

“十二五”普通高等教育规划教材

聚合物加工流变学基础

FUNDAMENTALS OF RHEOLOGY FOR POLYMER PROCESSING

何 红 编著



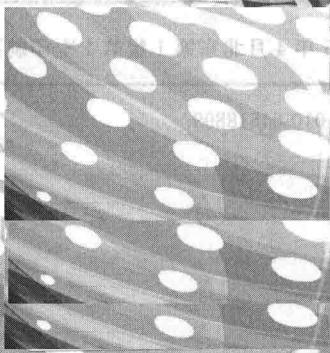
化学工业出版社

“十二五”普通高等教育规划教材

聚合物加工流变学基础

FUNDAMENTALS OF RHEOLOGY FOR POLYMER PROCESSING

何 红 编著



化学工业出版社

·北京·

本书系统介绍了流变学的基本概念、材料流变特性与标准流动、聚合物本构方程及其建立方法，阐述了深入了解流变学的必备知识和思想。在流变学所需的数学基础方面，由浅入深，易于理解。全书共分七章，主要内容有流变学的基本效应，连续介质力学基础，流变学标准流动和材料函数，线性和非线性黏弹性本构方程和基本的流变学测量。

本书为高等学校机械设计及理论、化工过程机械、材料工程和化工专业的研究生、本科生教材，也可供从事高分子材料和加工有关的科研、技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

聚合物加工流变学基础 / 何红编著 . — 北京：化学工业出版社，2015.3

“十二五”普通高等教育规划教材

ISBN 978-7-122-22619-8

I. ①聚… II. ①何… III. ①高聚物-加工-流变学-高等学校-教材 IV. ①TQ316

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 301655 号

责任编辑：杨 菁

文字编辑：徐雪华

责任校对：吴 静

装帧设计：张 辉

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 刷：北京永鑫印刷有限责任公司

装 订：三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 10 1/4 字数 248 千字 2015 年 4 月北京第 1 版第 1 次印刷

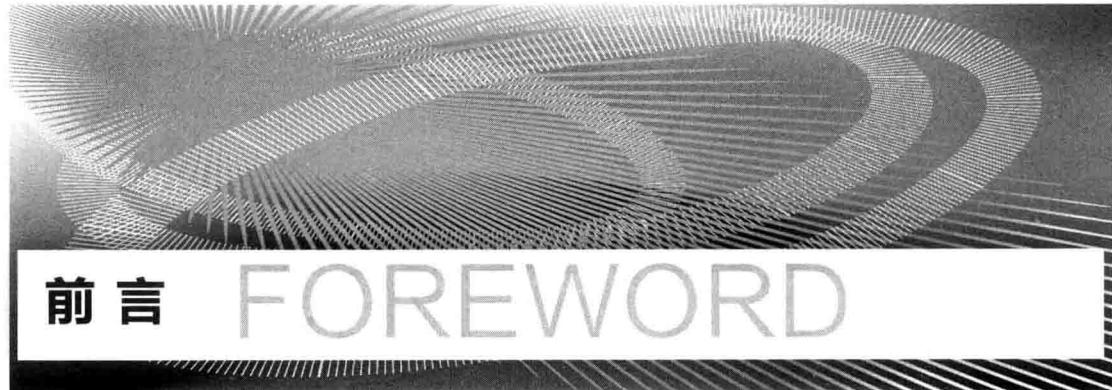
购书咨询：010-64518888(传真：010-64519686) 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：30.00 元

版权所有 违者必究



前言 FOREWORD

流变学作为研究物质流动和形变的科学，涉及诸多学科基本理论和知识的相互交叉。笔者在高校为本科生和研究生教授流变学多年，深感目前流变学不同版本教材和有关参考著作常常是默认学生已经具备有关交叉学科的基本理论和知识，尤其是数学和流体力学，因而没有设置相关的内容，由此易造成流变学教学上难以循序渐进和系统化，没有相关基础知识的学生学习流变学会有一定困难，理解和掌握也难以透彻和全面。此为萌生本书编写的最初动因，同时考虑本书针对的物质材料主要为聚合物，所以取名为“聚合物加工流变学基础”。

本书的编写基于笔者 20 多年的流变学教学实践和研究基础，以国外同类流变学教材为主要参考，并根据教学内容和课时安排实际需要予以取舍，同时注意吸取流变学研究的新近成果和思想。内容共计 7 章。第 1 章为绪论，概括介绍流变学的背景知识；第 2 章首先回顾了流变学学习所需的数学中有关矢量的知识，然后比较详细地介绍了张量运算的知识；第 3 章为牛顿流体力学；第 4 章、第 5 章和第 6 章为流变学的核心内容，其中第 4 章包括流变学的标准流动和材料函数，第 5 章和第 6 章涉及本构方程的内容，从简单的无记忆广义牛顿流体的本构方程，到较复杂的有记忆效应的广义牛顿流体的本构方程，最后再到较高级的本构方程；第 7 章为流变学测量。

本书主要介绍聚合物加工所涉及的宏观流变学的基本理论和知识，并未详细论及微观流变学。对于化学工程类专业的学习者可以略过第 3 章，最后一章既可单独学习，也可结合前面第 4、5、6 章共同学习；自学者可依个人背景知识和实际需要具体决定。本书可用于机械工程、高分子科学与工程以及化学工程等专业的研究生、本科生教学或课程参考用书，也可用作相关工程技术人员查阅和自学用书。

本书出版得到北京化工大学研究生院的资助，成稿过程中得到其他老师的热情支持以及郝旭东、张静宜和傅学磊几位研究生的具体帮助和家人的鼓励，在此一并表示诚挚的感谢。

本书利用业余时间、多方收集资料累积整理而成，同时限于笔者水平，或有不当、疏漏之处，敬请同仁和读者不吝指教。

何 红

2014 年 11 月于北京化工大学



目录 CONTENTS

第1章 绪论

1.1 流变学概念	1
1.2 流体分类与流变学研究方法	1
1.3 流变学效应与流变学知识的重要性	2

第2章 矢量和张量运算

2.1 标量和矢量	5
2.1.1 标量	5
2.1.2 矢量定义与表达	5
2.1.3 矢量代数运算	8
2.1.4 矢量的爱因斯坦标记	10
2.2 张量	11
2.2.1 张量的代数运算	11
2.2.2 张量的爱因斯坦标记	13
2.2.3 线性矢量函数	14
2.2.4 与张量相关的定义	15
2.3 矢量和张量的微分运算	17
2.4 矢量和张量的积分定理	21
2.4.1 高斯-奥氏散度定理	21
2.4.2 莱布尼茨公式	21
2.4.3 随体导数	22

第3章 牛顿流体力学

3.1 连续性方程	23
3.2 动量方程	25
3.3 能量方程	30
3.4 不可压缩牛顿流体流动问题	31

3.4.1 平行平板间拖动流	31
3.4.2 无限平行板间泊肃叶流动	36
3.4.3 圆管中泊肃叶流动	40
3.4.4 平行盘间扭转流动	44

第4章 流变学的标准流动和材料函数

4.1 简单剪切流动	48
4.2 简单拉伸流动	52
4.2.1 单轴拉伸流动	52
4.2.2 双轴拉伸流动	57
4.2.3 平面拉伸流动	57
4.3 标准流动的应力张量	59
4.4 标准流动的应力测量	59
4.5 材料函数	60
4.5.1 剪切流动的材料函数	62
4.5.2 拉伸流动的材料函数	73

第5章 广义牛顿流体本构方程

5.1 本构方程的基本约束	78
5.2 无记忆效应的广义牛顿流体 (GNF)	79
5.3 材料函数预测	82
5.4 幂律广义牛顿流体流动问题	85
5.5 GNF 模型的局限	92
5.6 广义线弹性流体记忆效应	94
5.7 MAXWELL 模型	97
5.8 广义线性黏弹性模型 (GLVE)	106
5.9 GLVE 流体的泊肃叶流动	109
5.10 GLVE 模型局限	110

第6章 较高级本构模型

6.1 有限形变的度量	115
6.1.1 形变梯度张量	118
6.1.2 Finger 张量和 Cauchy 张量	121
6.2 Lodge 方程	129
6.2.1 积分形式的 Lodge 方程	129
6.2.2 微分形式 Lodge 方程——上随体 Maxwell 方程	135

第7章 流变学测量

7.1 毛细剪切流动	137
7.1.1 毛细管流动的剪切应力	138
7.1.2 毛细管流动中的剪切速率	140
7.1.3 入口和出口效应——Bagley 校正	144
7.1.4 壁面滑移	144
7.2 锥-板拖曳流动	146
7.3 单轴拉伸流动	151
7.3.1 熔体伸展	151
7.3.2 单丝拉伸	153

参考文献



第1章 绪论

1.1 流变学概念

什么是流变学？简要说流变学是研究材料流动及形变规律的科学。它主要研究复杂流体比如聚合物熔体或溶液、食品、血浆、生物材料、泥浆、悬浮液和膏状复合物等的流动行为，这些材料的流动行为不同于遵守牛顿内摩擦定律的黏性流体，也不同于遵从虎克弹性定律的弹性固体，而是表现出既有黏性，又有弹性，或者说“固-液两相性共存”，在不同的外界条件下，会表现出不同程度的流动和形变。若进一步用朴素的辩证观点来看，流动与形变无甚区别。流动可视为广义的形变，而形变也可以视为广义的流动，这主要取决于外力作用时间和观察者观测时间的尺度选择。

古希腊和古中国的哲人们早已有“万物皆流”的思想萌芽，而且也有用聪明智慧积累关于物质流动和形变知识并应用于实践活动的历史。然而，流变学真正成为一门独立学科始于上个世纪。1928年美国物理化学家 E. C. Bingham 教授要解决交叉学科的一些物理问题时，请教了一位古典文学教授后发明了“流变学”这一名词。1929年流变学会成立时采用了流变学这一术语与概念，至此被认为流变学诞生了。

流变学是一门涉及多学科交叉的边缘科学，研究领域及对象多种多样，因此有多个分支，比如高聚物流变学、化工流变学、石油流变学、生物流变学、食品流变学、金属流变学、地质流变学、纳米材料流变学、分形体流变学等。流变学是20世纪中叶以来发展最快的科学之一，这得益于与之密切关联的工业、相关科学理论技术以及计算机的突飞猛进发展。

现在不仅有国际性的流变学会，而且还有洲际、地区性和国家范围的流变学会，定期的流变学会议使各领域的流变学研究者进行相互交流，命名新的流变学名词术语，促进着流变学科的蓬勃发展。

1.2 流体分类与流变学研究方法

我们把遵守牛顿黏性定律的流体称为牛顿流体，这类流体通常为小分子液体和气体，如水、玉米油、糖浆等；而应力-剪切速率关系不符合牛顿内摩擦定律的流体称之为非牛顿流体。比较常见的非牛顿流体有高分子溶液和熔体，泥浆、油漆、涂料、纸浆悬浮液、牙膏、洗涤剂、奶油、面团等。非牛顿流体又可以进一步分为广义牛顿流体、黏弹性流体和触变流

体。广义牛顿流体包括假塑性流体、宾汉流体和涨塑性流体，见图 1.1。假塑性流体特点是剪切变稀，高分子溶液或熔体就是这类流体，与之特点相反剪切增稠的流体是涨塑性流体，宾汉流体属于屈服性流体。黏弹性流体的特性是流动引发的形变可以部分恢复，这种流体既具有黏性又具有弹性，可细分为线性黏弹性和非线性黏弹性两大类，高分子材料流变行为属于后者。

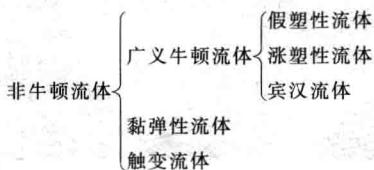


图 1.1 非牛顿流体流变学分类表

对于流变学的研究方法，主要分为宏观和微观两种方法。用连续介质力学的数学方法研究材料流变性能，称为连续介质流变学，由于这种方法不考虑物质内部结构，又称为唯象流变学或宏观流变学。从物质结构的角度出发，用统计方法把材料宏观流变性能与分子结构参数联系起来，称为结构流变学或微观流变学。两种方法的出发点不同，但结论却十分接近。

1.3 流变学效应与流变学知识的重要性

下面介绍一些有代表性的流变学行为，这些非一般的特异性现象或效应与我们的生产和生活息息相关。

(1) 剪切变稀与剪切增稠

黏度是最常见的流变学量。非牛顿流体的黏度变化不同于牛顿流体，例如管流实验，如图 1.2 所示。两个直径和长度完全相同的玻璃管，分别装有液面高度相同、黏度相同的牛顿流体和非牛顿流体，封口后倒置玻璃管，同时撤除密封板后会观察到有趣的流变现象：液体流动一段时间 t_2 后，二者的液面的高度并不如起始时高度相同，非牛顿流体的液面低于牛顿流体的液面，而液体快流尽时刻 t_3 ，非牛顿流体液面高度反而高于牛顿流体的液面高度。发生这种现象的原因是由于非牛顿流体的黏度不像牛顿流体那样在定温下是常数，其黏度是随着剪切速率发生变化，即非牛顿流体的黏度是剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的函数，发生了剪切变稀现象。如果不了解非牛顿流体黏度特性，把牛顿流体的黏度关联式应用于非牛顿流体输运工程就会有问题。

剪切变稀是非牛顿流体在高速率如较高压力降驱使流动下表现出黏度下降的性能，而有些材料则表现为相反效应剪切增稠，即流体在较高速率下流动表现出黏度增加的趋势。剪切

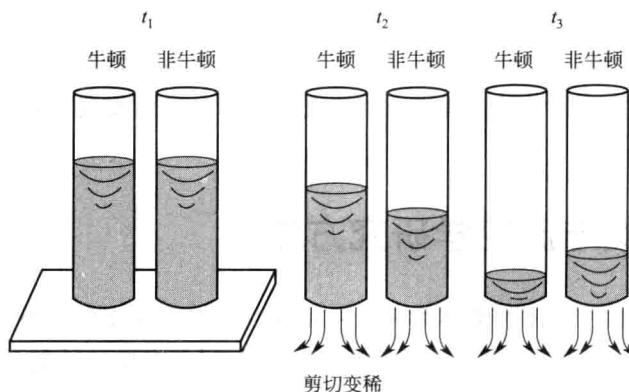


图 1.2 管流现象

变稀和剪切增稠是最常见的非牛顿效应，这两种效应都可以通过数学方程建立流变学模型，借助标准流动和标准材料函数进行流变性能测量。

(2) 弹性效应

① Weissenberg 效应 如图 1.3 所示，两个容器，左边盛的液体为水，是常见的牛顿流体，右边盛的液体为聚丙烯酰胺水溶液，高速搅拌两种液体会发现不同的实验现象：左边容器内的水在高速混合下，受到离心力作用，趋向容器壁面方向流动，中央液面呈凹形，这种离心现象比较常见；而高分子溶液在高速搅动下不是向容器壁面方向流动，而是沿着搅拌轴向上爬动，离心力越大，爬的高度越高，这就是爬轴现象，即 Weissenberg 效应，这种反常的现象是由于流体弹性造成的，这种效应无法用牛顿流体的有关定律来解释。聚合物和许多食品类的加工设备设计与操作都需要考虑材料的 Weissenberg 效应，Weissenberg 效应产生的轴向力与轴的转动速度有关，预测爬轴效应产生的轴向力或这些材料流动形成的自由表面形状，需用反映材料的这些非线性效应的流变本构方程来进行。

② 口模胀大 聚合物熔体被强制通过挤出口模时，熔体通过口模后会表现出液体流出直径增大超过口模直径的现象，这就是口模胀大现象，如图 1.4 所示。聚合物熔体挤出口模后与出口模前的直径之比，称为挤出胀大比。如果口模流道越长，胀大比就越小，高分子熔体表出现具有衰退记忆的特性。产生这种现象的原因是聚合物料流离开口模后，聚合物熔体受到的应力迅速降低，经历拉伸的大分子发生了松弛造成的。生产实际中，塑料制品型材挤出的最终制品形状并不只由口模的形状和尺寸来决定，还需要考虑材料的弹性记忆效应，用高级本构方程预测口模胀大比，由此计算设计型材口模的尺寸和形状才能满足最终制品的要求。

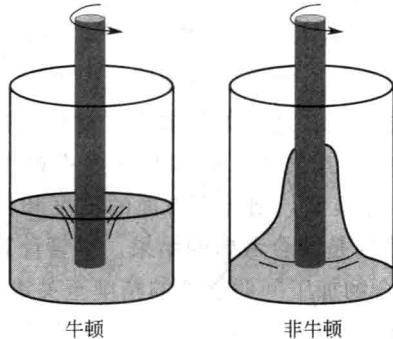


图 1.3 爬轴现象

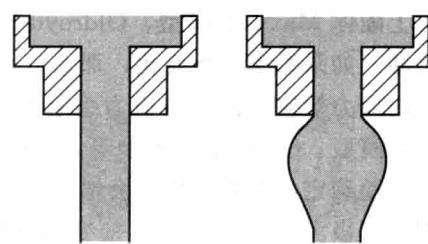


图 1.4 口模胀大现象

③ 不稳定流动与熔体破裂 高聚物熔体挤出时，如果挤出速率（或应力）过高，超过某一临界剪切速率（或临界剪切应力）时，就容易出现弹性湍流，导致流动不稳定，挤出物表面粗糙现象。随着挤出速率的进一步增大，可能制品表面先后会出现波浪形、鲨鱼皮形、竹节、螺旋畸变现象，最后导致完全无规则的挤出物断裂，称之为熔体破裂，这是高聚物熔体弹性行为的典型表现，对聚合物加工质量和产率提高有重要影响。

(3) 屈服应力

屈服应力是我们在生活中容易观察到的复杂流变效应。对流体施加应力时，牛顿流体始终表现为流动，而非牛顿流体则表现为超过临界应力值后，才开始有流动趋势。例如我们生活中常见高粘度食品蜂蜜，是牛顿流体，如果从盛蜂蜜的容器中取出一勺蜂蜜，蜂蜜平静光

滑的表面会被搅动，但过了几分钟后，被搅动的表面由于很小重力作用又恢复到原来的平静光滑状态。同样为食品的蛋黄酱却表现出不同的行为，取一勺蛋黄酱后，原蛋黄酱的表面受到搅动，经过十分钟后，蛋黄酱表面依旧保持被搅动的形状，如果延长观察时间一周甚至一年，蛋黄酱的表面依旧没有变化还是保持当初被搅动的状态，这表明蛋黄酱在重力作用下没有发生流动，它可以承受较小的应力，即临界应力之下的应力，蛋黄酱是一种屈服型流体。如果施加更高的应力，如在面包上涂抹蛋黄酱，它就会容易流动。除食品外，还有泥浆、油漆、沥青等，都属于这类屈服型流体。加工屈服应力型流体时，一定要注意使应力维持在屈服应力之上。

流变学是实践性很强的一门科学，流变实验不仅用于研究，还应用于实际生产检测，如塑料造粒的质量控制。原料生产厂家可能常遇到这样问题：虽然原料物质相同，但由于原料生产厂家、批次不同等原因，经常会出现造粒质量波动。如果你是生产厂家材料研究工程师，为保证产品质量，经常需要做材料性能测试，如何确保每批购买的树脂都具有相同流变性能呢？这就需要找准能反映出原料流变性能的可测参数进行实验测量。如果对象是牛顿流体，仅测量黏度就足以描述流体的流动特征；而塑料树脂同时具有黏弹两种性能，需要进行能反映黏性和弹性特征的测试，常见的测量量可选线性黏弹性模量 $G'(\omega)$ 和 $G''(\omega)$ ，它们对聚合物的分子量、分子量分布、化学成分很敏感，这些量的微小变化可以反映出结构的细微变化，而且这些模量的测量比较简单，故可以选作厂家质量控制的监控指标。材料检测实验，有时是粗略检测，而有时作特性分析时则需要对流变学有更深入的了解。

现代计算机技术的飞速发展和商业软件的出现使流变计算变得更容易，但计算的准确性取决于材料数据的准确性以及恰当本构方程的选择。聚合物加工设备如注射成型机、挤出机和吹模成型机，其中流场、温度场、应力场是计算感兴趣的场，但其准确性依赖于非牛顿模型的合适选择。当面对诸多应力-应变模型如幂律定律、Cross 模型、Ellis 模型、线性黏弹流体、上随体 Maxwell 模型、Oldroyd B 模型等，如何选择？如果压力降恒定，则广义牛顿模型足够；如果流率缓慢变化，那么广义线弹性模型也可能合适，如果要得到材料非线性信息如法向应力效应，由法向应力引起的不稳定性、口模挤出胀大，就要用更复杂的上随体 Maxwell 模型、Oldroyd B 模型等，一旦用了这些非线性模型，则计算方面的难度和量就会增加，实验确定的参数个数也会增加。所以模型选择往往是综合考虑的结果。尽管计算软件使模拟过程极大简化，但应力-应变模型的选择对于聚合物加工问题模拟的精度至关重要。

流变学是理论深邃、实践性强的实验科学。以高聚物流变学为例，高聚物流变学作为流变学的重要分支之一，其研究内容与高分子物理学、高分子化学、高分子材料加工原理、非线性传热理论、连续体力学等理论密切相关。高分子液体的应力、应变响应不成简单的线性关系，也不是一一对应关系，其应力状态往往与形变的历史关联。高分子溶液和熔体流动宏观上呈现出的非线性黏弹性行为，与其微观结构组分密切相关。因此从事材料和设备的工程人员，为了更清晰认识聚合物材料的基本流变特性，从根本上理解聚合物制备和加工过程，需具备流变学的知识来认识和解释实际工作中遇到的各种流体行为。换句话，如果你要测量材料流变性能，要预测非牛顿流体流动，就需要流变学知识，而这就需要深入到数学的层次。为帮助读者从定量、定性的角度深入理解流变学，本书将循序渐进地介绍矢量、张量数学、流变学的标准流动和材料函数、流变模型和流变测量内容，这些内容没有力求面面俱到，但由浅渐进到数学层面，力求易于理解，希望为进一步的学习和研究提供一个良好起点。



第2章 矢量和张量运算

当处理牛顿流体以及复杂流体等温流动问题时，需要求解这些流动遵循的质量守恒和动量守恒定律方程以及流体的本构方程，其中质量守恒方程是标量方程，动量守恒方程是矢量方程，有三个标量分量，而应力本构方程——描述材料应力-形变响应关系是数学上更复杂的张量方程。前两类方程中的物理量标量、矢量我们比较熟悉，而张量是流变学中广泛应用很重要的物理量，比如聚合物挤出口模胀大现象中，表示聚合物弹性记忆效应的本构方程通常需用多个标量方程，如果数学上使用张量的概念，以上复杂的本构方程就可以简化，使用张量既可省时，又可简化方程表达。所以流变学学习中，张量线性代数是非常需要学习的内容，花时间了解了张量后会发现牛顿流体力学的某些方面会变得更容易理解。

本章主要内容是介绍张量及相关知识，同时对标量和矢量知识也作必要回顾。

2.1 标量和矢量

2.1.1 标量

标量是只有大小的量。例如质量、能量、密度、体积等都属于标量。标量可以是常量，比如光速 $c = 3.0 \times 10^{10} \text{ cm/s}$ ，也可以是变量，比如理想气体的密度 $\rho(T, p)$ 是温度 T 和压力 p 的函数，它会随温度和压力变化。标量的大小有单位。标量间代数运算遵守的代数运算法则：乘法交换律、结合律和分配律。

2.1.2 矢量定义与表达

矢量是既有大小，又有方向的量。例如流体力学和流变学中的速度 \vec{v} 和力 \vec{F} 都是矢量。速度 \vec{v} 可以表示物体运动速度（大小）、方向。本书中为区别于标量，在矢量字体上方加箭头来表示。矢量有一个重要性质是其大小和方向不依赖于坐标系。矢量大小表示矢量值，如大小为 a 的矢量可以表示为：

$$\text{矢量大小} \quad |\vec{a}| = a \quad (2-1)$$

矢量方向可以用矢量值大小为 1 的单位矢量 \hat{a} 表示，其方向指向同原矢量，表示为：

$$\hat{a} = \frac{\vec{a}}{a} \quad (2-2)$$

我们用符号（[^]）区分单位矢量和普通矢量。

矢量的运算法则不同于标量，当二个矢量运算时，大小和方向都要考虑，矢量加法和减法运算规则如图 2.1。

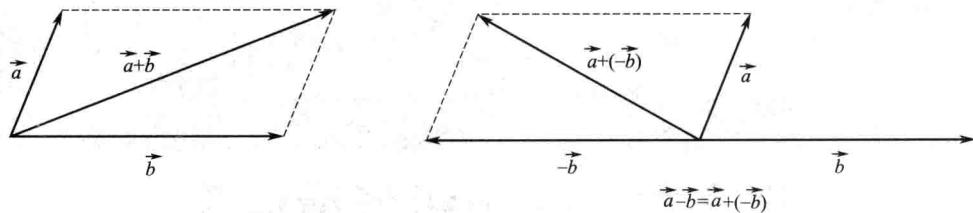


图 2.1 两个矢量相加、相减的几何图

矢量乘法有多种形式：矢量与标量、矢量与其他矢量相乘。不同形式乘积有不同的运算法则。标量与矢量相乘，标量只影响矢量大小，而不改变矢量方向。由于标量与矢量相乘只与标量的量相关，故这种乘法与标量乘法的性质相同：满足乘法交换律、结合律和分配律。

矢量间乘法有两种：标量积和矢量积，它们也称作内（点）积和外（交叉）积。定义如下：

$$\text{标量积} \quad \vec{a} \cdot \vec{b} = ab \cos \Psi \quad (2-3)$$

$$\text{矢量积} \quad \vec{a} \times \vec{b} = ab \sin \Psi \hat{n} \quad (2-4)$$

其中 \hat{n} 是单位矢量，方向垂直于 \vec{a} 和 \vec{b} ，交叉积方向判定服从右手法则，参见图 2.2。 Ψ 是矢量 \vec{a} 和 \vec{b} 之间的夹角。当矢量 \vec{b} 与单位矢量 \hat{a} 进行点积时，其结果是标量积，由矢量 \vec{b} 在单位矢量 \hat{a} 方向上投影得到。

$$\vec{b} \text{ 在单位矢量 } \hat{a} \text{ 方向的投影: } \vec{b} \cdot \hat{a} = (b) (1) \cos \Psi = b \cos \Psi \quad (2-5)$$

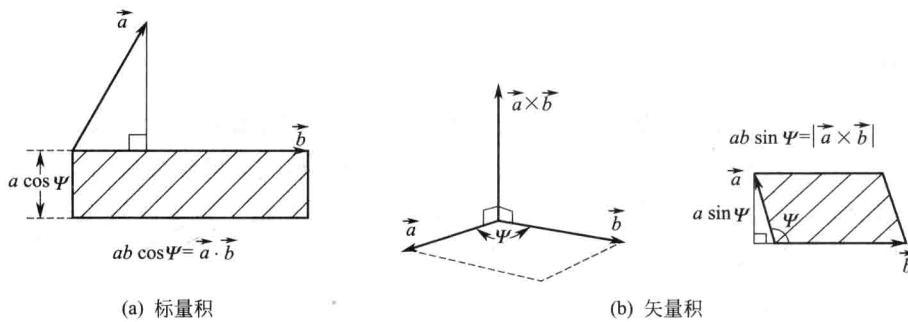


图 2.2 两个矢量乘法几何解释图

还有，两个相互垂直矢量的点积为零；两个相互平行矢量点积为两矢量大小的乘积。两个矢量点积遵循乘法交换律和分配律，两个矢量叉积遵循乘法结合律和分配律。

矢量点积代数法则	$\vec{a} \cdot \vec{c} = \vec{c} \cdot \vec{a}$ 交换 $\vec{a} \cdot (\vec{c} + \vec{w}) = \vec{a} \cdot \vec{c} + \vec{a} \cdot \vec{w}$ 分配 $\vec{a} \times (\vec{c} + \vec{w}) = \vec{a} \times \vec{c} + \vec{a} \times \vec{w}$ 分配
矢量叉积代数法则	结合 $(\vec{a} \times \vec{c}) \times \vec{w} = \vec{a} \times (\vec{c} \times \vec{w})$ 不可能

点积运算很方便计算矢量的大小, 如下面方程(2-6) 和方程(2-7), 按惯例矢量的大小取正值。以上两种类型乘积的几何解释参见图 2.2。

$$\vec{a} \cdot \vec{a} = a^2 \quad (2-6)$$

$$|\vec{a}| = \sqrt{\vec{a} \cdot \vec{a}} \quad (2-7)$$

坐标系

矢量的一个重要性质是其大小和方向不依赖于坐标系, 流变学中理解这一性质很重要, 但矢量表达与坐标系有关。例如要表达力矢量, 通常先选择参考坐标系, 再写出坐标下作用力的数学表达式。那么坐标系的选择有什么考虑? 任何矢量都可以选作坐标系的坐标基? 坐标基必须相互垂直而且是单位矢量? 以下坐标基的两个规则可以回答这几个问题:

① 三维空间中, 任一矢量可以表示为三个非零不共面矢量的线性组合, 这三个不共面的非零矢量被称为坐标基。

② 坐标系可以随意选择, 通常选择使流动问题容易求解的坐标系。坐标系的作用是作为参考系统为矢量和其它量提供单位长度和参考方向。

规则①表示坐标系并不必须由相互垂直的单位基矢量构成。我们熟悉的坐标系有笛卡尔坐标系(直角坐标) $(\hat{i}, \hat{j}, \hat{k})$ 或表示成 $(\hat{e}_x, \hat{e}_y, \hat{e}_z)$, 或 $(\hat{e}_1, \hat{e}_2, \hat{e}_3)$, 其基本矢量是三个相互垂直的单位矢量(基本矢量正交)。虽然笛卡尔坐标系最常用, 但是二个坐标基规则表明坐标系并不必须由相互垂直的单位基矢量构成。高级流变本构方程的坐标基就不一定相互垂直。

规则①表示坐标基不同面。所有坐标系都要求基矢量不在一个平面内。例如我们选择二个基矢量 \hat{i} 和 \hat{j} , 第三个基矢量如果选择 $\hat{a} = (\frac{1}{\sqrt{2}})\hat{i} + (\frac{1}{\sqrt{2}})\hat{j}$, 则基矢量 \hat{a} 平行于 \hat{i} 和 \hat{j} 的矢量和, 三个基矢量在一个坐标面内, 如图 2.3。在这样坐标系下要表达垂直于三个基矢量的矢量 \hat{k} 就会有问题。 \hat{k} 垂直于选定的三基个矢量, 无法由 \hat{i} 、 \hat{j} 和 \hat{a} 的组合产生 \hat{k} 。所以数学上要求三个基矢量不在一个平面内, 就意味着: 三个基矢量必须线性独立, 即三个基矢量(\vec{a} 、 \vec{b} 和 \vec{c})的线性组合为零, 或者说这些矢量乘以标量系数 α 、 β 和 γ 后加和为零:

$$\alpha \vec{a} + \beta \vec{b} + \xi \vec{c} = 0 \quad (2-8)$$

上式在且仅在 $\alpha = \beta = \xi = 0$ 时成立, 如果满足式(2-8) 的标量系数 α 、 β 、 ξ 中的一个或多个系数不为零, 则基矢量 \vec{a} 、 \vec{b} 和 \vec{c} 就存在线性依赖关系, 即 \vec{a} 、 \vec{b} 和 \vec{c} 三者共面, 不能作为一组基矢量。

一旦选定一组适当的基矢量(如 \vec{a} 、 \vec{b} 和 \vec{c}), 即确定某一坐标系, 任一矢量都可以表示成这三个基矢量的线性组合形式, 这意味着任一矢量 \vec{v} 都能找到三个标量系数 \tilde{v}_1 、 \tilde{v}_2 、 \tilde{v}_3 表示为:

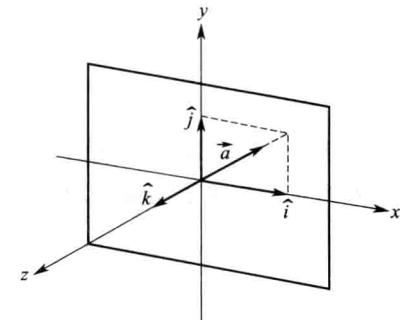


图 2.3 笛卡尔坐标系 (x, y, z) 和
笛卡尔基矢量 $(\hat{i}, \hat{j}, \hat{k})$

$$\vec{v} = \tilde{v}_1 \vec{a} + \tilde{v}_2 \vec{b} + \tilde{v}_3 \vec{c} \quad (2-9)$$

注意对于选定的基矢量 \vec{a} 、 \vec{b} 和 \vec{c} ，就有表示某一矢量的标量系数 \tilde{v}_1 、 \tilde{v}_2 、 \tilde{v}_3 与之唯一对应。如果选定不同的基矢量（空间方向不同，或基矢量间的夹角不同，或基矢量的长度不同于原始基矢量），就会计算出不同的标量系数。

当选用标准正交坐标系时，矢量表达和乘法运算更容易。

2.1.3 矢量代数运算

2.1.3.1 矢量加法

两个矢量相加时，用通常的标准正交基坐标系表示和运算，矢量的优势就会显现出来。例如两个矢量 \vec{u} 和 \vec{v} 相加得到矢量 \vec{w} 。笛卡尔坐标系 \hat{e}_i ($i=1, 2, 3$) 下的这些矢量可以表示为：

$$\vec{u} = u_1 \hat{e}_1 + u_2 \hat{e}_2 + u_3 \hat{e}_3 \quad (2-10)$$

$$\vec{v} = v_1 \hat{e}_1 + v_2 \hat{e}_2 + v_3 \hat{e}_3 \quad (2-11)$$

$$\vec{w} = w_1 \hat{e}_1 + w_2 \hat{e}_2 + w_3 \hat{e}_3 \quad (2-12)$$

\vec{u} 和 \vec{v} 相加结果用基矢量表示为

$$\vec{w} = \vec{u} + \vec{v} = (u_1 + v_1) \hat{e}_1 + (u_2 + v_2) \hat{e}_2 + (u_3 + v_3) \hat{e}_3 \quad (2-13)$$

对比关于 \vec{w} 的式(2-13) 和式(2-12)，可以看出矢量 \vec{w} 的系数就是其加和两个矢量的系数和：

$$w_1 = u_1 + v_1 \quad (2-14)$$

$$w_2 = u_2 + v_2 \quad (2-15)$$

$$w_3 = u_3 + v_3 \quad (2-16)$$

知道基矢量，每次表达时如果不都写出这些基矢量就可以简化表达，即用仅表示系数的矩阵来表示矢量更简便。因此笛卡尔坐标系下的矢量 \vec{v} 可以有两种表达方式，一种是表达式形式 [式(2-11)]，另一种表达方式是仅写出系数 v_1 、 v_2 和 v_3 更方便的矩阵形式：

$$\vec{v} = \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{bmatrix}_{123} = (v_1 v_2 v_3)_{123} \quad (2-17)$$

上述矩阵表达中下标 123 提示我们定义系数 v_1 、 v_2 和 v_3 所用的坐标系。矩阵表达式中只有矢量系数，表示成列或行矢量均可。

2.1.3.2 矢量点积

同一标准正交基下，两个矢量的点积运算非常容易。例如矢量 \vec{u} 和 \vec{v} 的点积：

$$\vec{v} \cdot \vec{u} = (v_1 \hat{e}_1 + v_2 \hat{e}_2 + v_3 \hat{e}_3) \cdot (u_1 \hat{e}_1 + u_2 \hat{e}_2 + u_3 \hat{e}_3) \quad (2-18)$$

运用分配和交换法则有

$$\begin{aligned} \vec{v} \cdot \vec{u} &= v_1 u_1 \hat{e}_1 \cdot \hat{e}_1 + v_2 u_1 \hat{e}_2 \cdot \hat{e}_1 + v_3 u_1 \hat{e}_3 \cdot \hat{e}_1 + v_1 u_2 \hat{e}_1 \cdot \hat{e}_2 + v_2 u_2 \hat{e}_2 \cdot \hat{e}_2 + \\ &\quad v_3 u_2 \hat{e}_3 \cdot \hat{e}_2 + v_1 u_3 \hat{e}_1 \cdot \hat{e}_3 + v_2 u_3 \hat{e}_2 \cdot \hat{e}_3 + v_3 u_3 \hat{e}_3 \cdot \hat{e}_3 \end{aligned} \quad (2-19)$$

因为基矢量正交，相同的基矢量相乘（如 $\hat{e}_1 \cdot \hat{e}_1$ ）为 1 ($\cos 0 = 1$)，二个不同的基矢量相乘（如 $\hat{e}_1 \cdot \hat{e}_2$ ）为零 [$\cos(\pi/2) = 0$]。因此表达式(2-19) 可以简化为

$$\vec{v} \cdot \vec{u} = v_1 u_1 + v_2 u_2 + v_3 u_3 \quad (2-20)$$

上式两个矢量点积结果中没有出现基矢量，即两个矢量点积结果为标量。我们看到同一标准正交基下两个矢量点积运算等于各项分量乘积相加之和。

矢量在某一方向的投影由矢量点乘该方向的单位矢量得到。对于标准正交基，基矢量本身就是单位矢量，则标准正交基下，矢量投影的各分量分别为：

$$v_1 = \vec{v} \cdot \hat{e}_1 \quad (2-21)$$

$$v_2 = \vec{v} \cdot \hat{e}_2 \quad (2-22)$$

$$v_3 = \vec{v} \cdot \hat{e}_3 \quad (2-23)$$

上面结果可以用单位矢量依次点乘矢量表达式(2-11) 来检验各项，注意这里采用的是相互垂直单位长度的三个基矢量 $\hat{e}_i (i=1,2,3)$ ，以 v_1 为例

$$\hat{e}_1 \cdot \vec{v} = \hat{e}_1 \cdot (v_1 \hat{e}_1 + v_2 \hat{e}_2 + v_3 \hat{e}_3) = v_1 \quad (2-24)$$

2.1.3.3 矢量叉积

标准正交基下可以直接进行叉积运算。对于基矢量，相同基矢量叉积相乘为零，如 $\hat{e}_1 \times \hat{e}_1 = 0$ (因为 $\sin\phi=0$)；不同基矢量，叉积计算遵循右手法则，见图 2.2。

$$\hat{e}_1 \times \hat{e}_2 = \hat{e}_3 \quad (2-25)$$

$$\hat{e}_2 \times \hat{e}_3 = \hat{e}_1 \quad (2-26)$$

$$\hat{e}_3 \times \hat{e}_1 = \hat{e}_2 \quad (2-27)$$

$$\hat{e}_3 \times \hat{e}_2 = -\hat{e}_1 \quad (2-28)$$

$$\hat{e}_2 \times \hat{e}_1 = -\hat{e}_3 \quad (2-29)$$

$$\hat{e}_1 \times \hat{e}_3 = -\hat{e}_2 \quad (2-30)$$

注意基矢量下标排列顺序与运算正负。当下标 ijk 按照 123 顺序排列， $\hat{e}_i \times \hat{e}_j = +\hat{e}_k$ ，移动最后一个数字，把它排到最前面就又得到一组新叉积，基矢量这种排列称为周期排列。同理，当 ijk 周期排列顺序为 321 时，则 $\hat{e}_i \times \hat{e}_j = -\hat{e}_k$ 。

对于任意矢量，叉积计算时，先写出每个矢量标准正交下表达式，然后逐一计算各叉积。其中平行矢量间的叉积为零。

$$\begin{aligned} \vec{v} \times \vec{u} &= (v_1 \hat{e}_1 + v_2 \hat{e}_2 + v_3 \hat{e}_3) \times (u_1 \hat{e}_1 + u_2 \hat{e}_2 + u_3 \hat{e}_3) \\ &= v_1 u_1 \hat{e}_1 \times \hat{e}_1 + v_1 u_2 \hat{e}_1 \times \hat{e}_2 + v_1 u_3 \hat{e}_1 \times \hat{e}_3 + v_2 u_1 \hat{e}_2 \times \hat{e}_1 + v_2 u_2 \hat{e}_2 \times \hat{e}_2 + \\ &\quad v_2 u_3 \hat{e}_2 \times \hat{e}_3 + v_3 u_1 \hat{e}_3 \times \hat{e}_1 + v_3 u_2 \hat{e}_3 \times \hat{e}_2 + v_3 u_3 \hat{e}_3 \times \hat{e}_3 \\ &= \hat{e}_1 (v_2 u_3 - v_3 u_2) - \hat{e}_2 (v_1 u_3 - v_3 u_1) + \hat{e}_3 (v_1 u_2 - v_2 u_1) \end{aligned} \quad (2-31)$$

以上运算也可以用行列式计算求得，符号内为 3×3 矩阵，行列式运算为：

$$|Z| = \begin{vmatrix} Z_{11} & Z_{12} & Z_{13} \\ Z_{21} & Z_{22} & Z_{23} \\ Z_{31} & Z_{32} & Z_{33} \end{vmatrix} = Z_{11}(Z_{22}Z_{33} - Z_{23}Z_{32}) - Z_{12}(Z_{21}Z_{33} - Z_{23}Z_{31}) + Z_{13}(Z_{21}Z_{32} - Z_{22}Z_{31}) \quad (2-32)$$

用行列式形式计算两个矢量叉积，须先用基矢量和矢量系数构建一个 3×3 矩阵：

$$\vec{v} \times \vec{u} = \begin{vmatrix} \hat{e}_1 & \hat{e}_2 & \hat{e}_3 \\ v_1 & v_2 & v_3 \\ u_1 & u_2 & u_3 \end{vmatrix} = \hat{e}_1(v_2u_3 - v_3u_2) - \hat{e}_2(v_1u_3 - v_3u_1) + \hat{e}_3(v_1u_2 - v_2u_1)$$

$$= \begin{pmatrix} (v_2u_3 - v_3u_2) \\ (v_3u_1 - v_1u_3) \\ (v_1u_2 - v_2u_1) \end{pmatrix}_{123} \quad (2-33)$$

用行列式形式计算的矢量叉积与前面式(2-31) 的计算结果相一致。矩阵结果下标 123 表示 3×1 矩阵中含有对应坐标基 $\hat{e}_1, \hat{e}_2, \hat{e}_3$ 的矢量叉积 $\vec{v} \times \vec{u}$ 结果系数。

流变学中应用的数学表达式可能更复杂，为了有序表示多字母与下标，常使用爱因斯坦 (Einstein) 标记法。

2.1.4 矢量的爱因斯坦标记

爱因斯坦标记，也称爱因斯坦求和约定写法，是一种更紧凑且易读的矢量书写格式。为了更高效地使用爱因斯坦标记，矢量必须书写为标准正交基下的矢量，如：

$$\vec{v} = v_1\hat{e}_1 + v_2\hat{e}_2 + v_3\hat{e}_3 \quad (2-34)$$

上式可以紧凑地表示为：
$$\vec{v} = \sum_{i=1}^3 v_i \hat{e}_i \quad (2-35)$$

略去求和符号，式(2-35) 就进一步简化为 $\vec{v} = v_i\hat{e}_i$ ，记住下标指数须从 1 到 3 重复求和，这就是爱因斯坦求和标记。

求矢量乘积和下面要介绍的张量乘积时，利用爱因斯坦标记更简洁。式(2-18) 两个矢量 \vec{v} 和 \vec{u} 的点积利用爱因斯坦标记可以写作：

$$\vec{v} \cdot \vec{u} = v_i\hat{e}_i \cdot u_j\hat{e}_j = v_i u_j \hat{e}_i \cdot \hat{e}_j \quad (2-36)$$

要记住下标 i 和 j 是重复求和符号。如果写全式(2-36) 的求和表达式，结果为：

$$\vec{v} \cdot \vec{u} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 v_i u_j \hat{e}_i \cdot \hat{e}_j \quad (2-37)$$

注意这两个矢量使用了不同的下标，这一点很重要，因为这一表达式含有两个求和约定，每个矢量有一个求和约定。如果两个矢量的两个求和约定都采用同一下标如 i 表示，则求和次数就被不正确地少一次。

点积计算还可以采用克罗内克符号 (Kronecker delta) 标记：

$$\text{克罗内克符号} \quad \delta_{ij} \equiv \begin{cases} 1 & i=j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \quad (2-38)$$

它恰好地表示了 $\hat{e}_i \cdot \hat{e}_j$ 的结果。其中 \hat{e}_i 和 \hat{e}_j 是三个标准正交基矢量中的任意两个量，

$$\hat{e}_i \cdot \hat{e}_j = \delta_{ij} \quad (2-39)$$

注意下标 i 和 j 在 1, 2 和 3 中取值。当矢量点积结果表达式中出现克罗内克符号时， δ 的两个下标表示标准正交基矢量点积的结果，这样表示有些冗长。为了简化爱因斯坦求和约定中出现的克罗内克符号，我们用一个下标替代双下标并去掉 δ ：

$$\vec{v} \cdot \vec{u} = v_i\hat{e}_i \cdot u_j\hat{e}_j = v_i u_j \hat{e}_i \cdot \hat{e}_j = v_i u_j \delta_{ij} = v_i u_i \quad (2-40)$$