

# 高聚物与复合材料的 动态力学热分析

● 过梅丽 编著

.2



化学工业出版社  
材料科学与工程出版中心

56312  
A97

# 高聚物与复合材料的 动态力学热分析

过梅丽 编著

化学工业出版社  
材料科学与工程出版中心  
·北 京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

高聚物与复合材料的动态力学热分析/过梅丽编著.  
北京: 化学工业出版社, 2002.7  
ISBN 7-5025-3834-8

I. 高… II. 过… III. ①高聚物-动态力学-热分析  
②复合材料-动态力学-热分析 IV. ①0631.2  
②TB33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 033088 号

---

高聚物与复合材料的动态力学热分析

过梅丽 编著

责任编辑: 陈志良

责任校对: 李 丽 王素芹

封面设计: 于 兵

\*

化学工业出版社 出版发行  
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销

北京市管庄永胜印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 7 $\frac{3}{4}$  字数 206 千字

2002 年 8 月第 1 版 2002 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3834-8/TQ·1536

定 价: 19.00 元

---

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换  
京工商广临字 2002-14 号

## 前 言

著名高分子物理学家 A. Tobolsky 曾说过：“如果对一种聚合物样品只允许你做一次实验，那么所做的选择应该是一个固体试样在宽阔温度范围内的动态力学试验(If you are allowed to run only one test on a polymer sample, the choice should be a dynamic mechanical test of a solid sample over a wide temperature range)”。

材料的动态力学行为是指材料在振动条件下，即在交变应力(或交变应变)作用下做出的响应。它不同于材料的静态力学行为，后者是指材料在恒定或单调递增应力(或应变)作用下的行为。材料的疲劳行为也属动态力学行为之一，但疲劳测试通常是在较高的应力水平(例如在材料断裂强度的 50% 以上)下进行的，而本书所述的动态力学分析则一般在很低的应力水平(远低于材料的屈服强度)下进行，所得到的基本性能参数是材料的动态刚度与阻尼。

测定材料在一定温度范围内动态力学性能的变化就是所谓的动态力学热分析(dynamic mechanical thermal analysis, 简称 DMTA)。动态力学热分析是研究材料粘弹性的重要手段。在 20 世纪 50~60 年代，由于缺乏商品仪器，大多数实验室都用自行研制的设备进行研究。70 年代以来，商品仪器一一问世，迅速更新换代。仪器的功能、控制与测试的精度、数据采集与处理的速度不断提高，在材料研究特别在高聚物与复合材料的研究中应用越来越广泛。

推动动态力学热分析技术迅速发展的根本动力无疑是该项技术在材料科学与工程中的重要意义。具体地说，主要表现在以下几方面。

① 对于任何材料，不论结构材料或功能材料，力学性能总是最基本的性能。对于在振动条件下使用的材料或制品，它们的动态

力学性能比静态力学性能更能反映实际使用条件下的性能。

② 高聚物及其复合材料是典型的粘弹性材料。动态力学试验能同时提供材料的弹性与粘性性能。

③ 动态力学热分析通常只需要用很小的试样就能在宽阔的温度和/或频率范围内进行连续测试，因而可以在较短的时间内获得材料的刚度与阻尼随温度、频率和/或时间的变化。这些信息对检验原材料的质量、确定材料的加工条件与使用条件、评价材料或构件的减振特性等都具有重要的实用价值。

④ 动态力学热分析在测定高分子材料的玻璃化转变和次级转变方面，灵敏度比传统的热分析技术如 DTA、DSC 之类的高得多，因而在评价材料的耐热性与耐寒性、共混高聚物的相容性与混溶性、树脂-固化剂体系的固化过程、复合材料中的界面特性和高分子的运动机理等方面具有非常重要的实用与理论意义。

目前，先进的动态力学热分析仪已拓展到能兼测材料的静态粘弹性，如蠕变、应力松弛等。

但是，与静态力学测试技术和传统的热分析技术相比，动态力学热分析技术的发展历史毕竟较短，因而人们对它的原理与应用潜力还认识不足。虽然在国内已出版过一些有关动态力学分析的译著，但一方面，其中所涉及的数学与物理理论较深，另一方面，所涉及的仪器已明显跟不上动态力学热分析仪蓬勃发展的趋势。而在有关热分析的著作中，则对动态力学分析技术的介绍一般都相对单薄。

笔者所在的北京航空航天大学高分子物理实验室，于 20 世纪 70 年代学习、仿制并改进了振簧仪和悬线式动态粘弹谱仪，从此开始了动态力学热分析技术的应用研究。80 年代引进了杜邦公司的 DuPont DMA 982/1090B，在多项研究工作的基础上，汇集了数十幅 DMA 温度谱，纳入《高分子材料热分析曲线集》，由科学出版社于 1990 年正式出版。同时，也开展了超声传播法测定各向异性复合材料动态刚度的研究。但是上述动态力学试验法均主要适用于刚性材料，且不便于测定材料的动态力学性能频率谱。为适应品

种繁多、性能范围宽阔、试样形式多样和应用目标各异的高分子材料与复合材料的研究，本实验室于 90 年代引进了 Rheometric Scientific DMTA IV，并在研究工作的基础上，编制了中华人民共和国航空工业标准《塑料与复合材料动态力学性能的强迫非共振型试验方法》(HB 7655—1999)。在近 30 年的实践中，笔者对动态力学热分析技术及其应用有了一些体会，也获得了一些经验，遂萌生了总结一下的想法，以便与同行交流共勉。

动态力学热分析是一门理论性和应用性都很强的科学与技术。但对大多数同行而言，更侧重于应用。因此，本书撰写的指导思想是实用。目的是阐明几个普遍关注的问题。

- ① 动态力学热分析能提供哪些信息？
- ② 这些信息的物理意义是什么？
- ③ 如何处理与应用这些信息？

为此在撰文中坚持下列几项原则。

- ① 避免过于深奥的理论与数学推导；重点阐明物理概念。
- ② 在全面阐述自由衰减振动法、强迫共振法、强迫非共振法和声波传播法的基础上，重点介绍目前应用越来越广泛的强迫非共振法。

- ③ 紧密结合最新的 ISO 和 ASTM 标准讨论试验方法。

- ④ 结合典型实例(但无意作文献综述)阐明动态力学热分析的应用性；突出在新材料与新工艺中的应用。

- ⑤ 结合实践讨论动态力学热分析数据的相对性与绝对性。

- ⑥ 提供较多图谱，提高直观性与可读性。但不同于手册，不求全。原理部分，给出示意图谱；实例部分，给出实测图谱。

但是，囿于本实验室的仪器类型有限，笔者只可能主要围绕所使用过的仪器进行讨论，难免有挂一漏万之嫌。所幸者，目前国际上许多先进的商品动态力学热分析仪，尤其是强迫非共振仪，尽管在结构、外形上各具特色，规范、明细上略有差异，但它们的基本原理与功能正日趋一致。因此，相信“解剖麻雀”的哲学思想定会被同行所理解与接受。

在本实验室动态力学热分析技术的建设与发展中，刘士昕先生曾做出重要贡献，虽然他目前不再从事该项工作。在本书撰写过程中，得到了他的热忱支持，并获得他的同意，引用我们曾经的合作成果，在此谨表示诚挚的感谢。

在动态力学热分析技术的应用与推广中，笔者的研究生孙永明、刘贵春、阳芳、王志、范欣愉、汪少敏和董伟等做了许多实验工作，笔者深切地体会到师生合作、教学相长的愉悦。

在本书撰写过程中，美国 Rheometric Scientific 有限公司及其中国总代理北京瑞特恩科技公司在提供资料、联络同行专家、养护设备等方面都给予了大力支持，在此一并感谢。

在本书图谱绘制过程中，笔者的丈夫，陈寿祜先生，以惊人的毅力和耐心，帮助笔者完成了细致繁琐的工作，笔者的感激之情难于言表。

鉴于笔者水平有限，书中难免有误，诚请读者批评指正。

笔者

于 2002 年春节

# 目 录

<b>第 1 章 动态力学热分析基础</b> .....	1
1.1 高聚物力学性能的主要特点 .....	1
1.2 弹性材料的模量、柔量与泊松比 .....	4
1.3 粘性流体的粘度.....	12
1.4 材料粘弹性的概念.....	18
1.5 粘弹性材料动态力学性能的基本参数.....	21
1.6 高聚物的动态力学性能温度谱.....	29
1.7 高聚物的动态力学性能频率谱和时间谱.....	60
1.8 时-温叠加原理 .....	68
1.9 动态力学热分析提供的参数及其意义小结.....	75
参考文献 .....	77
<b>第 2 章 动态力学试验方法</b> .....	79
2.1 自由衰减振动法.....	80
2.2 强迫共振法.....	86
2.3 强迫非共振法——各形变模式中的计算.....	99
2.4 强迫非共振法——仪器、形变模式与试验模式 .....	111
2.5 影响强迫非共振法试验结果的因素 .....	132
2.6 声波传播法 .....	148
参考文献.....	160
<b>第 3 章 动态力学热分析的应用举例与典型图谱</b> .....	163
3.1 动态力学热分析应用举例 .....	164
3.2 动态力学热分析典型图谱 .....	201
参考文献.....	235



## 第 1 章 动态力学热分析基础

动态力学热分析(dynamic mechanical thermal analysis, 简称 DMTA)的主要目的是: ①测定材料在一定条件(温度、频率、应力或应变水平、气氛与湿度等)下的刚度与阻尼; ②测定材料的刚度与阻尼随温度、频率或时间的变化, 获得与材料的结构、分子运动、加工与应用有关的特征参数。本章主要介绍动态力学热分析中所涉及各参数的物理意义。

### 1.1 高聚物力学性能的主要特点<sup>[1~4]</sup>

物质按其中分子(或原子、离子)排列的有序性, 可分为晶态、液态和气态。在晶态中, 分子(或原子、离子)的排列具有三维远程有序; 在液态中, 分子(或原子、离子)的排列只有近程有序而无远程有序; 在气态中, 分子(或原子、离子)的排列既无远程有序也无近程有序。此外, 在晶态与液态之间还有一种过渡态——液晶态。这些状态称为物质分子的各种凝聚态。

物质按其体积与形状的稳定性的稳定性, 可分为固体、液体和气体。固体具有一定的体积和形状, 液体具有一定的体积但无一定的形状, 气体既无一定的体积又无一定的形状。这些状态称为物质的各种力学状态。

聚合物, 作为物质的一部分, 具有上述所有状态。但需指出的是: ①除分子量不高的低聚物(例如合成过程中聚合度较低的低聚体或高聚物热裂解中产生的低分子量碎片)能处于气态之外, 分子量足够高从而堪称高聚物者, 不存在气态; ②并非所有的高分子都能结晶, 一些因分子链结构缺乏规整性的高分子固有地缺乏结晶能力, 因而只能以非晶态存在; ③分子链结构规整从而具有结晶能力的高分子, 结晶一般也不完善, 通常总是以部分结晶的形式, 即晶相与非晶相共存的形式存在。

物质处于晶态时肯定是固体，处于非晶态时可能是固体，也可能是液体。例如玻璃，从分子凝聚态来看，其中的分子排列只有近程有序而无远程有序，应属液态结构；而从其力学状态看，它具有一定的体积与形状，又属固体。高聚物也是如此，许多非晶态塑料就是在室温下处于液态结构的固体(玻璃态)。

固体材料如金属、陶瓷(包括玻璃)等，在力学性能上有一个共性，那就是具有弹性。在外力作用下立即发生形变，外力除去后，形变立即回复，形变对外力的响应是瞬间的，如图 1-1 所示。但这种弹性形变很小，例如，小于 1%。形变较大时，金属材料可能发生不可回复的塑性变形，陶瓷材料可能发生脆性断裂。高聚物固体材料在小形变下也具有上述弹性。这种普遍存在的弹性称为普弹性。

但高聚物固体在一定的条件下又具有一种其他材料所决不可能

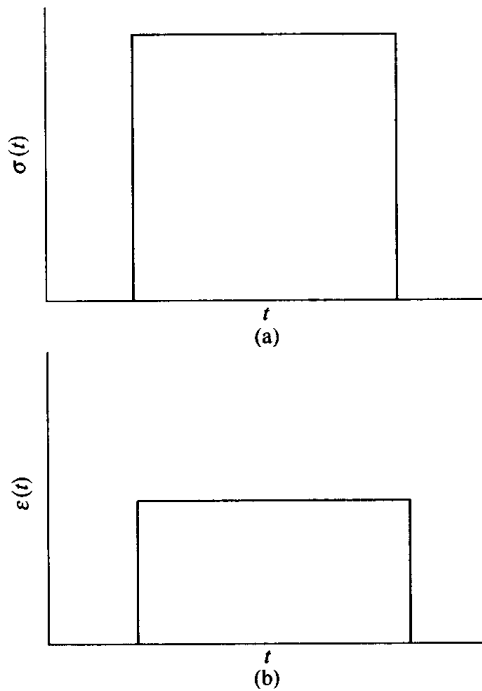


图 1-1 理想弹性体的应变对应力的响应  
(a) 应力史；(b) 应变史

呈现的状态——橡胶态，也称高弹态。高弹态，就其凝聚态而论，属液态；就其力学状态而言，属固体。其最明显的特点是能产生高达百分之几十到百分之一千的弹性形变，称为高弹形变。

高聚物在一定的条件下呈现高弹性的原因如下：长而柔的高分子链在不受外力作用时，呈无规线团状；而在外力作用下，线团沿外力方向伸展；外力除去后，分子又自动回复到无规线团状态 [如图 1-2(a) 所示]。回复的热力学驱动力是体系自发趋向于熵最大的状态。对于碳-碳高分子链，从不受外力作用时的卷曲状态到外力作用下完全伸直的状态，伸长比( $\lambda$ )近似地正比于 $\sqrt{N}$ ， $N$ 是该高分子主链上包含的单键数。对高分子而言， $N$ 是一个远远超过 100 的值，难怪高弹形变可高达百分之几百或更大。这种高弹形变的机理与前述普弹形变的机理完全不同，后者主要是应力引起原子或离子间键长、键角的变化所致 [见图 1-2(b)]。

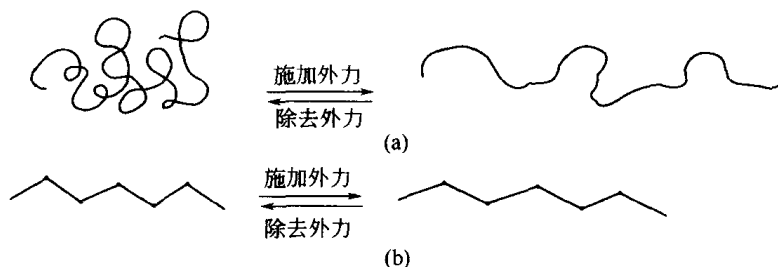


图 1-2 高弹形变 (a) 与普弹形变 (b) 机理示意图

进一步研究高聚物固体的力学性能，发现它们的性能常常与时间有关。所谓与时间有关，是指同一种高聚物材料的力学性能，如刚度、强度、韧性、阻尼等，都会随试验频率、升温速率、观察时间等时间因素的变化而发生明显的变化。例如，有机玻璃在常温下快速拉伸时，是典型的脆性材料，而在慢速拉伸时，能够屈服并在屈服后继续发展很大的形变，这种形变表面上似是塑性形变，实质上却是高弹形变。又如，橡胶材料，在低频应力作用下表现得柔软而富弹性，但在高频作用下，会变得相当刚硬。这类弹性性能随时间因素的变化，统称为高聚物的弹性中带有一定的粘性。

高聚物在流动温度或熔点以上转变为液体，也常称之为熔体或粘流体。液体的共性是能够流动。流动，从分子运动的角度看，是分子在外力作用方向上发生了相对迁移；从形变的角度看，是发生了不可回复的塑性形变。流动的难易程度用粘度来衡量，它表征分子间发生相对迁移所需克服的摩擦力大小。但是，高聚物熔体具有不同于小分子液体的许多特点，其中之一是：在外力作用下，高聚物熔体除了会发生不可回复的塑性形变外，还不可避免地同时产生弹性形变。最直观的例子是，高聚物熔体从圆柱状口模孔中挤出时，形成的料条直径可能比孔径大得多，恰如橡胶状物质入孔时变细，出孔时因形变回复而又变粗一样。此外，受搅拌棒搅拌时熔体沿棒壁上爬、快速挤出时型材发生畸变等现象也是熔体中含有弹性的表现。这类现象统称为高聚物的粘性中带有弹性。

无数事实表明，高聚物在力学性能上的最大特点是高弹性与粘弹性。

材料的弹性、粘性和粘弹性都需用一系列参数去表征。

## 1.2 弹性材料的模量、柔量与泊松比<sup>[1~5]</sup>

众所周知，理想弹性体的应力-应变关系服从虎克定律，即应力

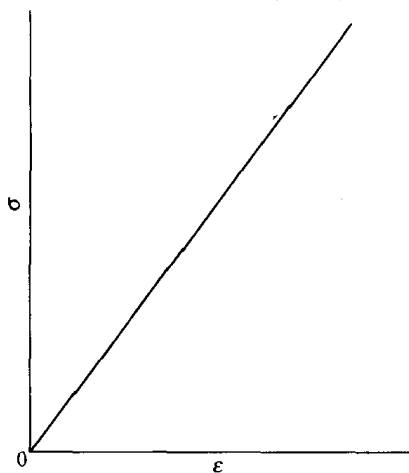


图 1-3 理想弹性体的  
应力-应变关系

与应变成正比，比例系数为弹性模量

$$\sigma = E\varepsilon \quad (1-1)$$

式中， $\sigma$  为应力 (Pa)； $\varepsilon$  为应变； $E$  为弹性模量 (Pa)。这种应力-应变关系可以用图 1-3 中的直线表示。直线的斜率就是弹性模量。它表征材料的刚度，即材料抵抗形变的能力。材料的弹性模量越高，表示它抵抗形变的能力越强。弹性模量有拉伸模量、压缩模量、弯曲模量、剪切模量和

体积模量之分，取决于材料的形变模式。

材料形变的基本模式有如图 1-4 所示的 4 类。其中图 1-4(a) 表示杆受单向拉伸的情况。设杆的起始长度为  $l_0$ ，截面积为  $A_0$ 。当它受到一个垂直于截面的外力  $F$  的作用时，伸长至  $l$ 。如果伸长量较小，则杆的拉伸应变  $\epsilon$  定义为

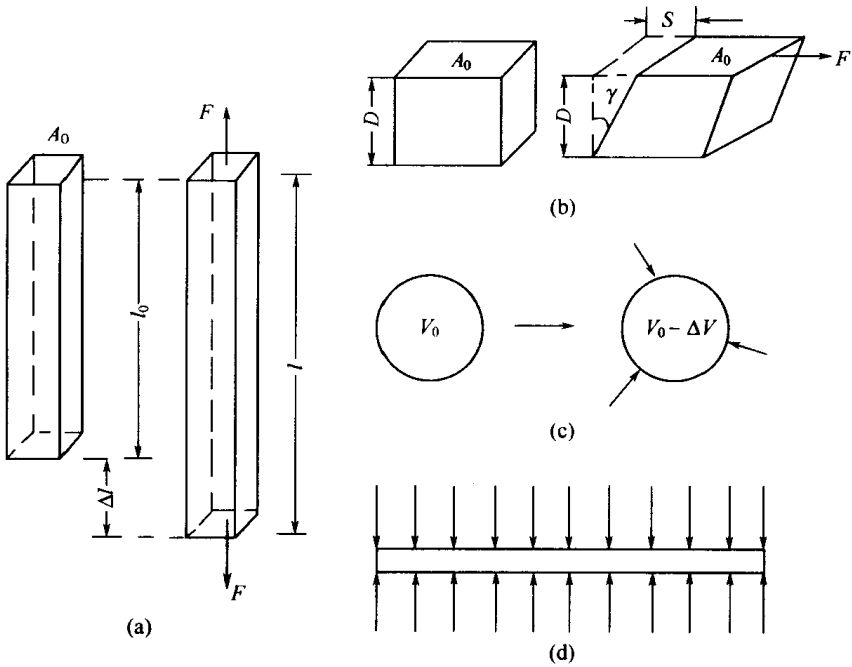


图 1-4 材料形变的基本模式

$$\epsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \tag{1-2}$$

拉伸应力  $\sigma$  定义为

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \tag{1-3}$$

这里， $\sigma$  称做工程应力。当拉伸应变较大时（例如橡胶可产生很大的弹性形变），杆的截面积将发生较大的变化。这时，工程应力  $\sigma$  与杆受到的真应力  $\sigma_{真}$  之间有较大的偏差。 $\sigma_{真}$  定义为

$$\sigma_{\text{真}} = \frac{F}{A} \quad (1-4)$$

$A$  为杆在给定应变下的真实截面积。真应变  $\epsilon_{\text{真}}$  定义为

$$\epsilon_{\text{真}} = \ln \frac{l}{l_0} \quad (1-5)$$

图 1-4(b) 表示矩形截面试件发生简单(剪)切形变的情况。试件因剪切力  $F$  的作用而偏斜一个角度  $\gamma$ 。(剪)切应变定义为  $\tan\gamma$

$$\tan\gamma = \frac{S}{D} \quad (1-6)$$

当  $\gamma$  很小时, 有

$$\gamma \approx \tan\gamma \quad (1-7)$$

(剪)切应力  $\tau$  定义为

$$\tau = \frac{F}{A_0} \quad (1-8)$$

在简单切变中, 物体只发生形变而不发生体积的变化。

剪切应变也可以通过杆的扭转来产生, 见图 1-5。设在长度为  $L$ 、半径为  $r$  的杆上施加一个力矩  $T$ , 使杆表面扭转一个角度  $\theta$ , 则杆表面的剪切应变定义为

$$\gamma = \frac{r\theta}{L} \quad (1-9)$$

剪切应力为

$$\tau = \frac{2T}{\pi r^3} \quad (1-10)$$

图 1-4(c) 表示起始体积为  $V_0$  的物体在流体静压力  $p$  的均匀压缩下, 体积缩小  $\Delta V$ 。在这种形变方式中, 体积应变  $\Delta$  定义为

$$\Delta = \frac{\Delta V}{V_0} \quad (1-11)$$

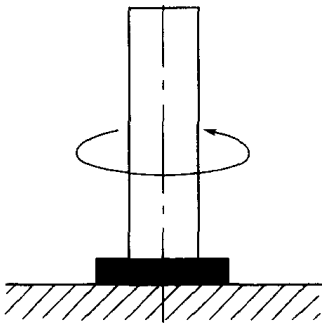


图 1-5 杆的扭转

在上述三类不同的形变模式中，材料的弹性模量分别称为杨氏模量、剪切模量和体积模量，分别用  $E$ 、 $G$  和  $K$  表示

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (1-12)$$

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \quad (1-13)$$

$$K = \frac{p}{\Delta} \quad (1-14)$$

材料受单向压缩时，与单向拉伸惟一的差别是应力为负值。在理想条件下，材料的压缩杨氏模量等于其拉伸杨氏模量。但实际上，两者之间会有一定的差别。

材料的弯曲形变有多种方式，最常见的是三点弯曲和悬臂梁弯曲，如图 1-6 所示。图中  $\delta$  称为挠度。弯曲形变中，试样中性面一侧受拉伸，另一侧受压缩。所以在材料弯曲中测定的也是杨氏模量。模量按式(1-15)~式(1-18)计算。

对跨距(三点弯曲中)或长度、宽度、厚度分别为  $l_0$ 、 $b$ 、 $d$  的矩形截面杆，有

$$E = \frac{\Delta P l_0^3}{4bd^3 \delta} \quad (\text{三点弯曲}) \quad (1-15)$$

$$E = \frac{4\Delta P l_0^3}{bd^3 \delta} \quad (\text{单悬臂梁弯曲}) \quad (1-16)$$

对跨距(三点弯曲中)或长度和截面半径分别为  $l_0$  和  $r$  的圆截面杆，有

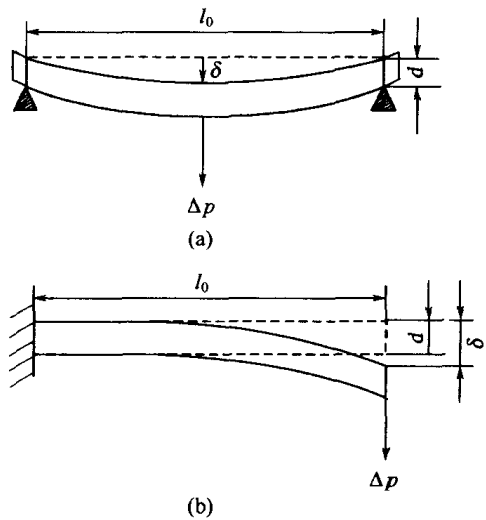


图 1-6 杆、棒的弯曲形变  
(a) 三点弯曲；(b) 单悬臂梁弯曲

$$E = \frac{\Delta P l_0^3}{12\pi r^4 \delta} \quad (\text{三点弯曲}) \quad (1-17)$$

$$E = \frac{4\Delta P l_0^3}{3\pi r^4 \delta} \quad (\text{单悬臂梁弯曲}) \quad (1-18)$$

当试样在纵向受到拉伸或压缩时，除纵向长度发生变化外，横向尺寸也要变化。横向应变与纵向应变之比称为泊松比，通常用  $\nu$  表示

$$\nu = -\frac{\epsilon_{\text{横}}}{\epsilon_{\text{纵}}} \quad (1-19)$$

可以证明，如果材料在形变时体积不变，则泊松比为 0.5。大多数材料在形变时有体积变化(膨胀)，泊松比介于 0.2~0.5 之间。但橡胶和小分子液体的泊松比接近于 0.5。

一种材料的弹性常数  $E$ 、 $G$ 、 $K$  和  $\nu$  并不是完全独立的。对于各向同性的理想弹性材料，这些常数之间存在如下关系

$$G = \frac{E}{2(1+2\nu)} \quad (1-20)$$

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (1-21)$$

$$E = \frac{9KG}{3K+G} \quad (1-22)$$

可见， $E$ 、 $G$ 、 $K$  和  $\nu$  这四个量中只有两个是独立的。因此，对于各向同性的理想弹性材料，其弹性性能只需要用两个参数就足以描述了。

当薄片状材料在厚度方向上受到法向应力作用时 [见图 1-4 (d)]，由于试样的横向尺寸远远大于厚度，其横向应变几乎可忽略不计。在这类形变方式中，厚度方向上的应力与应变之比定义为纵向模量  $L$ 。它与体积模量和剪切模量间的关系为

$$L = K + \frac{4}{3}G \quad (1-23)$$

当  $K \gg G$  时， $L \approx K$ 。纵向模量可以用超声波频段的纵波在弹性材料中的传播速度来确定(见 2.6 节)。

需指出的是，如果要从  $E$  和  $G$  用式(1-22)来计算  $K$ ，则  $E$



和  $G$  必须测得非常精确。实际上,  $K$  值最好直接用试样在流体静压作用下的体积变化来确定, 或者用  $G$  和超声试验测定的  $L$  来确定。

但是, 在不少情况下, 高聚物材料并不是各向同性的。在不同的方向上具有不同的性能, 称为各向异性。各向异性起因于材料中的分子和/或增强纤维在某方向上的择优取向。一般地说, 材料取向结构的对称性和程度取决于加工方法与加工条件, 在材料内部也可能是不均匀的, 例如, 注塑成型制品常常具有皮-芯结构, 皮层中取向度较高, 而芯部取向度较低。

对于各向异性材料的弹性性能, 必须考虑虎克定律的一般形式。在工程上, 表示为

$$\sigma_p = \sum_q c_{pq} \epsilon_q \quad (1-24)$$

$$\epsilon_p = \sum_q s_{pq} \sigma_q \quad (1-25)$$

式中,  $p$  和  $q$  都取  $1, 2, 3, \dots, 6$ ;  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  为法向应力;  $\sigma_4, \sigma_5, \sigma_6$  为剪切应力;  $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$  为拉伸应变;  $\epsilon_4, \epsilon_5, \epsilon_6$  为(工程)剪切应变;  $c_{pq}$  为刚度分量, 是除  $\epsilon_q$  之外的其他应变分量都为零时, 应力分量  $\sigma_p$  与应变分量  $\epsilon_q$  的比值;  $s_{pq}$  为柔度分量, 是除  $\sigma_q$  之外的其他应力分量都为零时, 应变分量  $\epsilon_p$  与应力分量  $\sigma_q$  的比值。式(1-24)或式(1-25)实际上各代表一组 6 个方程, 一组对应于 6 个  $\sigma_p$ , 另一组对应于 6 个  $\epsilon_p$ 。每个方程中包括 6 个刚度分量或柔度分量。因此一组方程包括 36 个刚度分量或柔度分量, 可以矩阵形式表示如下:

$$\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{bmatrix} \quad (1-26)$$

或