



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111454497 A

(43)申请公布日 2020.07.28

(21)申请号 201910058266.4 *C08K 3/04*(2006.01)  
(22)申请日 2019.01.22 *C08K 3/34*(2006.01)  
(71)申请人 南京工业大学 *C08K 3/26*(2006.01)  
地址 210000 江苏省南京市浦口区浦珠南 *C08K 7/14*(2006.01)  
路30号 *C08K 3/30*(2006.01)  
(72)发明人 朱晨杰 高成 庄伟 应汉杰  
李明 唐成伦 陈勇 牛欢青  
吴菁岚 柳东  
(74)专利代理机构 江苏圣典律师事务所 32237  
代理人 胡建华  
(51)Int.Cl.  
*C08L 23/06*(2006.01)  
*C08L 27/06*(2006.01)  
*C08L 97/02*(2006.01)  
*C08L 97/00*(2006.01)

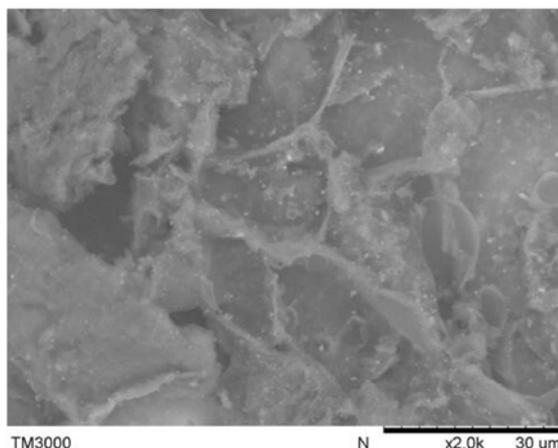
权利要求书1页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

石墨烯修饰木质素增强型聚烯烃木塑复合材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了石墨烯修饰木质素增强型聚烯烃木塑复合材料及其制备方法,它包括聚烯烃80~90份、木质纤维粉60~85份、无机粉体10~20份、石墨烯修饰木质素15~45份、偶联剂5~10份;将配方量的聚烯烃、木质纤维粉、无机粉体、石墨烯修饰木质素和偶联剂充分混合;混合体系加入密炼机中,先密炼10~15分钟,然后经平板硫化机热压10~12分钟,再经冷压平板硫化机冷压15~18分钟,成型得到石墨烯修饰木质素增强型聚烯烃木塑复合材料。与现有技术相比,本发明用石墨烯修饰木质素,以提高木质素的分散性,从而提高改性木质素与聚烯烃之间的相容性,进而提高木塑复合材料的整体性能。



1. 石墨烯修饰木质素增强型聚烯烃木塑复合材料,其特征在于,它包括如下质量份数的组分:

聚烯烃	80~90 份;
木质纤维粉	60~85 份;
无机粉体	10~20 份;
石墨烯修饰木质素	15~45 份;
偶联剂	5~10 份;

其中,所述石墨烯修饰木质素通过水相法制备:

将木质素与水混合成均匀的混合液,然后加入氢氧化钠,调节pH至9~13,再加入混合液质量的2~4%的氧化石墨烯,在50~60℃下保温反应6~8h得到。

2. 根据权利要求1所述的石墨烯修饰木质素增强型聚烯烃木塑复合材料,其特征在于,所述木质素为酶解木质素、造纸木质素、碱木质素、有机溶剂木质素中的任意一种或几种的组合;木质素与水按照质量比1:4~12混合。

3. 根据权利要求1所述的石墨烯修饰木质素增强型聚烯烃木塑复合材料,其特征在于,所述的聚烯烃为聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯中的一种或几种的组合。

4. 根据权利要求1所述的石墨烯修饰木质素增强型聚烯烃木塑复合材料,其特征在于,所述的木质纤维粉为木粉、竹粉、秸秆粉、糠醛渣、棉杆、木糖渣和稻壳粉中的任意一种或几种的组合。

5. 根据权利要求1所述的石墨烯修饰木质素增强型聚烯烃木塑复合材料,其特征在于,所述的无机粉体为碳酸钙粉末、硫酸钙粉末、硅酸粉末、炭黑粉末、滑石粉和玻璃纤维粉中的任意一种或几种的组合。

6. 根据权利要求1所述的石墨烯修饰木质素增强型聚烯烃木塑复合材料,其特征在于,所述的偶联剂为硅烷偶联剂,钛酸酯偶联剂,马来酸酐接枝聚乙烯,马来酸酐接枝聚氯乙烯,马来酸酐接枝聚丙烯,马来酸酐接枝聚苯乙烯中的任意一种或几种的组合。

7. 权利要求1所述的石墨烯修饰木质素增强型聚烯烃木塑复合材料的制备方法,其特征在于,它包括如下步骤:

(1) 将配方量的聚烯烃、木质纤维粉、无机粉体、石墨烯修饰木质素和偶联剂充分混合;

(2) 将步骤(1)中所得的混合体系加入密炼机中,先密炼10~15分钟,然后经平板硫化机热压10~12分钟,再经冷压平板硫化机冷压15~18分钟,成型得到石墨烯修饰木质素增强型聚烯烃木塑复合材料。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述的充分混合是指先以800~1000rpm的转速混合至温度为115~130℃,然后以200rpm的转速通冷水混合至60℃以下。

9. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述密炼温度为120~220℃,挤出温度为180~200℃。

## 石墨烯修饰木质素增强型聚烯烃木塑复合材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及石墨烯修饰木质素增强型聚烯烃木塑复合材料及其制备方法,属于聚合物改性加工技术领域。

### 背景技术

[0002] 木塑复合材料是用木纤维或植物纤维填充、增强的改性热塑性材料,经挤出或压制成型的型材、板材或其他制品。其有与木材相似的质感和性能(可锯、可刨、可钉、能弯曲和粘接),同时克服了木材尺寸稳定性差、易燃、易潮、易腐、易蛀、易滋生霉菌等缺点,又避免了单纯树脂资料高温蠕变、低温易脆等不足。

[0003] 聚烯烃由于其易加工性,抗腐蚀性和优异的化学稳定性,广泛应用于制造薄膜、中空制品、纤维和日用杂品等。但由于聚烯烃非极性及其结晶性,与其他材料,如极性化合物,无极填料等,相容性较差,无法制备有用的材料,而且聚烯烃制备的材料在大气、阳光和氧的作用下,会发生老化,变色、龟裂、变脆或粉化,丧失其力学性能,在成型加工温度下,也会因氧化作用,发生变色、出现条纹,所以材料中须加入抗氧化剂和紫外线吸收剂等来改善这方面的不足。

[0004] 木质素作为一种广泛存在的、可再生的重要资源,在制备可降解、可再生的高分子复合材料方面有重要的发展前景。其所含基本官能团中苯环、醛基、酮基、羧基等都具有一定的紫外吸收效果,目前已有许多木质素在耐热氧老化和耐光老化方面的文献报道;但由于木质素分子中含有羟基、羧基、酚羟基等极性基团,其分子具有一定极性,但是其极性仍然较弱,与非极性的聚烯烃塑料的相容性较差,界面结合力较弱,容易在塑料中产生团聚,直接影响到复合材料的强度和韧性等应用性能。因此需要提高木质素与聚烯烃塑料之间相容性,实现木质素在聚烯烃塑料中的均匀分散。目前已有文献报道通过将木质素,聚烯烃,石墨烯简单共混后,提升木质素在聚烯烃中的分散性,进而改善制备的木塑复合材料的性能,但仍然存在石墨烯在复合材料中分散不均匀的现象,导致木质素与聚烯烃的相容性改善有限。

### 发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是提供一种石墨烯修饰木质素增强型聚烯烃木塑复合材料及其制备方法,以解决现有的木塑复合材料存在的性能不佳,易老化,阻隔性能差等问题。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:

[0007] 一种石墨烯修饰木质素增强型聚烯烃木塑复合材料,它包括如下质量份数的组分:

	聚烯烃	80~90 份;
	木质纤维粉	60~85 份;
[0008]	无机粉体	10~20 份;
	石墨烯修饰木质素	15~45 份;
	偶联剂	5~10 份;

[0009] 其中,所述石墨烯修饰木质素通过水相法制备:

[0010] 将木质素与水混合成均匀的混合液,然后加入氢氧化钠,调节pH至9~13,再加入混合液质量的2~4%的氧化石墨烯,在50~60℃下保温反应6~8h,反应结束后加入稀硫酸调节pH至2~4,静置24h以上,经过滤、洗涤、烘干得到。

[0011] 其中所用氧化石墨烯为溶液状态,浓度为1mg/mL,购自中国科学院成都有机化学有限公司TNWGO型。

[0012] 上述配方中还需加入部分功能助剂,例如:

[0013] 稳定剂 1~8份;

[0014] 润滑剂 1~8份;

[0015] 进一步的,最佳配方为:聚烯烃86份、木质纤维粉70份、无机粉体14份、稳定剂4份、润滑剂1份、石墨烯修饰木质素30份、偶联剂9份。

[0016] 其中,所述木质素为酶解木质素、造纸木质素、碱木质素、有机溶剂木质素中的任意一种或几种的组合;木质素与水按照质量比1:4~12混合。

[0017] 所述的聚烯烃为聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯中的一种或几种的组合。

[0018] 所述的木质纤维粉为木粉、竹粉、秸秆粉、糠醛渣、棉杆、木糖渣和稻壳粉中的任意一种或几种的组合。

[0019] 所述的无机粉体为碳酸钙粉末、硫酸钙粉末、硅酸粉末、炭黑粉末、滑石粉和玻璃纤维粉中的任意一种或几种的组合。

[0020] 所述的稳定剂为三碱式硫酸铅、二碱式亚硫酸铅、硬脂酸锌、硬脂酸镉、硬脂酸铅、硬脂酸钙、有机锡类稳定剂、环保钙锌和复合铅盐类稳定剂中的任意一种或几种的组合。

[0021] 所述的润滑剂为聚乙烯蜡、硬脂酸、硬脂酸钙、硬脂酸锌、多元醇酯、油酸酰胺、微晶石蜡、液体石蜡和乙烯基双硬脂酰胺中的任意一种或几种的组合。

[0022] 其中,多元醇酯为甘油酯、季戊四醇酯、蔗糖酯。

[0023] 所述的偶联剂为硅烷偶联剂,钛酸酯偶联剂,马来酸酐接枝聚乙烯,马来酸酐接枝聚氯乙烯,马来酸酐接枝聚丙烯,马来酸酐接枝聚苯乙烯中的任意一种或几种的组合。

[0024] 本发明还提供上述石墨烯修饰木质素增强型聚乙烯木塑复合材料的制备方法,它包括如下步骤:

[0025] (1) 将配方量的聚烯烃、木质纤维粉、无机粉体、石墨烯修饰木质素和偶联剂充分混合;

[0026] (2) 将步骤(1)中所得的混合体系加入密炼机中,先密炼10~15分钟,然后经平板硫化机热压10~12分钟,再经冷压平板硫化机冷压15~18分钟,成型得到石墨烯修饰木质素增强型聚烯烃木塑复合材料。

[0027] 步骤(1)中,所述的充分混合是指先以800~1000rpm的转速混合至温度为115~

130℃,然后以200rpm的转速通冷水混合至60℃以下,以防止塑料长期处于高温状态而老化,导致材料性能下降。

[0028] 步骤(2)中,所述的密炼温度为120~220℃,挤出温度为180~200℃,螺杆转速为20~80rpm。

[0029] 本发明具有如下优势:本发明将木质素进行石墨烯修饰,以提高木质素的疏水性与分散性,使得石墨烯修饰的木质素与聚烯烃之间的结合更加紧密,以此提高两者之间的相容性,从而提高木塑复合材料的力学性能和抗老化性能。

## 附图说明

[0030] 下面结合附图和具体实施方式对本发明做更进一步的具体说明,本发明的上述和/或其他方面的优点将会变得更加清楚。

[0031] 图1为实施例1制备的石墨烯修饰有机溶剂木质素的扫描电镜图。

[0032] 图2为实施例1所使用的氧化石墨烯的X射线衍射图。

[0033] 图3为实施例1所使用的有机溶剂木质素的X射线衍射图。

[0034] 图4为实施例1制备的石墨烯修饰有机溶剂木质素的X射线衍射图。

[0035] 图5为实施例1~6制备的木塑复合材料的拉伸强度和拉伸模量曲线图。

[0036] 图6为实施例1~6制备的木塑复合材料的弯曲强度和弯曲模量曲线图。

## 具体实施方式

[0037] 根据下述实施例,可以更好地理解本发明。

[0038] 以下实施例中,石墨烯修饰木质素分别通过如下方法制备得到。

[0039] 石墨烯修饰有机溶剂木质素:有机溶剂木质素是指通过二甲基亚砷和二氧六环抽提得到的木质素,将制备的有机溶剂木质素与水以1:10的质量比混合成均匀的混合液,加入氢氧化钠,调节pH至12左右,加入混合液质量2%的氧化石墨烯,保温60℃反应6小时后,滴加稀硫酸,使溶液pH达到3左右,静置24小时,经过滤、洗涤、干燥,得到石墨烯修饰有机溶剂木质素。

[0040] 石墨烯修饰碱木质素:将碱木质素与水以1:8的质量比混合成均匀的混合液,加入氢氧化钠,调节pH至11左右,加入混合液质量3%的氧化石墨烯,保温60℃反应6小时后,滴加稀硫酸,使溶液pH达到3左右,静置24小时,经过滤、洗涤、干燥,得到石墨烯修饰碱木质素。

[0041] 石墨烯修饰造纸木质素:造纸木质素是造纸黑液经浓缩蒸发再酸沉降得到的木质素,将造纸木质素以1:12的质量比混合成均匀的混合液,加入氢氧化钠,调节pH至8左右,加入混合液质量4%的氧化石墨烯,保温50℃反应8小时后,滴加稀硫酸,使溶液pH达到3左右,静置24小时,经过滤、洗涤、干燥,得到石墨烯修饰造纸木质素。

[0042] 石墨烯修饰酶解木质素:酶解木质素为工业酶解木质素,即纤维素乙醇残渣经过有机溶剂抽提得到,将酶解木质素以1:10的质量比混合成均匀的混合液,加入氢氧化钠,调节pH至12左右,加入混合液质量2%的氧化石墨烯,保温60℃反应6小时后,滴加稀硫酸,使溶液pH达到3左右,静置24小时,经过滤、洗涤、干燥,得到石墨烯修饰酶解木质素。

[0043] 聚乙烯为高抗冲的、相对密度为0.949~0.953的注塑级高密度聚乙烯,购自扬子

石化公司,5000S型。

[0044] 聚氯乙烯为热稳定性和耐候性的注塑级聚氯乙烯粉体,购自新疆天业有限公司SG-5型。

[0045] 氧化石墨烯为溶液状态,浓度为1mg/mL,购自中国科学院成都有机化学有限公司TNWGO型。

[0046] 实施例1

[0047] 取聚乙烯86份、木粉85份、滑石粉20份、硬脂酸锌8份、乙烯基双硬脂酰胺8份、石墨烯修饰有机溶剂木质素15份、马来酸酐接枝聚乙烯5份。

[0048] 制备工艺:

[0049] (1) 将配方量的原料加入混合机中充分混合,先以800~1000rpm的转速混合至温度为115~130℃,再以200rpm的转速通冷水混合至60℃以下。

[0050] (2) 将步骤(1)中得到的混合物加入到双螺杆挤出机中,120~220℃密炼10~15分钟,挤出温度为180℃,螺杆转速为50rpm,挤出成型,然后经平板硫化机热压10~12分钟,再经冷压平板硫化机冷压15~18分钟。

[0051] 实施例2

[0052] 取聚乙烯86份、竹粉80份、碳酸钙粉末18份、环保钙锌7份、聚乙烯蜡6份、石墨烯修饰碱木质素20份、乙烯基三甲氧基硅烷6份。

[0053] 制备工艺与实施例1相同。

[0054] 实施例3

[0055] 聚乙烯86份、秸秆粉75份、玻璃纤维粉16份、三碱式硫酸铅5份、硬脂酸4份、石墨烯修饰造纸木质素25份、马来酸酐接枝聚乙烯8份。

[0056] 制备工艺与实施例1相同。

[0057] 实施例4

[0058] 聚乙烯86份、稻壳粉70份、硅酸粉末14份、复合铅盐稳定剂4份、硬脂酸锌1份、石墨烯修饰酶解木质素30份、钛酸酯偶联剂10份。

[0059] 制备工艺与实施例1相同。

[0060] 实施例5

[0061] 聚乙烯86份、木糖渣65份、炭黑粉末12份、硬脂酸镉2份、硬脂酸钙2份、微晶石蜡1份、液体石蜡1份、石墨烯修饰有机溶剂木质素35份、钛酸酯偶联剂9份。

[0062] 制备工艺与实施例1相同。

[0063] 实施例6

[0064] 聚乙烯86份、糠醛渣60份、硫酸钙粉末10份、二碱式亚硫酸铅1份、甘油酯1份、季戊四醇酯1份、石墨烯修饰有机溶剂木质素40份、钛酸酯偶联剂9份。

[0065] 制备工艺与实施例1相同。

[0066] 实施例7

[0067] 聚氯乙烯86份、木粉85份、滑石粉20份、硬脂酸锌8份、乙烯基双硬脂酰胺8份、石墨烯修饰有机溶剂木质素15份、马来酸酐接枝聚乙烯5份,丙烯酸酯发泡调节剂15份。

[0068] 对比例1

[0069] 取聚乙烯86份、木粉85份、滑石粉20份、硬脂酸锌8份、乙烯基双硬脂酰胺8份、有机

溶剂木质素15份、马来酸酐接枝聚乙烯5份。

[0070] 制备工艺与实施例1相同。

[0071] 对比例2

[0072] 聚乙烯86份、木粉85份、滑石粉20份、硬脂酸锌8份、乙烯基双硬脂酰胺8份、石墨烯修饰有机溶剂木质素15份、马来酸酐接枝聚乙烯5份。

[0073] 制备工艺：

[0074] (1) 将配方量的原料加入混合机中充分混合，以800~1000rpm的转速混合至温度为115~130℃。

[0075] (2) 将步骤(1)中得到的混合物加入到双螺杆挤出机中，120~220℃密炼10~15分钟，挤出温度为180℃，螺杆转速为50rpm，挤出成型，然后经平板硫化机热压10~12分钟，再经冷压平板硫化机冷压15~18分钟。

[0076] 对比例3

[0077] 聚乙烯86份、稻壳粉70份、硅酸粉末14份、复合铅盐稳定剂4份、硬脂酸锌1份、石墨烯修饰酶解木质素30份。

[0078] 制备工艺与实施例1相同。

[0079] 对比例4

[0080] 聚氯乙烯86份、木粉85份、滑石粉20份、硬脂酸锌8份、乙烯基双硬脂酰胺8份、有机溶剂木质素15份、马来酸酐接枝聚乙烯5份，丙烯酸酯发泡调节剂15份。

[0081] 对比例5

[0082] 聚乙烯86份、木粉85份、滑石粉20份、硬脂酸锌8份、乙烯基双硬脂酰胺8份、石墨烯0.3份、有机溶剂木质素15份、马来酸酐接枝聚乙烯5份。

[0083] 制备工艺：

[0084] 将配方量的原料加入到双螺杆挤出机中，120~220℃密炼10~15分钟，挤出温度为180℃，螺杆转速为50rpm，挤出成型，然后经平板硫化机热压10~12分钟，再经冷压平板硫化机冷压15~18分钟。

[0085] 如图1所示，为实施例1制备的石墨烯修饰有机溶剂木质素，从图中可以看出，该木质素经石墨烯修饰后，分散性显著提高。

[0086] 图2为实施例1所使用的氧化石墨烯的X射线衍射图；图3为实施例1所使用的有机溶剂木质素的X射线衍射图；图4为实施例1制备的石墨烯修饰有机溶剂木质素的X射线衍射图。通过图2,3,4的对比分析，可以看出石墨烯已经修饰到有机溶剂木质素上，且木质素经修饰后，疏水性明显提高。

[0087] 木塑复合材料性能评价方式及实行标准：

[0088] 拉伸性能测试：按ISO 527-2标准进行，试样尺寸为160\*10\*4mm，拉伸速度为5mm/min

[0089] 弯曲性能测试：按ISO 178标准执行，试样尺寸为80\*10\*4mm，弯曲速度为5mm/min，跨距为60mm，弯曲模量按切线方向进行。

[0090] 简支梁缺口冲击强度测试：按ISO 179标准执行，试样尺寸为80\*10\*4mm，缺口深度为2mm。

[0091] 光照老化实验测试：按照标准PV1303标准规定，分别进行5周期和10周期试验，在

光照周期结束后,根据材料表面颜色前后变化的标度 $\Delta E$ 来评判耐光等级。实施例及对比例的各项性能测试结果见下各表。

[0092] 表1和表2分别实施例1~7和对比例1~5测试结果:

[0093] 表1

[0094]

检测项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
拉伸强度 / (MPa)	23.16	24.19	25.01	28.34	23.01	21.29	83.07
拉伸模量 / (MPa)	1100.25	1256.23	1322.17	1569.01	1302.92	1285.42	1975.82
弯曲强度 / (MPa)	52.03	52.22	53.01	54.50	54.01	50.63	50.13
弯曲模量 / (MPa)	2201.44	2248.37	2298.01	2322.47	2301.44	2262.54	3392.25
缺口冲击强 度 / (KJ/m <sup>2</sup> )	3.786	3.814	3.991	4.125	4.012	3.801	14.4
光照老化 5 周期 $\Delta E$ / (NBS)	18.33	17.99	12.58	11.24	10.56	10.68	8.43
光照老化 10 周期 $\Delta E$ / (NBS)	23.35	21.26	19.25	12.36	12.11	11.86	11.25

[0095] 表2

[0096]

检测项目	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5
拉伸强度/(MPa)	18.63	17.26	14.01	64.23	19.26
拉伸模量/(MPa)	933.01	723.66	657.14	1620.53	657.14
弯曲强度/(MPa)	54.50	32.02	19.64	33.03	36.06
弯曲模量/(MPa)	2126.62	1710.83	1471.63	3302.19	1866.93
缺口冲击强度/ (KJ/m <sup>2</sup> )	3.61	3.62	2.58	9.80	4.00

[0097]

光照老化 5 周期 $\Delta E$ /(NBS)	27.01	35.92	40.01	25.74	25.64
光照老化 10 周期 $\Delta E$ /(NBS)	38.79	42.58	50.26	30.69	30.28

[0098] 从表1以及图5、图6来看,实施例1~6与对比例1的对比能够发现随着石墨烯修饰木质素的含量增加,石墨烯修饰木质素增强型聚乙烯复合材料的抗拉强度以及抗弯强度得到显著性提升,且复合材料耐光老化性能较好。

[0099] 从表2可以发现,实施例1与对比例2相比,将配方量的原料加入混合机中充分混合,先以800~1000rpm的转速混合至温度为115~130℃,再以200rpm的转速通冷水混合至60℃以下,可以有效提升石墨烯修饰木质素增强型聚乙烯复合材料的拉伸性能和弯曲性能,原因在于塑料长期处于高温下会发生老化,变色、龟裂、变脆或粉化,丧失其力学性能。

[0100] 从实施例4与对比例3对比可以发现加入偶联剂后,石墨烯修饰木质素增强型聚乙烯复合材料的抗拉强度以及抗弯强度得到显著性提升,且复合材料耐光老化性能较好,证明木质素经石墨烯修饰后,在复合材料中分散性与相容性得到提升,导致复合材料力学性能提升,耐光老化性能得到提升。

[0101] 将实施例7和对比例4相比可以发现:木质素经石墨烯修饰后,改善了木质素/聚氯乙烯复合材料的力学性能和抗老化性能,证明木质素经石墨烯修饰后,在复合材料中分散性和相容性得到提升。

[0102] 将实施例1和对比例5相比可以发现,木质素,聚乙烯,石墨烯简单共混后,性能远不及石墨烯修饰木质素增强型聚乙烯复合材料,表明木质素聚乙烯、与石墨烯简单共混并不能使石墨烯在木质素中混合均匀,进而改善木质素与聚乙烯的相容性。采用本申请方案后,有效改善了木质素与聚乙烯之间的界面相容性及阻隔性能,使得材料的力学性能较优,抗老化性良好。

[0103] 本发明提供了石墨烯修饰木质素增强型聚烯烃木塑复合材料及其制备方法的思路及方法,具体实现该技术方案的方法和途径很多,以上所述仅是本发明的优选实施方式,

应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。本实施例中未明确的各组成部分均可用现有技术加以实现。

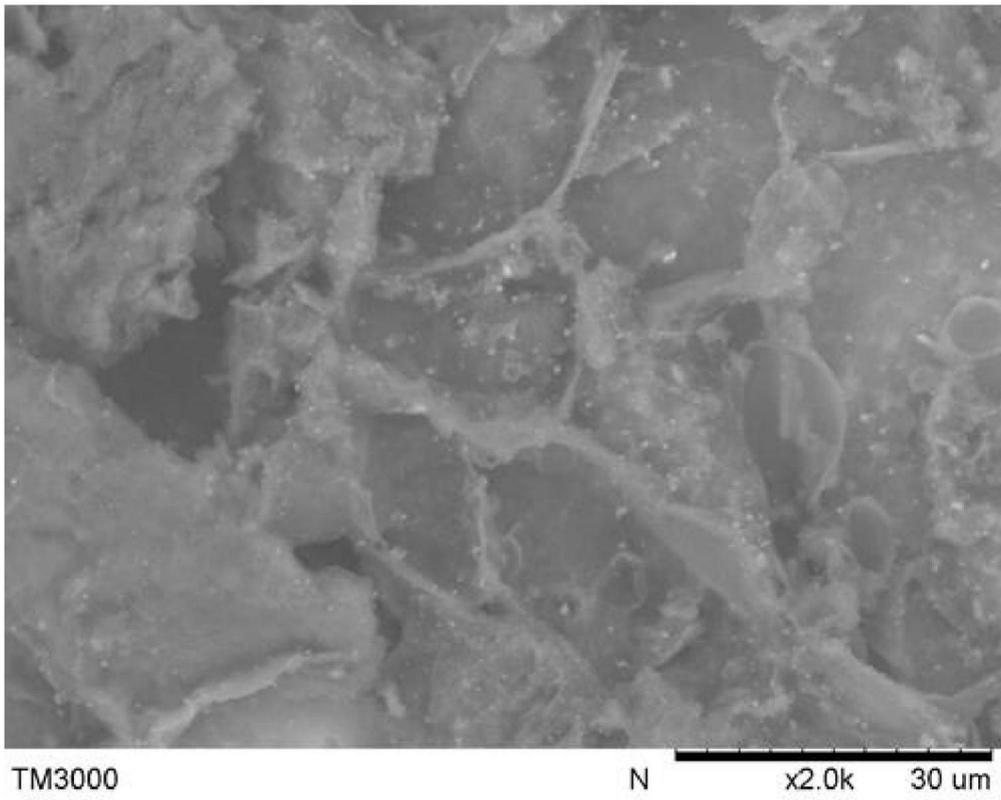


图1

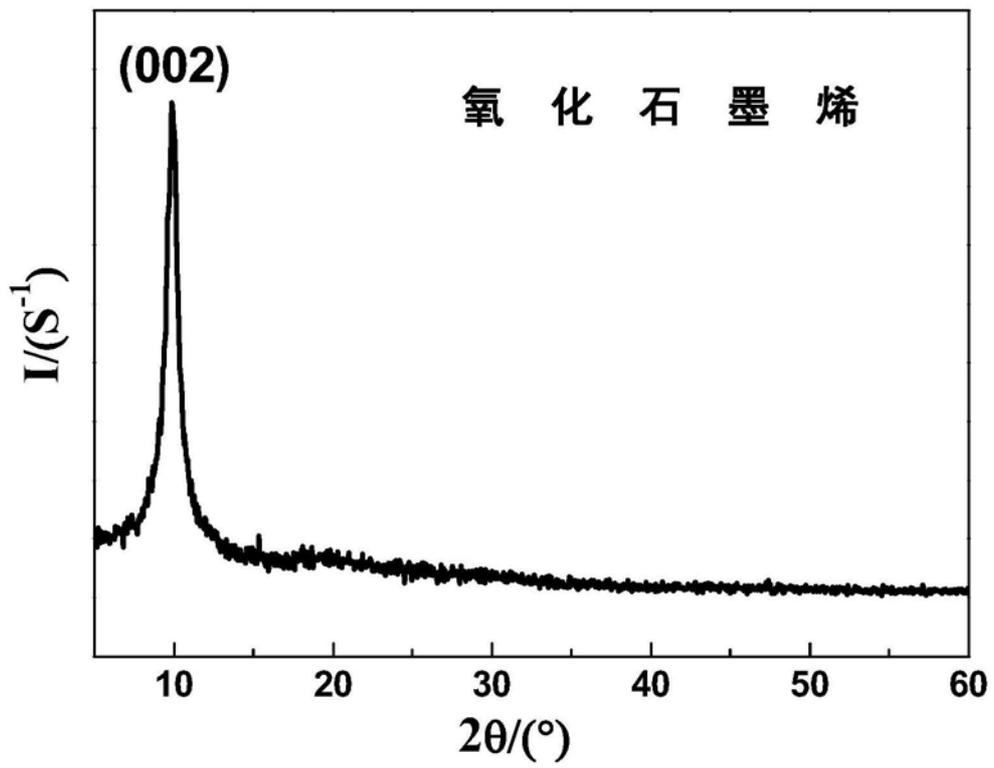


图2

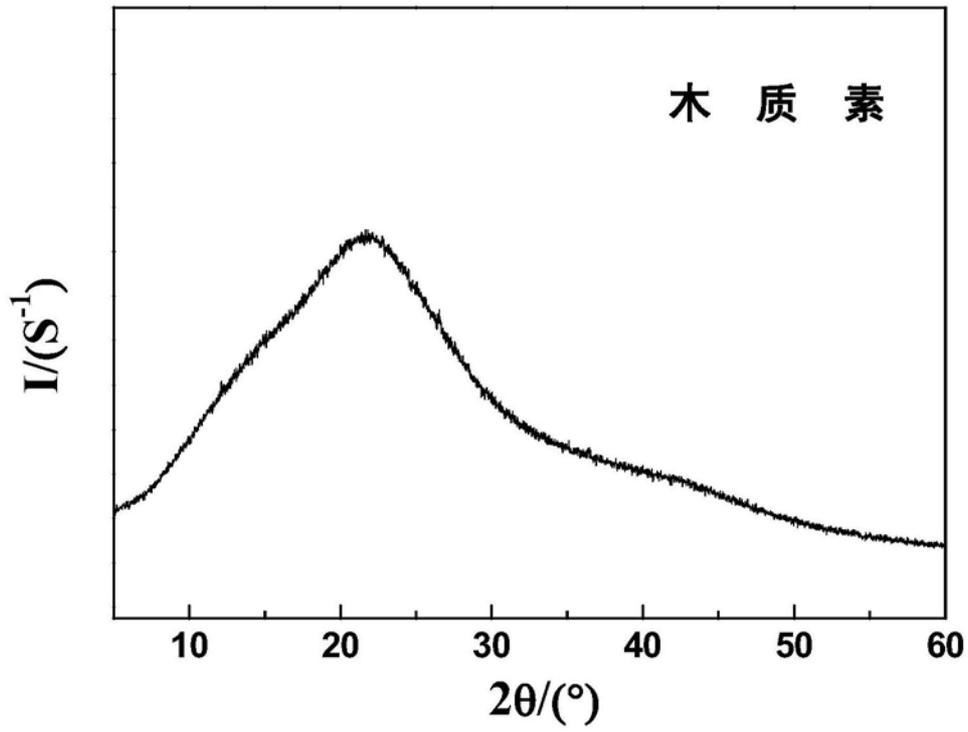


图3

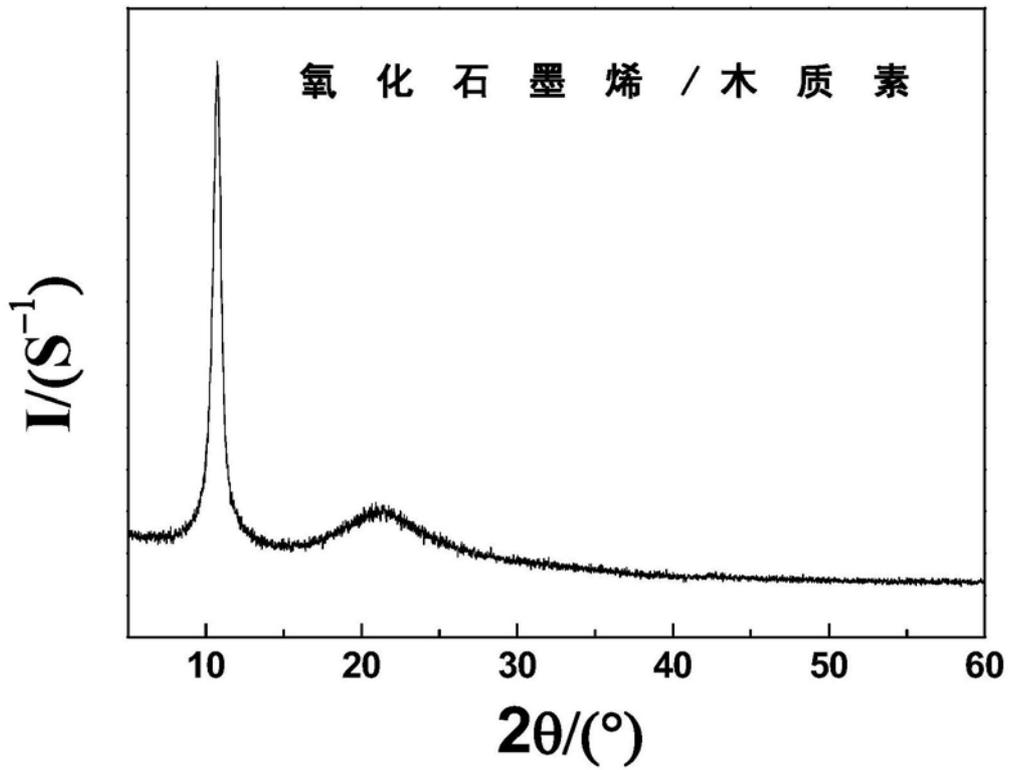


图4

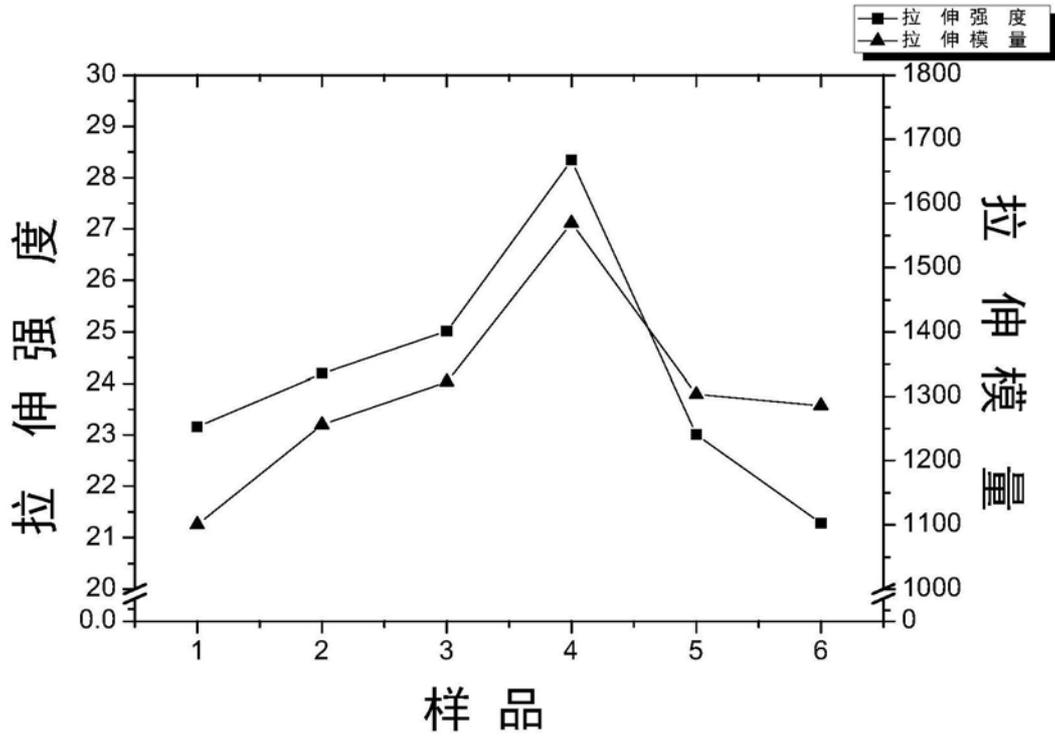


图5

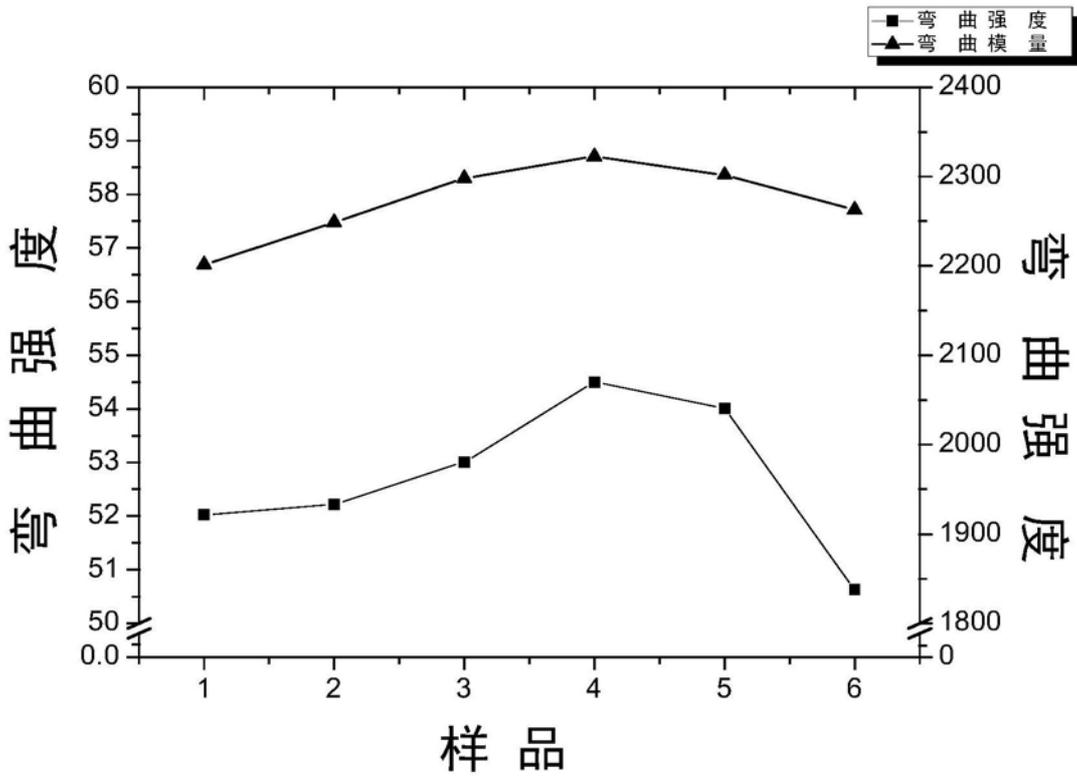


图6