

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 96 1 42 30 4

※ 申請日期： 96.11.9 ※IPC 分類： G01N 1/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

測定聚合物中分子重量分佈之方法

PROCESS FOR DETERMINING A MOLECULAR WEIGHT
DISTRIBUTION IN A POLYMER

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

朗盛德意志有限公司

LANXESS DEUTSCHLAND GMBH

代表人：(中文/英文)

1. 左曼菲/ZOBEL, MANFRED

2. 魏畢德/WICHMANN, BIRGID

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國利佛可生城 51369 號

D-51369 LEVERKUSEN, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

德國/GERMANY

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 烏克洛/WRANA, CLAUS

2. 柯喬辰/KROLL, JOCHEN

國 籍：(中文/英文)

1.-2. 皆為德國/GERMANY

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國；西元 2006 年 11 月 10 日；10 2006 053 390.9

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明涉及一種用於確定在一種聚合物中分子量分佈的方法。當製備一種聚合物時，形成了不同的長度的鏈。相應地，產生了一種聚合物的鏈的一個分子量的分佈。

5 本發明的目的是與先前技術相比能夠以一種改進的方法來確定該分子量分佈。

本發明的目的是通過描述的以數位形式可供使用的起始資料 $G^*(\omega)$ ，即以一個頻率的函數來測量的複合剪切模量 (complex shear modulus) 或由此構成的主曲線由一個分析函數來描述。這樣，以改進的方式可以得到弛豫表現的精確的知識，特別是還在延長的弛豫時間的情況下。這就能夠有效地確定弛豫時間譜，以及因此根本性地更加有效的計算分子量的分佈。

10

六、英文發明摘要：

The invention relates to a process for determining a molecular weight distribution in a polymer, When a polymer is prepared, chains of different length are formed. Correspondingly, a distribution of the molecular weights of the chains of a polymer arises.

It is an object of the invention to be able to determine the molecular weight distribution in an improved manner compared to the prior art.

The object of the invention is achieved by describing starting data $G^*(\omega)$ available in numerical form, i.e. the complex shear modulus measured as a function of frequency or the mastercurve constructed therefrom, are described by an analytical function. In this way, exact knowledge of the relaxation behaviour is available in improved form, in particular also in the case of prolonged relaxation times. This enables a valid determination of the relaxation time spectrum and hence a fundamentally more valid calculation of the molecular weight distribution.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及一種用於確定在一種聚合物中分子量分佈的方法。當製備一種聚合物時，形成不同長度的鏈。相應地，產生了聚合物鏈的分子量的分佈。

【先前技術】

先前技術披露了用於確定一個分子量分佈的不同的方法，例如以“GPC”命名。在 GPC 方法中，將一種聚合物溶解並且應用到一個多孔的柱中。分子量越高，通過柱就越快。通過柱的速度因此是分子量分佈的一種測量。

此方法具有的缺點是只能分析那些可溶的聚合物。此方法的靈敏性也隨分子量的增大而降低。

為了克服與分子量增加相關的靈敏性的缺點，先前技術提出了在物理資料基礎上計算一個分子量分佈。除其他之外，從出版物“W. Thimm et al., An analytical relation between relaxation time spectrum and molecular weight distribution, J. Rheol. 43 No. 6 (1999) 1663-1672”中這種方法是已知的。

首先，複合剪切模量是以在不同溫度下頻率的一個函數來進行測量。由於技術原因，測量是在 10^{-3} 到 10^3 Hz 頻率進行。頻率減少到 10^{-3} Hz 以下引起測量時間極大地增加。例如在 10^{-3} Hz 測量時間是 1½ 小時。由於設備原因，高於 10^3 Hz 的測量是有問題的，因為設備設定的內在震動扭曲了結果。

為了不考慮這些問題而能夠在一個相對大的頻率範圍評估資料，利用了相對低的溫度下的一個測量可以通過計算轉換為在相對高頻率的一個測量的事實。這樣的一個轉換結果造成了一種所謂的主曲線，它覆蓋一個相對寬的頻率譜。兩個表徵和再現與頻率相關的複合剪切模量的函數於是以數位的形式出現。一個是實部而另一個是虛部。該實部被稱作儲存模量並且該虛部為損耗模量。典型的頻率範圍包含 14-20 十進位級位，儘管測量只在上面提到的頻率範圍內進行。

根據先前技術，所謂的弛豫時間譜是從其中在數字上確定的。數位性起始資料到一個弛豫時間譜的數位轉換不利地是一種所謂的提得不恰當的問題。起始資料中的錯誤（主曲線的測量值或數值）可以通過轉化而被擴大。

在弛豫時間譜和普遍化的混合規則的幫助下，分子量分佈 m 從數位上來確定的。該普遍化的混合規則描述了弛豫時間譜 $h(m)$ 和分子量分佈 $\omega(m)$ 之間的一種關係。可以得到一個數位形式的該弛豫時間譜 $h(m)$ 。因此根據先前技術這個方程從數字上被解出。

【發明內容】

本發明的一個目的是與先前技術相比能夠以一個改進的方式來確定分子量分佈。

本發明的目的是通過描述以數位形式可得到的起始資料 $G^*(\omega)$ ，即，以頻率的一個函數測量出的複合剪切模量或從中構建的主曲線，通過一個分析函數來描述。以此

方式，可在改進的形式得到弛豫狀態的精確知識，特別還在延長的弛豫時間的情況下。這就能夠進行弛豫時間譜的一種有效的確定以及因此分子量分佈的一個本質上更有效的計算。

從弛豫時間譜和普遍化的混合規則可以計算出分子量分佈。以下的普遍化混合規則可以用於這種計算：

$$w(m) = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\alpha}{G_0} \right)^{\frac{1}{\beta}} h(m) \left[\int_{\ln m}^{\infty} h(m') d \ln m' \right]^{\frac{1}{\beta}-1}$$

其中

$w(m)$: 分子量分佈

m, m' : 分子量

β : 混合參數

G_0 : 平臺模量

混合參數 β 是一個擬合參數(fitting parameter)。實踐表明 β 等於 2 是用於尋找所希望的有效分佈函數的一個適當的值。雖然，例如 β 還可以是 1。然而該值不太合適。

首先，一個主曲線總體上是從作為頻率的一個函數所測量的複合剪切模量進行構建的。從中確定了弛豫時間譜 $h(\tau)$ ，優選經分析方式。

為了從弛豫時間譜 $h(\tau)$ 得出 $h(m)$ 的關係，一個實施方案是從一種單獨的聚合物鏈的弛豫時間 τ 和摩爾質量 m

之間的以下關係進行，如經驗已經表明，它正確地描述了一種單獨的聚合物鏈的分子量和弛豫時間 τ 之間的所希望的關係：

$$\tau = k \cdot m^{\alpha}$$

一種單獨的聚合物鏈的分子量 m 可以從弛豫時間 τ 通過關係 $\tau = k \cdot m^{\alpha}$ 來進行計算。常數 k 可以通過校準測量來確定。 α 值可從測量中獲得。為了這個目的，可以得到具有一個已知分子量分佈的聚合物。這些聚合物作為校準聚合物是已知的。當對這樣一個已知聚合物測量弛豫時間時，可以確定所希望的常數。已經發現，經常， $\alpha=3.4$ 。

確定常數 k 是不必要的。原則上這甚至可以任意地選擇。然而，所確定的分子量分佈則是相對的而不是絕對的。

在尋找一個分析性方程用於描述以數位形式可得到的起始資料時的一個困難在於對聚合物描述弛豫的整個範圍。通常可供使用的方程不涵蓋一種聚合物的黏性流動。對於從“Cole R., Cole H. J. Chem Phys., 9:341, 1941”中已知的 Cole-Cole 函數也是這樣，

$$F_{cc}^*(\omega) = F_0 \cdot \frac{(\omega\tau_0)^b}{1 + (\omega\tau_0)^b},$$

它描述了一個弛豫過程，具有幅值 F_0 ，一個平均弛豫時間

τ_0 以及一個平均寬度參數 b 。

為了克服這個問題，本發明的一個實施方案使用了一個 Cole-Cole 函數與一個寬度參數 $b=0.5$ 之和以描述通過一個分析函數以數位形式可得到的初始資料。已經發現為了得出一個好的結果，該和值應該由至少三個 Cole-Cole 函數形成。特別優選的五個 Cole-Cole 函數之和示出如下。

$$F_{CCV}^*(f) = \sum_{\nu=0}^4 F_{0\nu} \frac{\sqrt[2]{\frac{f}{f_{0\nu}}}}{1 + \sqrt[2]{\frac{f}{f_{0\nu}}}},$$

其中 $\omega = 2\pi f$ 並且 $\tau_0 = 1/(2\pi f_0)$ 。無論求和的 Cole-Cole 函數的個數，已經發現為了得出一個特別好的結果，選擇 0.5 的寬度參數是特別重要的。

參數 $F_{0\nu}$ 和 $f_{0\nu}$ 應該有利地選擇為使 Cole-Cole 函數之和給出以下的結果：在對數-對數座標圖中，實部在小頻率的限制情況必須具有 2 的斜率並且虛部在小頻率的限制情況下具有 1 的斜率。於是就正確地描述了在黏性流動的區域中儲存模量以及損耗模量的頻率依賴性質。

在五個 Cole-Cole 函數之和的情況下，以下關係因此存在於上面提到的參數 $F_{0\nu}$ 和 $f_{0\nu}$ 之間：

$$f_{00} = f_0 \quad f_{01} = \frac{f_0}{\sqrt{\Delta}} \quad f_{02} = \frac{f_0}{\Delta} \quad f_{03} = \sqrt{\Delta} \cdot f_0 \quad f_{04} = \Delta \cdot f_0$$

$$F_{01} = F_{03} = F_0 \cdot \Delta^{\frac{1}{4}} \cdot \frac{(\Delta^2 - 1) \cdot (\Delta - 1)}{\Delta^{\frac{7}{2}} - \Delta^2 - \Delta^{\frac{3}{2}} + 1}$$

$$F_{02} = F_{04} = F_0 \cdot \Delta \cdot \frac{(\Delta - 1) \cdot (\Delta^{\frac{1}{2}} - 1)}{\Delta^{\frac{7}{2}} - \Delta^2 - \Delta^{\frac{3}{2}} + 1}$$

當滿足這三個方程時，在黏性流動的區域中的儲存模量以及損耗模量的頻率的依賴性質就得到了正確描述。

5 Δ 是一個擬合參數並且描述不同方法的頻率分離。在某種程度上，它是從 Cole-Cole 函數中已知的一個寬度參數。 F_0 和 f_0 是另外的擬合參數。總的來說，因此保留著三個擬合參數。以上提到小頻率 f 的限制情況特別是存在於當 $f \ll f_0/\Delta$ 時。

10 根據本發明的方法提供了以下的優點：有可能表徵不溶的聚合物以及具有大於 1 000 000 g/mol 的高分子量的聚合物。可以使長鏈分枝更加可見。

15 為了通過混合規則精確地計算分子量分佈，在本發明的一個實施方案中，該弛豫時間譜是通過玻璃過程的區段弛豫的貢獻來進行校正。在主曲線上，玻璃轉化在儲存模量從 109 到 106 的幅值級別下降之中變得可見。因此玻璃和流動過程的一個精細的區分是可能的。玻璃過程優選通過一個獨立函數由以上提到的方式經分析而檢測出並且然後從計算中去掉。在弛豫譜中確定玻璃過程含量的情況下，該程式因此是與本發明一致的。

為了說明本發明的優點和可能性，將經過分析確定的分子量分佈與對三個聚合物 NR, NBR 和 HNBR 通過 GPC 測量所確定的結果進行了比較。

將淺色綳膠片 (NR) 通過一個特定數目的混煉週期進行軋製。每十個週期取出一個樣品。所有的混煉試驗都是在 20°C 的溫度下進行。用於混煉的軋輥直徑是 200 mm。將較慢軋輥的旋轉頻率調整到 20 周/分鐘並且對較快的軋輥為 24 周/分鐘。兩軋輥之間間隙是 0.35 mm。然後根據下式可以導出剪切率 $\dot{\gamma}_{MAX}$ 的最大值的一個粗略的近似值：

$$\dot{\gamma}_{MAX} = \frac{d\gamma_{MAX}}{dt} = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{g} = v \cdot \frac{1}{g} = \frac{r \cdot \Delta\omega}{g} \approx 120 \left[\frac{1}{s} \right],$$

兩個軋輥之間間隙 g 和軋輥的旋轉頻率 $\Delta\omega$ 是已知的。

【實施方式】

圖 1 示出混煉週期數 n 對穆尼黏性 M [MU] (ML1+4/100C°) 的影響。隨著混煉週期數的增加穆尼黏性呈指數下降。100 個混煉週期後，穆尼黏性在一個大約 4 穆尼級上保持恒定。以下的表歸納了作為混煉週期的一個函數對穆尼和 GPC 測量所確定的結果。

混煉週期數	穆尼黏度	M _N [kg/mol]	M _W [kg/mol]	M _Z [kg/mol]	M _P [kg/mol]	D
0	83	311	892	1812	708	2,9
10	55	142	473	1178	452	3,3
20	33	110	302	550	357	2,8
30	25	104	263	465	292	2,5
40	19	96	229	401	236	2,4
50	13	91	201	348	200	2,2
60	11	77	172	304	157	2,2
70	9	73	159	276	147	2,2
80	7	76	155	263	152	2,1
90	6	73	146	246	141	2,0
100	5	68	141	240	134	2,1
110	5	65	133	226	124	2,0

M_N 是數均摩爾質量，M_W 是重量平均摩爾質量，M_Z 是 Z 均摩爾質量，M_P 是摩爾質量分佈的峰值，並且 D 是多分散性。在本文中：方程

5

$$M^{(\nu)} = \frac{\sum_{i=1}^N N_i \cdot M_i^\nu}{\sum_{i=1}^N N_i \cdot M_i^{\nu-1}}$$

描述了用於計算包含 N 個鏈的一種聚合物的平均摩爾質量一個總體關係。N_i 是具有摩爾質量 M_i 的鏈的數目。

10

當 ν = 1 時，這個方程提供了數均摩爾質量 M_N 的定義。ν = 2 導致重量平均摩爾質量 M_W 的定義。ν = 3 已知作為 Z 均摩爾質量 M_Z。

多分散性 D 的計算是根據

$$D = \frac{M_W}{M_N} = N \cdot \frac{\sum_{i=1}^N N_i \cdot M_i^2}{\left(\sum_{i=1}^N N_i \cdot M_i\right)^2}$$

下表示出對於穆尼以及包含表徵的 NBR 樣品的 GPC 測量值確定的結果。通過一個複分解反應 (metathesis reaction) 實現了摩爾質量的減少，這產生了在聚合物鏈長度上的一種隨機的減少。因此複分解反應的平衡條件的特徵是一個 2 的多分散性。複分解反應後，所有的 NBR 樣品被氫化為 HNBR（具有大約 2% 的殘留雙鍵）

樣品	穆尼黏度	M _N [kg/mol]	M _W [kg/mol]	M _Z [kg/mol]	M _P [kg/mol]	D
NBR 1	28,8	82	262	875	112	3,2
NBR 2	25,3	79	240	777	111	3,0
NBR 3	21	75	201	551	108	2,7
NBR 4	13,2	64	161	392	96	2,5
NBR 5	8,1	56	135	307	87	2,4
NBR 6	5,9	53	117	247	82	2,2
NBR 7	2,7	44	89	164	72	2,0

下表示出穆尼和 GPC 測量的結果。具有相同標號的 NBR 樣品和 HNBR 樣品（例如，NBR 1 和 HNBR 1）表明在氫化過程之前和之後的相同聚合物。因此任何性質上的不同可以歸因於氫化過程。

樣品	穆尼黏度	M_N [kg/mol]	M_W [kg/mol]	M_Z [kg/mol]	M_P [kg/mol]	D
HNBR 1	76,8	96	278	764	131	2,9
HNBR 2	66,9	88	260	711	127	2,9
HNBR 3	58,6	87	238	627	125	2,7
HNBR 4	40,2	81	193	457	112	2,4
HNBR 5	29,6	67	159	342	103	2,4
HNBR 6	22,9	63	143	299	98	2,3
HNBR 7	11,6	52	107	201	83	2,1

所有樣品的弛豫表現的特徵在於主曲線，它們是在不同溫度下從複合剪切模量 $G^*(\omega)$ 的頻率掃描而建立的。複數模量的頻率掃描是在 -80°C 到 100°C 的溫度範圍用 Mettler STDA 816e 在 0.01 Hz 到 1000 Hz 範圍進行測量，使用了“雙夾心試樣架”。使用了 Paar Physica MCR 300 流變儀從 0.001 Hz 到 100 Hz 於 40°C 到 140°C 的溫度範圍內進行頻率相關測量以及在 100°C 下對從 0.1 s 到 $40\,000\text{ s}$ 範圍內的時間進行蠕變測量。

通常使用蠕變測量以便表徵在長時間或小頻率 ($t \sim 1/f$) 下時間相關的動態-機械表現。程式 "NLREG" (Freiburg, Material Research Center. NLREG for nonlinear regularization, Version Rheology 2.0, 2001) 被用來從時間相關蠕變模量 $G(t)$ 計算頻率相關的模量 $G^*(\omega)$ 。這使得在非常小的頻率 ($f < 10^{-4}\text{ Hz}$) 下頻率相關的表現的表徵成為可能。

圖 2 示出來自對混煉了 60 週期的天然橡膠 (淺色綑

膠片) 的一個蠕變實驗的頻率相關的表現的計算結果。對於 60 混煉週期後的 NR (淺色綑膠片) 示出一個蠕變測量 (圖 2a) 以及一個計算的頻率相關的表現 (圖 2b)。

使用時間-溫度等價原理, 將從蠕變實驗計算的頻率相關資料和在不同溫度下頻率相關測量相結合來給出一條主曲線, 它涵蓋在差不多 20 十進位元級的一個頻率範圍的動態-機械表現。圖 3 示出對於 60 個混煉週期後的一個 NR 主曲線的構建的結果。對於 60 混煉週期後的 NR (淺色綑膠片) 示出頻率相關的測量 (圖 3a) 和構建的主曲線 (圖 3b)。

為了分析性地評估這些測量值, 使用具有一個常數 $b = 0.5$ 的五個 Cole-Cole 函數之和:

$$F_{CCV}^*(f) = \sum_{\nu=0}^4 F_{0\nu} \frac{\sqrt[2]{\frac{f}{f_{0\nu}}}}{1 + \sqrt[2]{\frac{f}{f_{0\nu}}}}$$

參數 F_{ν} 和 $f_{0\nu}$ 被選擇為滿足以下的邊界條件:

$$f_{00} = f_0 \quad f_{01} = \frac{f_0}{\sqrt{\Delta}} \quad f_{02} = \frac{f_0}{\Delta} \quad f_{03} = \sqrt{\Delta} \cdot f_0 \quad f_{04} = \Delta \cdot f_0$$

$$F_{01} = F_{03} = F_0 \cdot \Delta^{\frac{1}{4}} \cdot \frac{(\Delta^2 - 1) \cdot (\Delta - 1)}{\Delta^{\frac{7}{2}} - \Delta^2 - \Delta^{\frac{3}{2}} + 1}$$

$$F_{02} = F_{04} = F_0 \cdot \Delta \cdot \frac{(\Delta - 1) \cdot (\Delta^{\frac{1}{2}} - 1)}{\Delta^{\frac{7}{2}} - \Delta^2 - \Delta^{\frac{3}{2}} + 1}$$

這個具有一個黏性末尾 $F_{ccv}^*(f)$ 的 Cole-Cole 函數只依賴於參數 F_0 , f_0 和 Δ 。圖 4 示出具有黏性末尾的弛豫過程的一個實例。在圖 4a 中，將五個 Cole-Cole 函數分別繪出。圖 4b 示出造成的過程，其中 $F_0 = 1$, $f_0 = 1$ 以及 $\Delta = 100$ 。

圖 5 說明了參數 Δ ($\Delta = 10^{10}$, 10^5 , 1 和 $10^{1/2}$) 對頻率相關表現的影響。引入末尾條件產生出以下弛豫過程的性質：

- 在黏性流的條件下，儲能和損耗模量的特徵在於一種頻率相關的表現，這反映了一種理想的牛頓液體的表現。
- 損耗模量達到其最大值的頻率與弛豫頻率 f_0 相同。
- 具有一個黏性的末尾弛豫過程的特徵在於三個參數： F_0 , f_0 和 Δ 。寬度參數 b 是一個常數 ($b = 0.5$)。

在這些方程的基礎上經分析計算弛豫時間譜

$$F_{cc}(\tau) = \frac{F_0}{\pi} \frac{\sin((1-b)\pi) \cdot \left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^b}{1 - 2 \cos((1-b)\pi) \cdot \left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^b + \left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^{2b}}$$

以及

$$F_{CCV}^*(f) = \sum_{\nu=0}^4 F_{0\nu} \frac{\sqrt[2]{\frac{f}{f_{0\nu}}}}{1 + \sqrt[2]{\frac{f}{f_{0\nu}}}}$$

結果作為參數 Δ 的一個函數示出在圖 6a 中。圖 6b 示出對於以上弛豫過程使用 Cole-Cole 方程的摩爾質量分佈的計算結果

$$w(m) = \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{1}{G_0} \right)^{\frac{1}{\beta}} \frac{\sum_i \frac{F_{0i}}{\pi} \frac{\sin((1-b_i)\pi) \cdot \left(\frac{m}{m_{0i}}\right)^{b_i \cdot \alpha}}{1 - 2 \cos((1-b_i)\pi) \cdot \left(\frac{m}{m_{0i}}\right)^{b_i \cdot \alpha} + \left(\frac{m}{m_{0i}}\right)^{2b_i \cdot \alpha}}}{\left(\sum_i \frac{F_{0i}}{\pi b_i} \cdot \left\{ \frac{b_i \pi}{2} - \arctan \left[\frac{1 - \left(\frac{m_{0i}}{m}\right)^{b_i \cdot \alpha}}{1 + \left(\frac{m_{0i}}{m}\right)^{b_i \cdot \alpha}} \cdot \tan \frac{b_i \pi}{2} \right] \right\} \right)^{1 - \frac{1}{\beta}}}$$

在以下的部分中，對 60 個混煉週期後的 NR 展示通過根據本發明的方法計算的摩爾質量分佈，這裏被稱為 DMA。圖 6 說明末尾比例 ($\Delta = 10^{10}, 10^5, 1$ 和 $10^{1/2}$) 對弛豫時間譜的影響。

該主曲線 (見圖 3a) 通過六個具有黏性末尾的弛豫函數之和進行分析性描述。圖 7 示出對儲能和損耗模量的頻率相關值通過弛豫函數的最小二乘法的擬合結果。

利用最小二乘法的擬合是作為一個 Excel 巨集指令來實施並且允許將高達 8 個具有黏性末尾的弛豫函數擬合到一個給定主曲線的儲能和損耗模量。以下方程示出最好的擬合條件。

$$\sum_{i=1}^N \left[\left(\log G''(f_i) - \log \sum_{\nu} F'_{CCV\nu}(f_i) \right)^2 + \left(\log G''(f_i) - \log \sum_{\nu} F''_{CCV\nu}(f_i) \right)^2 \right] \triangleq \text{MIN}$$

由於在儲能和損耗模量中巨大的偏差，選擇資料和函數值的一個對數標度。這還限制了在整個頻率範圍內玻璃轉化條件的主導地位。

弛豫函數對主曲線（見圖 7）的擬合產生了弛豫函數的參數。圖 7 示出具有有一個黏性末尾的弛豫函數的 60 個混煉週期後的 NR（淺色縐膠片）主曲線的一種分析性描述。

由於弛豫時間譜是通過具有黏性末尾的弛豫函數之和來描述（見方程

$$F_{cc}(\tau) = \frac{F_0}{\pi} \frac{\sin((1-b)\pi) \cdot \left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^b}{1 - 2 \cos((1-b)\pi) \cdot \left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^b + \left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^{2b}},$$

弛豫時間譜的一種數字計算就不再必要。圖 8 示出該弛豫時間譜，它已經從弛豫時間的參數中計算出來。

在從弛豫時間譜計算摩爾質量分佈的過程中，做出以下假設。Thimm 等人 [Thimm W., Friedrich C., Honerkamp J., J. Rheol., 6:43, 1999] 注意到只有在一個試管中一個鏈的一個重複的時間直接與鏈長相連關。通過鏈段的弛豫（所謂 Rouse 模式）引起更短的弛豫時間。因此鏈長的分佈可以有利地通過從弛豫時間譜中減去該 Rouse 模式來計算。

因為 Rouse 模式對弛豫時間譜貢獻的理論偏差[Rouse, P. E., J. Chem. Phys., 21:1272, 1953] 與實驗結果(特別是在玻璃轉化的條件下) 不能良好地相關, 選擇一種經驗方法並且鏈段的弛豫是通過具有黏性末尾的兩個弛豫函數來近似(見圖 8a 中的點線)。減去兩個弛豫函數後, 摩爾質量的分佈是從保留的弛豫函數的譜線中(見圖 8b) 進行分析性計算。圖 8 示出弛豫時間的一個譜線以及 60 個混煉週期後的 NR (淺色綑膠片) 摩爾質量的分佈。

圖 9 示出根據第一個表 NR 作為混煉週期數的一個函數的 GPC (曲線 1) 和 DMA (曲線 2) 的結果。因為該動態-機械資料, 即該 DMA 資料, 沒有被校準, 上軸上的摩爾質量值只是相對的數。

從 GPC 和 DMA 的摩爾質量分佈的對比對於混煉了多於 80 個週期的 NR 樣品顯示出一個好的相關性, 並且允許動態-機械資料的一個粗略的校準。對於相對小數目的混合週期, 兩種方法的結果顯著地不同。

動態-機械分析的結果可以概述如下:

- 使用沒有混煉的 NR 的特徵為具有摩爾質量 $M_1 \approx 10^5$ g/mol 和 $M_2 \approx 2 \times 10^6$ g/mol 的一種雙峰分佈。
- 10 個混煉週期後, 在摩爾質量分佈上出現了一個第三峰 ($M_3 \approx 4 \times 10^5$ g/mol)。這個峰的摩爾質量保持不變, 直到已經進行了 50 個混煉週期。

- 隨著混煉週期數的增長具有最高摩爾質量 $M_2 \approx 2 \times 10^6$ g/mol 的該峰強度減少，並且在大約 50 個混合週期後消失。
- 大約 50 個混煉週期後，摩爾質量分佈又是雙峰的，具有 $M_1 \approx 7 \times 10^4$ g/mol 和 $M_3 \approx 3 \times 10^5$ g/mol。混煉週期數的進一步的增加減少了具有較大摩爾質量 M_3 部分峰的強度。大約 80 個混煉週期後，摩爾質量分佈接近於具有一個最大值大約 $M_p \approx 1.4 \times 10^5$ g/mol 的一個單峰分佈的函數。
- 混煉週期數目的進一步增加只給出峰值的一個小的減少（從 80 個混煉週期後的大約 1.4×10^5 g/mol 降至 110 個混煉週期後的大約 1.0×10^5 g/mol）。

當做出兩個假設時，該動態-機械分析（DMA）的結果可以進行解釋

1. 分析的 NR 是具有不同摩爾質量的至少三個部分的混合，具有最高摩爾質量的部分是支配性的。
2. 較短的鏈比較長的鏈更穩定。

當較長的鏈首次斷開時，具有最高摩爾質量的部分首先受混煉過程的影響最大。

10 個混煉週期後，具有最高摩爾質量的部分不再主導該混合物。大約 50 個混煉週期後，最長的鏈幾乎已經消失。這時摩爾質量的分佈主要由具有第二最大摩爾質量的部分主導。大約 80 個混煉週期後，大多數的鏈斷裂，並

且摩爾質量分佈由具有最低質量的部分主導。

如果一個鏈的穩定性取決於它的長度，摩爾質量的減少受限於一個臨界值。在臨界長度，所施加的機械範圍，它與剪切率成比例（見方程

$$\dot{\gamma}_{\text{MAX}} = \frac{d\gamma_{\text{MAX}}}{dt} = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{g} = v \cdot \frac{1}{g} = \frac{r \cdot \Delta\omega}{g} \approx 120 \left[\frac{1}{s} \right],$$

過小而不能使鏈斷裂。這表明在一個特定數目的混煉週期之後的一個本質上恒定的摩爾質量分佈。在所進行的實驗中，90 個混煉週期後摩爾質量的最大值大約是 1×10^5 g/mol，並且在進一步混煉後保持恒定。

來自 DMA 的結果與 GPC 分析的結果的比較示出對於第一批混煉週期的顯著的不同。混煉週期的數目的增加導致兩種方法的可比性。

當心裏記住具有大摩爾質量的部分是不溶解的，並且因此是不能由 GPC 檢測到的時候，這兩個方法結果的不同即可以解釋。經過某一數目的混煉週期後，具有最大摩爾質量的不溶部分已經被去掉。因此 GPC 測量的結果與本發明(DMA) 確定的結果相似。兩種工程的定量的對比顯示出當在聚合物中鏈的摩爾質量超過 1×10^6 g/mol，使用 GPC 法是有問題的。從結果判斷，具有一個更大摩爾質量的鏈通過所使用的 GPC 方法是檢測不出的。

圖 10 和 11 中示出 NBR 和 HNBR 樣品的摩爾質量分

佈確定的結果。曲線 1 涉及 GPC 測量的結果而曲線 2 是動態-機械實驗 (DMA) 的結果，即，是通過本發明獲得的結果。進而，兩種方法的定量對比是不可能的，因為動態-機械測量 (DMA) 的結果尚未進行獨立地校準。在上
5 軸上來自 DMA 的摩爾質量的數值因此仍是相對數值。

NBR 結果的一個對比顯示出在 GPC 方法和 DMA 方法之間一種良好的定性的一致性。顯著的區別只發生在相對高的摩爾質量。兩種方法的結果之間的不同又可以解釋為只是由於不溶解的聚合物部分。這些不溶解的部分無法
10 通過 GPC 方法檢測到，它們可能是由於具有一個非常高摩爾質量的鏈或具有一個分支結構的鏈所造成。

在兩種方法後面的理論是基於在聚合物中所有的鏈都是直鏈的假設。當發生分支時，GPC 和 DMA 的結果在不同方式上受到影響。

15 GPC 方法的原則是一個聚合物鏈的大小（即回轉半徑）在多孔材料中的擴散的依賴性。一個較小的鏈比一個較長的鏈需要一個更長的時間以通過一個多孔材料而擴散。因為支鏈結構與可比摩爾質量的直鏈相比總是具有一個更小的回轉半徑，支鏈結構要求更長的擴散過程。因此
20 支鏈結構的摩爾質量是被 GPC 測量低估了。

圖 10 示出由 GPC (曲線 1) 和 DMA (曲線 2) 的 NBR 摩爾質量的一種特徵。在 DMA 的情況下，應該記住：因為摩爾質量與整個鏈的弛豫時間相關並且一個支鏈的弛豫比具有可比摩爾質量的一個直鏈的弛豫更短，摩爾質

量可以被 DMA 高估。在大摩爾質量的區域中從 GPC 和從 DMA 的摩爾質量分佈的一個對比因此可以被用作對於存在長鏈分支的一個指示。

當對於 NBR 樣品在相對大的摩爾質量區域中比較來自 GPC 和 DMA 摩爾質量分佈時（見圖 10），DMA 值略高於 GPC 的測量值。這表明存在長鏈的分支結構的一個小的貢獻。

當對 HNBR 樣品進行同樣的比較時 [見圖 11 - 具有 GPC (曲線 1) 和 DMA (曲線 2) 的 HNBR 摩爾質量分佈的表徵]，來自 DMA 的結果比起來自 GPC 測量的結果顯示了一個顯著地更高的部分具有更高摩爾質量的鏈。一種可能的解釋應是在氫化過程中聚合物鏈的額外的分支。

一種替代解釋是基於聚合物鏈的撓性對它們的弛豫行為的影響。一種氫化的聚合物鏈增加的撓性產生了一種更大的弛豫時間，這引起了一個增加的體積黏性。因為鏈的撓性對黏性的影響對於長鏈的支鏈來說是更大的，當支鏈獲得更大的撓性時，支鏈對於摩爾質量分佈的貢獻將被增大。

在現有結果的基礎上，對於氫化反應過程中可能的支化反應的一種定量的確認是不可能的。這將有必要對具有不同黏性和完整的直鏈結構的一系列 NBR 樣品進行重複的實驗。

當在氫化反應過程中沒有發生副反應時，氫化反應將只會對聚合物鏈的撓性產生影響。因為鏈撓性的影響取決

於鏈結構的黏性，並且一個支鏈結構的氫化反應比一個支鏈結構的氫化反應產生一種顯著地更高黏性，在 NBR 結果和 HNBR 結果之間的不同可能是對於在 NBR 中存在一個分支聚合物鏈部分的一個定性的指示。

5 一種經常討論的效果是所謂的“穆尼跳躍 (Mooney jump)”，它描述了 NBR 雙鍵的氫化反應後穆尼黏性顯著地升高的事實。

這清楚地示出在圖 12 中，其中 NBR 的穆尼黏性 $ML_{1+4/100^{\circ}C}$ (以下稱之為 ML) 是對應於 HNBR 和 NBR 的 ML 比例進行標繪。HNBR 的 ML 不僅是比它從中衍生的 NBR 更大，而且當 NBR 的穆尼黏性低時，穆尼黏性的比例還達到了最大值。NBR 的穆尼黏性越高，“穆尼跳躍”的效果就越小。

15 迄今為止，還不清楚何種機制造成了“穆尼跳躍”及其對 NBR 穆尼黏性的依賴性。

對於同 NBR 相比 HNBR 的穆尼黏性更高的一個可能解釋是在氫化反應過程中存在著化學副反應，它產生了一個更高量的高分子量的和/或分支的鏈。

20 一個替代解釋是基於 NBR 聚合物鏈的撓性，由於氫化反應使它升高。氫化聚合物鏈的更高的撓性將產生一個更高量的纏繞。因為大數量的纏繞物導致更高的黏性，可以做出的結論是主鏈的一個增加的撓性總是伴隨著一個更高的體積黏性。

NBR 和 HNBR 的 GPC 結果的一個對比顯示了 HNBR

樣品的數均和重量平均摩爾質量只是高於對應的 NBR 樣品的平均值的大約 10% 到 20% (見圖 13 - 通過 GPC 測量的 NBR 和 HNBR 摩爾質量平均值的對比)。此外, GPC 結果沒有顯示對 NBR 摩爾質量的那些摩爾質量比例的任何依賴性。

因為 GPC 不能檢測非常高的分子量和/或長鏈-分支部分, 可以使用 DMA 的結果以便闡明在穆尼跳躍背後的機理。

NBR 和 HNBR 聚合物的動態-機械結果的一個對比 (見圖 14) 顯示了 HNBR 的數均摩爾質量是高於相應的 NBR 樣品的平均值的大約 10% 到 20%。該結果與 GPC 測量的結果相似。

對於 GPC 和 DMA 測量, 重量平均摩爾質量的表徵給出了相反的結果。當 GPC 結果在 HNBR 和 NBR 的重量平均摩爾質量之間檢測一個恒定比例時, DMA 檢測出了對於摩爾質量的一個顯著影響。HNBR 和 NBR 的重量摩爾質量的比例隨著摩爾質量而升高並且對於最高的摩爾質量達到一個平臺值 (見圖 14 中的中央和右側的圖形 - NBR 和 HNBR 平均摩爾質量數值的對比, 用動態-機械分析進行的測量)。

GPC 的結果和 NBR 以及 HNBR 的動態機械分析 (DMA) 的結果表明作為穆尼跳躍的一個原因的兩種可能的機理。

- 氫化的 NBR 鏈的更高的撓性

這產生了一個增大的回轉半徑以及一個更高的黏性。因為摩爾質量是從回轉半徑（GPC 方法）或從體積黏性（DMA）進行測量的，氫化鏈中彈性的一個增加將會引起在摩爾質量上的一個恒定的增加。實驗的證實是通過這樣的事實給出，數均摩爾質量的比例在兩種方法中似乎都是獨立於摩爾質量。

- 存在長支鏈

當支化度增加時，回轉半徑收縮，並且黏性增加。因此 GPC 法低估計了一個分支結構的摩爾質量，而動態-機械分析給出相反的效果。

因為氫化反應產生了一個更高的鏈撓性，分支對於回轉半徑和黏性的影響大於在一個更撓性鏈的情況。

因此 GPC 方法和動態-機械方法的結果在相對高摩爾質量上的不同可能是歸因於一個分支的聚合物鏈的部分。這可以從摩爾質量分佈（見圖 10 和圖 11）的圖形中以及在摩爾質量對於重量平價摩爾質量的影響對比中（比較圖 13 和圖 14）看到。

通過以上解釋，穆尼跳躍可以歸因於氫化的聚合物鏈的增加的撓性。

在相對高的穆尼黏性下該穆尼黏性比例的降低（見圖 12）無法由聚合物鏈的一種增加的撓性來解釋。增大的撓性將產生對於直鏈聚合物鏈的 HNBR 和 NBR 一個恒定的黏性比例以及對於支鏈的或部分支鏈的聚合物的一個增加的黏性比例。

因為穆尼測量的條件並非被非常好地定義，剪切黏性的比例又是借助於以下方程從動態-機械測量值另外計算出的

$$\eta = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{|G^*(\omega)|}{\omega}$$

並且作為一個 NBR 黏性的一個函數進行標繪（見圖 15，它示出 NBR 和 HNBR 的黏性）。這個結果完全不同於穆尼測量的結果。NBR 的黏性的一個升高增加了 HNBR 和 NBR 的黏性之間的比例。在 NBR 的最高黏性下，該比例達到一個恒定的平臺。

相反結果的解釋再次是基於鏈結構及其撓性對黏性的影響。

對於纏繞的直鏈聚合物，在剪切率的一個升高產生了體積黏性的一個下降。具有一個可比摩爾質量的一個支鏈聚合物的特徵為在低剪切率下的一個更高黏性以及在增加的剪切率時黏性上的一個更大減少。

圖 16 中示出對於具有不同鏈長度和結構的聚合物的這個表現的一個示意圖（剪切率對於具有直鏈(a)以及長鏈分支結構的聚合物在黏性上的影響）。圖 16a 示出一個直鏈 NBR（實曲線）的表現。氫化的 NBR 增加了撓性以及因此增加了黏性（見點曲線）。HNBR 和 NBR 的黏性之間的比例在低和高的剪切率下幾乎是恒定的，因為剪切率對黏性的影響對於直鏈聚合物相比之下要低。

當考慮具有長鏈分支的鏈的部分的 NBR 時，這徹底

地發生了改變（見圖 16b）。該長鏈分支的鏈部分在低剪切率下產生一個更高體積黏性（比較圖 16a 和 16b 中的實曲線）。氫化作用對於支鏈結構的黏性的更強影響在低剪切率下產生了 HNBR 的一個更高黏性（見圖 16b 中的點曲線）。因此 HNBR 和 NBR 在小幅值下的黏性之間的比例顯著地高於直鏈的黏性比例。

因為對於支鏈來說剪切率對黏性的影響是更清楚，在高剪切率的限度下一個支鏈的黏性小於一個直鏈的黏性。因此，與具有可比摩爾質量的直鏈聚合物相比，在聚合物中一個支鏈結構在相對高的剪切率下產生了 HNBR 和 NBR 的黏性之間的一個更小比例（比較在圖 16a 和 16b 在一個剪切率的黏性 $\dot{\gamma} \approx 10^{-3} \left[\frac{1}{s} \right]$ ）。

NR 和 NBR/HNBR 測量的結果顯示 DMA（即根據本發明進行的方法）提供了用於表徵摩爾質量和它的分佈的一個新的方法。當具有相對高摩爾質量的聚合物鏈或具有長鏈分支結構的部分存在時，DMA 超過 GPC 的優點變得顯明易見。

因為 DMA 尚未進行校準，這些結果不能用於定量的確定摩爾質量。然而，通過對 DMA 與 GPC 結果的比較已經實現了一個粗略的摩爾質量的估計。這在圖 9、10 和 11 中示出，其中來自 GPC 和 DMA 測量的摩爾質量的峰值已經被用作比較的基礎。

GPC 的校準通常是使用具有變化的摩爾質量和窄的摩爾質量分佈的一系列聚苯乙烯（或聚異戊二烯）的樣品

來進行。總的來說，一種未知聚合物的摩爾質量是在聚苯乙烯校準的基礎上進行計算。當聚合物-溶劑相互作用或一個表徵過的聚合物鏈的撓性不同於聚苯乙烯（或聚異戊二烯）的時候，在摩爾質量上發生一種系統的偏差。於是 GPC 測量僅給出對於摩爾質量及其分佈的一個定性的結果。

如果需要的話，可以進行和 GPC 方法相似的一個 DMA 校準。用不同聚合物（例如聚苯乙烯和聚異戊二烯）的校準的比較將不僅能夠進行它們的摩爾質量的一種定量表徵，並且另外提供了關於它們鏈的撓性的直接資訊。

【圖式簡單說明】

圖 1 示出混煉週期數 n 對穆尼黏性 $M [MU] (ML1+4/100C^\circ)$ 的影響。

圖 2 示出來自對混煉了 60 週期的天然橡膠（淺色綳膠片）的一個蠕變實驗的頻率相關的表現的計算結果，圖 2a 示出對於 60 混煉週期後的 NR（淺色綳膠片）一個蠕變測量，圖 2b 示出一個計算的頻率相關的表現。

圖 3 示出對於 60 個混煉週期後的一個 NR 主曲線的構建的結果，圖 3a 示出對於 60 混煉週期後的 NR（淺色綳膠片）示出頻率相關的測量，圖 3b 示出構建的主曲線。

圖 4 示出具有黏性末尾的弛豫過程的一個實例，圖 4a 示出五個 Cole-Cole 函數分別繪出，圖 4b 示出造成的過程。

圖 5 說明了參數 Δ ($\Delta = 10^{10}, 10^5, 1$ 和 $10^{1/2}$) 對頻率相關表現的影響。

圖 6 說明末尾比例($\Delta = 10^{10}$, 10^5 , 1 和 $10^{1/2}$) 對弛豫時間譜的影響, 圖 6a 示出作為參數 Δ 的一個函數, 圖 6b 示出對於以上弛豫過程使用 Cole-Cole 方程的摩爾質量分佈的計算結果。

圖 7 示出對儲能和損耗模量的頻率相關值通過弛豫函數的最小二乘法的擬合結果。

圖 8 示出弛豫時間的一個譜線以及 60 個混煉週期後的 NR (淺色綢膠片) 摩爾質量的分佈, 圖 8a 示出鏈段的弛豫是通過具有黏性末尾的兩個弛豫函數來近似, 圖 8b 示出減去兩個弛豫函數後, 摩爾質量的分佈是從保留的弛豫函數的譜線進行分析性計算。

圖 9 示出根據第一個表 NR 作為混煉週期數的一個函數的 GPC (曲線 1) 和 DMA (曲線 2) 的結果。

圖 10 和 11 中示出 NBR 和 HNBR 樣品的摩爾質量分佈確定的結果, 曲線 1 涉及 GPC 測量的結果而曲線 2 是動態-機械實驗 (DMA) 的結果。

圖 12 示出對應於 HNBR 和 NBR 的 ML 比例進行標繪。

圖 13 示出通過 GPC 測量的 NBR 和 HNBR 摩爾質量平均值的對比。

圖 14 示出 NBR 和 HNBR 聚合物的動態-機械結果的一個對比結果。

圖 15 示出作為一個 NBR 黏性的一個函數進行標繪。

圖 16 中示出對於具有不同鏈長度和結構的聚合物的這個表現的一個示意圖, 圖 16a 示出一個直鏈 NBR (實曲線)

的表現，圖 16b 示出當考慮具有長鏈分支的鏈的部分的
NBR 時發生改變。

【主要元件符號說明】

無

5

公告本

101年10月30日修正本

十、申請專利範圍：

1. 一種用於測定在聚合物中之分子量分佈的方法，其中測量複合剪切模量作為頻率的函數，把分析函數擬合到該測得的複合剪切模量上、或把分析函數擬合到從所測得的複合剪切模量所定義的主曲線上，並且由此計算該分子量分佈；

其中選擇 Cole-Cole 函數的和作為該分析函數；

其中至少三個根據下式之 Cole-Cole 函數的和

$$F_{CCV}^*(f) = \sum_{\nu=0}^4 F_{0\nu} \frac{\sqrt[2]{\frac{f}{f_{0\nu}}}}{1 + \sqrt[2]{\frac{f}{f_{0\nu}}}}$$

被分析性地擬合到該複合剪切模量上，該複合剪切模量是測量作為頻率的函數並且以數值的形式表現，或被擬合到以數值形式存在的主曲線上，並且由此進行弛豫時間譜的計算，其中參數 $F_{0\nu}$ 和 $f_{0\nu}$ 係經選擇以便產生該 Cole-Cole 函數之和：在對數-對數的標圖中，在限制性的小頻率的情況下實部具有 2 的斜率，且在限制性的小頻率的情況下虛部具有 1 的斜率。

2. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中在該 Cole-Cole 函數中選擇的寬度參數是 $b = 0.5$ 。

3. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中該弛豫時間譜是從該分析函數測定並且該分子量分佈是通過該弛豫時間譜和普遍化混合規則進行計算；其中使用下列普遍化混合規則以測定該分子量分佈：

$$w(m) = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\alpha}{G_0} \right)^{\frac{1}{\beta}} h(m) \left[\int_{\ln m}^{\infty} h(m') d \ln m' \right]^{\frac{1}{\beta}-1}。$$

4. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中該複合剪切模量是在不同溫度進行測量並且從該測量的數值做出一條主曲線。
5. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中弛豫時間譜是通過玻璃轉化過程的分段的弛豫進行校正。
6. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中所計算出之分子量分佈涵蓋了聚合物的黏性流動狀態。
7. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中 F_{0v} 與 f_{0v} 存在以下關係：

$$f_{00} = f_0 \quad f_{01} = \frac{f_0}{\sqrt{\Delta}} \quad f_{02} = \frac{f_0}{\Delta} \quad f_{03} = \sqrt{\Delta} \cdot f_0 \quad f_{04} = \Delta \cdot f_0$$

$$F_{01} = F_{03} = F_0 \cdot \Delta^{\frac{1}{4}} \cdot \frac{(\Delta^2 - 1) \cdot (\Delta - 1)}{\Delta^{\frac{7}{2}} - \Delta^2 - \Delta^{\frac{3}{2}} + 1}$$

$$F_{02} = F_{04} = F_0 \cdot \Delta \cdot \frac{(\Delta - 1) \cdot (\Delta^{\frac{1}{2}} - 1)}{\Delta^{\frac{7}{2}} - \Delta^2 - \Delta^{\frac{3}{2}} + 1}。$$

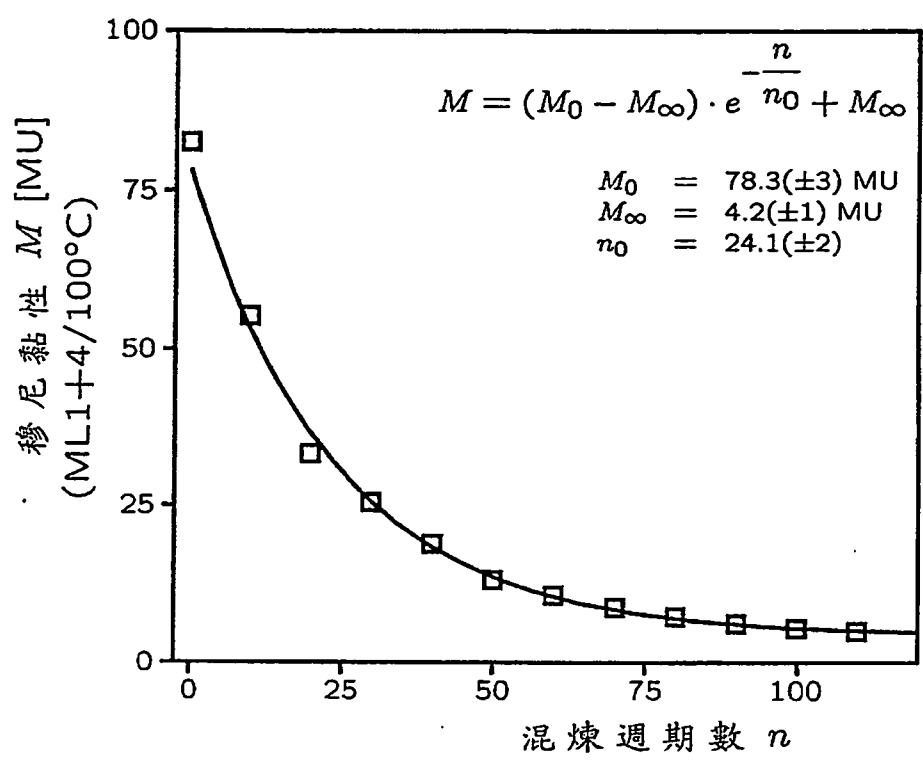


圖 1

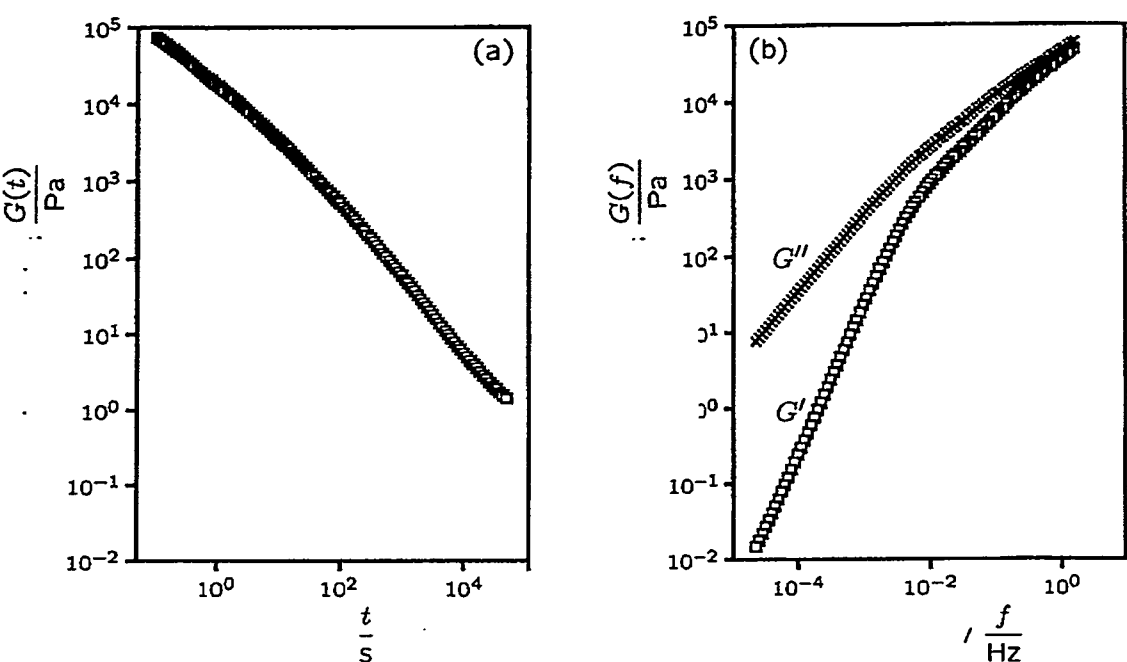


圖 2

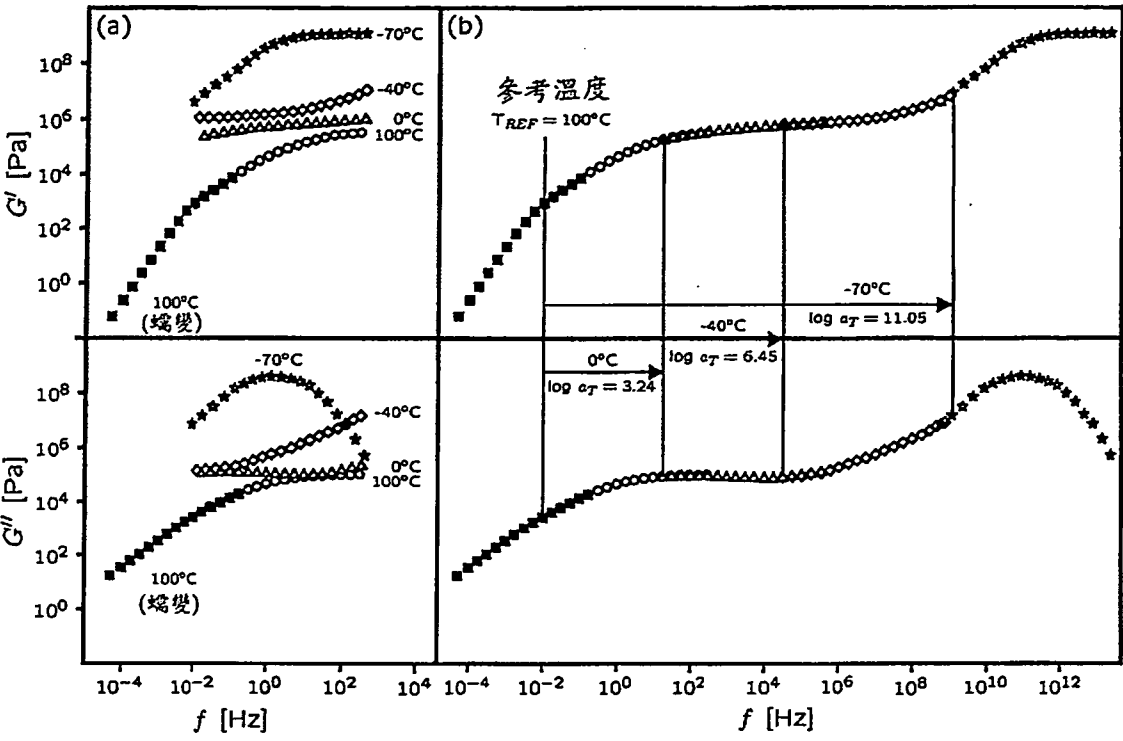


圖 3

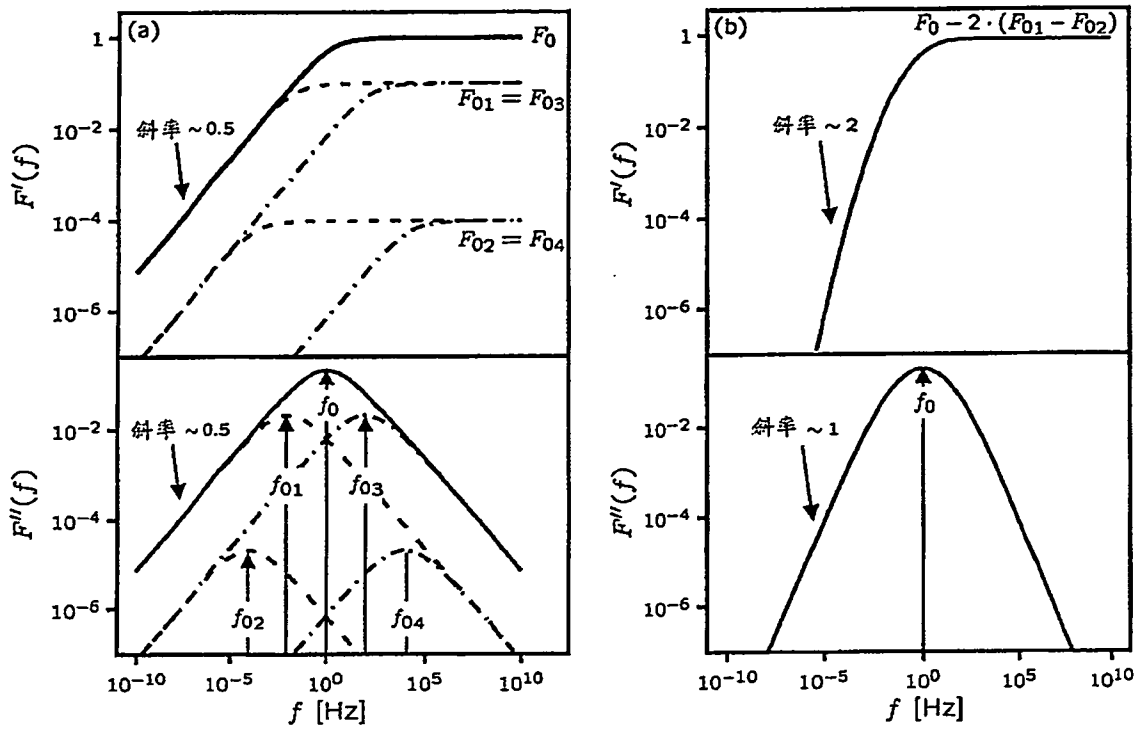


圖 4

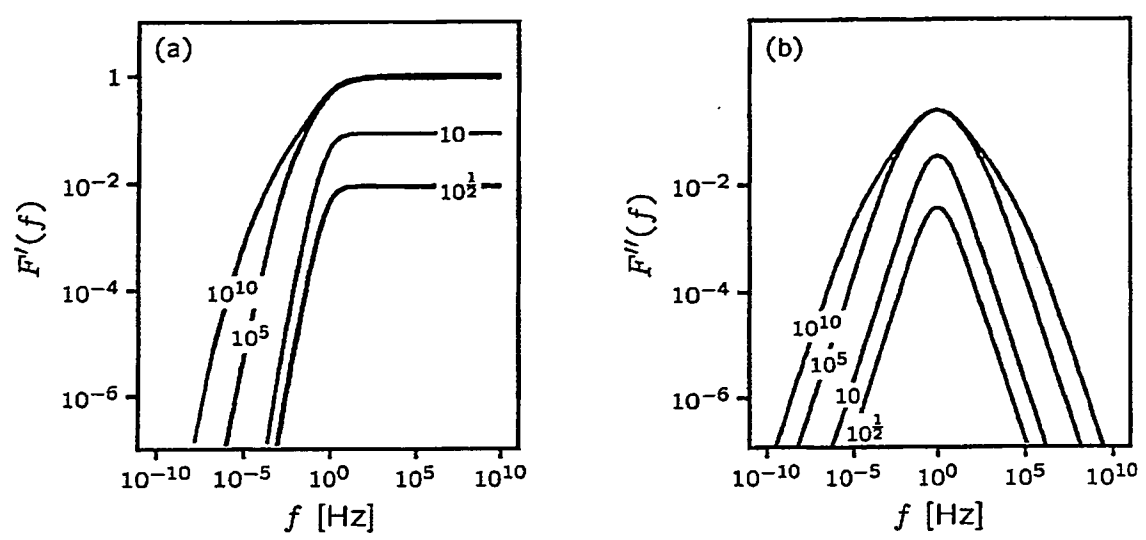


圖 5

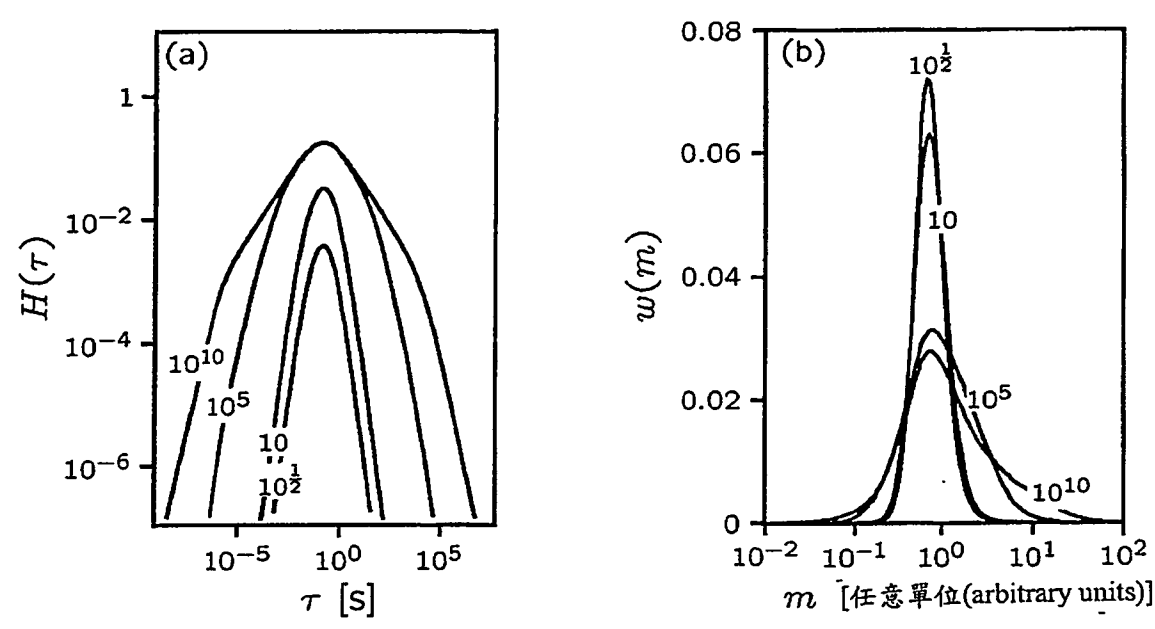


圖 6

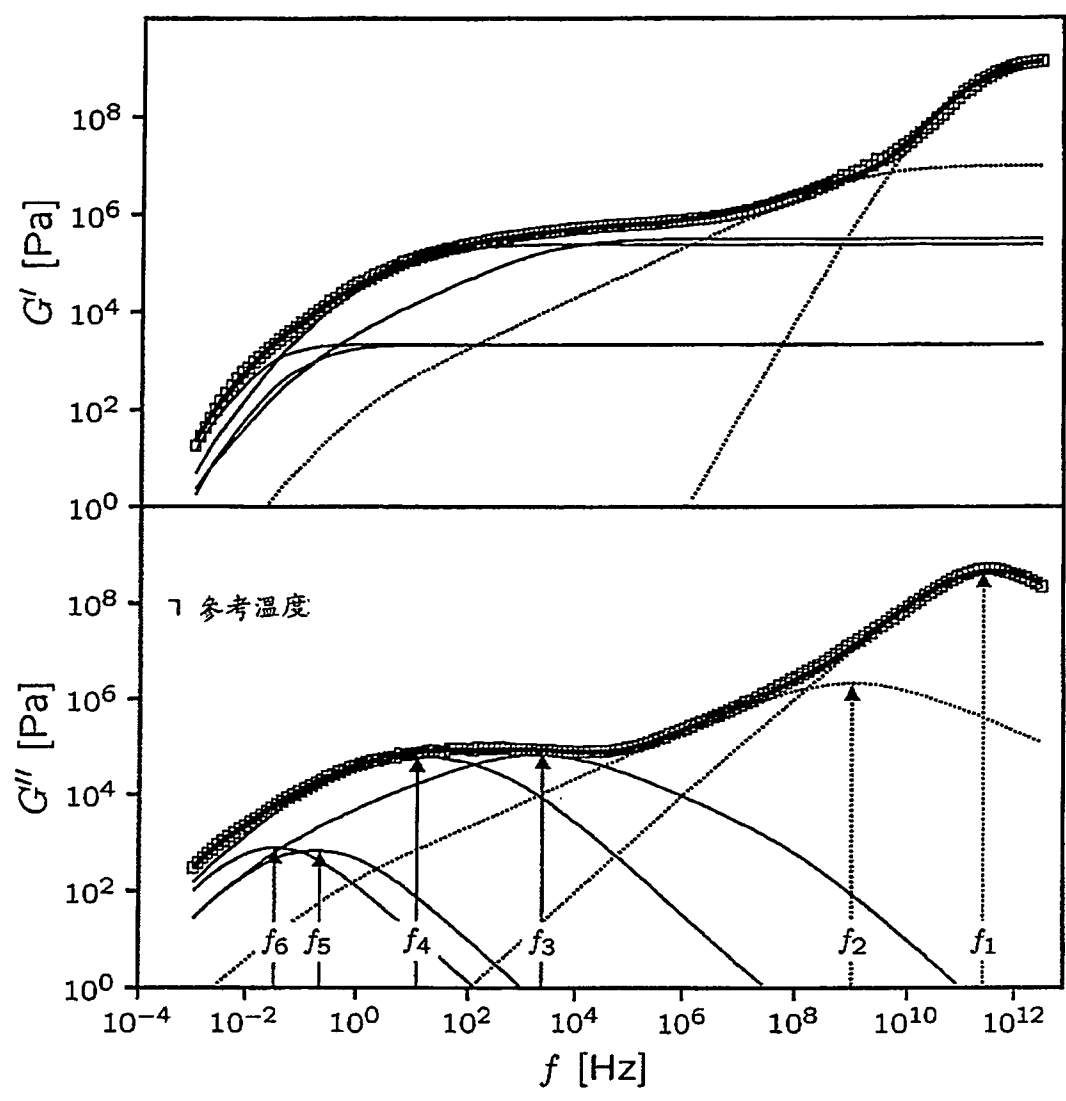


圖 7

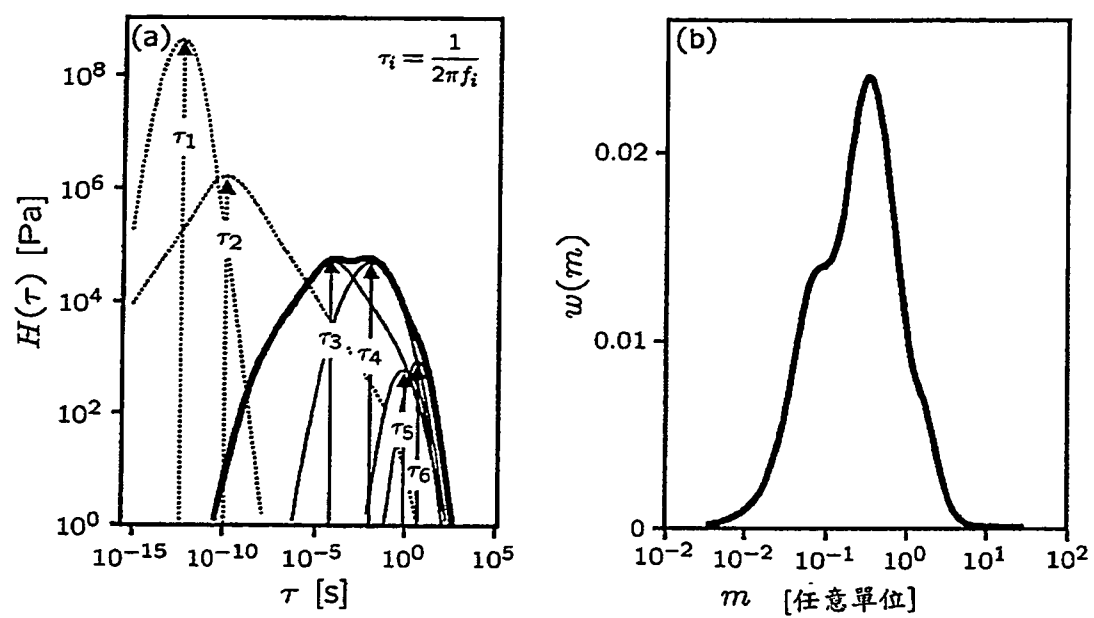


圖 8

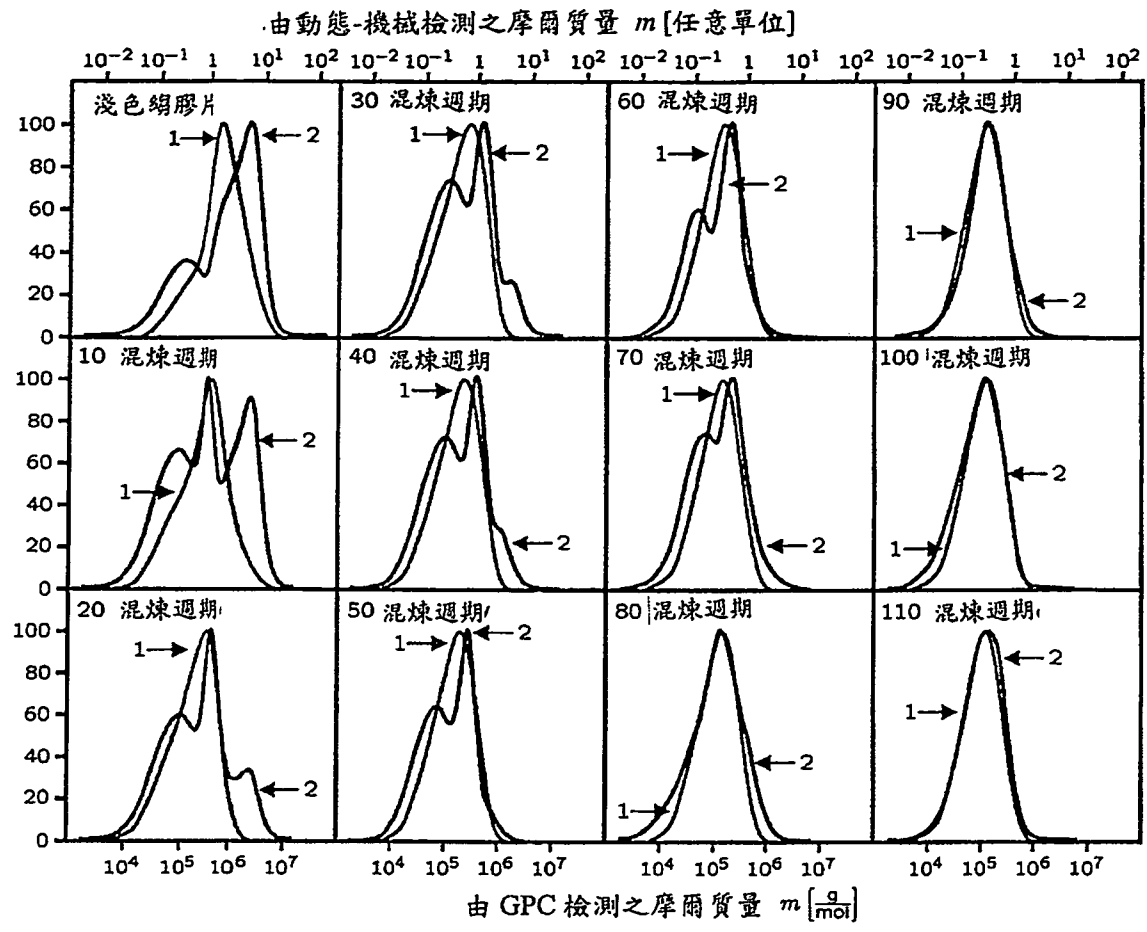


圖 9

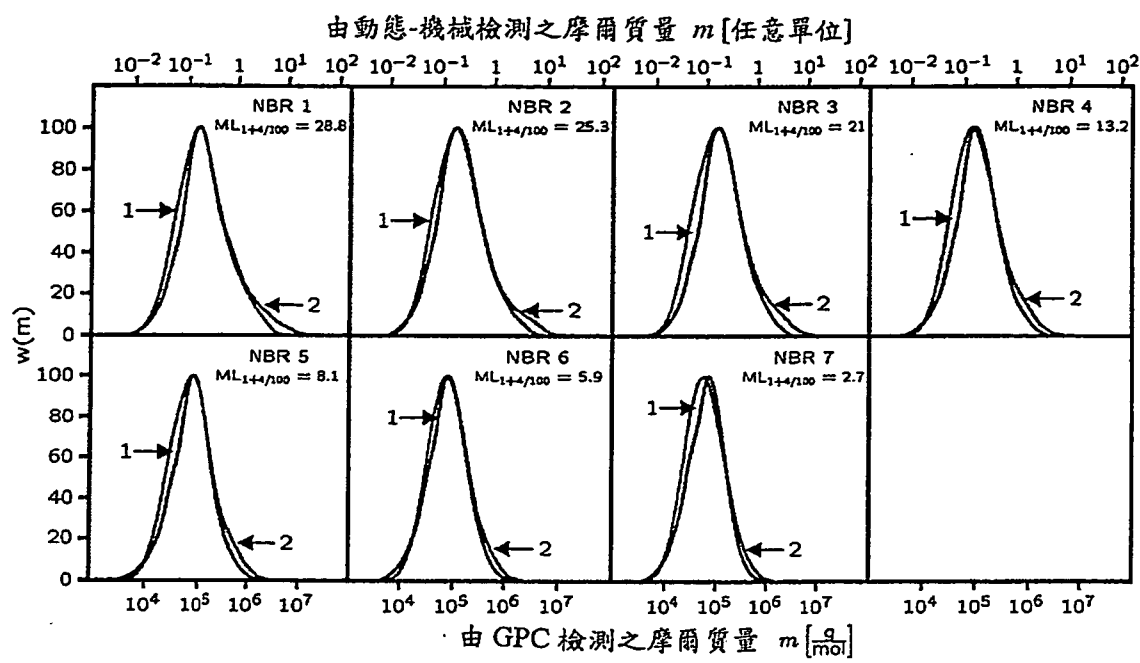


圖 10

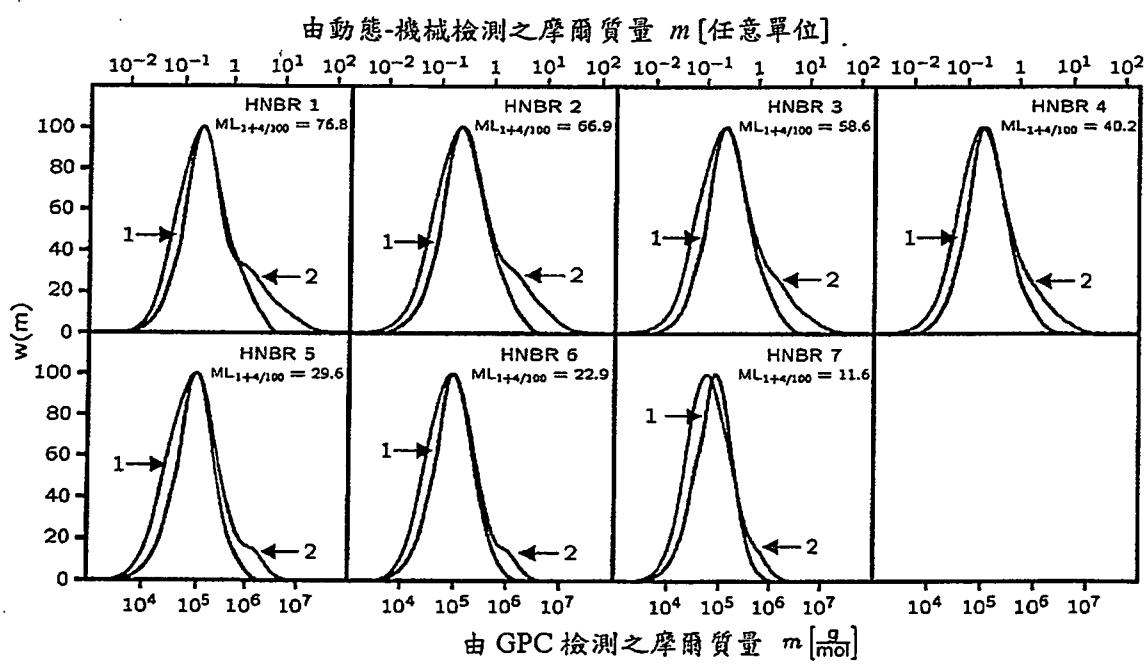


圖 11

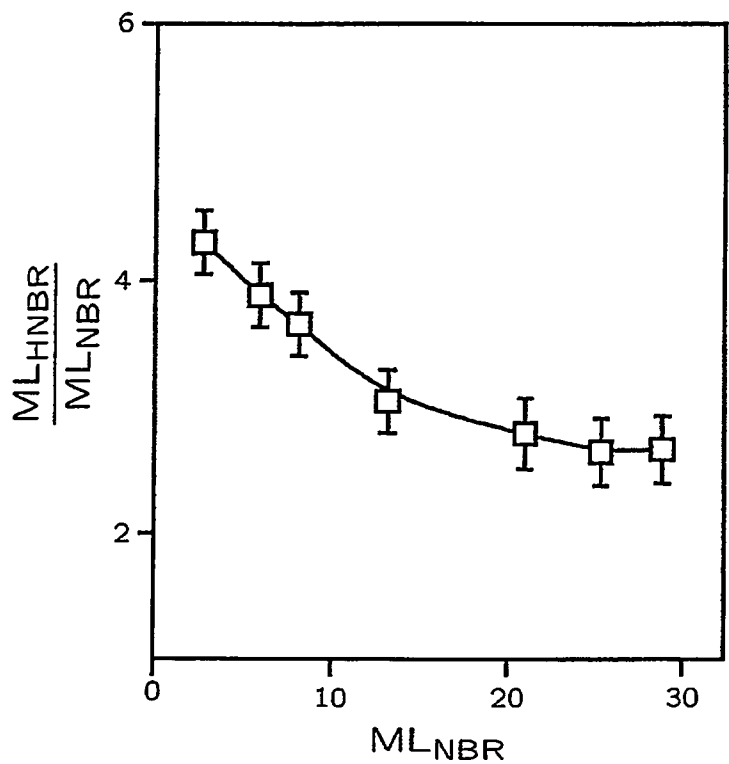


圖 12

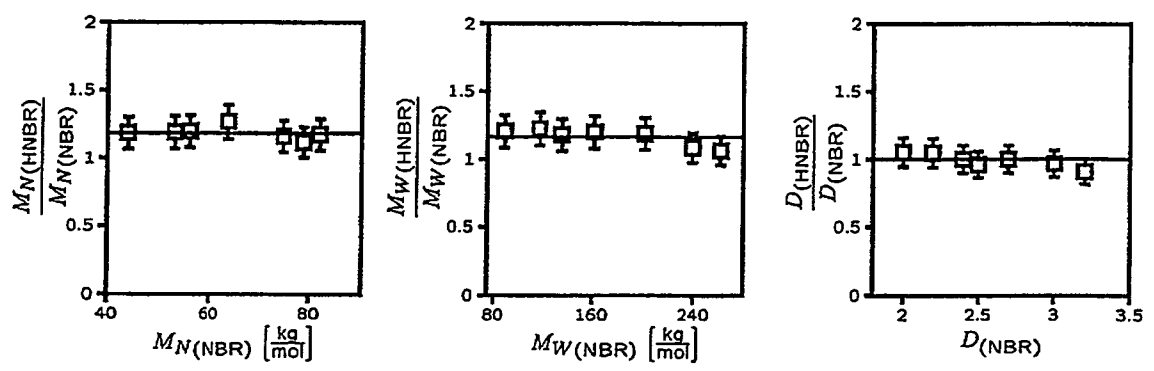


圖 13

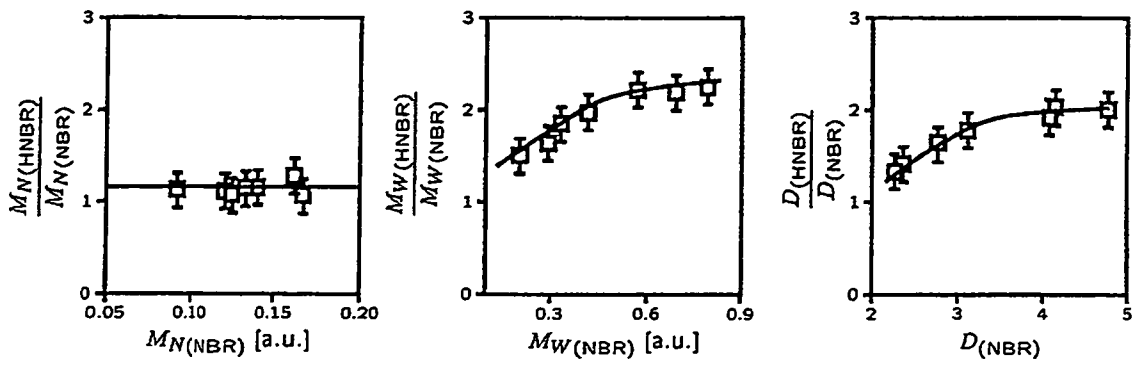


圖 14

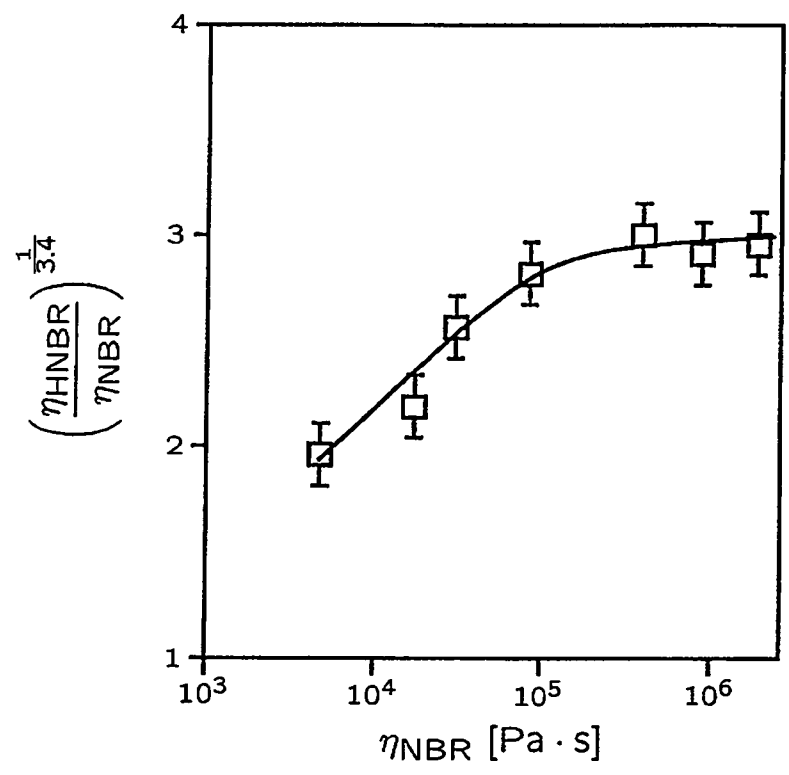


圖 15

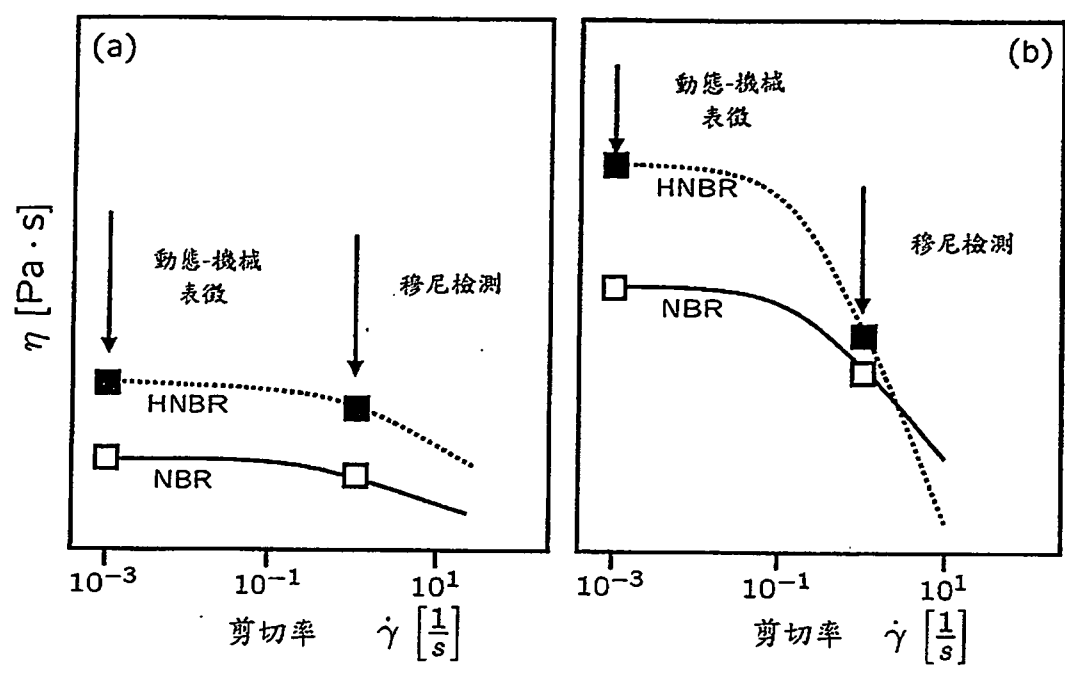


圖 16