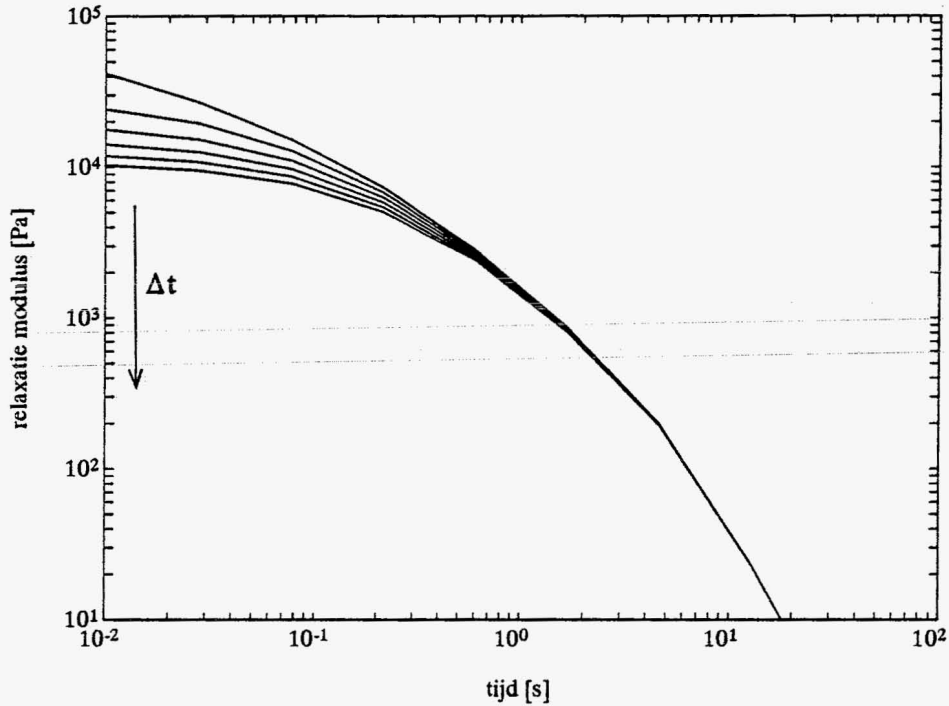
tabel 3.6: Dempingsfunctie-parameters voor PS 678E verkregen uit $h(\gamma)$.

	f_1	n, n_1, α, ζ	n_2, β
Wagner enkel exp.		0.19	
Wagner dubbel exp.	0.50	0.56	0.14
Papanastasiou		0.12	
Larson		0.36	
Winter & Soskey		0.18	1.63

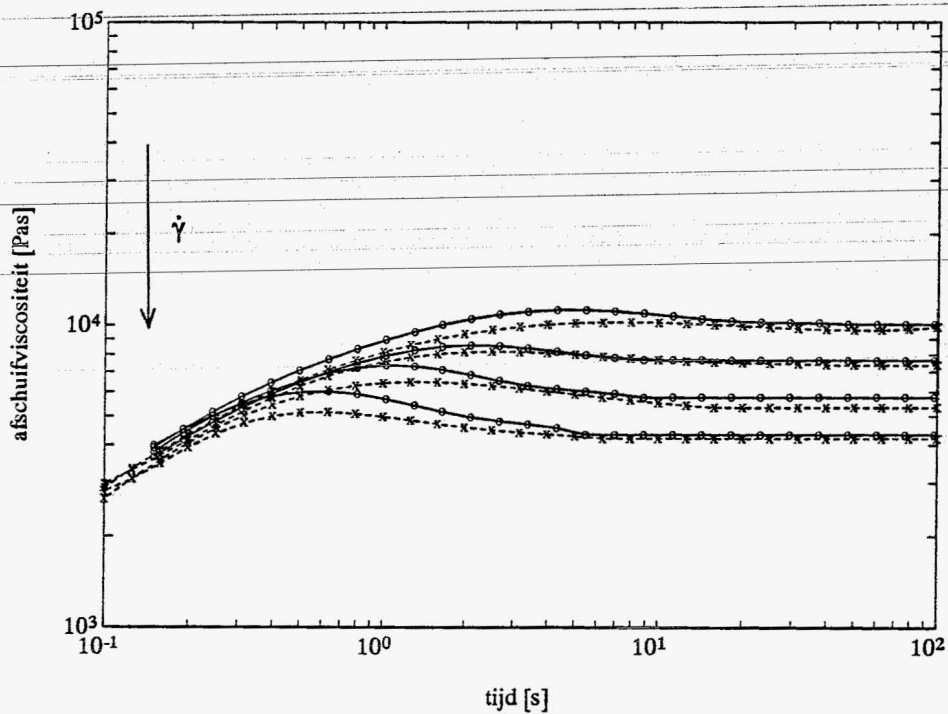
Ter illustratie van de problemen die optreden bij gebruik van verwisselbare platen worden in figuur 3.21 en 3.22 eigen metingen die uitgevoerd zijn met verwisselbare platen vergeleken met metingen uit Douven [7] resp. met metingen uitgevoerd bij DSM. Bij de spanningsopbouwmetingen is de enige overeenkomst de trend in de metingen. Door het gebruik van de verwisselbare platen ontstaan fouten in de uitlijning van de plaatkegelgeometrie en gaat de stijfheid van de opstelling eerder meespelen in vergelijking met vaste plaat en kegel.

Uit bovenstaande parameterschatting zijn de volgende keuzes gemaakt waar in het volgende hoofdstuk mee verder gewerkt wordt.

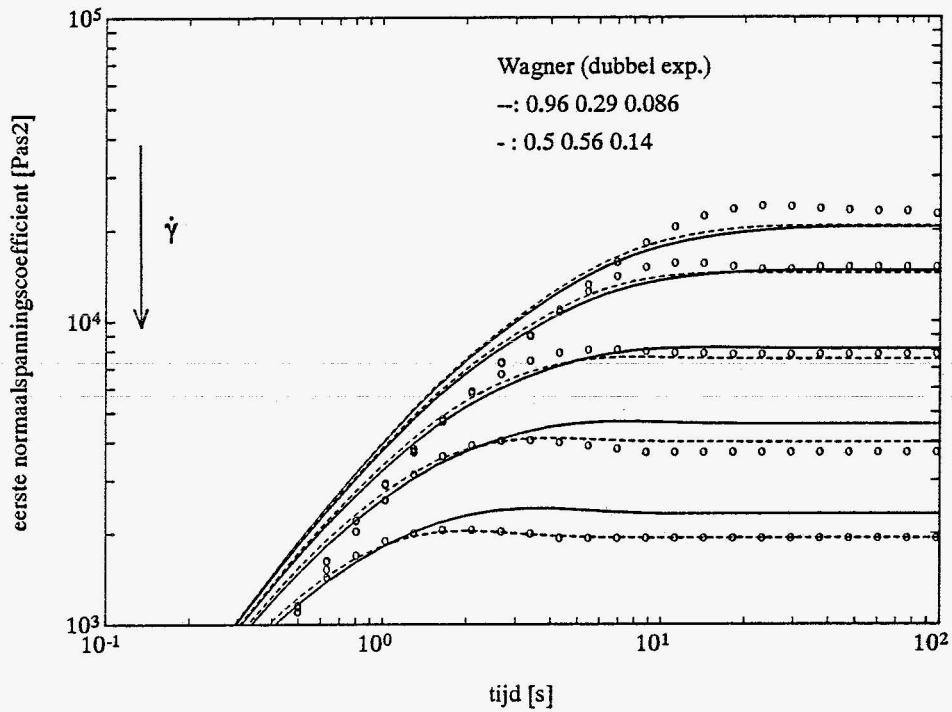
- PS: - De parameterset voor de dubbele exponentiële Wagnerfunctie is bepaald uit eerste normaalspanningscoëfficiënt bij spanningsopbouw uit Douven [7] met $h(\gamma)$ en staat in tabel 3.6, rij 2.
- De parameter voor de Papanastasioufunctie is bepaald uit de viscositeit bij spanningsopbouw uit Douven [7] en uit eigen metingen met $h(\gamma)$ en staat in tabel 3.6, rij 3.
- PC: - De parameterset voor de dubbele exponentiële Wagnerfunctie is overgenomen uit Douven [7] en is bepaald uit steady-state data voor de afschuifviscositeit. De waarden staan in tabel 3.5, kolom 3.
- De parameter voor de Papanastasioufunctie kan niet worden bepaald uit metingen en wordt in het volgende hoofdstuk bepaald.



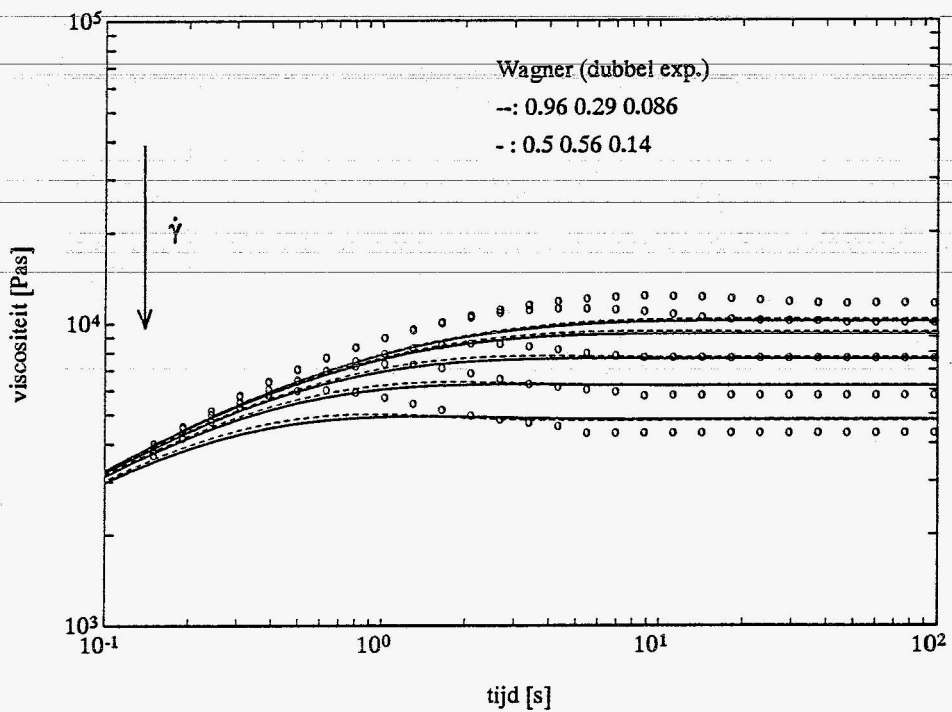
figuur 3.13: Invloed van de tijdstap Δt , die nodig is om de stap in de afschuiving aan te brengen, bij gebruik van het Wagnermodel. $\Delta t=0, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16, 0.2$.



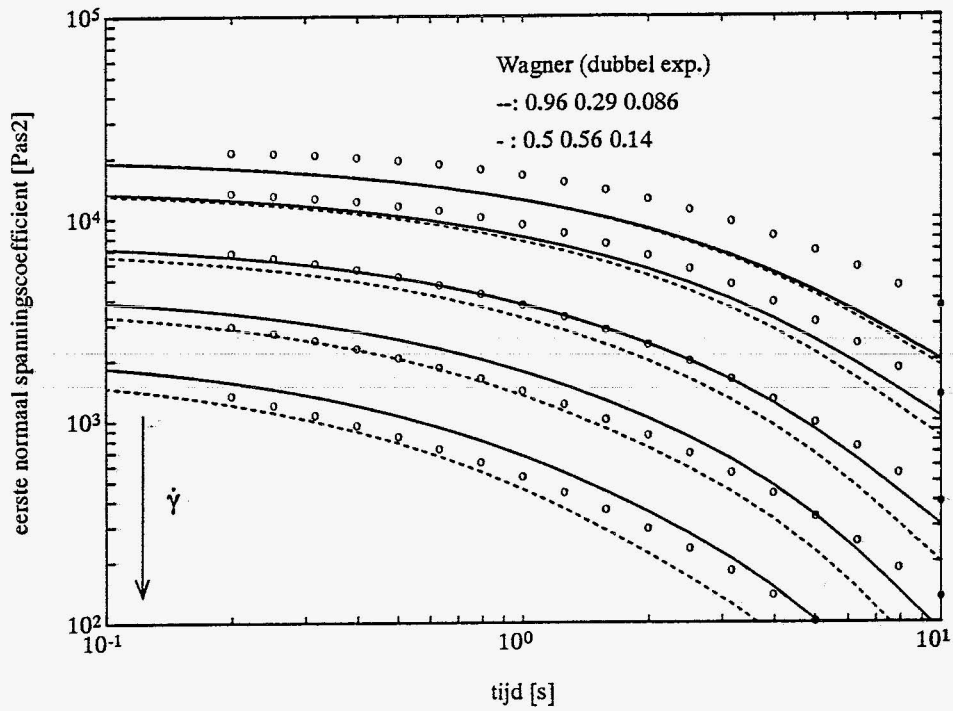
figuur 3.14: Afschuifviscositeit voor PS 678E voor spanningsopbouw voor verschillende $\dot{\gamma}$: 0.4, 1, 2, 4 [s⁻¹] bij $T=462$ K. Lijnen verbinden punten. (o: metingen uit Douven [7], x: eigen metingen).



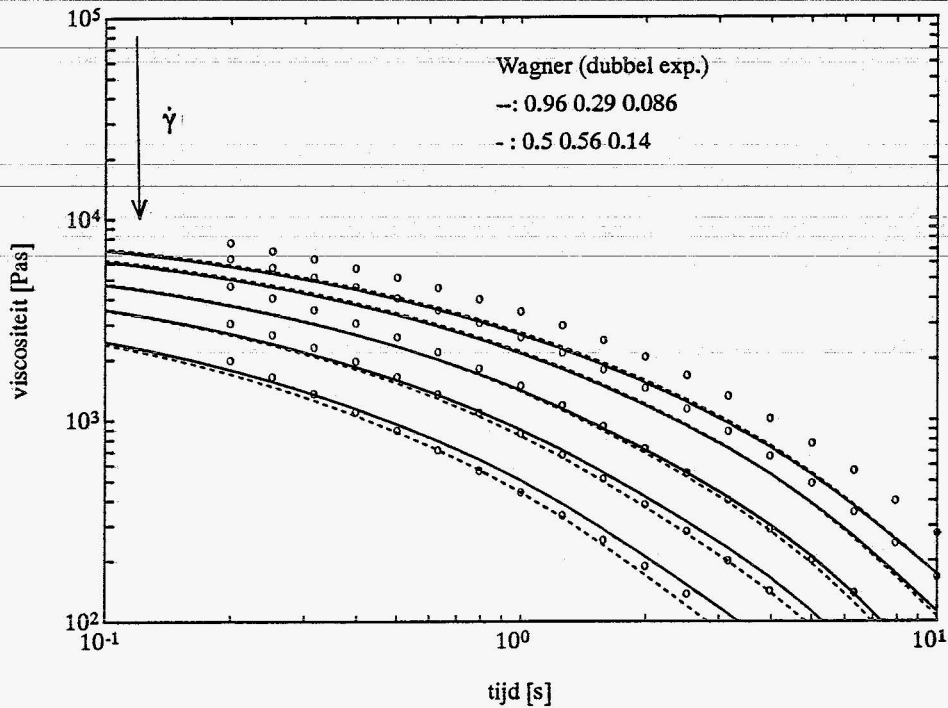
figuur 3.15: Eerste normaalspanningscoëfficiënt voor PS 678E voor spanningsopbouw voor verschillende $\dot{\gamma}$: 0.2, 0.4, 1, 2, 4 [s⁻¹] bij T=462 K. (o: metingen uit Douven [7], --: fit op meetdata, -: fit op $h(\dot{\gamma})$).



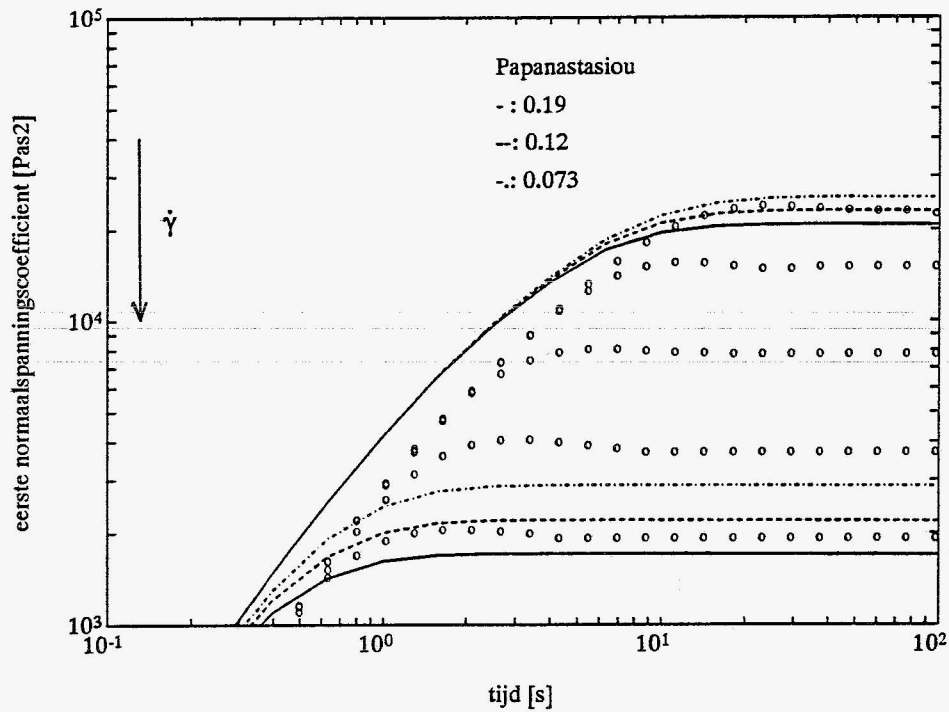
figuur 3.16: Afschuifviscositeit voor PS 678E voor spanningsopbouw voor verschillende $\dot{\gamma}$: 0.2, 0.4, 1, 2, 4 [s⁻¹] bij T=462 K. (o: metingen uit Douven [7], --: fit op meetdata, -: fit op $h(\dot{\gamma})$).



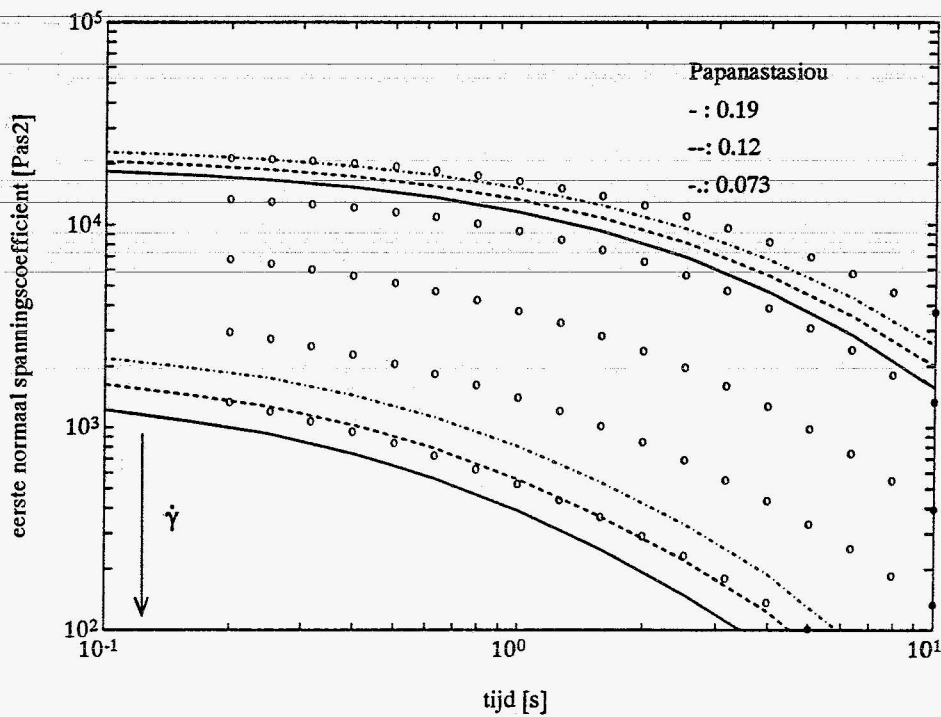
figuur 3.17: Eerste normaalspanningscoëfficiënt voor PS 678E voor spanningsrelaxatie voor verschillende $\dot{\gamma}$: 0.2, 0.4, 1, 2, 4 [s⁻¹] bij T=462 K. (o: metingen van DSM, --: fit op meetdata, -: fit op $h(\dot{\gamma})$).



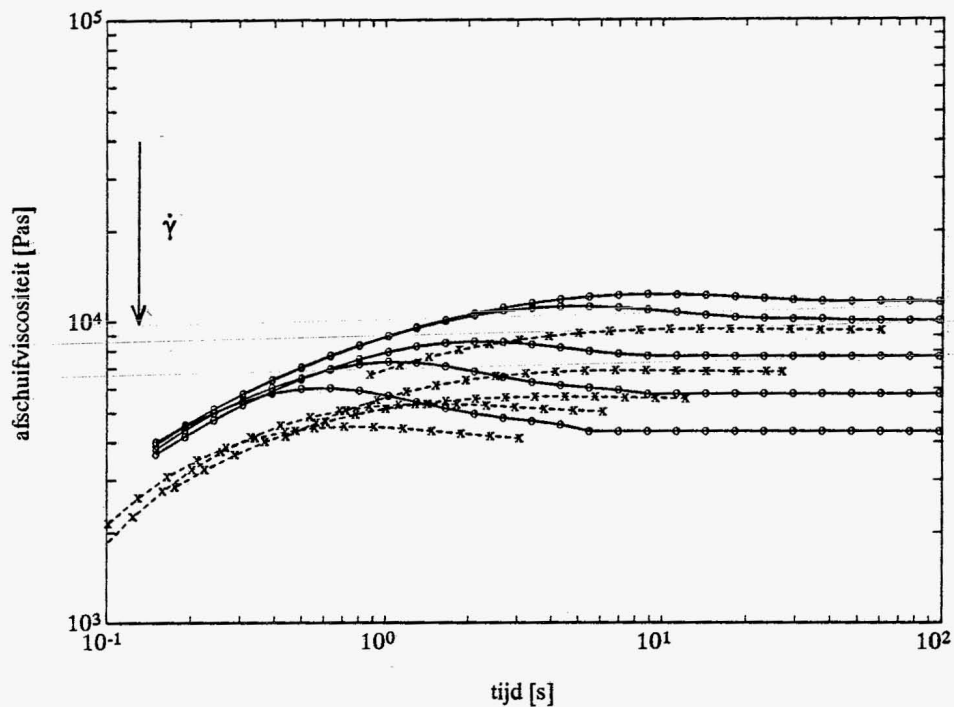
figuur 3.18: Afschuifviscositeit voor PS 678E voor spanningsrelaxatie voor verschillende $\dot{\gamma}$: 0.2, 0.4, 1, 2, 4 [s⁻¹] bij T=462 K. (o: metingen van DSM, --: fit op meetdata, -: fit op $h(\dot{\gamma})$).



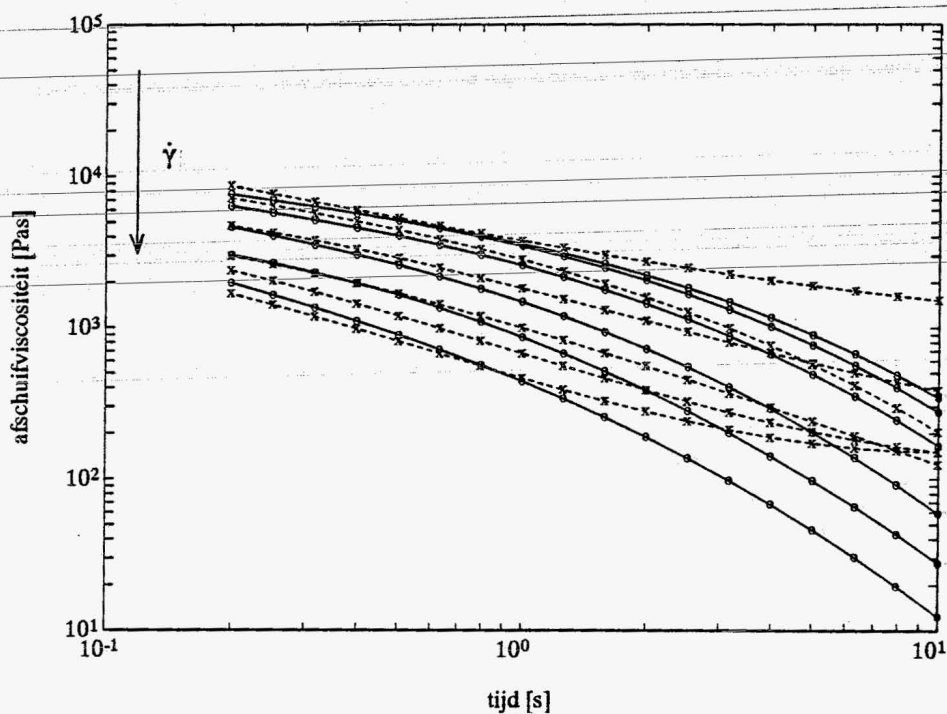
figuur 3.19: Eerste normaalspanningscoëfficiënt voor PS 678E voor spanningsopbouw voor verschillende $\dot{\gamma}$: 0.2, 0.4, 1, 2, 4 [s⁻¹] bij T=462 K. (o: metingen uit Douven [7]).



figuur 3.20: Eerste normaalspanningscoëfficiënt voor PS 678E voor spanningsrelaxatie voor verschillende $\dot{\gamma}$: 0.2, 0.4, 1, 2, 4 [s⁻¹] bij T=462 K. (o: metingen uit Douven [7]).



figuur 3.21: Afschuifviscositeit voor PS 678E voor spanningsopbouw voor verschillende $\dot{\gamma}$: 0.1, 0.2, 1, 2, 4 [s-1] bij $T=462$ K. Lijnen verbinden punten. (o: metingen uit Douven [7], x: eigen metingen).



figuur 3.22: Afschuifviscositeit voor PS 678E voor spanningsrelaxatie voor verschillende $\dot{\gamma}$: 0.2, 1, 2, 4 [s-1] bij $T=462$ K. Lijnen verbinden punten. (o: metingen DSM, x: eigen metingen).

Hoofdstuk 4

Vergelijking van de constitutieve modellen voor niet-lineair gedrag

4.1 Inleiding

In dit hoofdstuk worden de constitutieve modellen van Leonov en Wagner met elkaar vergeleken voor niet-lineair gedrag in afschuiving, waarbij gebruik wordt gemaakt van de parametersets die in het vorige hoofdstuk zijn bepaald. Voor het Wagner model is ook de Papanastasiou variant uitgewerkt. Om de modellen met elkaar te vergelijken worden 3 situaties bekeken:

- spanningsopbouw bij verschillende constante afschuifsnelheden.
- spanningsrelaxatie na stationaire afschuifstroming bij verschillende constante afschuifsnelheden.
- spanningsrelaxatie na een stap in de afschuiving bij verschillende afschuivingen.

De parameters uit de lineaire metingen voor PS en PC staan in paragraaf 3.4.3. De parameters uit de niet-lineaire metingen staan in paragraaf 3.4.4. Voor PC is echter nog geen parameter voor Papanastasiou bepaald. Uit viscositeit die met het Wagnermodel is berekend is $h(\dot{\gamma})$ met vergelijking (2.83) berekend. Door Papanastasiou te fitten op $h(\dot{\gamma})$ kan de parameter gevonden worden. Dit is ook gedaan voor PS. De waarden staan in tabel 4.1.

tabel 4.1.: dempingsfunctie-parameter voor Papanastasiou uit fit van de berekende Wagner viscositeitsverloop bij spanningsopbouw.

	PS 678E	PC Makrolon CD 2000
α	0.0783	0.0479

4.2 Spanningsopbouw bij constante afschuifsnelheid

Bij spanningsopbouw worden de afschuifviscositeit η^+ en de eerste normaal spanningscoëfficiënt Θ^+ , zoals gedefinieerd in vergelijking (2.51) en (2.52), bekeken voor $\dot{\gamma} = 0.1, 1, 10, 100, 1000$ [s^{-1}]. Voor het Leonov model moeten vergelijkingen (2.27), (2.28) en (2.29) met randvoorwaarden (2.32) numeriek worden opgelost voor bepaling van vergelijking (2.19) en samen met vergelijking (2.20) worden ingevuld in vergelijking (2.18). Voor het Wagner model zijn de analytische vergelijkingen (2.58) en (2.59) gegeven door Laun (Laun [15]). Voor het Papanastasiou model moeten vergelijking (2.77) en (2.78) numeriek worden opgelost. Voor PS staan de resultaten in figuur 4.1 en 4.2 en voor PC in figuur 4.3 en 4.4.

Uit de figuren 4.1 t/m 4.4 valt op te maken dat:

- bij toenemende $\dot{\gamma}$ de eindwaarden van Leonov afwijken van de andere twee.
- Wagner eerder afwijkt van de omhullende dan de andere twee.
- Papanastasiou bij de eerste normaalspanningcoëfficiënt geen overshoot vertoont.

4.3 Spanningsrelaxatie na stationaire afschuifstroming

Bij spanningsrelaxatie worden de afschuifviscositeit η en de eerste normaal spanningscoëfficiënt Θ , zoals gedefiniëerd in vergelijking (2.51) en (2.52), bekeken voor $\dot{\gamma} = 0.1, 1, 10, 100, 1000$ [s^{-1}]. Voor het Leonov model is de analytische vergelijking (2.33) met randvoorwaarden (2.35) gegeven. Voor het Wagner model worden de analytische vergelijkingen (2.64) en (2.65) uitgewerkt. Voor het Papanastasiou model moeten vergelijkingen (2.79) en (2.80) numeriek worden opgelost. In figuur 4.5 en 4.6 staan de resultaten voor PS en in figuur 4.7 en 4.8 staan de resultaten voor PC.

Uit de figuren 4.4 t/m 4.8 valt af te lezen dat:

- Het Leonov model bij PS eerder afvalt en bij PC een lagere waarden geeft dan de andere twee modellen.

4.4 Spanningsrelaxatie na een sprong in de afschuiving

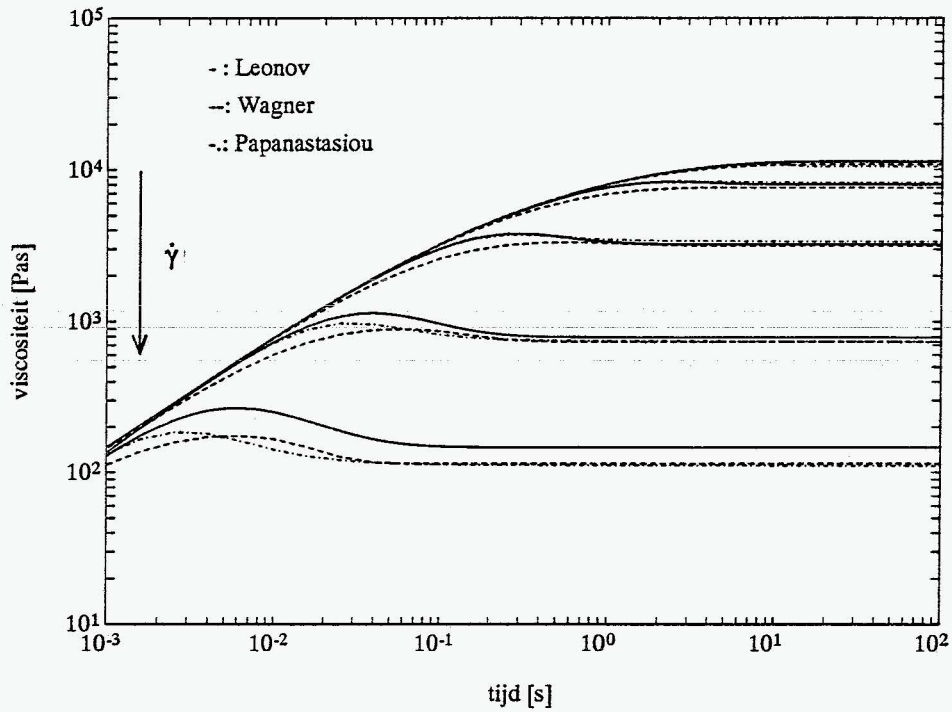
Bij spanningsrelaxatie wordt de relaxatiemodulus $G(t)$, zoals gedefiniëerd in vergelijking (2.53), bekeken voor $\gamma = 0.1, 1, 10, 30, 60$ [-]. Bij de vergelijking van de modellen wordt steeds een starttijd van $\Delta t=0$ genomen. Voor het Leonov model is de analytische vergelijking (2.33) met randvoorwaarden (2.36) gegeven. Voor het Wagner model worden de analytische vergelijkingen (2.67) en (2.77) gebruikt. Voor het Papanastasiou model moeten vergelijkingen (2.81) en (2.82) numeriek worden opgelost. Voor PS staan de resultaten in figuur 4.9 en 4.10 en voor PC in figuur 4.11 en 4.12.

Uit de figuren 4.9 en 4.10 valt af te lezen dat het Leonov model bij hogere γ 's sterk afwijkt van de andere twee modellen.

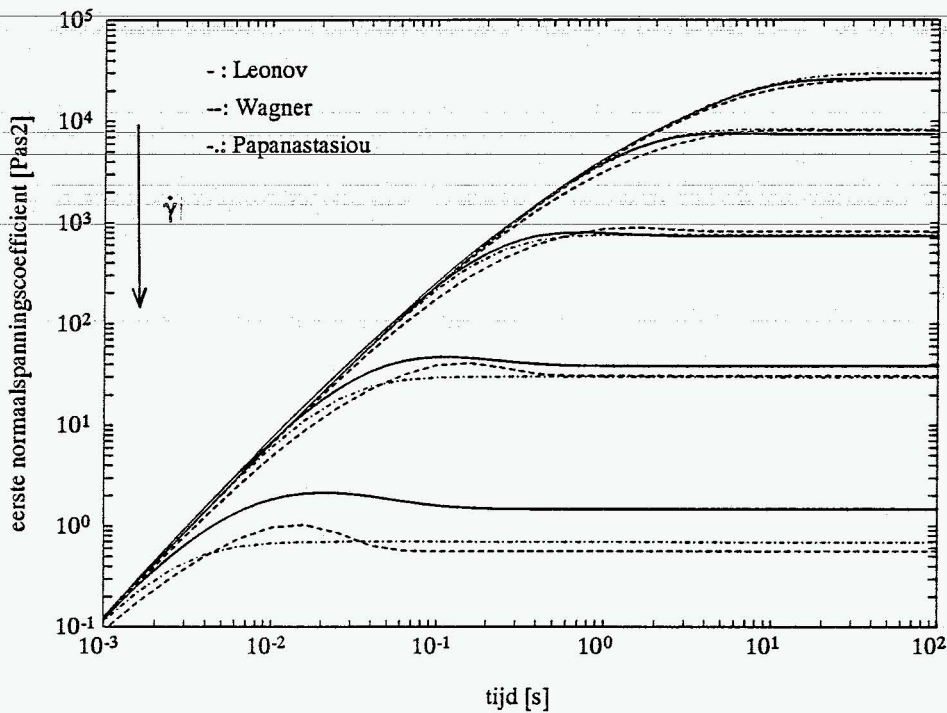
Uit de figuren 4.9 en 4.10 valt af te lezen dat:

- Leonov een grote overschatting maakt voor de beginwaarde in de relaxatie-modulus bij toenemende γ in vergelijking tot de andere twee modellen. In appendix E is dit verschil tussen de 2 modellen aan de hand van de vergelijking verklaard.
- bij PS er een groot verschil is tussen Wagner en Papanastasiou bij toenemende γ .

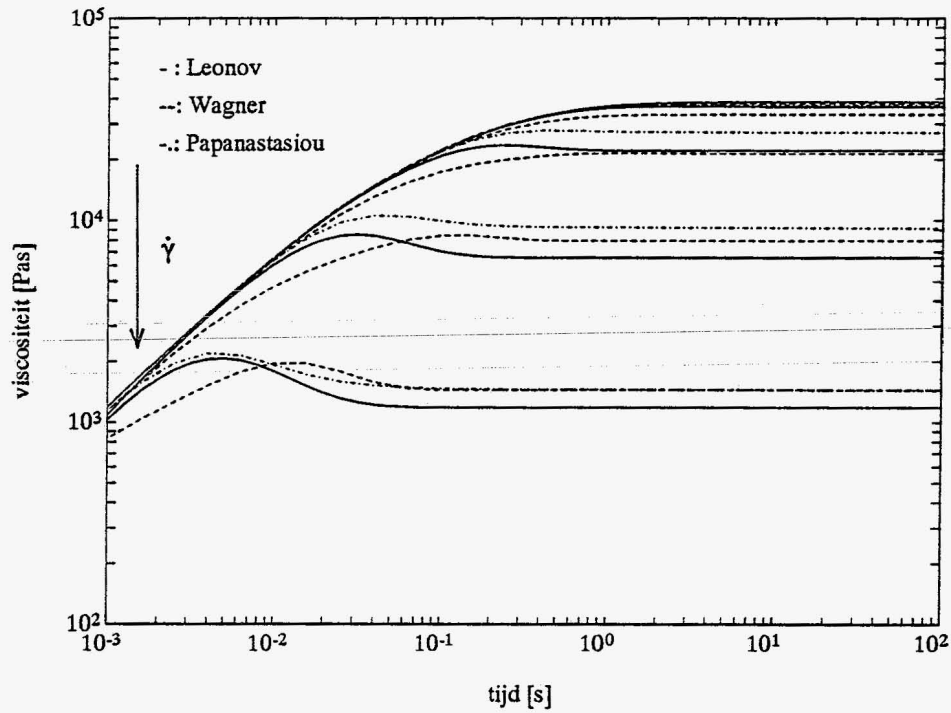
Geconcludeerd kan worden dat het Leonov model bij de relaxatie-modulus afwijkt van de andere twee en dat verschillen tussen het Wagner en Papanastasiou model voor een groot deel veroorzaakt worden door de parameterkeuze.



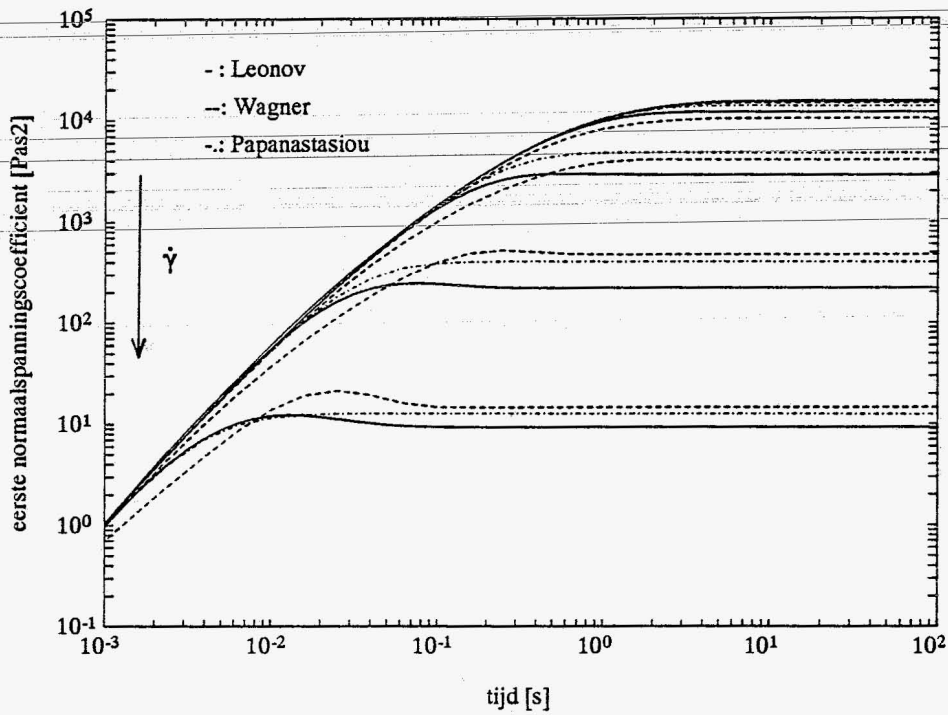
figuur 4.1: Afschuifviscositeit bij spanningsopbouw voor PS 678E voor $\dot{\gamma}$: 0.1, 1, 10, 100, 1000 [s-1] bij $T = 462$ K.



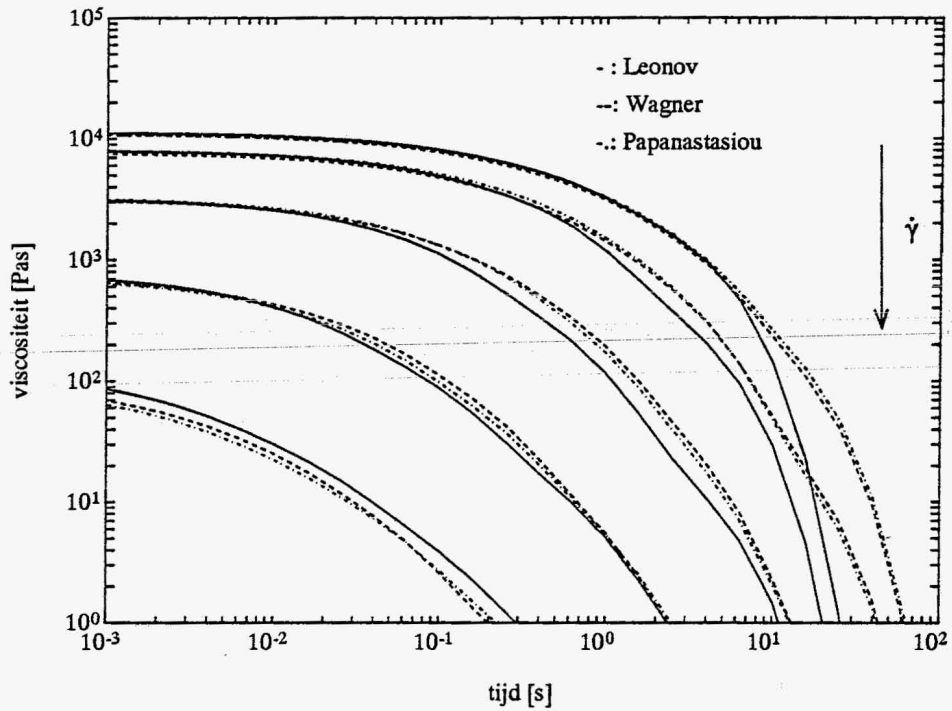
figuur 4.2: Eerste normaalspanningscoëfficiënt bij spanningsopbouw voor PS 678E. Legenda als in figuur 4.1.



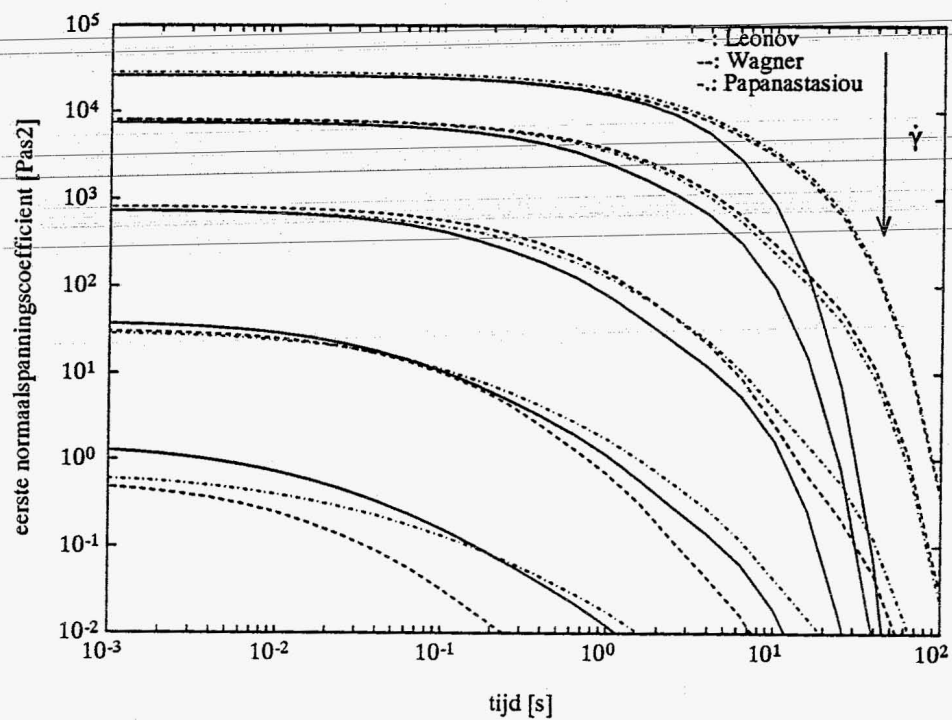
figuur 4.3: Afschuijviscositeit bij spanningsopbouw voor PC Makrolon CD 2000. Legenda als in figuur 4.1.



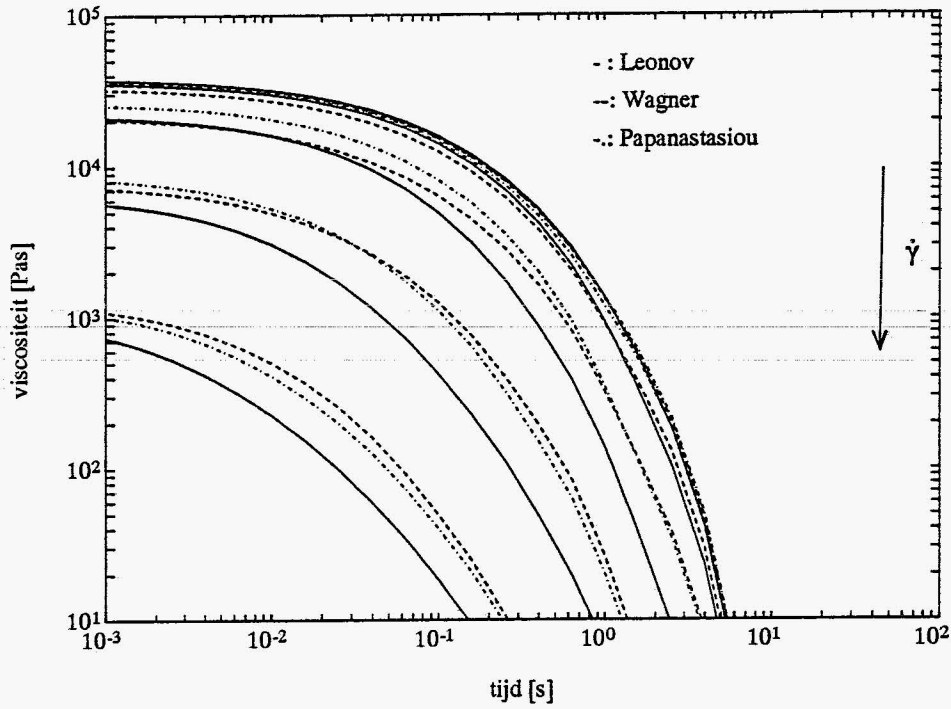
figuur 4.4: Eerste normaalspanningscoëfficiënt bij spanningsopbouw voor PC Makrolon CD 2000. Legenda als in figuur 4.1.



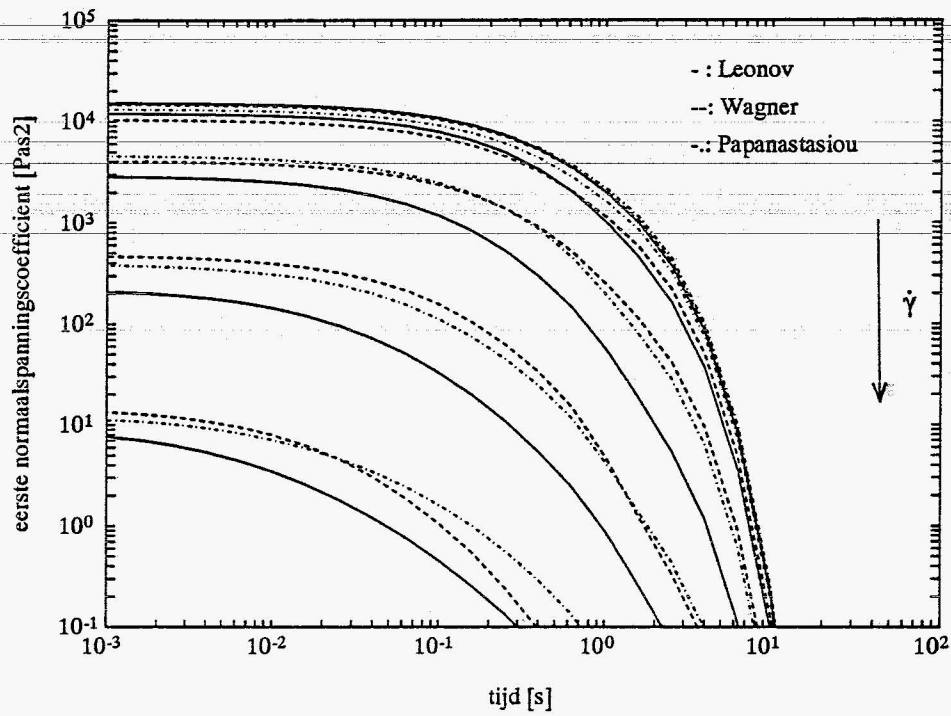
figuur 4.5: Afschuifviscositeit bij spanningsrelaxatie na stationaire stroming voor PS 678E. Legenda als in figuur 4.1.



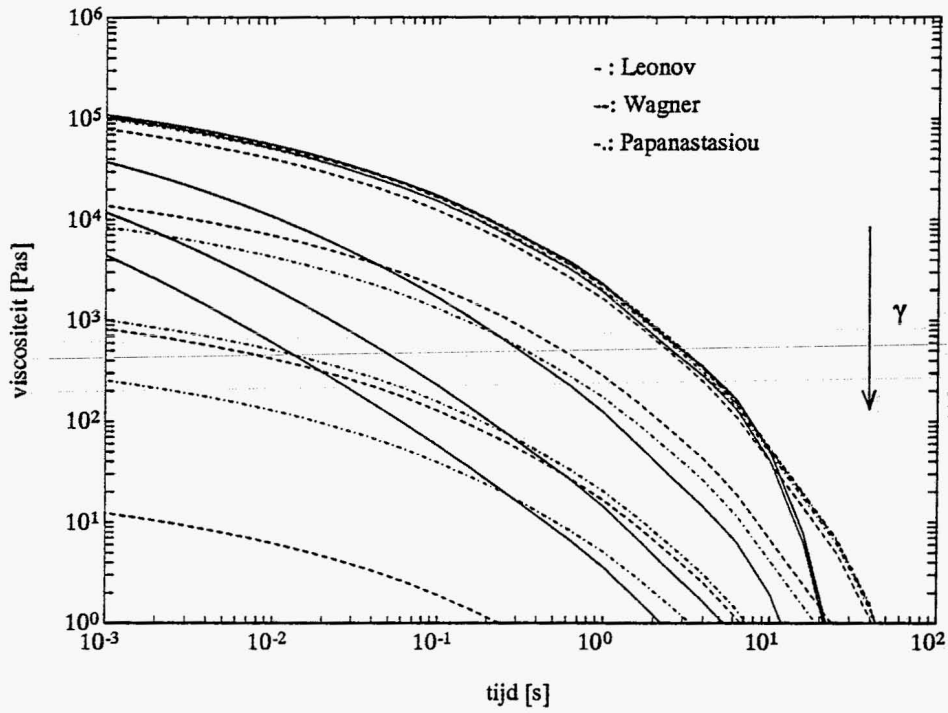
figuur 4.6: Eerste normaalspanningscoëfficiënt bij spanningsrelaxatie na stationaire stroming voor PS 678E. Legenda als in figuur 4.1.



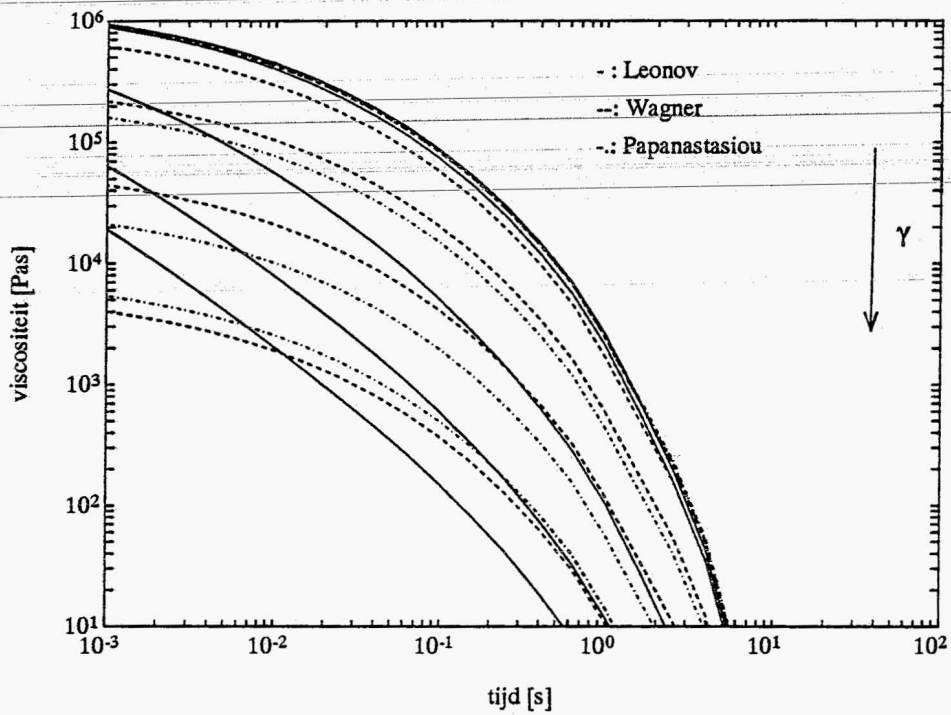
figuur 4.7: Afschuifviscositeit bij spanningsrelaxatie na stationair stroming voor PC Makrolon CD 2000. Legenda als in figuur 4.1.



figuur 4.8: Eerste normaalspanningscoëfficiënt bij spanningsrelaxatie na stationaire stroming voor PC Makrolon CD 2000. Legenda als in figuur 4.1.



figuur 4.9: Relaxatie-modulus voor PS 678E voor γ : 0.1, 1, 10, 30, 60 [-] bij $T = 462$ K.



figuur 4.10: Relaxatie-modulus voor PC Makrolon CD 2000. Legenda als in figuur 4.9.

Hoofdstuk 5

RELATIES TUSSEN VISCO-ELASTISCHE GROOTHEDEN

5.1 Inleiding

Er bestaan in de reologie diverse relaties tussen de visco-elasticitische grootheden, die kunnen worden gebruikt om data en resultaten te vergelijken. Andersom kunnen met bekende data en meetresultaten de gevonden relaties worden geverifieerd.

5.2 Relaties

De Kramers-Kronig vergelijkingen geven relaties tussen de verschillende lineaire materiaalfuncties die verkregen zijn uit lineair dynamische metingen (Booij [6]). De benaderingsrelaties zijn gevonden voor de componenten van de complexe dynamische afschuifmodulus

$$G^*(i\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) = G_d(\omega) \exp(i\delta(\omega)) \quad (5.1)$$

De relaties zijn

$$G''(\omega) \propto \frac{\pi}{2} \left(\frac{dG'(u)}{d \ln u} \right)_{u=\omega} \quad (5.2)$$

$$G'(\omega) - G'(0) \propto -\frac{\omega \pi}{2} \left(\frac{d(G''(u)/u)}{d \ln u} \right)_{u=\omega} \quad (5.3)$$

$$\delta(\omega) \propto \frac{\pi}{2} \left(\frac{d \ln G_d(u)}{d \ln u} \right)_{u=\omega} \quad (5.4)$$

In figuur 5.1 t/m 5.4 staan de resultaten voor PS en in de figuren 5.5 t/m 5.8 staan de resultaten voor PC. Uit de figuren 5.2, 5.3, 5.6 en 5.7 blijkt dat relatie (5.2) en (5.3) veranderingen in de afgeleide van de beschrijvende curve te sterk weergeven. De knik in figuur 5.7 wordt veroorzaakt doordat de afgeleide van de afgeleide curve naar oneindig gaat en dus de benadering dan niet meer klopt. Relatie (5.4) geeft wel een goede beschrijving zoals ook in de literatuur wordt beschreven [6].

De Cox-Merz regels geven relaties tussen de dynamische data als functie van de hoekfrequentie ω en de steady-state data als functie van de afschuifsnelheid $\dot{\gamma}$ (Leblans [17]).

De eerste Cox-Merz regel is

$$\eta_d(\omega) = \eta(\dot{\gamma})_{\dot{\gamma} = \omega} \quad (5.5)$$

met $\eta_d(\omega) = \frac{G_d(\omega)}{\omega}$. In figuur 5.9 en 5.10 staan de resultaten voor PS en resp. PC. Het blijkt dat relatie voor alle afschuifsnelheden zeer goed voldoet.

De tweede Cox-Merz regel is

$$\frac{d\sigma(\dot{\gamma})}{d\dot{\gamma}} = \frac{G''(\omega)}{\omega} = \eta'(\omega)_{\omega = \dot{\gamma}} \quad (5.6)$$

$\eta'(\omega)$ is de dynamische modulus. In figuur 5.11 en 5.12 valt te zien dat voor beide materialen een overschatting wordt gemaakt door de tweede Cox-Merz regel.

De Gleissle relaties geven een verband tussen de viscositeit resp. eerste normaalspanningscoëfficiënt bij zeer lage afschuifsnelheid en de steady-state waarden.

De eerste Gleissle relatie geldt voor de viscositeit en is

$$\eta_0(t) = \eta(\dot{\gamma}), \quad \text{voor } \dot{\gamma} t = 1 \quad (5.7)$$

In figuur 5.13 en 5.14 staan de resultaten voor PS en resp. PC. Te zien is dat alle curves praktisch samenvallen en deze relatie geldig is over een groot afschuifsnelheidsgebied.

De tweede Gleissle relatie geldt voor de eerste normaalspanningscoëfficiënt en is

$$\psi_{10}(t) = \psi_1(\dot{\gamma}), \quad \text{voor } \dot{\gamma} t = k \quad 2 \leq k \leq 3 \quad (5.8)$$

De loglog plot van $\psi_1(\dot{\gamma})$ en de loglog plot van $\psi_{10}(t)$ gespiegeld in de tijdas, dus $\psi_{10}(1/t)$, hebben dezelfde vorm. De beide curves vallen samen na shiften over de $\log \dot{\gamma}$ -as met factor k . In de figuren 5.13 en 5.14 staan de relaties voor PS en resp. PC. In beide gevallen is $k=3$ gekozen. De verschillende curves vallen vrijwel samen.

Laun's rule geeft een relatie tussen de steady-state eerste normaalspanningsverschil en de dynamische grootheden. De relatie is

$$\theta_s(\dot{\gamma}) = 2 \frac{G'}{\omega^2} \left[1 + \left(\frac{G'}{G''} \right)^2 \right]^{0.7} \quad (5.9)$$

In het limiet geval dat ω naar 0 gaat, geldt $\theta_s = 2G'/\omega^2$. In figuur 5.15 en 5.16 staan de resultaten voor PS en resp. PC. Bij de hogere afschuifsnelheden voldoet de relatie goed. Bij de lagere afschuifsnelheden geeft de relatie een te hoge waarde.

Al-Hadithi heeft een vergelijkbare relatie voor Laun's regel afgeleid [29]

$$\Theta_s(\dot{\gamma}) = 2 \frac{G'}{\omega^2} \left[\frac{(\eta_0 + \eta') G'}{2\omega(\eta')^2} + 1 \right]^{1/2} \quad (5.10)$$

met η_0 de nulviscositeit zoals gedefiniëerd in paragraaf 2.5.1. Resultaten hiervan staan ook in

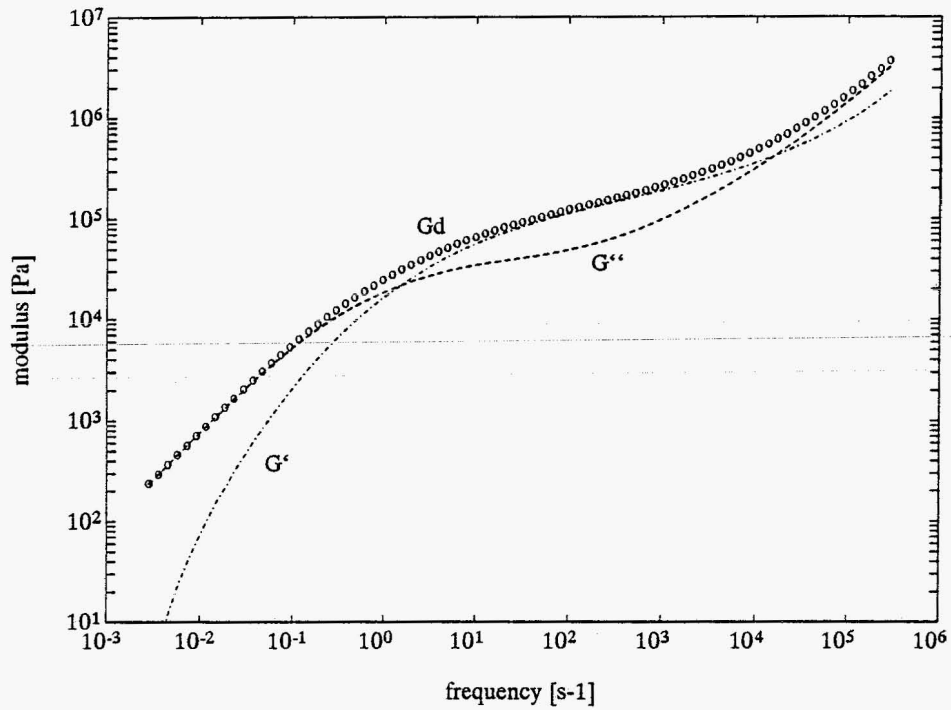
figuur 5.15 en 5.16. Bij hoge afschuifsnelheden geeft deze relatie een overschatting.

De Lodge-Meissner relatie wordt gegeven voor spanningsrelaxatie na een stap in de afschuiving en is

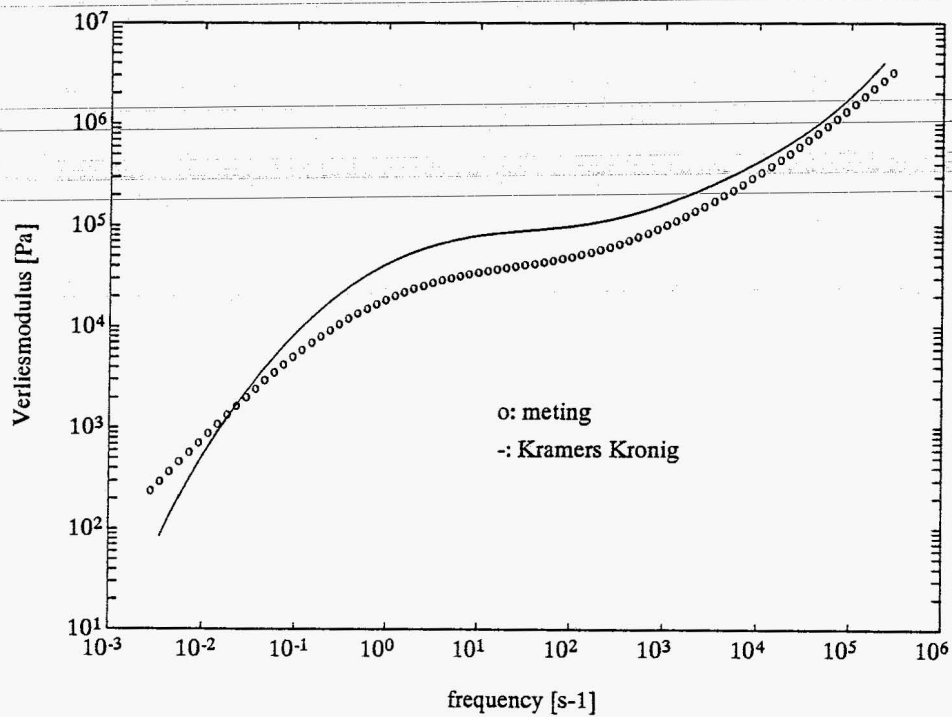
$$(\sigma_{11} - \sigma_{22})/\gamma^2 = \sigma_{12}/\gamma \quad (5.11)$$

Deze wordt verder niet gecontroleerd.

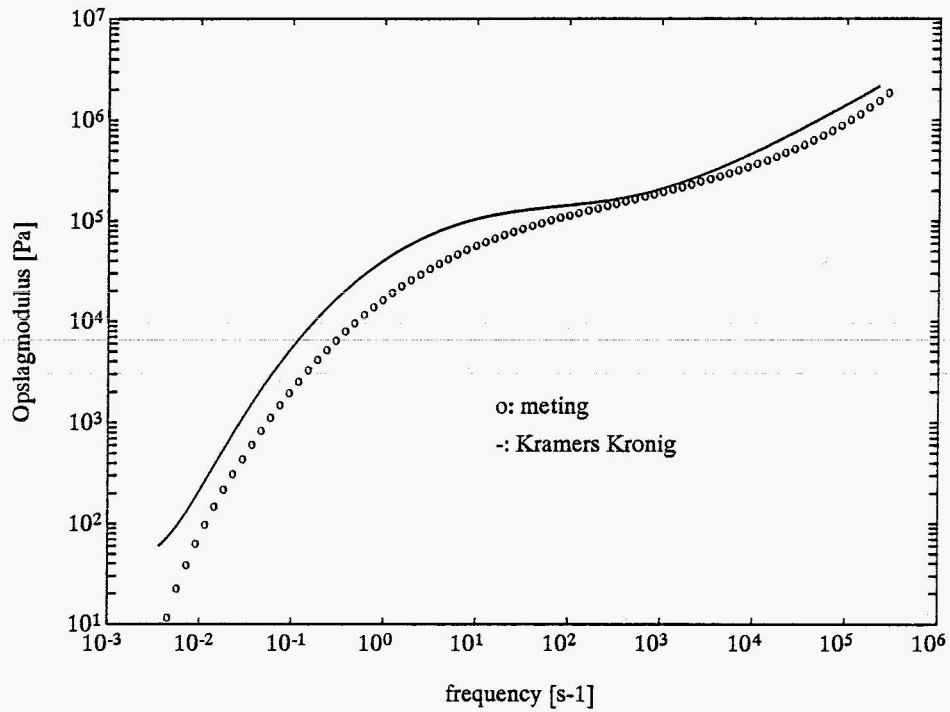
De vermelde relaties zijn de op dit moment meest bekende relaties om dynamische metingen en niet-lineaire metingen met elkaar te vergelijken of om niet-lineaire data uit de verschillende modellen te controleren met meetdata. Geconcludeerd mag worden dat vooral de eerste Cox-Merz regel en de eerste Gleissle 'mirror' relatie zeer goede overeenstemming geven.



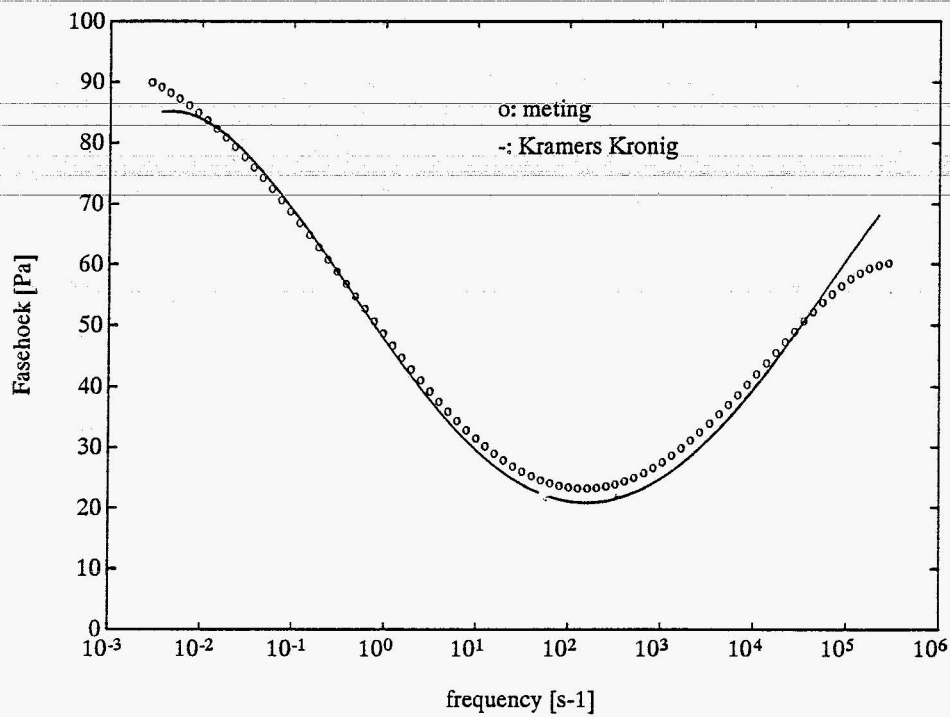
figuur 5.1: Dynamische, opslag- en verlies-modulus uitgezet tegen de frequentie voor PS 678E bij $T=462$ K.



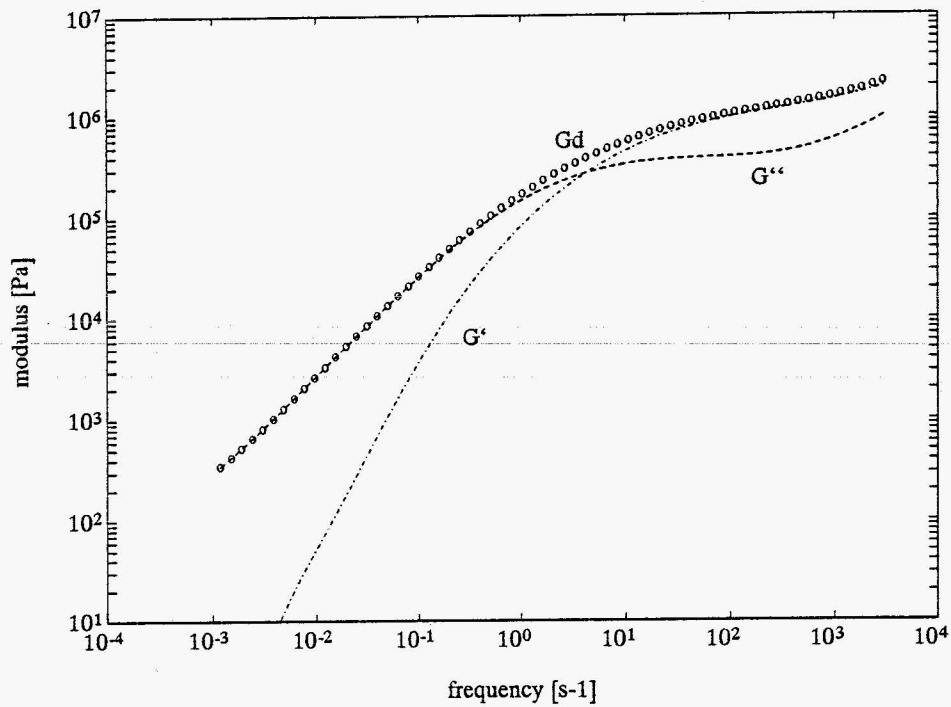
figuur 5.2: Verliesmodulus uitgezet tegen de frequentie voor PS 678E bij $T=462$ K.



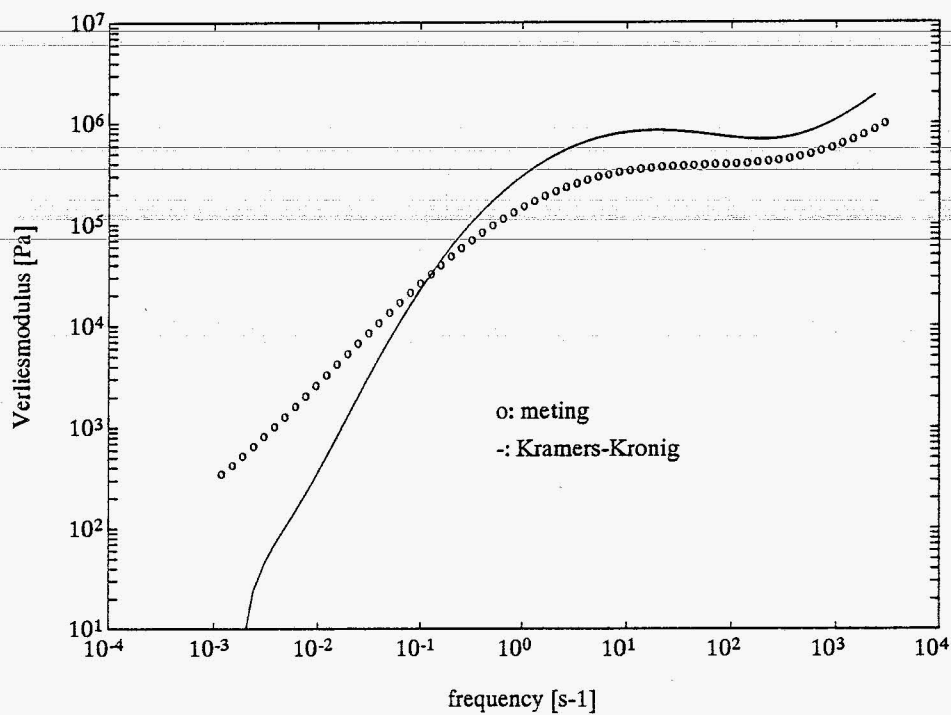
figuur 5.3: Opslagmodulus uitgezet tegen de frequentie voor PS 678E bij $T=462$ K.



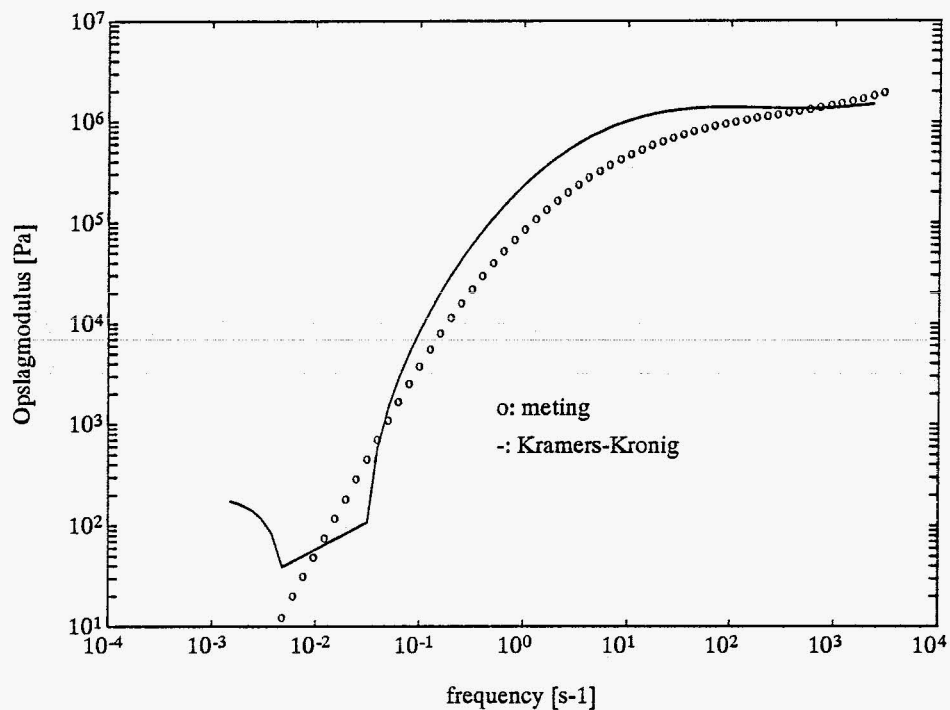
figuur 5.4: Verlieshoek uitgezet tegen de frequentie voor PS 678E bij $T=462$ K.



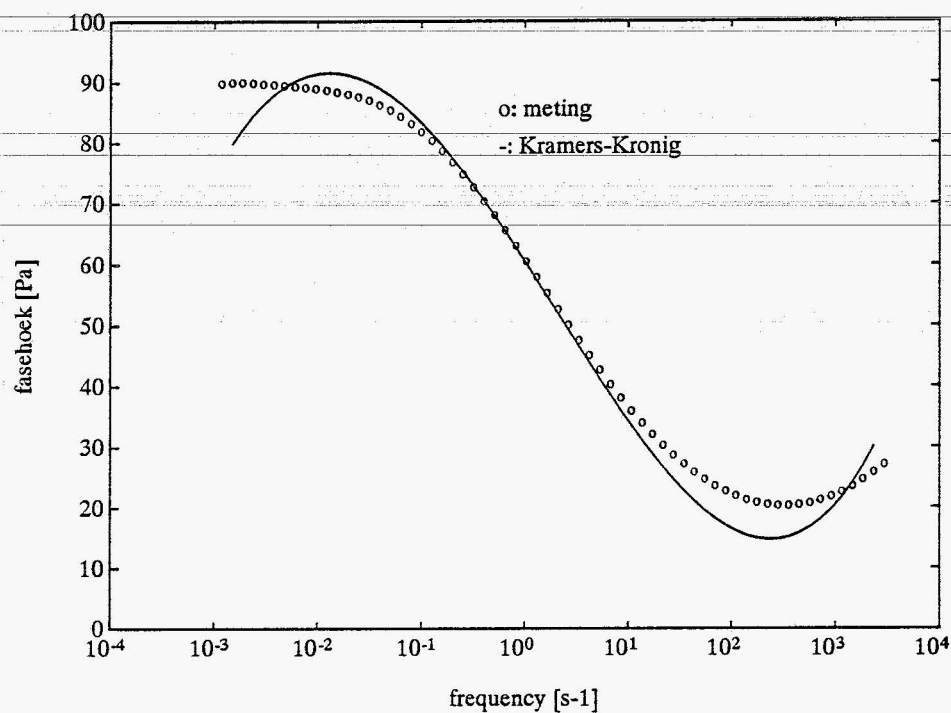
figuur 5.5: Dynamische, opslag- en verlies-modulus uitgezet tegen de frequentie voor PC Makrolon CD 2000 bij $T=462$ K.



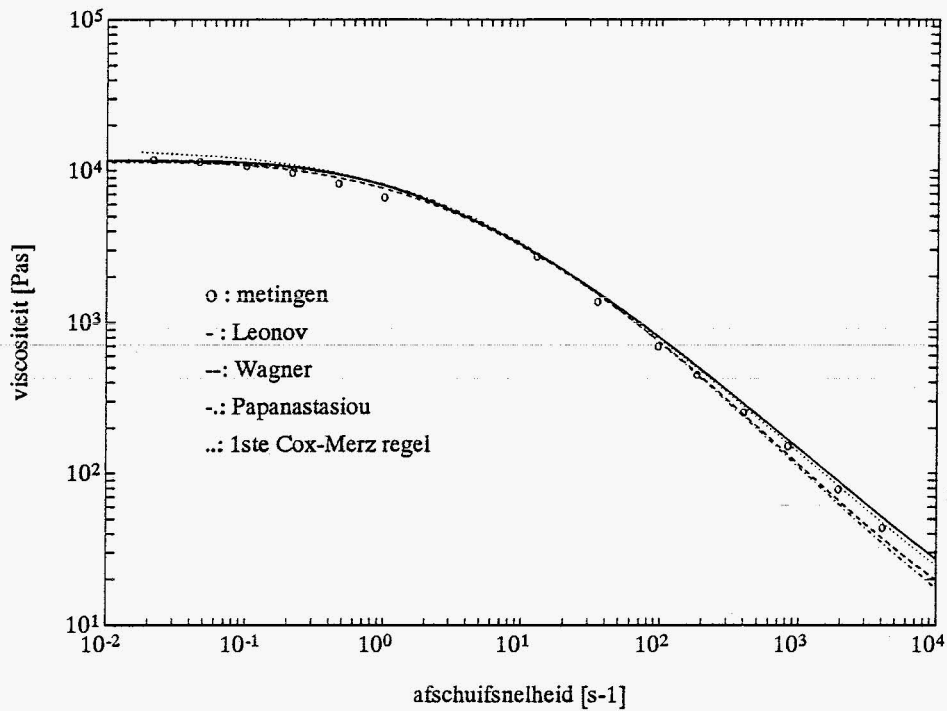
figuur 5.6: Verliesmodulus uitgezet tegen de frequentie voor PC Makrolon CD 2000 bij $T=462$ K.



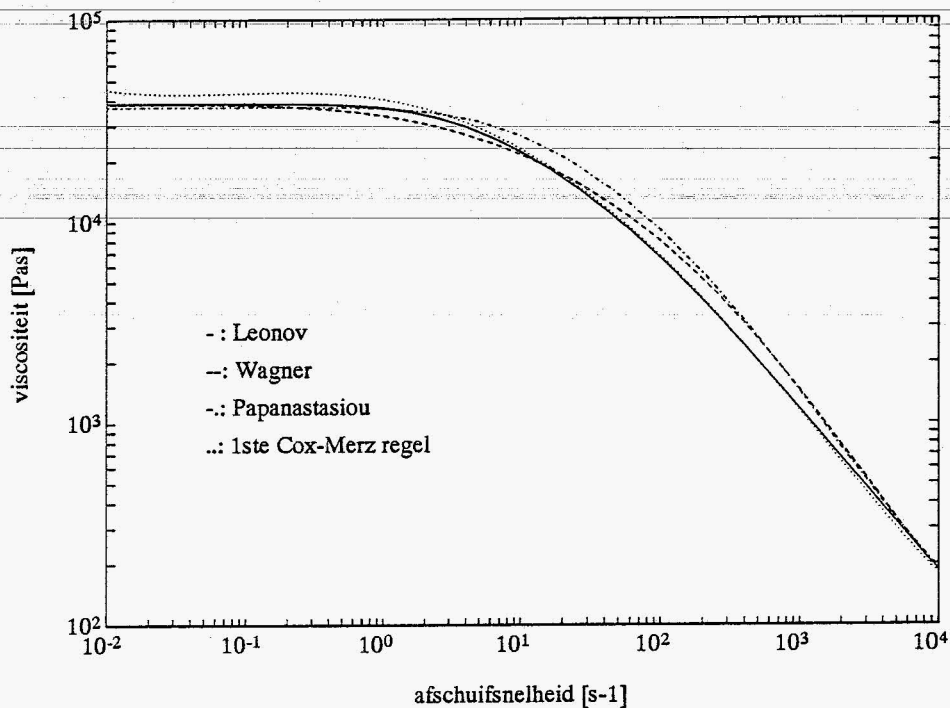
figuur 5.7: Opslagmodulus uitgezet tegen de frequentie voor PC Makrolon CD 2000 bij $T=462$ K.



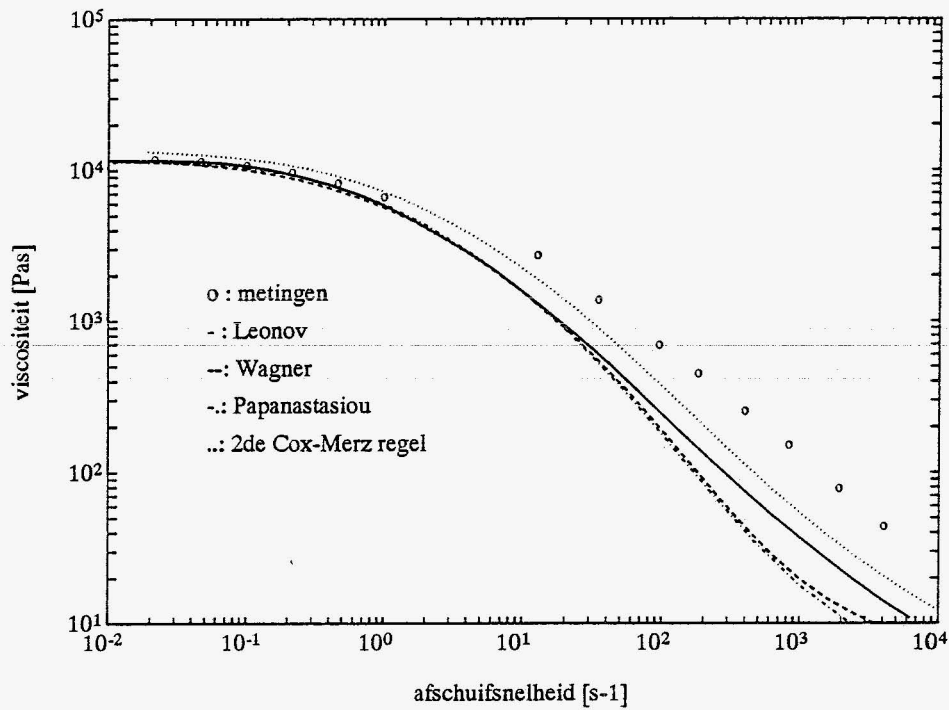
figuur 5.8: Verlieshoek uitgezet tegen de frequentie voor PC Makrolon CD 2000 bij $T=462$ K.



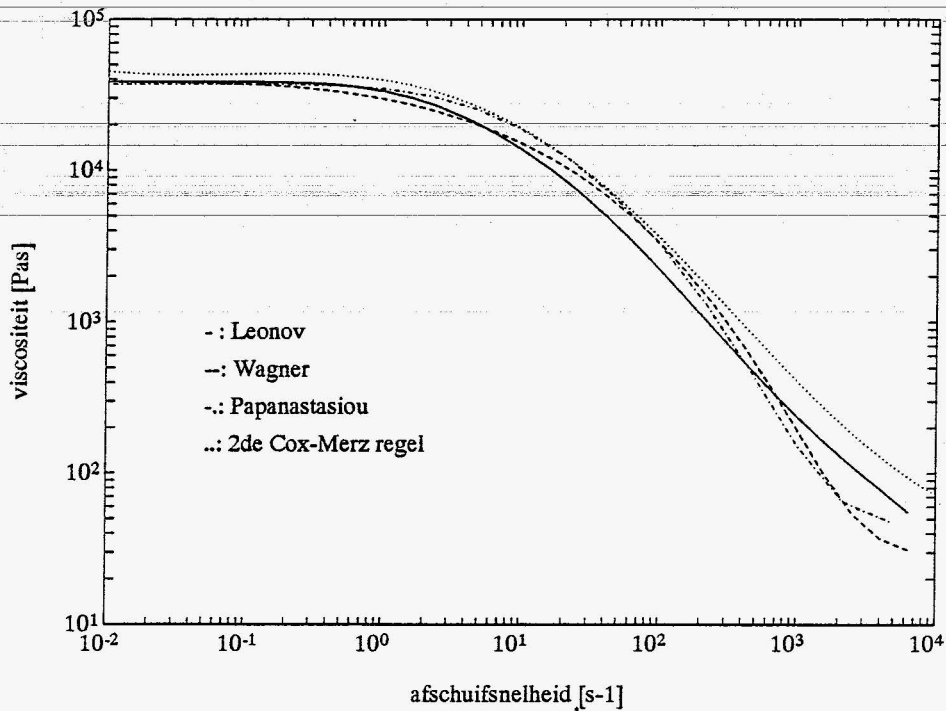
figuur 5.9: Stationaire afschuifviscositeit uitgezet tegen de afschuifsnelheid voor PS 678E bij $T=462$ K.



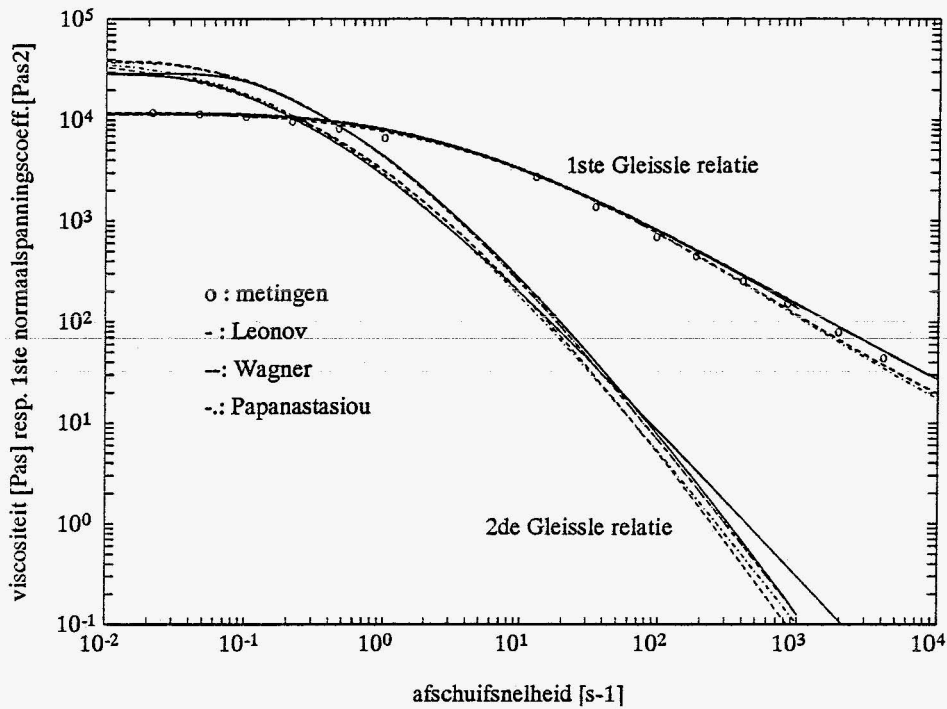
figuur 5.10: Stationaire afschuifviscositeit uitgezet tegen de afschuifsnelheid voor PC Makrolon CD 2000 bij $T=462$ K.



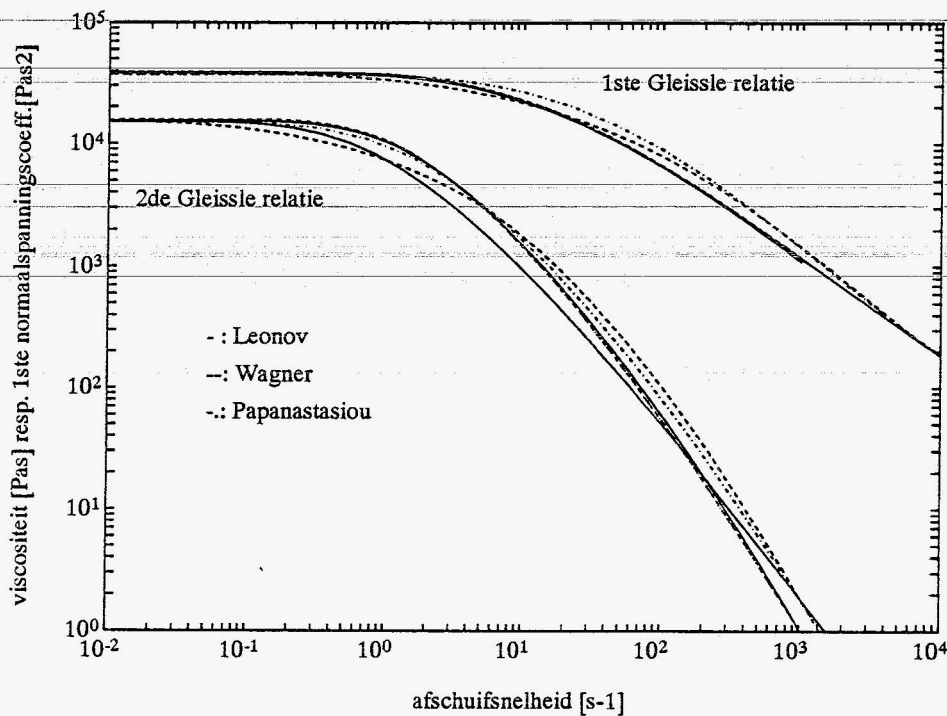
figuur 5.11: Stationaire afschuifviscositeit en dynamische viscositeit uitgezet tegen de afschuifsnelheid voor PS 678E bij $T=462\text{ K}$.



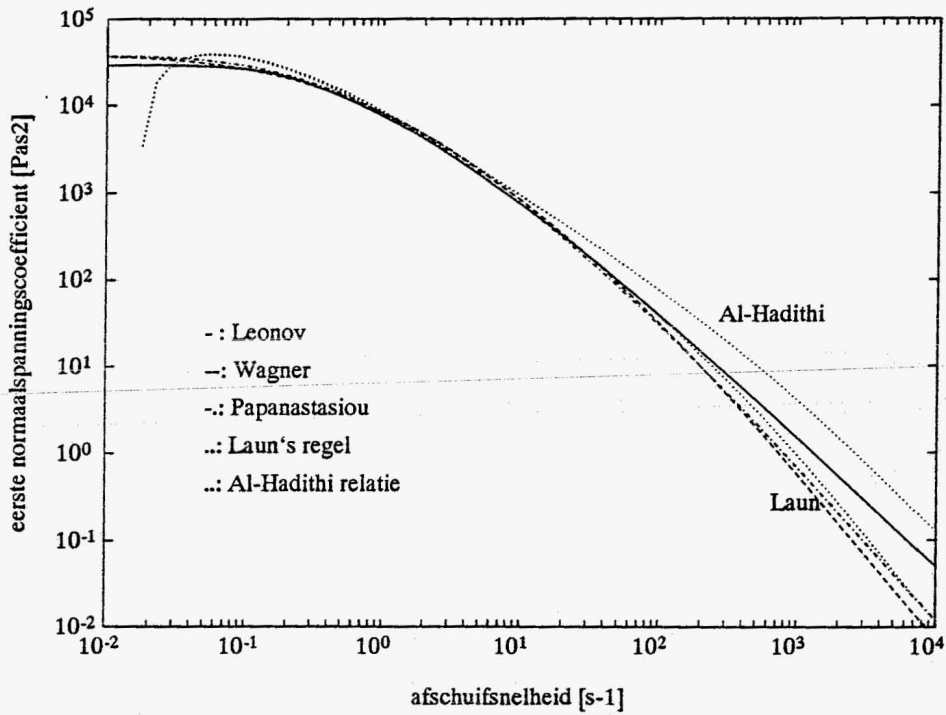
figuur 5.12: Stationaire afschuifviscositeit en dynamische viscositeit uitgezet tegen de afschuifsnelheid voor PC Makrolon CD 2000 bij $T=462\text{ K}$.



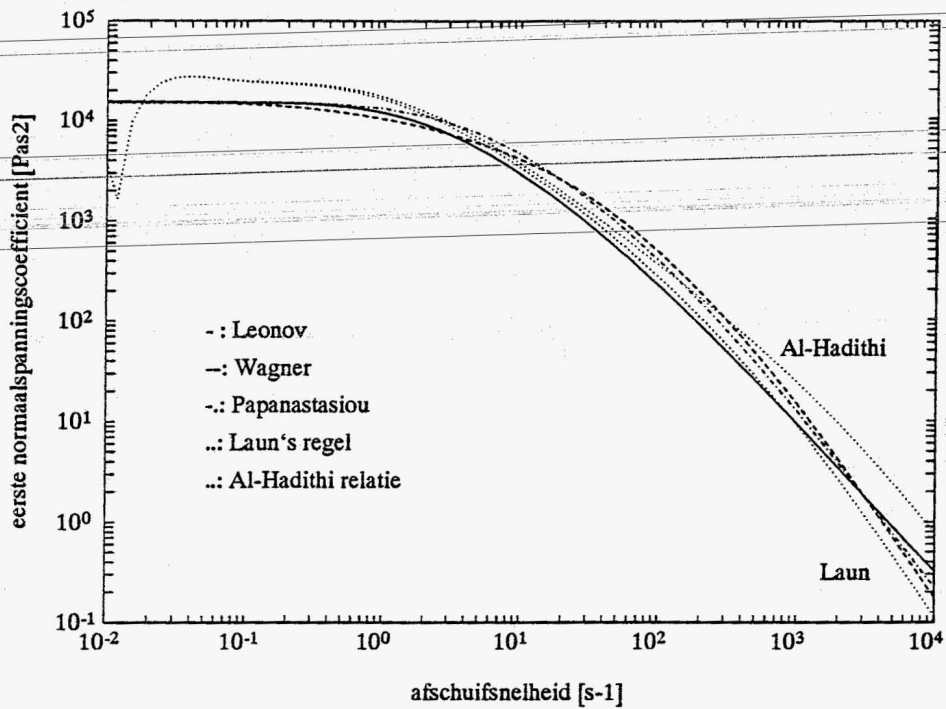
figuur 5.13: Viscositeit (1^{ste} Gleissle relatie) resp. eerste normaalspanningscoëfficiënt (2^{de} Gleissle relatie) uitgezet tegen de afschuifsnelheid voor PS 678E bij T=462 K.



figuur 5.14: Viscositeit (1^{ste} Gleissle relatie) resp. eerste normaalspanningscoëfficiënt (2^{de} Gleissle relatie) uitgezet tegen de afschuifsnelheid voor PC Makrolon CD 2000 bij T=462 K.



figuur 5.15: Eerste normaalspanningscoëfficiënt uitgezet tegen de afschuifsnelheid voor PS 678E bij $T=462$ K.



figuur 5.16: Eerste normaalspanningsverschil uitgezet tegen de afschuifsnelheid voor PC Makrolon CD 2000 bij $T=462$ K.

Hoofdstuk 6

Conclusies en aanbevelingen

Conclusies

Uit het onderzoek zijn enkele punten naar voren gekomen die puntsgewijs vermeld zullen worden.

- Dynamische metingen zijn goed uitvoerbaar. De temperatuur-dichtheidscorrectie wijkt bij PS wel af van de voorspellingen.
- Het bepalen van een discreet spectrum gaat moeilijk. Uit de literatuur zijn meerdere methoden bekend die echter ook nog niet perfect werken.
- Alle drie modellen zijn goed uit te werken. Het Papanastasiou model heeft als nadeel dat de integraal in de vergelijkingen niet analytisch op te lossen is.
- Niet-lineaire metingen zijn moeilijk uitvoerbaar daar grote nauwkeurigheid in acht moet worden genomen. Deze experimenten zijn alleen goed uitvoerbaar met vaste plaat-kegel geometrie. Meten onder stikstofatmosfeer geeft beter reproduceerbare resultaten.
- De bepaling van de dempingsfunctie-parameters uit spanningsrelaxatie na een stap in de afschuiving en spanningsopbouw experimenten geeft geen problemen. Uit spanningsrelaxatie na stationaire afschuifstroming experimenten kan de parameter alleen via fitten op de meetdata verdregen worden. Deze data bevat echter wel veel informatie om tot een goede waarde van de parameter te komen.
- Vergelijking van de modellen laat zien als er verschillen zijn deze bij de eerste normaalspanningscoëfficiënt steeds het grootst zijn.

Aanbevelingen voor verder onderzoek.

- Verder onderzoek naar de dempingsfunctie van Winter & Soskey als uitbreiding op de dempingsfunctie van Papanastasiou moet gedaan worden.
- Onderzoek naar bepaling van de dempingsfunctie uit spanningsrelaxatie na stationaire afschuifstroming experimenten.
- Bepaling van het discreet spectrum uit dynamische data zou verder onderzocht kunnen worden daar dit een zeer belangrijke materiaalkarakterisering is.
- De bestaande modellen kunnen onderzocht worden voor multi-step testen. Hier kunnen dan ook experimenten mee gedaan worden op de Rheometrics.

APPENDIX A

Bepaling van $h(\gamma)$ uit spanningsopbouw-experimenten bij afschuiving

Voor eenvoudige afschuiving is de linkse Gauchy Green rektensor B gegeven als

$$\underline{B}_t(t-t') = \begin{bmatrix} 1 + \gamma^2(t-t') & \gamma(t-t') & 0 \\ \gamma(t-t') & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{A.1})$$

Voor de spanning geldt vergelijking (2.42) en voor de afschuifspanning geldt dan

$$\begin{aligned} \sigma_{12}(t) &= \int_0^t \dot{m}(t-t') h(t,t') \gamma(t-t') dt' + \int_{-\infty}^0 \dot{m}(t-t') h(t,t') \gamma(t-t') dt' \\ &= \int_0^t \dot{m}(t-t') h(t,t') \gamma(t-t') dt' + h(t) \gamma(t) \dot{G}(t) \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

omdat $\dot{G}(t) = \int_{-\infty}^0 \dot{m}(t-t') dt$.

Na definitie van $s=t-t'$ volgt voor de spanning

$$\sigma_{12}(t) = \int_0^t \dot{m}(s) h(s) \gamma(s) ds + h(t) \gamma(t) \dot{G}(t) \quad (\text{A.3})$$

Op tijdstip $t=0$ wordt een constante afschuifsnelheid $\dot{\gamma}$ opgelegd.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_{12}(t)}{\partial t} &= \dot{m}(t) h(t) \gamma(t) + \frac{\partial h(t)}{\partial t} \gamma(t) \dot{G}(t) \\ &\quad + h(t) \dot{\gamma}(t) \dot{G}(t) + h(t) \gamma(t) \frac{\partial \dot{G}(t)}{\partial t} \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_{12}(t)}{\partial t} &= \dot{m}(t) h(t) \gamma(t) + \dot{G}(t) \frac{\partial}{\partial t} [h(t) \gamma(t)] - h(t) \gamma(t) \dot{m}(t) \\ &= \dot{G}(t) \frac{\partial}{\partial t} [h(t) \gamma(t)] \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Patiële integratie geeft

$$\int_0^t \frac{1}{\dot{G}(t')} \frac{\partial \sigma_{12}(t')}{\partial t'} dt' = \int_0^t \frac{\partial}{\partial t'} [h(t') \gamma(t')] dt' \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{\sigma_{12}(t)}{\dot{G}(t)} - \int_0^t \sigma_{12}(t') \frac{\partial}{\partial t'} \left(\frac{1}{\dot{G}(t')} \right) dt' = h(t) \gamma(t) \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{\sigma_{12}(t)}{\dot{G}(t)} - \int_0^t \sigma_{12}(t') \left(- \frac{\partial \dot{G}(t')}{\partial t'} \frac{1}{\dot{G}^2(t')} \right) dt' = h(t) \gamma(t) \quad (\text{A.8})$$

$$\frac{\sigma_{12}(t)}{\dot{G}(t)} - \int_0^t \sigma_{12}(t') \frac{\dot{m}(t')}{\dot{G}^2(t')} dt' = h(t) \gamma(t) \quad (\text{A.9})$$

Omschrijven geeft

$$h(t) = \frac{1}{\gamma(t)} \left[\frac{\sigma_{12}(t)}{\dot{G}(t)} - \int_0^t \frac{\sigma_{12}(t') \dot{m}(t')}{\dot{G}^2(t')} dt' \right] \quad (\text{A.10})$$

of met $\gamma = \dot{\gamma}_0 t$

$$h(\gamma) = \frac{1}{\gamma(t)} \left[\frac{\sigma_{12}(\gamma)}{\dot{G}(\gamma)} - \frac{1}{\dot{\gamma}} \int_0^t \frac{\sigma_{12}(\gamma') \dot{m}(\gamma')}{\dot{G}^2(\gamma')} d\gamma' \right] \quad (\text{A.11})$$

Voor het bepalen van $h(\gamma)$ uit het eerste normaalspanningsverschil wordt op analoge weg

$$N_1(t) = \int_0^t \dot{m}(t-t') h(t, t') \gamma^2(t-t') dt' + \int_{-\infty}^0 \dot{m}(t-t') h(t, t') \gamma^2(t-t') dt' \quad (\text{A.12})$$

uitgewerkt en volgt met $\gamma = \dot{\gamma}_0 t$

$$h(\gamma) = \frac{1}{\gamma^2(t)} \left[\frac{\sigma_{12}(\gamma)}{\dot{G}(\gamma)} - \frac{1}{\dot{\gamma}} \int_0^t \frac{\sigma_{12}(\gamma') \dot{m}(\gamma')}{\dot{G}^2(\gamma')} d\gamma' \right] \quad (\text{A.13})$$

APPENDIX B

Afleiding van Wagner-vergelijkingen voor niet-lineair gedrag

Voor de afleiding van de vergelijkingen wordt steeds uitgegaan van vergelijking (2.54) en (2.55) en wordt steeds een enkelvoudige exponentiële dempingsfunctie volgens vergelijking (2.46) gebruikt. Voor spanningsopbouw worden de randvoorwaarden (2.57) ingevuld en wordt (2.54)

$$\begin{aligned}\sigma_{12}(t) &= \sum_{i=1}^M \frac{G_i}{\lambda_i} \int_{-\infty}^0 e^{-(t-t')/\lambda_i} e^{-n\dot{\gamma} t'} t dt' & t' < 0 \\ &+ \sum_{i=1}^M \frac{G_i}{\lambda_i} \int_0^t e^{-(t-t')/\lambda_i} e^{-n\dot{\gamma}(t-t')\dot{\gamma}} (t-t') dt' & t' > 0\end{aligned}\quad (\text{B.1})$$

Uitwerken van de integraal levert, met $t_{r,i} = \left(\frac{1}{\lambda_i} + n\dot{\gamma}\right)t$

$$\begin{aligned}\sigma_{12}(t) &= \dot{\gamma} \sum_{i=1}^M G_i t e^{-(1/\lambda_i + n\dot{\gamma})t} \\ &+ \dot{\gamma} \sum_{i=1}^M \frac{G_i \lambda_i}{(1 + n\dot{\gamma} \lambda_i)^2} (1 - e^{-t_{r,i}} (1 + t_{r,i}))\end{aligned}\quad (\text{B.2})$$

Het eerste deel kan omgeschreven worden tot

$$\sigma_{12}(t)_1 = \dot{\gamma} \sum_{i=1}^M \frac{G_i \lambda_i}{(1 + n\dot{\gamma} \lambda_i)^2} e^{-t_{r,i}} t_{r,i} (1 + n\dot{\gamma} \lambda_i) \quad (\text{B.3})$$

Samenvoegen geeft vervolgens

$$\sigma_{12}(t) = \dot{\gamma} \sum_{i=1}^M \frac{G_i \lambda_i}{(1 + n\dot{\gamma} \lambda_i)^2} (1 - 1e^{-t_{r,i}} (1 - n\dot{\gamma} \lambda_i t_{r,i})). \quad (\text{B.4})$$

Voor het eerste normaalspanningsverschil volgt een analoge afleiding. De viscositeit en de eerste normaalspanningscoëfficiënt volgen met definities volgens vergelijking (2.51) en (2.52).

Voor spanningsrelaxatie na stationaire stroming worden de randvoorwaarden (2.63) ingevuld in (2.54), dit geeft

$$\begin{aligned}\sigma_{12}(t) &= \sum_{i=1}^M \frac{G_i}{\lambda_i} \int_0^{\infty} e^{-(t-t')/\lambda_i} e^{-n(\dot{\gamma}(t-t') - \dot{\gamma}t)} (\dot{\gamma}(t-t') - \dot{\gamma}t) dt' & t' < 0 \\ &+ 0 & t' > 0\end{aligned}\quad (\text{B.5})$$

Het tweede deel is dus nul. Uitwerken van het eerste deel geeft vervolgens

$$\sigma_{12}(t) = \dot{\gamma} \sum_{i=1}^M \frac{G_i \lambda_i}{(1 + n \dot{\gamma} \lambda_i)^2} e^{-t/\lambda_i}. \quad (\text{B.6})$$

Voor het eerste normaalspanningsverschil volgt weer een analoge afleiding.

Voor spanningsrelaxatie na een stap in de afschuiving worden de randvoorwaarden (2.66) ingevuld in vergelijking (2.54)

$$\begin{aligned} \sigma_{12}(t) = & 0 & t - t' < t \\ & + \sum_{i=1}^M \frac{G_i}{\lambda_i} \int_{-\Delta t}^0 e^{-(t-t')/\lambda_i} e^{-n(\dot{\gamma}(t-t') - \dot{\gamma} t)} (\dot{\gamma}(t-t') - \dot{\gamma} t) dt' & t \leq t - t' < t + \Delta t \\ & + \sum_{i=1}^M \frac{G_i}{\lambda_i} \int_{-\infty}^{-\Delta t} e^{-(t-t')/\lambda_i} e^{-n \dot{\gamma} \Delta t} \dot{\gamma} \Delta t dt' & t - t' \geq t + \Delta t \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Het eerste deel is nul. Uitwerken van tweede en derde deel geeft vervolgens

$$\begin{aligned} \sigma_{12}(t) = & \dot{\gamma} \sum_{i=1}^M \frac{G_i \lambda_i e^{-t/\lambda_i}}{(1 + n \dot{\gamma} \lambda_i)^2} (1 - e^{-(1/\lambda_i + n \dot{\gamma}) \Delta t} (\frac{1}{\lambda_i} + n \dot{\gamma}) \Delta t + 1)) \\ & + \dot{\gamma} \sum_{i=1}^M G_i \Delta t e^{-t/\lambda_i} e^{-(1/\lambda_i + n \dot{\gamma}) \Delta t} \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

Na omschrijven van het tweede deel van deze vergelijking volgt

$$\sigma_{12}(t) = \dot{\gamma} \sum_{i=1}^M \frac{G_i \lambda_i e^{-t/\lambda_i}}{(1 + n \dot{\gamma} \lambda_i)^2} (1 - e^{-(1/\lambda_i + n \dot{\gamma}) \Delta t} (1 - n \dot{\gamma} \Delta t (1 + n \dot{\gamma} \lambda_i))). \quad (\text{B.9})$$

Deze vergelijking kan worden uitgewerkt tot een reeks, met $\gamma = \dot{\gamma} \Delta t$. Met de definitie voor de relaxatie-modulus volgens vergelijking (2.53) geeft dit vergelijking (2.67). Voor de eerste normaalspanningsmodulus volgt een analoge afleiding.

APPENDIX C

Afleiding van Papanastasiou-vergelijkingen voor niet-lineair gedrag

Voor de afleiding van de vergelijkingen wordt steeds uitgegaan van vergelijking (2.54) en (2.55) echter met de dempingsfunctie volgens vergelijking (2.47) en niet volgens vergelijking (2.46). Voor spanningsopbouw worden de randvoorwaarden (2.57) ingevuld en wordt de afschuifspanning

$$\begin{aligned} \sigma_{12}(t) = & \sum_{i=1}^M \frac{G_i}{\lambda_i} \int_{-\infty}^0 e^{-(t-t')/\lambda_i} \frac{\dot{\gamma} t}{1 + \alpha \dot{\gamma}^2 t^2} dt' & t' < 0 \\ & + \sum_{i=1}^M \frac{G_i}{\lambda_i} \int_0^t e^{-(t-t')/\lambda_i} \frac{\dot{\gamma} (t-t')}{1 + \alpha \dot{\gamma}^2 (t-t')^2} dt' & t' > 0 \end{aligned} \quad (\text{C.1})$$

Uitwerken het eerste deel van de integraal levert

$$\sigma_{12}(t)_1 = \dot{\gamma} \sum_{i=1}^M G_i t e^{-t/\lambda_i} \frac{1}{1 + \alpha \dot{\gamma}^2 t^2} \quad (\text{C.2})$$

Het tweede kan niet analytisch worden uitgewerkt.

Voor het eerste normaalspanningsverschil volgt een analoge afleiding. De viscositeit en de eerste normaalspanningscoëfficiënt volgen met definities volgens vergelijking (2.51) en (2.52).

Voor spanningsrelaxatie na stationaire stroming worden de randvoorwaarden (2.63) ingevuld voor de afschuifspanning, dit geeft

$$\begin{aligned} \sigma_{12}(t) = & \sum_{i=1}^M \frac{G_i}{\lambda_i} \int_{-\infty}^0 e^{-(t-t')/\lambda_i} \frac{\dot{\gamma} (t-t') - \dot{\gamma} t}{1 + \alpha (\dot{\gamma} (t-t') - \dot{\gamma} t)^2} dt' & t' < 0 \\ & + 0 & t' > 0 \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

Het tweede deel is dus nul. Uitwerken van het eerste deel geeft vervolgens

$$\sigma_{12}(t) = -\dot{\gamma} \sum_{i=1}^M \frac{G_i}{\lambda_i} e^{-t/\lambda_i} \int_{-\infty}^0 e^{t'/\lambda_i} \frac{t'}{1 + \alpha \dot{\gamma}^2 t'^2} dt'. \quad (\text{C.4})$$

Voor het eerste normaalspanningsverschil volgt weer een analoge afleiding.

Voor spanningsrelaxatie na een stap in de afschuiving worden de randvoorwaarden (2.66) ingevuld en volgt voor de afschuifspanning

$$\begin{aligned} \sigma_{12}(t) = & 0 & t-t' < t \\ & + \sum_{i=1}^M \frac{G_i}{\lambda_i} \int_{-\Delta t}^0 e^{-(t-t')/\lambda_i} \frac{-\dot{\gamma} t'}{1 + \alpha \dot{\gamma}^2 t'^2} dt' & t \leq t-t' < t + \Delta t \\ & + \sum_{i=1}^M \frac{G_i}{\lambda_i} \int_{-\infty}^{-\Delta t} e^{-(t-t')/\lambda_i} \frac{\dot{\gamma} \Delta t}{1 + \alpha \dot{\gamma}^2 (\Delta t)^2} dt' & t-t' \geq t + \Delta t \end{aligned} \quad (C.5)$$

Het eerste deel is nul. Uitwerken van tweede en derde deel geeft vervolgens vergelijking (2.81). Invullen van $\gamma = \dot{\gamma} \Delta t$ en uitwerken geeft dan

$$\begin{aligned} \sigma_{12}(t) = & \gamma \sum_{i=1}^M \frac{G_i e^{-(t+\Delta t)/\lambda_i}}{1 + \alpha \gamma^2} \\ & - \gamma \sum_{i=1}^M \frac{G_i}{\lambda_i} e^{-t/\lambda_i} \frac{\Delta t}{\gamma^2} \int_{-\Delta t}^0 \frac{t' e^{t'/\lambda_i}}{(\Delta t/\gamma)^2 + \alpha t'^2} dt' \end{aligned} \quad (C.6)$$

Voor $\Delta t=0$ valt tweede deel weg en volgt vergelijking (2.69). Voor de eerste normaalspanningsmodulus volgt een analoge afleiding.

APPENDIX D

Uitgebreide lineaire parameterset voor PS en PC.

De parameters waar verder mee gewerkt is, zijn gevonden via directe kleinste kwadraten methode met een gekozen relaxatietijdspectrum.

tabel D.1.: lineair visco-elastische parameters voor PS 678E.

mode nr.	Leonov		Wagner/Papanastasiou	
	$\eta_r = 0.809$	<i>Pas</i>		
i	λ_i s	η_i <i>Pas</i>	λ_i s	η_i <i>Pas</i>
1	3.162	3.743e+3	1e+1	8.460e+2
2	5.275e-1	4.821e+3	2.424	3.407e+3
3	8.799e-2	2.330e+3	5.878e-1	3.823e+3
4	1.468e-2	6.095e+2	1.425e-1	2.419e+3
5	2.448e-3	1.066e+2	3.455e-2	9.786e+2
6	4.084e-4	2.530e+1	8.377e-3	2.802e+2
7	6.813e-5	6.277	2.031e-3	7.471e+1
8	1.136e-5	2.913	4.923e-4	2.082e+1
9	1.896e-6	8.692e-1	1.194e-4	8.137
10	3.162e-7	1.163	2.894e-5	3.198
11			7.017e-6	1.682
12			1.701e-6	7.619e-1
13			4.125e-7	4.791e-1
14			1e-7	1.424

tabel D.2.: lineair visco-elastische parameters voor PC Makrolon CD 2000.

	Leonov		Wagner/Papanastasiou	
mode nr.	1.854e+1 Pas			
i	λ_i s	η_i Pas	λ_i s	η_i Pas
1	1	2.298e+3	1	2.840e+1
2	3.163e-1	1.228e+4	2.783e-1	1.403e+4
3	1e-1	1.220e+4	7.743e-2	1.266e+4
4	3.163e-2	7.555e+3	2.154e-2	6.502e+3
5	1e-2	2.985e+3	5.995e-3	1.891e+3
6	3.163e-3	8.020e+2	1.668e-3	4.355e+2
7	1e-3	2.242e+2	4.642e-4	1.036e+2
8	3.163e-4	6.581e+1	1.292e-4	5.044e+1
9	1e-4	3.986e+1	3.594e-5	2.196e+1
10	3.163e-5	2.914e+1	1e-5	2.879e+1

APPENDIX E

Vershil tussen Leonov en Wagner model bij spanningsrelaxatie na stap in de afschuiving

De overschatting van het Leonov-model t.o.v. het Wagner-model kan worden verklaard aan de hand van de vergelijkingen (2.37) en (2.67) als $\Delta t=0$.

Leonov

$$\sigma_{12}(t, \gamma_0) = \sum_{i=1}^M \frac{\eta_i}{\lambda_i} \frac{4\gamma_0 e^{-t/\lambda_i}}{4 + \gamma_0^2 (1 - e^{-2t/\lambda_i})}$$

Wagner

$$\begin{aligned} \sigma_{12}(t, \gamma_0) &= \sum_{i=1}^M \frac{\eta_i}{\lambda_i} \frac{\gamma_0 e^{-t/\lambda_i}}{e^{n\gamma_0}} \\ &= \frac{4\gamma_0 e^{-t/\lambda_i}}{4 + 4n\gamma_0 + 2n^2\gamma_0^2 + O(\gamma_0^3)} \end{aligned}$$

Voor $t=0$ volgt

$$\sigma_{12}(t, \gamma_0) = \sum_i \frac{\eta_i}{\lambda_i} \gamma_0$$

$$\sigma_{12}(t, \gamma_0) = \sum_i \frac{\eta_i}{\lambda_i} \frac{\gamma_0}{1 + n\gamma_0 + \frac{1}{2}n^2\gamma_0^2 + O(\gamma_0^3)}$$

Voor $t \rightarrow \infty$ volgt

$$\sigma_{12}(t, \gamma_0) = \sum_i \frac{\eta_i}{\lambda_i} \frac{4\gamma_0 e^{-t/\lambda_i}}{4 + \gamma_0^2}$$

$$\sigma_{12}(t, \gamma_0) = \sum_i \frac{\eta_i}{\lambda_i} \frac{4\gamma_0 e^{-t/\lambda_i}}{4 + 4n\gamma_0 + 2n^2\gamma_0^2 + O(\gamma_0^3)}$$

De limietgevallen voor γ_0 zijn:

$\gamma_0 \ll 1$

$$\sigma_{12}(t) = \sum_i \frac{\eta_i}{\lambda_i} \gamma_0 e^{-t/\lambda_i}$$

$$\sigma_{12}(t) = \sum_i \frac{\eta_i}{\lambda_i} \gamma_0 e^{-t/\lambda_i}$$

In het lineaire geval zijn beide modellen dus gelijk aan elkaar.

$\gamma_0 \gg 1$

$$\sigma_{12}(t) = \sum_i \frac{\eta_i}{\lambda_i} \frac{4e^{-t/\lambda_i}}{\gamma_0}$$

$$\sigma_{12}(t) = \sum_i \frac{\eta_i}{\lambda_i} \frac{4e^{-t/\lambda_i}}{2n^2\gamma_0}$$

Hier ontstaat een afwijking tussen de twee modellen met factor $2n^2$. Stel $n=0.25$, dan wordt het verschil bij $\gamma_0 \gg 1$ gelijk aan 8.

Een analoge afleiding kan worden gevolgd voor een dubbelexponentiële Wagnerfunctie volgens relatie (2.56).

Literatuur

- [1] F. P. T. Baaijens. *A constitutive equation for compressible polymeric liquids*. Philips Internal Report 311/87, Philips Research Laboratories, 1987.
- [2] M. Baumgaertel, A. Schausberger and H. H. Winter. The relaxation of polymers with linear flexible chains of uniform length. *Rheologica Acta*, 29:400-408, 1990.
- [3] M. Baumgaertel and H. H. Winter. Determination of discrete relaxation and retardation time spectra from dynamic mechanical data. *Rheologica Acta*, 28:511-519, 1989.
- [4] R. B. Bird, *Dynamics of Polymeric Solutions, Volume 1 Fluid Mechanics*. John Wiley & Sons, New York, second edition, 1987
- [5] H. C. Booij and J. H. M. Palmen. Some aspects of linear and nonlinear viscoelastic behaviour of polymer melts in shear. *Rheologica Acta*, 21:376-387, 1982.
- [6] H. C. Booij and G. P. J. M. Thoone. Generalization of Kramers-Kronig transforms and some approximations of relations between viscoelastic quantities. *Rheologica Acta*, 21:15-24, 1982.
- [7] L. F. A. Douven. *Towards the Computation of Properties of Injection Moulded Products*. PhD thesis, Eindhoven University of Technology, 1991.
- [8] J. D. Ferry. *Viscoelastic properties of Polymers*. John Wiley & Sons, New York, first edition 1963
- [9] A. A. M. Flaman. *Build-up and Relaxation of Molecular Orientation in Injection Moulding*. PhD thesis, Eindhoven University of Technology, 1990.
- [10] J. Honerkamp. Ill-posed problems in rheology. *Rheologica Acta*, 28:363-371, 1989.
- [11] J. Honerkamp and J. Weese. Determination of the relaxation spectrum by a regularization method. *Macromolecules*, 22:4372-4377, 1989.
- [12] J. Honerkamp and J. Weese. Tikhonovs regularization method for ill-posed problems. *Continuum Mech. Thermodyn.*, 2:17-30, 1990.
- [13] M. M. K. Khan and R. I. Tanner. Rheology of an LDPE melt in reversing multi-step shear and elongational flows. *Rheologica Acta*, 29:281-297, 1990.
- [14] R. G. Larson. *Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions*. Butterworks, Boston, 1988.
- [15] H. M. Laun. Description of the non-linear shear behaviour of a low density polyethylene melt by means of an experimentally determined strain dependent memory function. *Rheologica Acta*, 17:1-15, 1978.
- [16] H. M. Laun. Prediction of elastic strains of polymer melts in shear and elongation. *J. of Rheology*, 30:459-501, 1986.
- [17] P. Leblans. *Constitutive Analysis of the Nonlinear Viscoelasticity of Polymer Fluids in Various Types of Flow*. PhD thesis, University of Antwerpen, 1986
- [18] A. I. Leonov. Nonequilibrium thermodynamics and rheology of viscoelastic polymer media. *Rheologica Acta*, 15:85-98, 1976.
- [19] A. I. Leonov, E. H. Lipkin, E. D. Paskhin, and A. N. Prokunin. Theoretical and experimental investigation of shearing in elastic polymer liquids. *Rheologica Acta*, 15:411-426, 1976.

- [20] Y.-H. Lin. Linear and nonlinear rheological properties of a polystyrene sample of narrow molecular weight distribution. *J. of Rheology*, 28:1-22, 1984.
- [21] A. C. Papanastasiou, L. E. Scriven, and C. W. Macosko. An integral constitutive equation for mixed flows: viscoelastic characterization. *J. of Rheology*, 27:387-410, 1983.
- [22] B. J. R. Scholtens. Linear thermoviscoelasticity and characterization of noncrystalline EPDM rubber networks. *J. of Polymer Science*, 22:317-344, 1984.
- [23] P. R. Soskey and H. H. Winter. Large step shear strain experiments with parallel-disk rotational rheometers. *J. of Rheology*, 28:625-645, 1984.
- [24] R. K. Upadhyay, A. I. Isayev, and S. F. Shen. transient shear flow behavior of polymeric fluids according to the Leonov model. *Rheologica Acta*, 20:443-457, 1981.
- [25] J. S. Vrentas, D. C. Venerus, and D. M. Vrentas. Step-strain deformations for viscoelastic fluids : formulation of a strain-coupling constitutive equation. *J. of Polymer Science*, 29:537-545, 1991.
- [26] M. H. Wagner. Analysis of time-dependent non-linear stress-growth data for shear and elongational flow of a low-density branched polyethylene melt. *Rheologica Acta*, 15:136-142, 1976.
- [27] M. H. Wagner. A constitutive analysis of uniaxial elongational flow data of a low-density polyethylene melt. *J. of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 4:39-55, 1978
- [28] M. H. Wagner and H. M. Laun. Nonlinear shear creep and constrained elastic recovery of a LDPE melt. *Rheologica Acta*, 17:138-148, 1978.
- [29] T. S. R. Al-Hadithi, K. Walters, and H. A. Barnes. The relationship between the linear (oscillatory) and steady state properties of a series of polymeric systems. *Proceedings of the Xth International Congress of Rheology*, Sydney, 1988. ed. P. H. T. Uhlherr, Australian Society of Rheology. vol1:137-139.