

Symmetriebrechung bei biegeelastischen Schichten

Jürgen Olschewski zum Gedächtnis

A. Krawietz

Es lässt sich beobachten, dass in bestimmten Situationen isotrope Schichten anisotrop gekrümmte Konfigurationen einnehmen (austrocknende Brotscheibe, Tensidfilm). Im vorliegenden Aufsatz wird gezeigt, dass diese Symmetriebrechung sich aus dem Vorhandensein eines Eigenspannungszustandes in der Schicht erklären lässt. Dieser führt insbesondere im Falle verschwindender mittlerer Krümmung dazu, dass eine gekrümmte Konfiguration der Schicht (deren Mittelfläche dann also eine Minimalfläche darstellt) eine geringere Formänderungsenergie besitzt als die ungekrümmte Konfiguration und deshalb bevorzugt wird.

1 Problemstellung

Jeder kennt den Vorgang, dass eine austrocknende Brotscheibe nicht eben bleibt, sondern sich zu einer Fläche von der Art eines hyperbolischen Paraboloids wölbt, also einer Fläche, deren zwei Hauptkrümmungen entgegengesetztes Vorzeichen besitzen. Obwohl man die Scheibe als isotrop wird ansehen können, bevorzugt sie offenbar eine anisotrop gekrümmte Konfiguration.

In der physikalischen Chemie stößt man auf ein ähnliches Phänomen. Vielfältige experimentelle Untersuchungen (siehe Strey, 1994) haben zu der Erkenntnis geführt, dass in einer Mikroemulsion aus Tensid, Wasser und Öl das Tensid einen gekrümmten monomolekularen Film mit Krümmungsradien im Nanobereich bildet. Beobachtet werden dabei teils kugelförmige Mizellen, also isotrop gekrümmte Formen, teils aber auch bikontinuierliche Strukturen, bei denen der Film offensichtlich anisotrop gekrümmt ist. Als Erklärung bietet sich an, dass die anisotrop gekrümmte Form geringere Energie besitzt als die zugehörige isotrop gekrümmte. Dieses Phänomen ist von Leitão u. a. (1996) als Symmetriebrechung bezeichnet worden. Lade und Krawietz (2001) haben gezeigt, dass eine phänomenologisch eingeführte Energiefunktion mit Symmetriebrechung erlaubt, beobachtete Phasendiagramme von Mikroemulsionen qualitativ zu deuten.

Bisher fehlt jedoch eine Erklärung für das Auftreten der Symmetriebrechung. Der vorliegende Aufsatz soll dazu einen Beitrag leisten. Sowohl die Brotscheibe als auch der monomolekulare Film werden darin als eine biegesteife Schicht endlicher Dicke gedeutet, die unter Eigenspannungen steht. Eine elastizitätstheoretische Untersuchung speziell der ebenen Form zeigt, dass bei hinreichend hoher Vorspannung deren Gleichgewichtszustand instabil wird, weil sich der Übergang zu einer gekrümmten Minimalfläche mit geringerer Energie anbietet.

Die Ursache des Eigenspannungszustandes der Brotscheibe ist vermutlich darin zu sehen, dass die Randschichten austrocknen und schrumpfen wollen.

Im monomolekularen Film liegen die Moleküle langgestreckt in der Richtung senkrecht zur Filmmittelfläche und üben aufeinander Wechselwirkungskräfte aus, deren Intensität über die Länge hin sicher ungleichmäßig verlaufen wird, was ebenfalls Anlass zu Eigenspannungen gibt.

2 Elastizitätstheoretische Behandlung

In Dickenrichtung der Schicht zählen wir eine Koordinate z und bezeichnen die Schichtdicke mit h . Von Veränderungen der Schichtdicke auf Grund der Verformungen sehen wir ab. Im Sinne der Kontinuumsmechanik deuten wir die Schicht als ein kontinuierliches Paket übereinander liegender Teilschichten. Erleidet eine einzelne Teilschicht

eine ebene Verzerrung aus ihrem spannungsfreien Zustand, so sollen die beiden (beliebig großen) Hauptstreckungen mit λ_1 und λ_2 bezeichnet werden und die zugehörigen logarithmischen Dehnungen mit

$$\epsilon_1 = \ln \lambda_1, \quad \epsilon_2 = \ln \lambda_2 \quad (1)$$

Die dabei gespeicherte Formänderungsenergie — bezogen auf die Volumeneinheit des spannungsfreien Zustandes der Teilschicht — muss abhängig von den Dehnungen ϵ_1 und ϵ_2 sein derart, dass die Nummerierung der beiden Dehnungen keine Rolle spielen darf. Wir schreiben sie also als

$$w = w(\epsilon_1, \epsilon_2) = w(\epsilon_2, \epsilon_1) \quad (2)$$

oder mit den beiden Dehnungsinvarianten

$$I_1 = \epsilon_1 + \epsilon_2, \quad I_2 = (\epsilon_1 - \epsilon_2)^2 \quad (3)$$

auch als

$$w = w(I_1, I_2) \quad (4)$$

Wenn wir die Schicht ungekrümmt vorfinden, dann nehmen wir die Existenz eines in der Ebene isotropen Eigenstresszustandes in jeder Teilschicht an derart, dass die jeweilige Teilschicht durch eine allseitige Dehnung $-\epsilon^v(z)$ den spannungsfreien Zustand erreichen würde, oder anders gesagt, dass sie in den aktuellen Zustand durch eine in der Ebene isotrope Vordehnung $\epsilon^v(z)$ gelangt ist. Diesen ungekrümmten Zustand der Schicht wollen wir als Referenzzustand ansehen. Schneiden wir ein prismatisches Stück mit der Grundfläche A und der Höhe h heraus, dann ist die zugehörige Fläche A_0 der einzelnen Teilschicht im entspannten Zustand

$$A_0(z) = A \exp(-2\epsilon^v(z)) \quad (5)$$

Nun soll die Schicht gekrümmt werden. Auf der Mittelfläche ($z = 0$) seien die Richtungen 1 und 2 die Hauptkrümmungsrichtungen mit den Krümmungen c_1 und c_2 und den Krümmungsradien $R_1 = 1/c_1$ und $R_2 = 1/c_2$. Zwischen den Längen l_1^M und l_1 von Linienelementen auf der Mittelfläche und im Abstand z davon besteht der Zusammenhang

$$\frac{l_1}{l_1^M} = \frac{R_1 - z}{R_1} = 1 - c_1 z \quad (6)$$

Dieser Streckung entspricht eine logarithmische Dehnung

$$\epsilon_1 = \ln(1 - c_1 z) \quad (7)$$

Anschließend kann die Schicht in 1-Richtung einer zusätzlichen gleichmäßigen Streckung und damit einer Dehnung ϵ_1^M unterworfen werden, ohne dass die Krümmung c_1 sich ändert. Entsprechendes gilt in der 2-Richtung.

Insgesamt liegen somit folgende Dehnungen vor

$$\epsilon_1(z) = \epsilon^v(z) + \ln(1 - c_1 z) + \epsilon_1^M, \quad (8)$$

$$\epsilon_2(z) = \epsilon^v(z) + \ln(1 - c_2 z) + \epsilon_2^M \quad (9)$$

Wir beschränken uns auf Vordehnungen $\epsilon^v(z)$, die über die Dicke symmetrisch verteilt, also gerade Funktionen von z sind. Um das Phänomen der Symmetriebrechung aufzudecken, genügt es dann, gekrümmte Schichtkonfigurationen zu diskutieren, welche der Einschränkung

$$c_2 = -c_1 = c, \quad \epsilon_1^M = \epsilon_2^M = \frac{\epsilon}{2} \quad (10)$$

genügen. Die Mittelfläche der Schicht besitzt also die mittlere Krümmung Null, d.h., sie bildet eine Minimalfläche. Dann gilt

$$I_1(z) = 2\epsilon^v(z) + \ln(1 - c^2 z^2) + \epsilon, \quad I_2(z) = \left(\ln \frac{1 + cz}{1 - cz} \right)^2 \quad (11)$$

Das oben erwähnte Prisma besitzt nach der Verformung unter Beachtung von (5) die Energie — das erste Argument der Funktion w deutet an, dass die Energiefunktion nicht für alle Teilschichten identisch sein muss —

$$\begin{aligned} W &= \int_{z=-h/2}^{h/2} w(z, I_1(z), I_2(z)) A_0(z) dz \\ &= A \int_{z=-h/2}^{h/2} w(z, I_1(z), I_2(z)) \exp(-2\epsilon^v(z)) dz \end{aligned} \quad (12)$$

also, bezogen auf sein Volumen Ah im Referenzzustand,

$$\bar{w} = \frac{W}{Ah} = \frac{1}{h} \int_{z=-h/2}^{h/2} w(z, I_1(z), I_2(z)) \exp(-2\epsilon^v(z)) dz \quad (13)$$

3 Ein Beispiel

Bei der Auswertung beschränken wir uns auf den quadratischen Ansatz

$$w = w_0 \left((1 + \eta)(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2) + 2(1 - \eta)\epsilon_1\epsilon_2 \right) = w_0 (I_1^2 + \eta I_2) \quad (14)$$

und wählen zur Vereinfachung der Rechnung

$$w_0(z) = \bar{w}_0 \exp(2\epsilon^v(z)), \quad \eta(z) = \eta = \text{const} \quad (15)$$

Dann wird aus Gleichung (13) mit den Substitutionen

$$z = \frac{h}{2}\zeta, \quad c = \frac{2}{h}C \quad (16)$$

und weil $I_1(z)$ und $I_2(z)$ gerade Funktionen von z sind,

$$\begin{aligned} \frac{\bar{w}}{\bar{w}_0} &= \int_{\zeta=0}^1 \left(\left(2\epsilon^v(h\zeta/2) + \ln(1 - C^2\zeta^2) + \epsilon \right)^2 + \eta \left(\ln \frac{1 + C\zeta}{1 - C\zeta} \right)^2 \right) d\zeta \\ &= \epsilon^2 + 2G_1(C)\epsilon + G_{11}(C) + \eta G_{22}(C) \end{aligned} \quad (17)$$

Abkürzend wurden die folgenden Funktionen der dimensionslosen Krümmung C eingeführt:

$$\begin{aligned} G_1(C) &= \int_{\zeta=0}^1 \left(2\epsilon^v(h\zeta/2) + \ln(1 - C^2\zeta^2) \right) d\zeta, \\ G_{11}(C) &= \int_{\zeta=0}^1 \left(2\epsilon^v(h\zeta/2) + \ln(1 - C^2\zeta^2) \right)^2 d\zeta, \\ G_{22}(C) &= \int_{\zeta=0}^1 \left(\ln \frac{1 + C\zeta}{1 - C\zeta} \right)^2 d\zeta \end{aligned} \quad (18)$$

Die Summe ϵ der Mittelflächendehnungen wird sich so einstellen, dass \bar{w} bei festgehaltenem C minimiert wird, also auf den Wert

$$\epsilon = -G_1(C) \quad (19)$$

womit sich aus Gleichung (17) ergibt

$$\frac{\bar{w}}{\bar{w}_0} = G_{11}(C) - G_1(C)^2 + \eta G_{22}(C) \quad (20)$$

Die Vordehnung setzen wir an in der speziellen Gestalt

$$2\epsilon^v(h\zeta/2) = Q\zeta^2 \quad (21)$$

Ein positiver Wert von Q kennzeichnet also eine Zugvorspannung in den Randschichten.

Eine exakte Auswertung der Integrale (18) würde sehr unübersichtliche Ausdrücke liefern. Das Phänomen der Symmetriebrechung lässt sich jedoch bereits bei Beschränkung auf kleine Krümmungen aufdecken. Wir ersetzen daher die Logarithmen durch die ersten beiden Glieder ihrer Taylor-Reihe um $C = 0$, werten die Integrale aus und vernachlässigen im Ergebnis Terme von höherer als vierter Ordnung in C .

Für die Energie ergibt sich auf diese Weise bis auf Terme der Ordnung C^6 die Polynomdarstellung

$$\frac{\bar{w}}{\bar{w}_0} = E_0 + E_2 C^2 + E_4 C^4 \quad (22)$$

mit

$$E_0 = \frac{4}{45} Q^2, \quad E_2 = \frac{4}{45} (15\eta - 2Q), \quad E_4 = \frac{4}{315} (7 + 42\eta - 6Q) \quad (23)$$

Weil Q gemäß Gleichung (21) die doppelte logarithmische Vordehnung der Randschichten beschreibt, sind nur kleine Werte von Q physikalisch bedeutsam, so dass E_4 sicher positiv ist. Dagegen wird E_2 negativ, wenn die Bedingung

$$15\eta < 2Q \quad (24)$$

erfüllt ist, also für hinreichend kleine Werte des Materialparameters η . Bei der Verformung der ungekrümmten Schicht in eine gekrümmte Konfiguration nimmt in diesem Falle die Energie zunächst ab, erreicht einen Minimalwert und wächst dann wieder an. Die beiden Minima von \bar{w} liegen bei $C = \pm C_0$ mit

$$C_0 = \sqrt{-\frac{E_2}{2E_4}} \quad (25)$$

also nicht auf der Symmetrieachse, womit die Symmetriebrechung dokumentiert ist. Für die Energie gilt dann auch die Darstellung (siehe Bild 1)

$$\frac{\bar{w}}{\bar{w}_0} = E_0 - E_4 C_0^4 + E_4 (C^2 - C_0^2)^2 \quad (26)$$

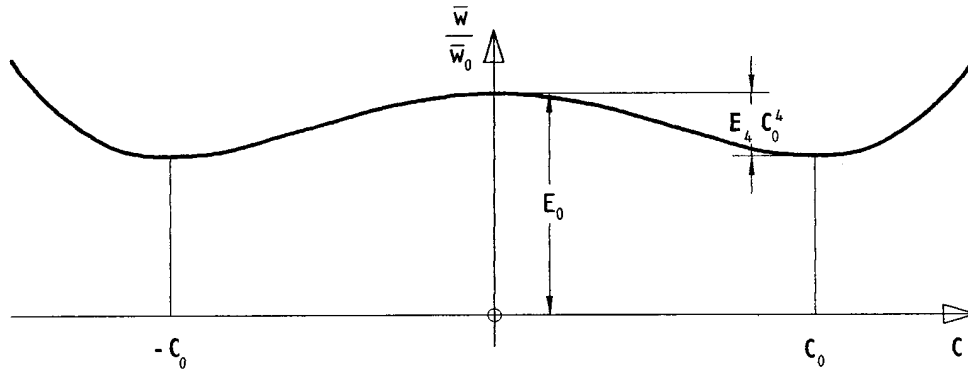


Bild 1. Abhängigkeit der Formänderungsenergie vom Krümmungsparameter C . Symmetriebrechung liegt vor, weil die Energieminima nicht bei $C = 0$, sondern bei $C = \pm C_0$ auftreten. Die ungekrümmte Konfiguration ($C = 0$) ist instabil.

Da unsere Untersuchung unter Beschränkung auf kleine Werte von C und damit C_0 durchgeführt wurde, sind die Ergebnisse nur zuverlässig, solange $|E_2|$ klein, also Q nur wenig größer als $15\eta/2$ ist. Dann lässt E_4 in Gleichung (25) sich mit guter Genauigkeit annähern durch $E_4 = 4(7 - 3\eta)/315$, und wir entnehmen die Abhängigkeit der Krümmung C_0 der Mittelfläche der energetisch bevorzugten Form vom Vordehnungsparameter Q aus der Formel

$$C_0 = \sqrt{\frac{7}{7 - 3\eta}} \sqrt{Q - \frac{15}{2}\eta} \quad (27)$$

Geht man davon aus, dass bei der Brotscheibe der Parameter Q durch Austrocknen der Randschichten mit der Zeit anwächst, so wird bei Erreichen des kritischen Werts $Q = 15\eta/2$ ein Verzweigungspunkt des Gleichgewichts angetroffen. Die Energie hat von da an nicht nur in der ebenen Form, sondern auch in einer gekrümmten einen stationären Wert. Die Scheibe wird nicht in der nunmehr instabilen ebenen Konfiguration verharren, sondern ihre Krümmung wird mit weiter anwachsender Vordehnung Q gemäß Gleichung (27) rasch zunehmen (siehe Bild 2).

Der Parameter η , der ein Maß für die elastische Schersteifigkeit darstellt, muss gemäß der Ungleichung (24) hinreichend klein und der Parameter Q , der die Vordehnung misst, positiv und hinreichend groß sein, damit unser Modell das Phänomen der Symmetriebrechung vorhersagt.

Bei der Brotscheibe rührt die geringe Schersteifigkeit sicher von der Porenstruktur her. Beim Tensid wäre es wünschenswert, eine Theorie der molekularen Wechselwirkungen aufzufinden, aus der die Materialparameter unseres Kontinuumsmodells sich ableiten lassen.

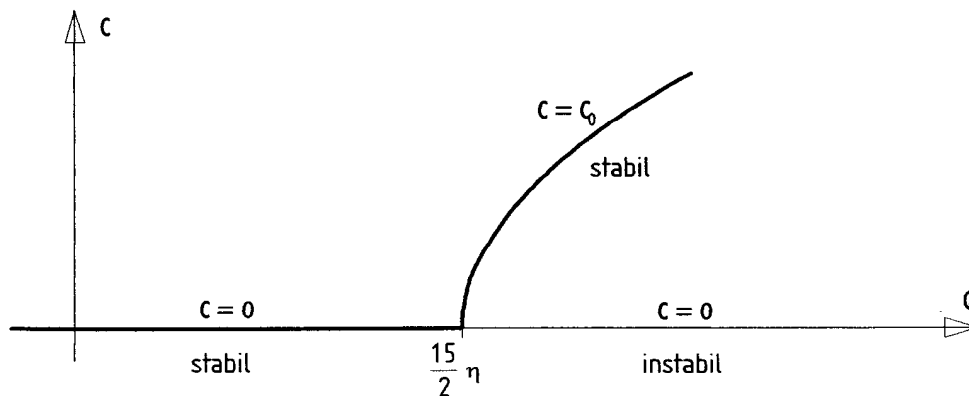


Bild 2. Gleichgewichtsverzweigung bei anwachsendem Wert des Vordehnungsparameters Q . Oberhalb eines kritischen Werts wird die minimale Formänderungsenergie nicht in der ungekrümmten Konfiguration, sondern in der gekrümmten mit $C = C_0$ angenommen.

Literatur

- Lade, O.; Krawietz, A.: A bending elasticity approach to the three-phase coexistence of microemulsions. *J. Chem. Phys.*, 115, 23, (2001), 10986–10997.
- Leitão, H.; Somoza, A.M.; Telo da Gama, M.M.; Sottmann, T.; Strey, R.: Scaling of the interfacial tension of microemulsions: A phenomenological description. *J. Chem. Phys.*, 105, 7, (1996), 2875 – 2883.
- Strey, R.: Microemulsion microstructure and interfacial curvature. *Colloid Polym. Sci.*, 272, 1005 – 1019.

Address: Prof. Dr.-Ing. Arnold Krawietz, Technische Fachhochschule Berlin, Fachbereich Maschinenbau, Verfahrens- und Umwelttechnik, Luxemburger Str. 10, D-13353 Berlin.
email: krawietz@t-online.de.