

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810146562.1

[51] Int. Cl.

*C08L 101/00 (2006.01)*

*C08K 5/098 (2006.01)*

*C08K 3/22 (2006.01)*

*C08K 3/30 (2006.01)*

*C08K 5/092 (2006.01)*

*C08K 5/13 (2006.01)*

[43] 公开日 2010年3月10日

[11] 公开号 CN 101665625A

[51] Int. Cl. (续)

*C08L 23/06 (2006.01)*

*C08J 11/10 (2006.01)*

[22] 申请日 2008.9.3

[21] 申请号 200810146562.1

[71] 申请人 王丽红

地址 102211 北京市昌平区顺沙路68号

[72] 发明人 周经纶 王大勇 王丽红

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 王 健

权利要求书2页 说明书10页 附图4页

[54] 发明名称

塑料降解用组合物及其用途及包含其的塑料和制品

[57] 摘要

本发明提供了一种用于环境降解塑料的组合物，该组合物含有：1) 可见光催化氧化降解和热催化氧化降解成分，它是过渡金属的金属有机化合物，其用量为组合物总重量的1-10%；2) 紫外光催化降解成分，它是颗粒直径在5-100nm之间、具有紫外光催化降解功能的纳米级过渡金属化合物，用量为组合物总重量的0.1-10%；3) 助氧化降解成分，其用量为组合物总重量的1-10%；和4) 余量的塑料基体成分。还涉及本发明组合物在制造环境降解塑料制品中的用途，以及由该组合物所制得的各种能够在环境降解包装领域或一次性使用的塑料及塑料制品。

1. 用于环境降解塑料的组合物，该组合物含有：

1) 可见光催化氧化降解和热催化氧化降解成分，它是过渡金属的金属有机化合物，其用量为组合物总重量的 1-10%；

2) 紫外光催化降解成分，它是颗粒直径在 5-100 nm 之间、具有紫外光催化降解功能的纳米级过渡金属化合物，用量为组合物总重量的 0.1-10%；

3) 助氧化降解成分，其用量为组合物总重量的 1-10%；和

4) 余量的塑料基体成分。

2. 权利要求 1 的组合物，其中所述紫外光催化降解成分选自纳米 TiO<sub>2</sub>、纳米 ZnO、纳米 ZnS、纳米 CdS、纳米 PbS 中的至少一种。

3. 权利要求 1 或 2 的组合物，其中所述紫外光催化降解成分的用量为组合物总重量的 1-5%。

4. 权利要求 1 或 2 的组合物，其中所述的可见光催化氧化降解和热催化氧化降解成分中的过渡金属选自钴、铁、钒、锰、铈、锌。

5. 权利要求 1 或 2 的组合物，其中所述的可见光催化氧化降解和热催化氧化降解成分中的过渡金属的金属有机化合物选自钴、铁、钒、锰、铈、锌的萘酸盐、癸酸盐、新癸酸盐、油酸盐、硬脂酸盐、软脂酸盐、月桂酸盐、异辛酸盐、甲酸盐、乙酸盐中的至少一种。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物，其中所述的可见光催化氧化降解和热催化氧化降解成分的用量为组合物总重量的 3-8%。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物，其中所述助氧化降解成分的用量为组合物总重量的 2-5%。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物，其中所述助氧化降解成分是食品抗氧化剂或者是天然多元有机酸。

9. 根据权利要求 8 所述的组合物，其中所述食品抗氧化剂选自丁基羟基茴香醚、二丁基羟基甲苯、没食子酸丙酯、D-异抗坏血酸钠、茶多酚、植酸、特丁基对苯二酚、甘草抗氧化物、抗坏血酸钙、脑磷

脂、抗坏血酸棕榈酸酯、硫代二丙酸二月桂酯、4-己基间苯二酚、生育酚、抗坏血酸及迷迭香提取物。

10. 根据权利要求8所述的组合物，其中所述天然多元有机酸选自柠檬酸、酒石酸、富马酸、苹果酸、1,3-丙二胺四乙酸。

11. 根据权利要求1或2所述的组合物，其中所述塑料基体成分选自聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、乙烯-醋酸乙烯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂、聚苯胺、聚对苯二甲酸乙二酯和聚对苯二甲酸丁二酯。

12. 根据权利要求1-11中任一项所述的组合物在制备可环境降解的塑料制品中的用途。

13. 塑料，其包含根据权利要求1-11中任一项所述的组合物。

14. 塑料制品，其是由权利要求13的塑料制成的。

15. 根据权利要求14的塑料制品，其选自一次性可降解塑料购物袋或食品袋、环境可控降解塑料地膜、一次性环境可降解塑料软包装、一次性环境可降解塑料餐饮用具、一次性可降解塑料日用品。

## 塑料降解用组合物及其用途及包含其的塑料和制品

### 技术领域

本发明涉及一种可以用于环境降解塑料制品的组合物以及其在制造环境降解塑料制品中的用途，还涉及由该组合物所制得的各种能够环境降解包装领域或一次性使用的塑料及塑料制品。

### 背景技术

塑料作为当前应用最广泛的材料之一，其用途已渗透到国民经济各部门以及人民生活的各个领域，然而大量的废弃塑料因其不可降解性而造成了“白色污染”。

目前，处理这些“白色垃圾”的主要方法，如填埋、热解液化、焚烧、回收再加工等，均不可避免的带来二次污染和高昂的处理费用。可降解塑料技术是目前最有希望根治“白色污染”的方法之一。

中国专利申请号 200410060617.9 报道，利用纳米  $\text{TiO}_2$  为光催化剂制备太阳光催化降解塑料的方法。纳米  $\text{TiO}_2$  光催化降解塑料具有环境友好、光催化活性高、无毒、价格低廉和化学稳定性高等优点，但只有在紫外光条件下才具有催化活性，而紫外光能量仅占太阳光辐射的 5%，因此纳米  $\text{TiO}_2$  对太阳光的利用效率是很低的。

中国专利申请号 200710115667 以及 200510119120.4 报道了利用淀粉以及合成聚酯制造完全生物降解塑料。该类降解塑料虽然可以完全降解但是存在生产成本高、加工困难、加重粮食危机、机械性能差等缺点，而难以实用化，也无法替代传统塑料，更无法解决由传统塑料造成的“白色污染”问题。

中国专利申请号 90103240 以及 200410065649 报道，通过在塑料原料中部分添加淀粉的方法制得所谓“填充型生物降解塑料”。对该类型降解塑料而言，通常是添加物降解，而聚合物本身并未发生明显的

降解,大量碎裂的塑料更难回收处理,反而增加了污染处理难度。并且大量填充物的加入往往降低塑料制品的物理性能,使其因质量难以与现有的塑料制品相媲美而难以适应市场的需求。

美国专利US 005854304报道了通过在塑料基体中掺杂过渡金属的有机酸盐(硬脂酸钴、硬脂酸铈等)和天然多元有机酸(柠檬酸、富马酸等)制造的氧化-生物降解塑料。氧化-生物双降解塑料作为一类综合利用氧化降解和生物降解技术而制得的塑料,不仅克服了光催化在无光或光照不足时不易降解的缺陷,还克服了一般完全生物降解塑料加工复杂、成本高、不易推广的弊端,但是该类氧化-生物降解塑料所含有的钴、铈等过渡金属离子只能对可见光进行吸收,太阳光辐射利用率仍然有限,而且由于掺杂了大量小分子导致塑料力学性能降低。

## 发明内容

本发明的目的是提供一种在光、热和生物(或微生物)等多种环境条件下具有催化降解功能的组合物,它可以促进市场上大量使用的多种的通用塑料(主要包括聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、乙烯-醋酸乙烯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物、聚苯胺、聚对苯二甲酸乙二酯和聚对苯二甲酸丁二酯等)的降解,使其废弃后对环境友好化。这样的组合物不仅在可见光和热作用下能够降解,而且在紫外光作用下也能降解,同时还具有和现有技术中的传统塑料相当的力学性能。

为了实现上述目的,本发明的发明人进行了大量深入细致的研究,结果发现,通过在上述通用塑料原料中加入一定量的降解组合物,比例是0.1-80(重量百分数),就可以得到在自然界(例如阳光、空气、潮湿、微生物等条件)里能够降解的各种塑料原料与制品。

本发明中,术语“纳米级”意指颗粒的平均直径不超过100 nm。

因此本发明的一个方面是提供一种可以用于环境降解塑料的降解组合物,该组合物含有:

1)可见光催化氧化降解和热催化氧化降解成分:它是过渡金属的

金属有机化合物，其用量为组合物总重量的 1-10%；

2) 紫外光催化降解成分，它是颗粒直径在 5-100 nm 之间、具有紫外光催化降解功能的纳米级过渡金属化合物，用量为组合物总重量的 0.1-10%；

3) 助氧化降解成分，其用量为组合物总重量的 1-10%；和

4) 余量的塑料基体成分。

本发明的另一个方面是上述的降解组合物在制造能够环境降解的环境降解塑料原料及其制品中的用途。

本发明的再一个方面是用上述的降解组合物所制得的能够环境降解的各种环境降解塑料原料及其制品。

### 附图说明

图 1 是根据实施例 3 制备的一次性可降解塑料袋以及未添加本发明的多元组合物的空白样品的原始状态的照片。

图 2 是根据实施例 3 制备的一次性可降解塑料袋以及未添加本发明的多元组合物的空白样品野外暴晒 30 天后的照片。

图 3 是根据实施例 3 制备的一次性可降解塑料袋以及未添加本发明的多元组合物的空白样品堆肥前的照片。

图 4 是根据实施例 3 制备的一次性可降解塑料袋以及未添加本发明的多元组合物的空白样品堆肥 6 个月后的照片。

图 5 示出了大壮 1 号（上）和大壮 2 号（下）降解塑料薄膜的红外光谱曲线随紫外光照老化时间的变化情况。

图 6 示出了大壮 1 号（上）和大壮 2 号（下）降解塑料薄膜的红外光谱曲线随加热老化时间变化情况。

### 具体实施方式

本发明提供了一种用于环境降解塑料的组合物，该组合物含有：

1) 可见光催化氧化降解和热催化氧化降解成分：它是过渡金属的金属有机化合物，其用量为组合物总重量的 1-10%；

2) 紫外光催化降解成分, 它是颗粒直径在 5-100 nm 之间、具有紫外光催化降解功能的纳米级过渡金属化合物, 用量为组合物总重量的 0.1-10%;

3) 助氧化降解成分, 其用量为组合物总重量的 1-10%; 和

4) 余量的塑料基体成分。

根据某些优选的实施方案, 其中所述紫外光催化降解成分选自纳米 TiO<sub>2</sub>、纳米 ZnO、纳米 ZnS、纳米 CdS、纳米 PbS 中的至少一种。

根据某些优选的实施方案, 其中所述紫外光催化降解成分的用量优选为组合物总重量的 1-5%。

根据某些优选的实施方案, 作为所述的可见光催化氧化降解和热催化氧化降解成分中的过渡金属, 选自钴、铁、钒、锰、铈、锌。更优选地, 其中所述的过渡金属的金属有机化合物选自钴、铁、钒、锰、铈、锌的萘酸盐、癸酸盐、新癸酸盐、油酸盐、硬脂酸盐、软脂酸盐、月桂酸盐、异辛酸盐、甲酸盐、乙酸盐中的至少一种。

根据某些优选的实施方案, 其中所述的可见光催化氧化降解和热催化氧化降解成分的用量为组合物总重量的 3-8 %。

根据某些优选的实施方案, 其中所述助氧化降解成分的用量为组合物总重量的 2-5%。

根据某些优选的实施方案, 其中所述助氧化降解成分是食品抗氧化剂或者是天然多元有机酸。更优选地, 其中所述食品抗氧化剂选自丁基羟基茴香醚、二丁基羟基甲苯、没食子酸丙酯、D-异抗坏血酸钠、茶多酚、植酸、特丁基对苯二酚、甘草抗氧化物、抗坏血酸钙、脑磷脂、抗坏血酸棕榈酸酯、硫代二丙酸二月桂酯、4-己基间苯二酚、生育酚、抗坏血酸及迷迭香提取物, 其中所述天然多元有机酸选自柠檬酸、酒石酸、富马酸、苹果酸、1,3-丙二胺四乙酸。

根据某些优选的实施方案, 其中所述塑料基体成分选自聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、乙烯-醋酸乙烯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂、聚苯胺、聚对苯二甲酸乙二酯和聚对苯二甲酸丁二酯。

本发明还提供了根据本发明组合物在制备可环境降解的塑料制品

中的用途。

本发明还提供了一种塑料，其包含前述本发明组合物。

本发明还提供了一种塑料制品，其是由本发明塑料制成的。优选地，本发明塑料制品选自一次性可降解塑料购物袋或食品袋、环境可控降解塑料地膜、一次性环境可降解塑料软包装、一次性环境可降解塑料餐饮用具、一次性可降解塑料日用品。

本发明所涉及的环境降解组合物是将除塑料基体外的其他组分与塑料基体成分均匀混合，经挤出造粒（或其它方式造粒）制成的。将本发明组合物加入到通用型塑料原料中，可制成包装领域或一次性使用的可降解塑料。由上述可降解塑料可以进一步制得本发明的可降解塑料制品。

在自然界环境下，降解组合物中的降解有效成分将促使聚合物长链逐渐断裂，形成分子量很低的小分子含氧化合物。这些小分子含氧化合物能够被自然界中的微生物吸收利用，并最终转化成二氧化碳、水以及腐殖质，从而达到传统意义上不可降解的塑料重新返回自然界物质循环体系的目的。

尽管不愿受理论束缚，但是本发明人认为，本发明之所以能够取得出人意料的效果，可能是由于如下几个方面中之一（或兼而有之）的机理：1. 本发明中采用了紫外光和可见光双重降解。尤其是，纳米粒子加入后，因其高分散性，使得各个光和热降解成分的效应互相叠加，取得更好的降解作用；2. 纳米粒子对塑料力学性能增强的作用；3. 将常用食品抗氧化剂创造性地应用于塑料降解过程中作为助氧化剂；4. 我们的这种添加剂组合物具有优异的降解时间控制性，通过控制母粒中的有效成分含量以及母粒的添加量来调整降解时间。

#### 实施例 1 环境降解组合物的组分及用量（重量百分数）——大壮一号

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| 低密度聚乙烯树脂（齐鲁石化 TN26）               | 90 |
| 纳米 TiO <sub>2</sub> （杭州万景新材料有限公司） | 2  |
| 硬脂酸钴（济南津乐泰化工公司）                   | 6  |



## 二丁基羟基甲苯（天津博迪化工公司） 2

按上述配方将各种原料称重，并置于高速搅拌机中搅拌 1-3 分钟。将上述搅拌好的混合料，用双螺杆造粒机组（广东省汕头市盈动电气有限公司 YD-40A/400-22-44/DZ，长径比 25: 1，各挤出区段温度为 50-250℃，挤出机转数为 25-450 转/分）挤出造粒。

### 实施例 2 环境降解组合物的组分及用量（重量百分数）——大壮二号

|                     |    |
|---------------------|----|
| 低密度聚乙烯树脂            | 88 |
| 纳米 TiO <sub>2</sub> | 1  |
| 癸酸钴（天津博迪化工公司）       | 8  |
| 柠檬酸（济南津乐泰化工公司）      | 3  |

按上述配方将各种原料称重，并置于高速搅拌机（广东省汕头市盈动电气有限公司 YD-GH-100A/DZ）中搅拌 1-3 分钟。将上述搅拌好的混合料，用双螺杆造粒机组（长径比 25: 1，各挤出区段温度为 50-250℃，挤出机转数为 25-450 转/分）挤出造粒。

### 实施例 3 一次性可降解塑料购物袋、食品袋

将含有实施例 1 的组合物的粒子，按 2.0（重量百分数）的比例加入到高密度聚乙烯（齐鲁石化 6098）中，后者用量为 98（重量百分数）。

经均匀混合，将混合料置入挤出吹膜机的料斗中（深圳市威泰机械设备有限公司 SJM-45D，挤出机螺杆直径 45 mm，长径比 25: 1），然后挤出吹塑成筒状薄膜（薄膜厚度为 0.01 - 0.5 mm 均可）。再通过印刷、冲裁、热合等，制成各种规格的可降解塑料购物袋、食品袋等包装袋。其力学性能与同厚度的普通购物袋、食品袋相近或有所提高。符合一次性塑料购物袋、食品袋的技术要求。其卫生性也符合国家标准 GB9683 - 88《食品包装袋卫生标准》的要求。对该种一次性可降解塑料购物袋、食品袋进行的降解试验如下：

#### 1. 薄膜送通标标准技术有限公司（SGS）测试结果

实验条件：

依据 ASTM G154

光照 8h, 黑板温度  $(60 \pm 3) ^\circ\text{C}$ ,  $0.89\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{nm}) @ 340 \text{ nm}$

冷凝 4h, 黑板温度  $(50 \pm 3) ^\circ\text{C}$

暴露时间 72 h

实验结果:

大壮一号 脆裂, 颜色变化不明显

大壮二号 脆裂, 颜色变化不明显

2. 薄膜送国家塑料制品质量监督检验中心检验, 降解效果符合 QB/T 2461-1999 环境降解包装用聚乙烯薄膜技术要求判定标准。

具体结果如下:

120 h 光降解后

|      | 断裂伸长保留率 (%) |        |      |
|------|-------------|--------|------|
|      |             | 技术指标   | 检测结果 |
| 大壮一号 | 纵向          | $< 30$ | 4.2  |
|      | 横向          | $< 30$ | 4.8  |
| 大壮二号 | 纵向          | $< 30$ | 5.4  |
|      | 横向          | $< 30$ | 5.0  |

### 3. 薄膜降解前后变化情况的图片证据

图 1-4 示出了薄膜降解前后变化情况。其中, 图 1 是根据实施例 3 制备的一次性可降解塑料袋以及未添加本发明的多元组合物的空白样品的原始状态的照片。在图 1 中, 1-2 号为空白样品, 其余为添加本发明的多元组合物的产品。图 2 是根据实施例 3 制备的一次性可降解塑料袋以及未添加本发明的多元组合物的空白样品野外暴晒 30 天后的照片。图 3 是根据实施例 3 制备的一次性可降解塑料袋以及未添加本发明的多元组合物的空白样品堆肥前的照片。图 4 是根据实施例 3 制备的一次性可降解塑料袋以及未添加本发明的多元组合物的空白样品堆肥 6 个月后的照片。

由图 1-4 可见，空白样品在经过野外暴晒 30 天和填埋实验之后仍能保持完整性，而降解塑料样品则在野外暴晒 30 天后发生明显破碎，在后续的六个月填埋实验之后发生深度降解并且绝大部分已经消失不见。

#### 实施例 4 环境可降解塑料地膜

将实施例 1 或 2 中的组合物，按 0.1-10（重量百分数）加入到低密度聚乙烯（或线性低密度聚乙烯、高密度聚乙烯）中，聚乙烯树脂的用量为 99.9-90（重量百分数）。

经均匀混合，将混合料置入挤出地膜机组（山东华冠股份公司 LD1100-I）的料斗中，然后挤出吹塑成薄膜（薄膜厚度为 0.005 - 0.025mm）。此降解地膜的力学性能，基本与同厚度的普通地膜相当或有所提高，可以使用机械铺覆。该降解地膜对土壤和农作物无毒无害，同时具有良好的环境降解性能，降解时间根据地膜用途的差异可控于 1 年-20 天不等，通常有  $20 \pm 3$  天， $45 \pm 3$  天， $60 \pm 5$  天， $90 \pm 5$  天， $120 \pm 7$  天， $150 \pm 7$  天， $180 \pm 10$  天， $240 \pm 12$  天， $300 \pm 15$  天， $360 \pm 17$  天等类型。该降解地膜在铺覆的当年或第二年可完全降解。

##### 1. 降解前的薄膜样品力学性能测试

应用标准：ASTM D882

|      | 最大延伸率(%) | 最大力(N) |
|------|----------|--------|
| 大壮一号 | 907      | 7.2    |
| 大壮二号 | 1038     | 6.3    |
| 空白样品 | 914      | 6.1    |

该实验结果证明，在降解实验进行之前，添加本发明的多元组合物的塑料薄膜制品的力学性能优于或相当于同等条件下的未添加本发明的多元组合物的塑料薄膜制品。

##### 2. 紫外光照老化实验

试验条件：样品置于老化箱中，控制黑板温度在  $63 \pm 3$  °C，控制湿度在  $65 \pm 5$  %，每天紫外光照射 12 h（相当于自然条件下日光照射 12 天）。大壮 1 号（上）和大壮 2 号（下）降解塑料薄膜的红外光

谱曲线随紫外光照老化时间的变化情况示于图 5。

如图 5 所示,随着紫外光照时间的延长,在波数为  $3400\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{OH}}$ ),  $1710\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) 处吸收峰均有较大增强,说明薄膜样品中的 O-H 和 C=O 的含量明显增加,聚合物主链已经开始断裂生成羧酸、酮等种类的短链分子。

光照 15 天后,薄膜出现明显裂纹。

## 2. 加热老化实验

试验条件:样品薄膜置于棕色广口瓶中,恒定温度在  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。大壮 1 号(上)和大壮 2 号(下)降解塑料薄膜的红外光谱曲线随加热老化时间变化情况示于图 6。

如图 6. 所示,随着加热老化时间的延长,在波数为  $3400\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{OH}}$ ),  $1710\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) 处吸收峰均有较大增强,说明薄膜样品中的 O-H 和 C=O 的含量明显增加,聚合物主链已经开始断裂生成羧酸、酮等种类的短链分子。

加热十天后,薄膜已出现明显裂纹,加热 15 天后,薄膜碎裂成小块。

## 实施例 5 一次性环境可降解塑料软包装

将实施例 1 或 2 中的组合物,按 0.05-5 (重量百分数)加入到低密度聚乙烯,或线性低密度聚乙烯(齐鲁石化 QLLP01),或高密度聚乙烯中,聚乙烯树脂的用量为 99.95-95 (重量百分数)。经均匀混合,将混合料置入挤出吹膜机的料斗中,然后挤出成各种塑料软包装薄膜,再通过印刷、冲裁、热合等,制成各种规格的环境可降解塑料软包装。根据软包装用途(如食品、烟草、文具等)的差异,可以控制包装袋的降解时间在 1-36 个月不等。

## 实施例 6 一次性环境可降解塑料餐饮用具

将实施例 1 或 2 中的组合物,按 0.1-10 (重量百分数)加入到低密度聚乙烯(或线性低密度聚乙烯、高密度聚乙烯)中,聚乙烯树脂

的用量为 99.9-90 (重量百分数)。经均匀混合,并置于注射成型机中,可制成一次性可降解塑料餐盒、餐碗、饮料杯、刀、叉、勺等餐饮用具。其卫生性也符合国家标准 GB9683-88《食品包装袋卫生标准》的要求。根据可降解塑料餐饮具用途的差异,可以控制其降解时间在 1-12 个月不等。

#### 实施例 7 一次性可降解塑料日用品

将实施例 1 或 2 中的组合物,按 0.01-10 (重量百分数)加入到低密度聚乙烯(或线性低密度聚乙烯、高密度聚乙烯)中,聚乙烯树脂的用量为 99.9-90 (重量百分数)。经均匀混合,并置于注射成型机中,可制成一次性牙刷杆、肥皂盒、洗涤剂瓶等日用品。根据可降解塑料日用品用途的差异,可以控制其降解时间在 1-36 个月不等。

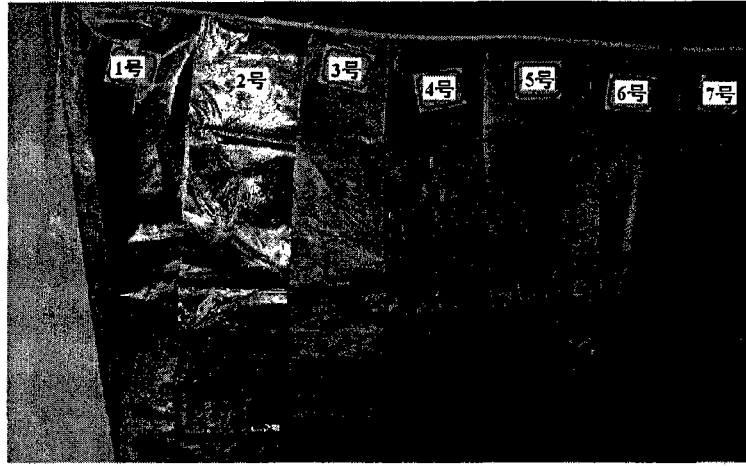


图 1

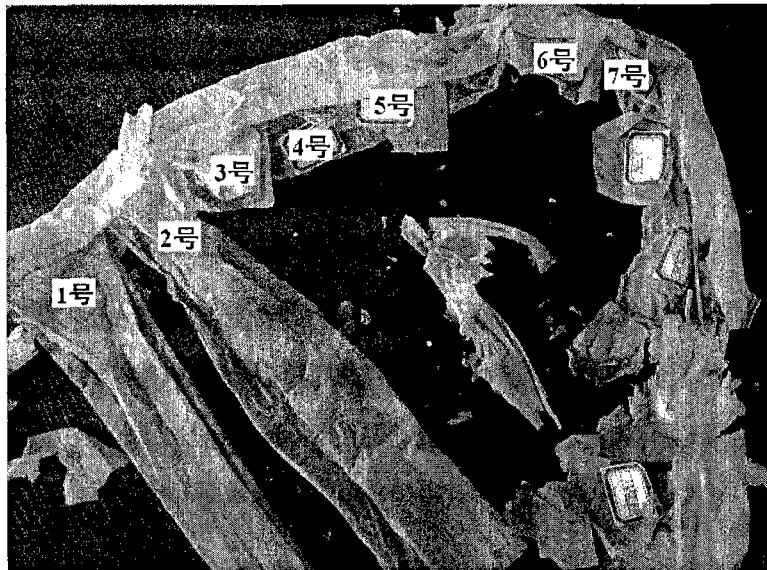


图 2

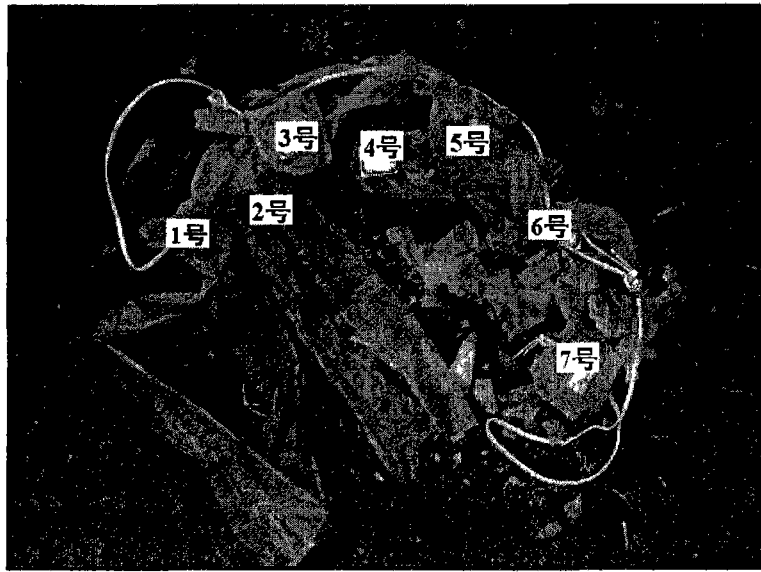


图 3

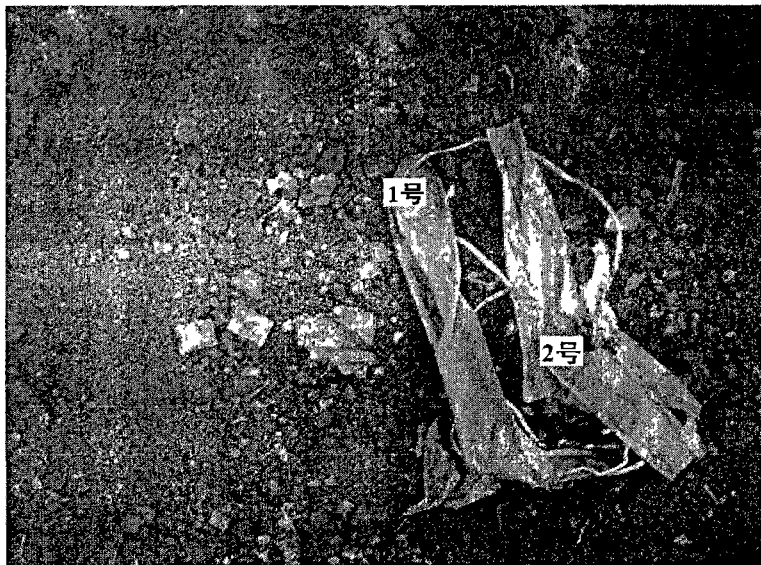
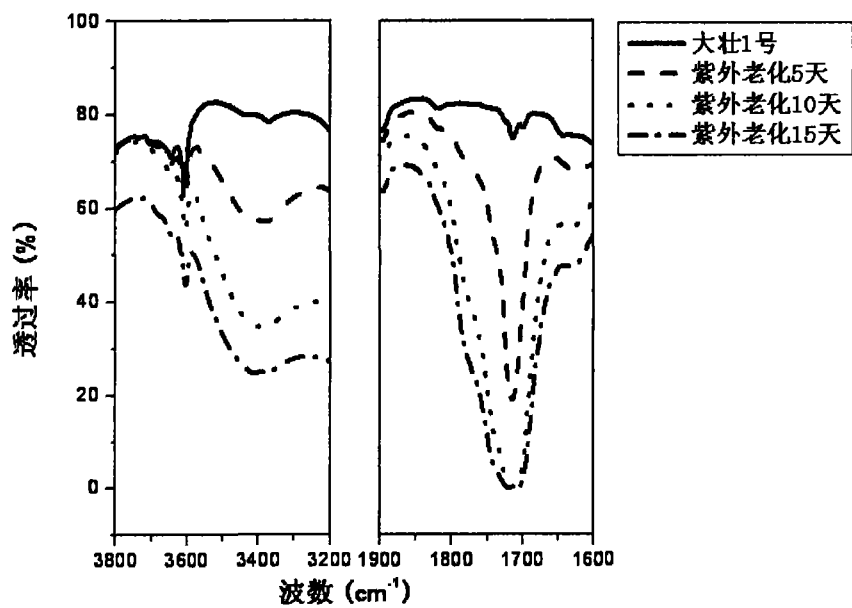
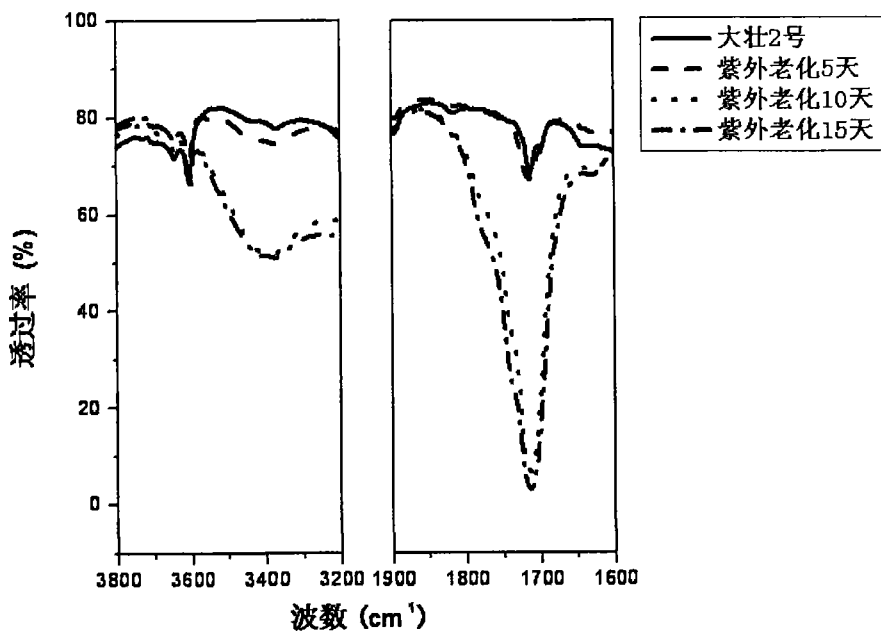


图 4



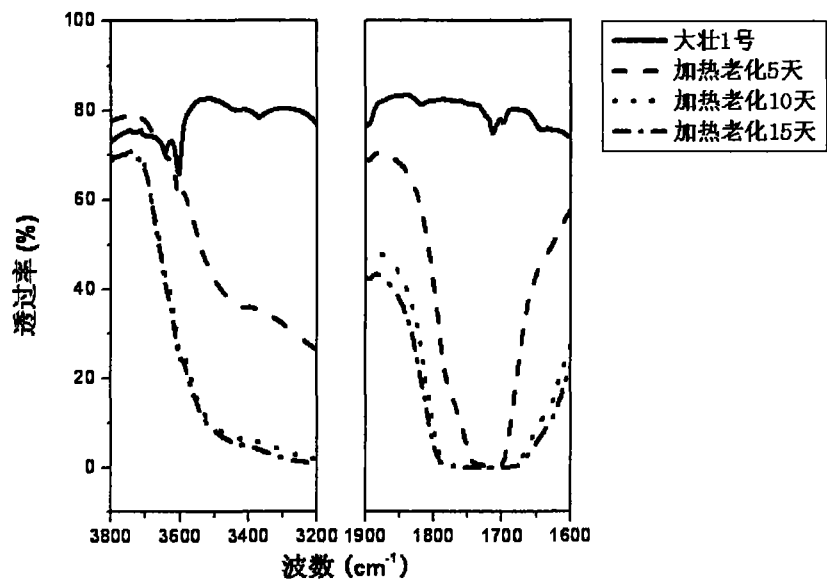
(a)



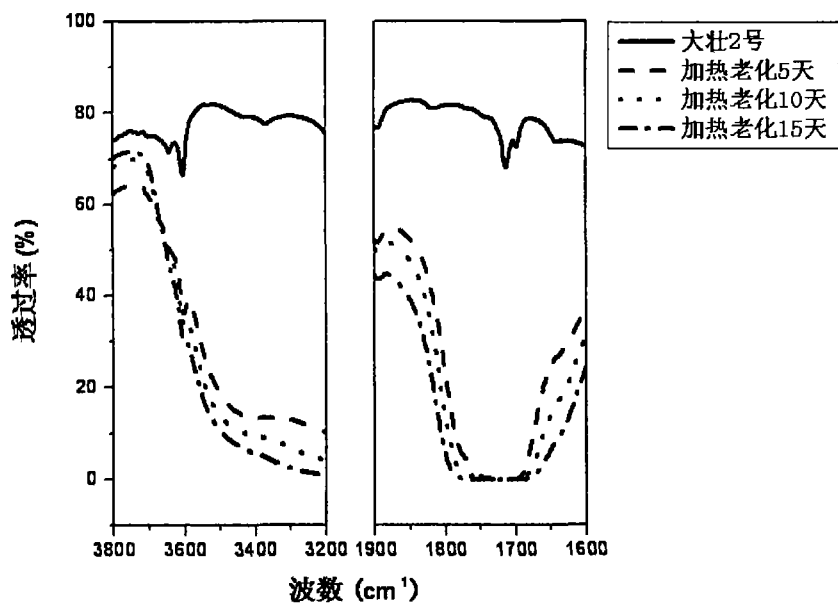
(b)

图 5





(a)



(b)

图 6