



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113882024 A

(43) 申请公布日 2022.01.04

(21) 申请号 202111253929.1

(22) 申请日 2021.10.27

(71) 申请人 扬州大学

地址 225000 江苏省扬州市大学南路88号

(72) 发明人 李松南 曹盼盼 王君 李恩鹏

李成

(74) 专利代理机构 南京理工大学专利中心

32203

代理人 刘海霞

(51) Int. Cl.

D01D 1/02 (2006.01)

D01D 5/00 (2006.01)

D01F 9/00 (2006.01)

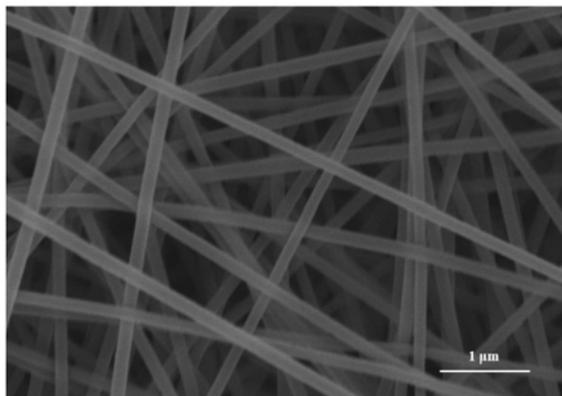
权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54) 发明名称

静电纺丝制备淀粉纳米纤维的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种静电纺丝制备淀粉纳米纤维的方法。所述方法以高直链淀粉脱支溶液为原料,经过剪切均质后形成纺丝溶液,通过静电纺丝制得淀粉纳米纤维。本发明工艺简单,以水作为唯一溶剂,不使用有机溶剂,绿色环保,制得的淀粉纳米纤维呈现完美无串珠的纤维形态且纤维直径分布均匀,其平均纤维直径在121~158nm,可作为吸附材料、递送载体和组织支架应用于食品、医药和化妆品等领域。



1. 静电纺丝制备淀粉纳米纤维的方法,其特征在于,具体步骤如下:

将0.2~0.3g/mL的高直链淀粉脱支溶液10000~20000rpm下剪切均质1~2min后作为静电纺丝溶液,装入10~20mL的针管注射器,连接18~23G的纺丝针头,静电纺丝参数为:电压为10~20kV,纺丝距离为10~20cm,注射器流速为0.1~0.3mL/h,滚筒转速为5~20rpm,静电纺丝得到淀粉纳米纤维。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的静电纺丝的时间为2~4h。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的高直链淀粉脱支溶液的制备方法如下:

步骤(1),高直链淀粉的充分糊化:按0.2~0.3g/mL将高直链淀粉分散于pH为4.5~6.0的缓冲溶液中,沸水浴加热1~2h后,置于高压灭菌锅,121~142℃处理20~60min,得到充分糊化的高直链淀粉溶液;

步骤(2),脱支酶解:将高直链淀粉溶液置于50~65℃水浴中,加入20~40U/g脱支酶,酶解12~24h后,置于高压灭菌锅,121~142℃处理20~60min,得到高直链淀粉脱支溶液。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述的高直链淀粉为高直链玉米淀粉或高直链大米淀粉。

5. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述的高直链淀粉直链淀粉含量在65~80%。

6. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述的缓冲溶液为磷酸盐、乙酸盐或柠檬酸盐缓冲溶液。

7. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,所述的脱支酶为普鲁兰酶或异淀粉酶。

8. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,所述的高直链淀粉脱支溶液的分子量为 $3\sim 5\times 10^5$ g/mol。

## 静电纺丝制备淀粉纳米纤维的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料制备技术领域,涉及一种静电纺丝制备淀粉纳米纤维的方法。

### 背景技术

[0002] 静电纺丝淀粉纳米纤维具有高孔隙率、极高的比表面积以及生物相容性好和生物可降解等特点,在药物输送、伤口敷料和组织工程等医药领域有着巨大的应用潜力。将天然淀粉应用于静电纺丝的研究始于2012年,美国科学家Ziegler等报道利用二甲基亚砜作为溶剂和乙醇作为凝固浴沉淀剂的“湿法”静电纺丝制备淀粉纤维(Kong&Ziegler, *Biomacromolecules*, 2012, 13 (8) : 2247-2253),之后国内外学者分别从纺丝参数(Kong&Ziegler, *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92 (2) : 1416-1422)、滚筒定向收集(Wang等, *Food hydrocolloids*, 2019, 90: 113-117)和纤维素纳米晶复合(Wang等, *Food Hydrocolloids*, 2019, 90: 90-98)等方面优化了“湿法”静电纺丝,但存在着有机溶剂用量大,干燥时间过长(>6h)和淀粉纤维直径在微米尺寸等不足。尽管通过高直链淀粉高温糊化与脂肪酸盐和普鲁兰多糖复合静电纺丝可以获得淀粉纳米纤维(~146nm),但仍然存在干燥时间过长等问题(Wang&Ziegler, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 133: 1168-1174)。Lancuski等首次报道了甲酸作为溶剂的“干法”静电纺丝,可获得直径在80-300nm的淀粉纳米纤维,但甲酸的使用会造成淀粉分子的甲酯化及其分子量的降解,且甲酸溶解淀粉的时间过长(>24h)(Lancuski等, *Biomacromolecules*, 2015, 16 (8) : 2529-2536)。目前“湿法”和“干法”静电纺丝制备淀粉纤维的过程中均需要依赖大量的有机溶剂(二甲基亚砜和甲酸)溶解淀粉,存在安全隐患,限制了其在食品、医药和化妆品领域的应用。

### 发明内容

[0003] 本发明目的在于提供一种工艺简单、不使用有机溶剂的静电纺丝制备淀粉纳米纤维的方法。

[0004] 实现本发明目的的技术方案如下:

[0005] 静电纺丝制备淀粉纳米纤维的方法,通过剪切均质,增强高直链淀粉脱支溶液的分子间缠结程度,增加淀粉纳米纤维的可纺性,具体步骤如下:

[0006] 将0.2~0.3g/mL的高直链淀粉脱支溶液10000~20000rpm下剪切均质1~2min后作为静电纺丝溶液,装入10~20mL的针管注射器,连接18~23G的纺丝针头,静电纺丝参数为:电压为10~20kV,纺丝距离为10~20cm,注射器流速为0.1~0.3mL/h,滚筒转速为5~20rpm,静电纺丝得到淀粉纳米纤维。

[0007] 优选地,所述的静电纺丝的时间为2~4h。

[0008] 优选地,所述的高直链淀粉脱支溶液的制备方法如下:

[0009] 步骤(1),高直链淀粉的充分糊化:按0.2~0.3g/mL将高直链淀粉分散于pH为4.5~6.0的缓冲溶液中,沸水浴加热1~2h后,置于高压灭菌锅,121~142℃处理20~60min,得

到充分糊化的高直链淀粉溶液；

[0010] 步骤(2),脱支酶解:将高直链淀粉溶液置于50~65℃水浴中,加入20~40U/g脱支酶,酶解12~24h后,置于高压灭菌锅,121~142℃处理20~60min,得到高直链淀粉脱支溶液。

[0011] 优选地,步骤(1)中,所述的高直链淀粉为高直链玉米淀粉或高直链大米淀粉,直链淀粉含量在65~80%;所述的缓冲溶液为磷酸盐、乙酸盐或柠檬酸盐缓冲溶液。

[0012] 优选地,步骤(2)中,所述的脱支酶为普鲁兰酶或异淀粉酶;所述的高直链淀粉脱支溶液的分子量为 $3\sim 5\times 10^5$ g/mol。

[0013] 本发明以分散性好的水溶性高直链淀粉脱支溶液为原料,通过剪切均质,增强了高直链淀粉脱支溶液的分子间缠结程度,在不使用有机溶剂的情况下,大大增加了淀粉纳米纤维的可纺性。本发明方法制得的淀粉纳米纤维呈现完美无串珠的纤维形态且纤维直径分布均匀,其平均纤维直径在121~158nm,安全性好,可作为吸附材料、递送载体和组织支架应用于食品、医药和化妆品等相关领域。

## 附图说明

[0014] 图1为对比例1静电纺丝高直链淀粉脱支溶液的扫描电镜图；

[0015] 图2为对比例4静电纺丝高直链淀粉脱支溶液的扫描电镜图；

[0016] 图3为对比例6静电纺丝高直链淀粉脱支溶液的扫描电镜图；

[0017] 图4为实施例1静电纺丝淀粉纳米纤维的扫描电镜图；

[0018] 图5为实施例1静电纺丝淀粉纳米纤维的纤维直径分布图；

[0019] 图6为实施例2静电纺丝淀粉纳米纤维的扫描电镜图；

[0020] 图7为实施例2静电纺丝淀粉纳米纤维的纤维直径分布图；

[0021] 图8为实施例3静电纺丝淀粉纳米纤维的扫描电镜图；

[0022] 图9为实施例3静电纺丝淀粉纳米纤维的纤维直径分布图。

## 具体实施方式

[0023] 为了更好的理解本发明,下面结合实施例和附图对本发明做进一步说明,但本发明要求保护的范围并不仅仅局限于实施例表述的范围。

[0024] 实施例中有关的测试方法说明如下：

[0025] 1) 样品的扫描电镜观察

[0026] 用导电胶将样品固定在金属载物台上,真空喷金90s后,通过扫描电子显微镜(S-4800 II,日本Hitachi公司)观察样品形貌并于20000倍下进行观察和拍摄。

[0027] 2) 样品的直径分析

[0028] 通过ImageJ软件对上述获得的样品扫描电镜图片进行分析,每个样品取5-10张图片,每张图片取点50-100次,得到直径数据后进行平均直径计算。

[0029] 对比例1

[0030] (1) 高直链玉米淀粉的充分糊化:按照0.25g/mL的质量浓度将高直链玉米淀粉(直链淀粉含量70%)分散于pH为5.0的磷酸盐缓冲溶液中,沸水浴加热1h后,置于高压灭菌锅142℃处理20min,得到充分糊化的高直链玉米淀粉溶液；

[0031] (2) 脱支酶解:将步骤(1)得到的高直链玉米淀粉溶液置于55℃水浴中,加入40U/g 异淀粉酶,酶解24h后,置于高压灭菌锅121℃处理20min,得到高直链玉米淀粉脱支溶液(分子量为 $3 \times 10^5$ g/mol);

[0032] (3) 静电纺丝制备淀粉纳米纤维:将步骤(2)得到的高直链玉米淀粉脱支溶液直接作为静电纺丝溶液,装入10mL的针管注射器,连接20G的纺丝针头;静电纺丝电压为15kV,纺丝距离为15cm,注射器流速为0.1mL/h,滚筒转速为5rpm,静电纺丝4h后,得到纺丝样品。

[0033] 经测试,静电纺丝高直链淀粉脱支溶液样品的扫描电镜图中未观察到纤维结构,呈现出高度聚集的淀粉纳米颗粒,如图1所示,说明未进行剪切均质的高直链淀粉脱支溶液的分子间缠结程度不够,不具有可纺性。

[0034] 对比例2

[0035] (1) 高直链玉米淀粉的充分糊化:按照0.35g/mL的质量浓度将高直链玉米淀粉(直链淀粉含量70%)分散于pH为5.0的磷酸盐缓冲溶液中,沸水浴加热1h后,置于高压灭菌锅142℃处理20min,得到充分糊化的高直链玉米淀粉溶液;

[0036] (2) 脱支酶解:将步骤(1)得到的高直链玉米淀粉溶液置于55℃水浴中,加入40U/g 异淀粉酶,酶解24h后,置于高压灭菌锅121℃处理20min,得到高直链玉米淀粉脱支溶液(分子量为 $3 \times 10^5$ g/mol);

[0037] (3) 静电纺丝制备淀粉纳米纤维:将步骤(2)得到的高直链玉米淀粉脱支溶液10000rpm剪切均质1min后作为静电纺丝溶液,装入10mL的针管注射器,连接20G的纺丝针头;静电纺丝电压为15kV,纺丝距离为15cm,注射器流速为0.1mL/h,滚筒转速为5rpm,静电纺丝4h后,得到纺丝样品。

[0038] 经测试,静电纺丝0.35g/mL的高直链玉米淀粉脱支溶液无法得到纺丝样品,这可能由于纺丝溶液浓度过高导致溶液粘度太大从而阻碍了静电纺丝的进行。

[0039] 对比例3

[0040] (1) 高直链玉米淀粉的充分糊化:按照0.15g/mL的质量浓度将高直链玉米淀粉(直链淀粉含量70%)分散于pH为5.0的磷酸盐缓冲溶液中,沸水浴加热1h后,置于高压灭菌锅142℃处理20min,得到充分糊化的高直链玉米淀粉溶液;

[0041] (2) 脱支酶解:将步骤(1)得到的高直链玉米淀粉溶液置于55℃水浴中,加入40U/g 异淀粉酶,酶解24h后,置于高压灭菌锅121℃处理20min,得到高直链玉米淀粉脱支溶液(分子量为 $3 \times 10^5$ g/mol);

[0042] (3) 静电纺丝制备淀粉纳米纤维:将步骤(2)得到的高直链玉米淀粉脱支溶液10000rpm剪切均质1min后作为静电纺丝溶液,装入10mL的针管注射器,连接20G的纺丝针头;静电纺丝电压为15kV,纺丝距离为15cm,注射器流速为0.1mL/h,滚筒转速为5rpm,静电纺丝4h后,得到纺丝样品。

[0043] 经测试,静电纺丝0.15g/mL的高直链玉米淀粉脱支溶液无法得到纺丝样品,这可能是由于纺丝溶液浓度过低导致静电喷雾的发生。

[0044] 对比例4

[0045] (1) 高直链玉米淀粉的充分糊化:按照0.25g/mL的质量浓度将高直链玉米淀粉(直链淀粉含量70%)分散于pH为5.0的磷酸盐缓冲溶液中,沸水浴加热1h后,置于高压灭菌锅142℃处理20min,得到充分糊化的高直链玉米淀粉溶液;

[0046] (2) 脱支酶解:将步骤(1)得到的高直链玉米淀粉溶液置于55℃水浴中,加入40U/g 异淀粉酶,酶解24h后,置于高压灭菌锅121℃处理20min,得到高直链玉米淀粉脱支溶液(分子量为 $3 \times 10^5$ g/mol);

[0047] (3) 静电纺丝制备淀粉纳米纤维:将步骤(2)得到的高直链玉米淀粉脱支溶液5000rpm剪切均质1min后作为静电纺丝溶液,装入10mL的针管注射器,连接20G的纺丝针头;静电纺丝电压为15kV,纺丝距离为15cm,注射器流速为0.1mL/h,滚筒转速为5rpm,静电纺丝4h后,得到纺丝样品。

[0048] 经测试,静电纺丝高直链淀粉脱支溶液样品的扫描电镜图中呈现出纳米纤维及其“串珠”的复合状态,如图2所示,说明剪切均质可以增强纺丝溶液分子间缠结程度,提高其纺丝效果,但剪切均质转速过低时,仍无法得到完美(无“串珠”)的淀粉纳米纤维。

[0049] 对比例5

[0050] (1) 高直链玉米淀粉的充分糊化:按照0.25g/mL的质量浓度将高直链玉米淀粉(直链淀粉含量70%)分散于pH为5.0的磷酸盐缓冲溶液中,沸水浴加热1h后,置于高压灭菌锅142℃处理20min,得到充分糊化的高直链玉米淀粉溶液;

[0051] (2) 脱支酶解:将步骤(1)得到的高直链玉米淀粉溶液置于55℃水浴中,加入40U/g 异淀粉酶,酶解24h后,置于高压灭菌锅121℃处理20min,得到高直链玉米淀粉脱支溶液(分子量为 $3 \times 10^5$ g/mol);

[0052] (3) 静电纺丝制备淀粉纳米纤维:将步骤(2)得到的高直链玉米淀粉脱支溶液25000rpm剪切均质1min后作为静电纺丝溶液,装入10mL的针管注射器,连接20G的纺丝针头;静电纺丝电压为15kV,纺丝距离为15cm,注射器流速为0.1mL/h,滚筒转速为5rpm,静电纺丝4h后,得到纺丝样品。

[0053] 经测试,经过过高转速的剪切均质处理后的高直链玉米淀粉脱支溶液无法得到纺丝样品。尽管剪切均质可以提高纺丝溶液分子间纠缠程度,但过高转速的剪切均质同时也引起了纺丝溶液粘度大大提高,反而阻碍了静电纺丝的进行。

[0054] 对比例6

[0055] (1) 高直链玉米淀粉的充分糊化:按照0.25g/mL的质量浓度将高直链玉米淀粉(直链淀粉含量70%)分散于pH为5.0的磷酸盐缓冲溶液中,沸水浴加热1h后,置于高压灭菌锅142℃处理20min,得到充分糊化的高直链玉米淀粉溶液;

[0056] (2) 脱支酶解:将步骤(1)得到的高直链玉米淀粉溶液置于55℃水浴中,加入40U/g 异淀粉酶,酶解24h后,置于高压灭菌锅121℃处理20min,得到高直链玉米淀粉脱支溶液(分子量为 $3 \times 10^5$ g/mol);

[0057] (3) 静电纺丝制备淀粉纳米纤维:将步骤(2)得到的高直链玉米淀粉脱支溶液10000rpm剪切均质0.5min后作为静电纺丝溶液,装入10mL的针管注射器,连接20G的纺丝针头;静电纺丝电压为15kV,纺丝距离为15cm,注射器流速为0.1mL/h,滚筒转速为5rpm,静电纺丝4h后,得到纺丝样品。

[0058] 经测试,静电纺丝高直链淀粉脱支溶液样品的扫描电镜图中呈现出纳米纤维及其“串珠”的复合状态,如图3所示,与图2类似。剪切均质时间过短与剪切均质转速过低对淀粉静电纺丝的影响类似,均证明了说明剪切均质可以增强纺丝溶液分子间缠结程度,提高其纺丝效果,但剪切均质时间过短与剪切均质转速过低,均无法得到完美(无“串珠”)的淀粉

纳米纤维。

[0059] 对比例7

[0060] (1) 高直链玉米淀粉的充分糊化:按照0.25g/mL的质量浓度将高直链玉米淀粉(直链淀粉含量70%)分散于pH为5.0的磷酸盐缓冲溶液中,沸水浴加热1h后,置于高压灭菌锅142℃处理20min,得到充分糊化的高直链玉米淀粉溶液;

[0061] (2) 脱支酶解:将步骤(1)得到的高直链玉米淀粉溶液置于55℃水浴中,加入40U/g异淀粉酶,酶解24h后,置于高压灭菌锅121℃处理20min,得到高直链玉米淀粉脱支溶液(分子量为 $3 \times 10^5$ g/mol);

[0062] (3) 静电纺丝制备淀粉纳米纤维:将步骤(2)得到的高直链玉米淀粉脱支溶液10000rpm剪切均质2.5min后作为静电纺丝溶液,装入10mL的针管注射器,连接20G的纺丝针头;静电纺丝电压为15kV,纺丝距离为15cm,注射器流速为0.1mL/h,滚筒转速为5rpm,静电纺丝4h后,得到纺丝样品。

[0063] 经测试,经过过高转速的剪切均质处理后的高直链玉米淀粉脱支溶液无法得到纺丝样品。尽管剪切均质可以提高纺丝溶液分子间纠缠程度,但过长时间的剪切均质同时也引起了纺丝溶液粘度大大提高,反而阻碍了静电纺丝的进行。

[0064] 实施例1

[0065] 静电纺丝制备淀粉纳米纤维的方法,包括如下步骤:

[0066] (1) 高直链玉米淀粉的充分糊化:按照0.25g/mL的质量浓度将高直链玉米淀粉(直链淀粉含量70%)分散于pH为5.0的磷酸盐缓冲溶液中,沸水浴加热1h后,置于高压灭菌锅142℃处理20min,即可得到充分糊化的高直链玉米淀粉溶液;

[0067] (2) 脱支酶解:将步骤(1)得到的高直链玉米淀粉溶液置于55℃水浴中,加入40U/g异淀粉酶,酶解24h后,置于高压灭菌锅121℃处理20min,即可得到高直链玉米淀粉脱支溶液(分子量为 $3 \times 10^5$ g/mol);

[0068] (3) 静电纺丝制备淀粉纳米纤维:将步骤(2)得到的高直链玉米淀粉脱支溶液10000rpm剪切均质1min后作为静电纺丝溶液,装入10mL的针管注射器,连接20G的纺丝针头;静电纺丝电压为15kV,纺丝距离为15cm,注射器流速为0.1mL/h,滚筒转速为5rpm,静电纺丝4h后,得到淀粉纳米纤维。

[0069] 经测试,所得纺丝样品呈现完美无串珠的纤维形态且纤维直径分布均匀(图4),其平均纤维直径为121nm(图5)。与对比例1相比(图1),剪切均质增强了高直链淀粉脱支溶液的分子间缠结程度,从而大大增加了静电纺丝淀粉纳米纤维的可纺性。

[0070] 实施例2

[0071] 静电纺丝制备淀粉纳米纤维的方法,包括如下步骤:

[0072] (1) 高直链大米淀粉的充分糊化:按照0.3g/mL的质量浓度将高直链大米淀粉(直链淀粉含量65%)分散于pH为4.5的磷酸盐缓冲溶液中,沸水浴加热2h后,置于高压灭菌锅121℃处理60min,即可得到充分糊化的高直链大米淀粉溶液;

[0073] (2) 脱支酶解:将步骤(1)得到的高直链大米淀粉溶液置于60℃水浴中,加入30U/g异淀粉酶,酶解18h后,置于高压灭菌锅142℃处理30min,即可得到高直链大米淀粉脱支溶液(分子量为 $3.9 \times 10^5$ g/mol);

[0074] (3) 静电纺丝制备淀粉纳米纤维:将步骤(2)得到的高直链大米淀粉脱支溶液

15000rpm剪切均质2min后作为静电纺丝溶液,装入20mL的针管注射器,连接18G的纺丝针头;静电纺丝电压为20kV,纺丝距离为10cm,注射器流速为0.3mL/h,滚筒转速为20rpm,静电纺丝2h后,即可得到纺丝样品。

[0075] 经测试,所得纺丝样品呈现完美无串珠的纤维形态且纤维直径分布均匀(图6),其平均纤维直径为131nm(图7)。

[0076] 实施例3

[0077] 静电纺丝制备淀粉纳米纤维的方法,包括如下步骤:

[0078] (1) 高直链玉米淀粉的充分糊化:按照0.2g/mL的质量浓度将高直链玉米淀粉(直链淀粉含量80%)分散于pH为6.0的磷酸盐缓冲溶液中,沸水浴加热2h后,置于高压灭菌锅135℃处理60min,即可得到充分糊化的高直链淀粉溶液;

[0079] (2) 脱支酶解:将步骤(1)得到的高直链玉米淀粉溶液置于55℃水浴中,加入40U/g异淀粉酶,酶解24h后,置于高压灭菌锅141℃处理20min,即可得到高直链玉米淀粉脱支溶液(分子量为 $5 \times 10^5$ g/mol);

[0080] (3) 静电纺丝制备淀粉纳米纤维:将步骤(2)得到的高直链玉米淀粉脱支溶液20000rpm剪切均质2min后作为静电纺丝溶液,装入15mL的针管注射器,连接23G的纺丝针头;静电纺丝电压为10kV,纺丝距离为20cm,注射器流速为0.3mL/h,滚筒转速为10rpm,静电纺丝3h后,即可得到纺丝样品。

[0081] 经测试,所得纺丝样品呈现完美无串珠的纤维形态且纤维直径分布均匀(图8),其平均纤维直径为158nm(图9)。

[0082] 本发明采用高直链淀粉脱支溶液为原料。高直链淀粉脱支溶液制备过程中,先通过沸水浴和高压灭菌锅高温处理高直链淀粉使其充分糊化,淀粉内部双螺旋结构完全打开;然后通过脱支酶解得到脱支淀粉溶液提高其水溶性,但酶解过程过长会导致部分直链淀粉重结晶,因此采用高压灭菌锅高温处理打开部分重结晶直链淀粉的螺旋结构,得到分散性好的高直链淀粉脱支溶液。通过高压灭菌锅高温处理和脱支酶解大大增加了高直链淀粉的酶解效率和水溶性,避免了二甲基亚砷和甲酸等有机溶剂的使用。此外,剪切均质处理增强了高直链淀粉脱支溶液的分子间缠结程度,大大增加了静电纺丝淀粉纳米纤维的可纺性。

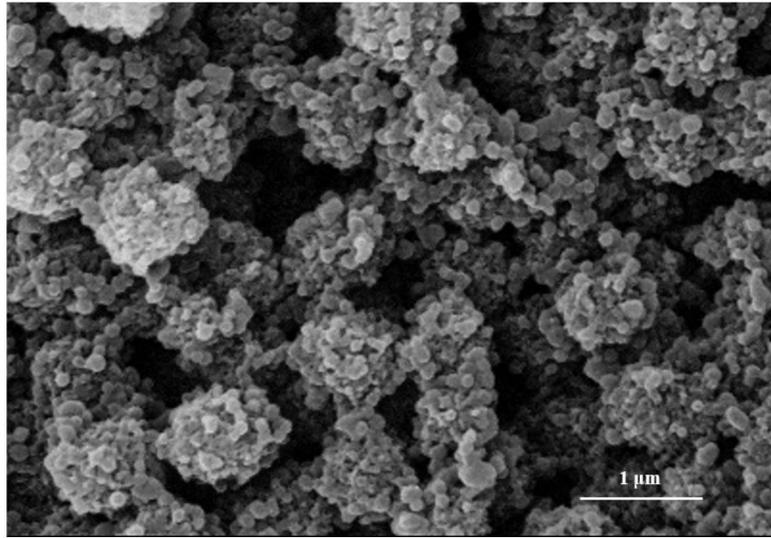


图1

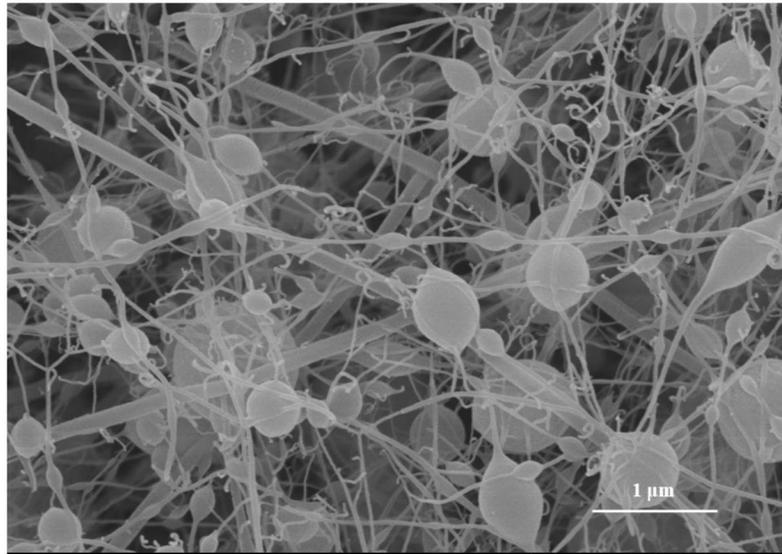


图2

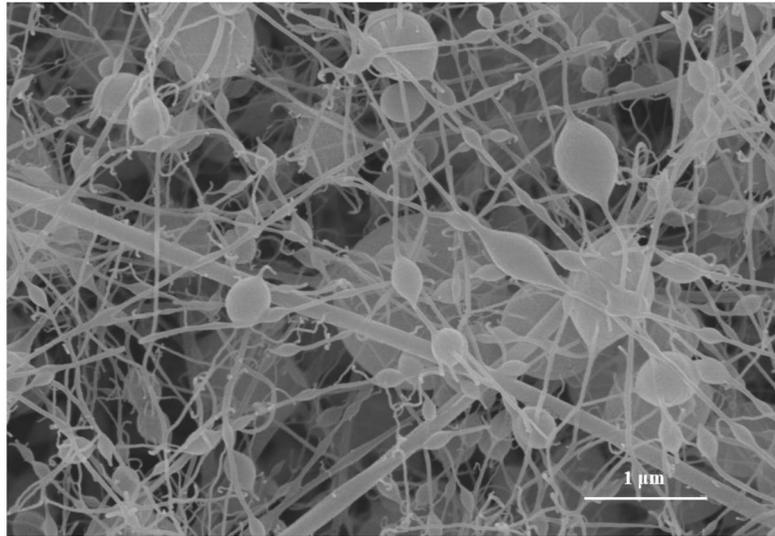


图3

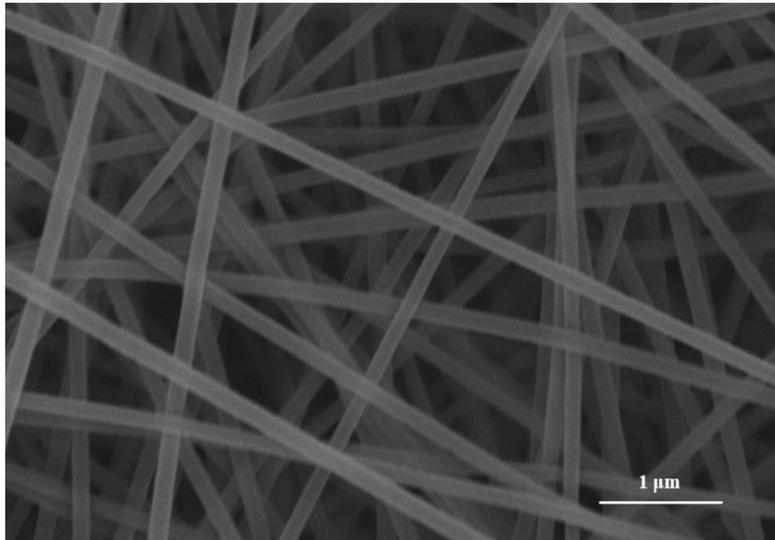


图4

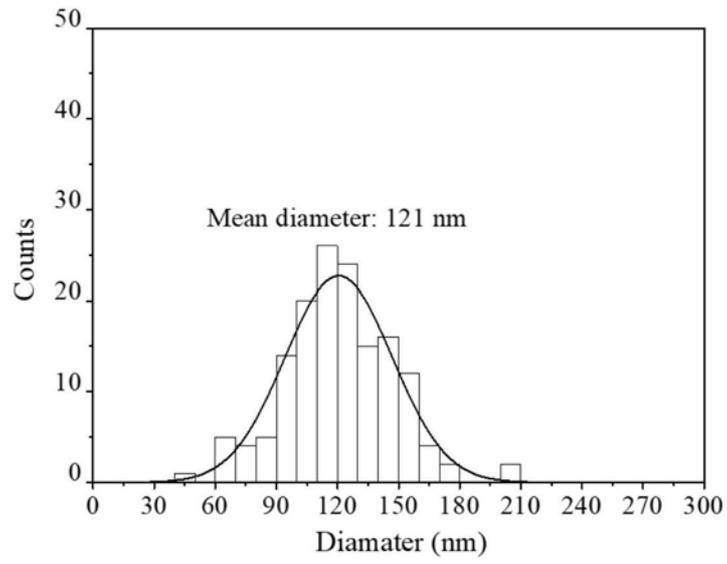


图5

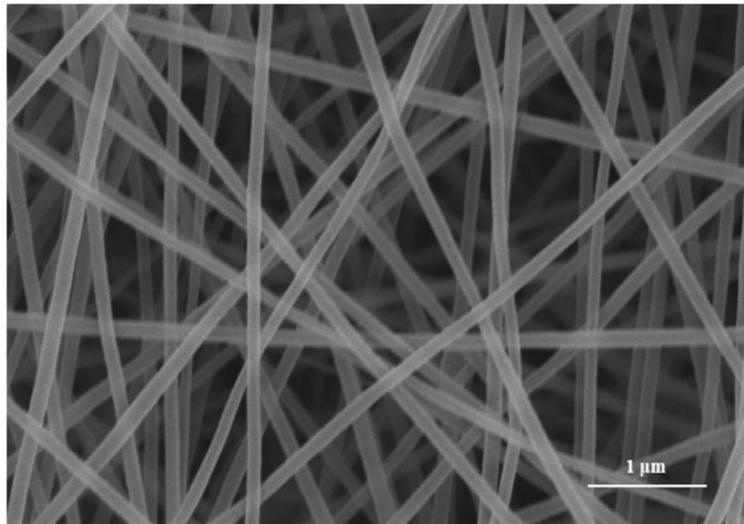


图6

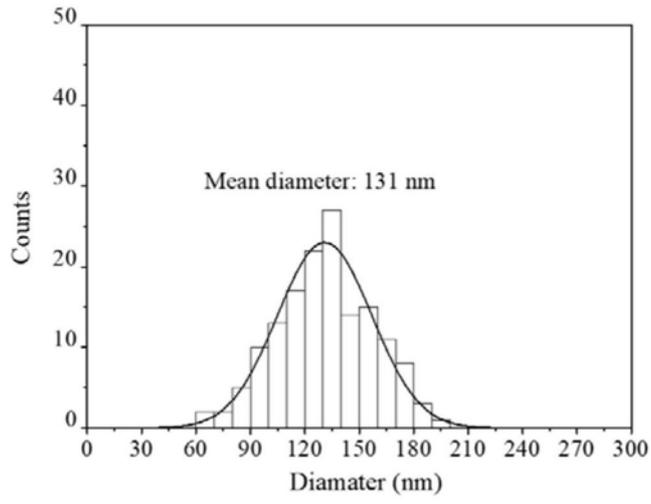


图7

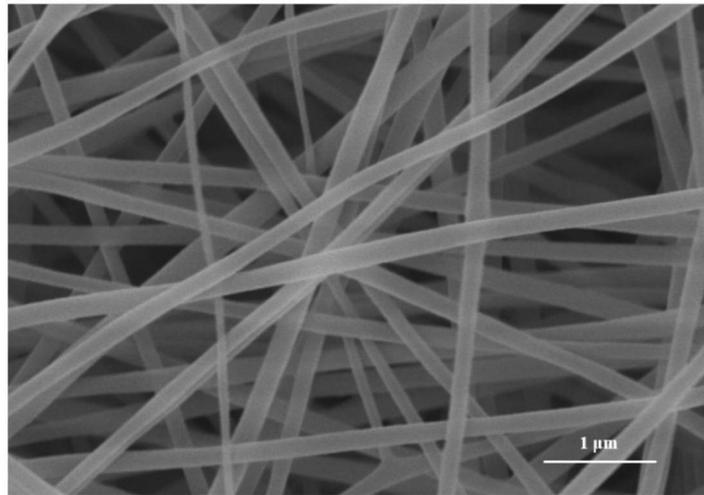


图8

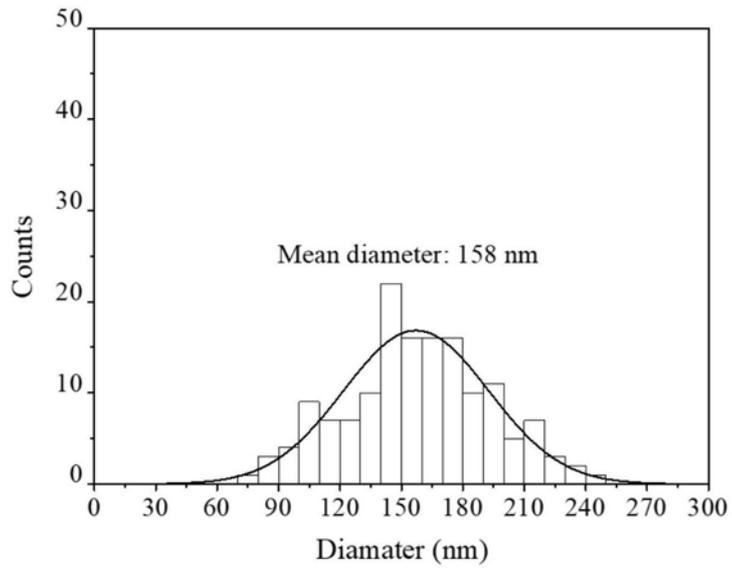


图9