



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108474175 B

(45)授权公告日 2020.08.11

(21)申请号 201680070704.3

(22)申请日 2016.12.05

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108474175 A

(43)申请公布日 2018.08.31

(30)优先权数据
15198088.5 2015.12.04 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.06.01

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2016/079775 2016.12.05

(87)PCT国际申请的公布数据
W02017/093568 EN 2017.06.08

(73)专利权人 赛佩荷兰服务有限公司
地址 荷兰马斯特里赫特

(72)发明人 萨斯基·穆明

阿德里亚努斯·约翰尼斯·埃恩斯
特·扬森

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 顾晋伟 蔡胜有

(51)Int.Cl.
D21D 1/02(2006.01)
D21D 1/20(2006.01)

(56)对比文件
CN 104470951 A,2015.03.25
CN 104470951 A,2015.03.25
WO 2014184438 A1,2014.11.20
CN 102666669 A,2012.09.12
CN 101512051 A,2009.08.19

审查员 朱滢

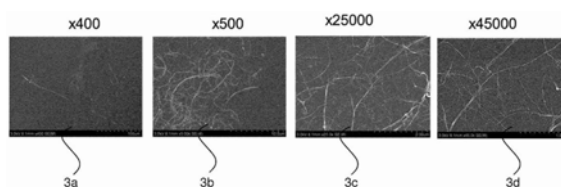
权利要求书3页 说明书11页 附图3页

(54)发明名称

降低纳米纤维素制造中的总能耗的方法

(57)摘要

一种用于降低由基础纤维素材料制造纳米纤维素分散体的总能耗的方法,其中所述方法包括中间步骤,当与没有所述中间步骤的方法相比时,所述中间步骤将总能耗降低至少50%。



1. 一种用于降低由基础纤维素材料制造纳米纤维素分散体的总能耗的方法,按以下顺序包括:

(i) 使所述基础纤维素材料在溶胀溶液中溶胀直至实现预定量的溶胀以形成经溶胀的纤维素材料在所述溶胀溶液中的分散体的步骤,

(ii) 中间步骤,所述中间步骤由通过低或中等剪切将所述经溶胀的纤维素材料的分散体粉碎以形成具有预定细度的经粉碎的纤维素材料在溶胀溶液中的分散体的步骤组成,以及

(iii) 通过高剪切或高压使所述经粉碎的纤维素材料的分散体均匀化以形成所述纳米纤维素分散体的步骤。

2. 根据权利要求1所述的用于降低由基础纤维素材料制造纳米纤维素分散体的总能耗的方法,其中所述溶胀溶液为吗啉、哌啶或其混合物的水溶液。

3. 根据权利要求2所述的用于降低由基础纤维素材料制造纳米纤维素分散体的总能耗的方法,其中所述溶胀溶液包含60重量%至99重量%的吗啉、哌啶或其混合物。

4. 根据权利要求2所述的用于降低由基础纤维素材料制造纳米纤维素分散体的总能耗的方法,其中所述溶胀溶液包含70重量%至95重量%的吗啉、哌啶或其混合物。

5. 根据权利要求2所述的用于降低由基础纤维素材料制造纳米纤维素分散体的总能耗的方法,其中所述溶胀溶液包含73重量%至83重量%的吗啉、哌啶或其混合物。

6. 根据权利要求1所述的用于降低由基础纤维素材料制造纳米纤维素分散体的总能耗的方法,其中通过低或中等剪切将所述经溶胀的纤维素材料的分散体粉碎以形成经粉碎的纤维素材料的分散体在打浆机或精制机中进行,和/或通过高剪切或高压使所述经粉碎的纤维素材料的分散体均匀化在高压或高剪切均化器中进行。

7. 根据权利要求6所述的用于降低由基础纤维素材料制造纳米纤维素分散体的总能耗的方法,其中通过低或中等剪切将所述经溶胀的纤维素材料的分散体粉碎以形成经粉碎的纤维素材料的分散体在锥形精制机或双盘精制机中进行。

8. 根据权利要求6所述的用于降低由基础纤维素材料制造纳米纤维素分散体的总能耗的方法,其中通过高剪切或高压使所述经粉碎的纤维素材料的分散体均匀化在微流化器中进行。

9. 根据权利要求1-8中任一项所述的用于降低由基础纤维素材料制造纳米纤维素分散体的总能耗的方法,其中所述方法在(ii)之后且在(iii)之前还包括步骤(ia):添加一定量的溶胀溶液,所述一定量的溶胀溶液被选择成使得形成稠度比步骤(ii)的所述经粉碎的纤维素材料在溶胀溶液中的分散体的稠度低2至25倍的经粉碎的纤维素材料在溶胀溶液中的分散体。

10. 根据权利要求9所述的用于降低由基础纤维素材料制造纳米纤维素分散体的总能耗的方法,其中所述一定量的溶胀溶液被选择成使得形成稠度比步骤(ii)的所述经粉碎的纤维素材料在溶胀溶液中的分散体的稠度低2至10倍的经粉碎的纤维素材料在溶胀溶液中的分散体。

11. 根据权利要求1至8中任一项所述的用于降低由基础纤维素材料制造纳米纤维素分散体的总能耗的方法,其中所述方法在(ii)之后且在(iii)之前还包括步骤(ib):用水交换所述经粉碎的纤维素材料在溶胀溶液中的分散体的所述溶胀溶液以形成经粉碎的纤维

素材料在水中的分散体并具有预定细度,在使所形成的经粉碎的纤维素材料在水中的分散体均匀化的步骤(iii)中形成的所述纳米纤维素分散体呈纳米纤维素水凝胶的形式,任选地水的量被选择成使得形成稠度与所述经粉碎的纤维素材料在溶胀溶液中的分散体的稠度相比时低2至25倍的经粉碎的纤维素材料在水中的分散体。

12. 根据权利要求11所述的用于降低由基础纤维素材料制造纳米纤维素分散体的总能耗的方法,其中所述水的量被选择成使得形成稠度与所述经粉碎的纤维素材料在溶胀溶液中的分散体的稠度相比时低2至10倍的经粉碎的纤维素材料在水中的分散体。

13. 根据权利要求1至8中任一项所述的用于降低由基础纤维素材料制造纳米纤维素分散体的总能耗的方法,其中所述方法在(ii)之后且在(iii)之前还包括步骤(iic):用有机溶剂交换所述经粉碎的纤维素材料在溶胀溶液中的分散体的所述溶胀溶液以形成经粉碎的纤维素材料在有机溶剂中的分散体并具有预定细度,在使所形成的经粉碎的纤维素材料在有机溶剂中的分散体均匀化的步骤(iii)中形成的所述纳米纤维素分散体呈纳米纤维素有机凝胶的形式,条件是所述有机溶剂被选择成使得所述有机溶剂在标准条件下无法使纤维素溶胀或溶解,任选地有机溶剂的量被选择成使得形成稠度与所述经粉碎的纤维素材料在溶胀溶液的分散体的稠度相比时低2至25倍的经粉碎的纤维素材料在有机溶剂中的分散体。

14. 根据权利要求13所述的用于降低由基础纤维素材料制造纳米纤维素分散体的总能耗的方法,其中所述有机溶剂的量被选择成使得形成稠度与所述经粉碎的纤维素材料在溶胀溶液的分散体的稠度相比时低2至10倍的经粉碎的纤维素材料在有机溶剂中的分散体。

15. 根据权利要求11所述的用于降低由基础纤维素材料制造纳米纤维素分散体的总能耗的方法,其中所述有机溶剂为C1-C6醇。

16. 根据权利要求11所述的用于降低由基础纤维素材料制造纳米纤维素分散体的总能耗的方法,其中所述有机溶剂为一元醇或多元醇。

17. 根据权利要求16所述的用于降低由基础纤维素材料制造纳米纤维素分散体的总能耗的方法,其中所述一元醇为线性或支化C1-C6烷基醇或C5-C6环烷基醇;所述多元醇为C2-C3二醇或三醇,包括乙二醇、丙二醇或甘油。

18. 根据权利要求1至8中任一项所述的用于降低由基础纤维素材料制造纳米纤维素分散体的总能耗的方法,其中用于形成经粉碎的纤维素材料在溶胀溶液中的分散体的所述低或中等剪切不大于 $7.5 \times 10^6 \text{秒}^{-1}$,和/或用于形成所述纳米纤维素分散体的所述高剪切大于 $7.5 \times 10^6 \text{秒}^{-1}$,以及所述高压不小于5000psi。

19. 根据权利要求18所述的用于降低由基础纤维素材料制造纳米纤维素分散体的总能耗的方法,其中用于形成经粉碎的纤维素材料在溶胀溶液中的分散体的所述低或中等剪切为 10^5秒^{-1} 至 $7.5 \times 10^6 \text{秒}^{-1}$ 。

20. 根据权利要求18所述的用于降低由基础纤维素材料制造纳米纤维素分散体的总能耗的方法,其中用于形成经粉碎的纤维素材料在溶胀溶液中的分散体的所述低或中等剪切为 10^6秒^{-1} 至 $7.5 \times 10^6 \text{秒}^{-1}$ 。

21. 根据权利要求18所述的用于降低由基础纤维素材料制造纳米纤维素分散体的总能耗的方法,其中用于形成所述纳米纤维素分散体的所述高剪切大于 $7.5 \times 10^6 \text{秒}^{-1}$ 且小于或等于 $1.5 \times 10^7 \text{秒}^{-1}$ 。

22. 根据权利要求18所述的用于降低由基础纤维素材料制造纳米纤维素分散体的总能耗的方法,其中所述高压为5000psi至65000psi。

23. 一种根据任一前述权利要求所述的方法获得的纳米纤维素分散体,其中所述纳米纤维素分散体的纤维素纤维的至少70%具有小于1.20mm的纤维长度和/或5nm至30nm的范围内的平均原纤维宽度。

24. 根据权利要求23所述的纳米纤维素分散体,其中所述纳米纤维素分散体的纤维素纤维的至少70%具有小于1.20mm的纤维长度和/或在5nm至20nm的范围内的平均原纤维宽度。

25. 一种根据权利要求11或12所述的方法获得的水凝胶,其中所述纳米纤维素分散体的纤维素纤维的至少70%具有小于1.20mm的纤维长度和/或5nm至30nm的范围内的平均原纤维宽度。

26. 根据权利要求25所述的水凝胶,其中所述纳米纤维素分散体的纤维素纤维的至少70%具有小于1.20mm的纤维长度和/或在5nm至20nm的范围内的平均原纤维宽度。

27. 一种根据权利要求13或14所述的方法的有机凝胶,其中所述纳米纤维素分散体的纤维素纤维的至少70%具有小于1.20mm的纤维长度和/或5nm至30nm的范围内的平均原纤维宽度。

28. 根据权利要求27所述的有机凝胶,其中所述纳米纤维素分散体的纤维素纤维的至少70%具有小于1.20mm的纤维长度和/或在5nm至20nm的范围内的平均原纤维宽度。

降低纳米纤维素制造中的总能耗的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于降低纳米纤维素分散体制造中的总能耗的方法以及用于进行所述方法的装置。

背景技术

[0002] W0201/4009517 A1公开了一种用于降低纳米纤维素制造中的总能耗的方法,在该方法中,待处理的基础纤维素材料在暴露于均化器例如微流化器(microfluidizer)中的高剪切或高压处理之前,在吗啉或哌啶的溶胀溶液中溶胀。基础纤维素材料的溶胀允许降低在均化器中将基础纤维素材料处理成纳米纤维素所需的能量的量。虽然该方法允许显著降低纳米纤维素制造中的总能耗,但仍希望进一步减小纳米纤维素制造中的能耗。

[0003] W02012/089930 A1公开了用于制造纳米纤维素的方法和装置,其中将机械或化学浆(pulp)以低稠度引入锥形精制机中,所述锥形精制机具有恒定低于0.1mm的环形精制间隙并且使浆移动通过精制机的连续但不同的精制区域。可以或不通过引入除原始纤维素中之外的官能团例如羧甲基、醛基、羧基(来自TEMPO氧化)或季铵基团来对浆进行化学预处理。

[0004] W02012/072874 A1公开了用于制造纳米纤维素的方法和系统,其中将低稠度的浆在第一精制机中进行精制,然后筛分并沉淀,然后以低稠度在第二砂面(grit-surface)精制机中进行精制。根据申请人,当与现有技术的方法相比时,该方法允许降低1/3的能耗。精制机可以为锥形或盘式精制机,并且可以通过向纤维素引入阳离子或羧甲基基团来对浆进行化学预处理以降低精制机的能耗从而降低纳米纤维素制造中的总能耗。

[0005] US 6,214,163 B1公开了用于制造超微原纤化纤维素的方法,其中使预先经搅打的浆通过研磨装置例如Masuko“超磨机”以产生微原纤化纤维素,然后以低稠度使微原纤化纤维素通过高压均化器例如“Nanomizer”以产生平均纤维长度为0.05mm至0.1mm的纤维素纤维的悬浮体。

[0006] W02012/175806 A1公开了用于制造纳米纤维素的方法和装置,其中将机械或化学浆以低稠度引入盘式精制机中,所述盘式精制机配备有形成狭窄精制间隙的表面粗糙度小于3 μ m的两个相对盘。当与其中使用的精制机为Masuko精制机的方法相比时,该盘的狭窄精制间隙和粗糙度使得更高能效地制造纳米纤维素,并且用TEMPO将浆氧化使得甚至更高效地制造纳米纤维素(即,对于给定量的精制机能耗,粘度更高)。

发明内容

[0007] 本发明提供了一种通过添加使纤维素材料的均匀化更有效的中间处理步骤而允许降低由基础纤维素材料制造纳米纤维素分散体的总能耗的方法。

[0008] 根据本发明的用于降低由基础纤维素材料制造纳米纤维素分散体的总能耗的方法提供了一种方法,该方法按以下顺序包括:(i)使基础纤维素材料在溶胀溶液中溶胀直至实现预定量的溶胀以形成经溶胀的纤维素材料在溶胀溶液中的分散体的步骤;(ii)中间步

骤,所述中间步骤由通过低或中等剪切将经溶胀的纤维素材料的分散体粉碎以形成具有预定细度的经粉碎的纤维素材料在溶胀溶液中的分散体的步骤组成;以及(iii)通过高剪切或高压使经粉碎的纤维素材料的分散体均匀化以形成纳米纤维素分散体的步骤。

[0009] 本发明还提供了用于降低由基础纤维素材料制造纳米纤维素分散体的总能耗的方法,其中溶胀溶液为吗啉、哌啶或其混合物的水溶液,优选包含60重量%至99重量%的吗啉、哌啶或其混合物,更优选包含70重量%至95重量%的吗啉、哌啶或其混合物,最优选包含73重量%至83重量%的吗啉、哌啶或其混合物。

[0010] 本发明还提供了一种用于降低由基础纤维素材料生产纳米纤维素分散体的总能耗的方法,其中通过低或中等剪切将经溶胀的纤维素材料的分散体粉碎以形成经粉碎的纤维素材料的分散体在打浆机或精制机中进行,优选地在精制机中进行,更优选在锥形或双盘精制机中进行。

[0011] 本发明还提供了一种用于降低由基础纤维素材料制造纳米纤维素分散体的总能耗的方法,其中该方法在(ii)之后且在(iii)之前还包括步骤(ia):添加一定量的溶胀溶液,所述一定量的溶胀溶液被选择成使得形成稠度比步骤(ii)的经粉碎的纤维素材料在溶胀溶液中的分散体的稠度低2至25倍,或优选地低2至10倍的经粉碎的纤维素材料在溶胀溶液中的分散体。理想地,由此稀释的粉碎物的稠度在0.5%至2.5%的范围内。

[0012] 本发明还提供了一种用于降低由基础纤维素材料制造纳米纤维素分散体的总能耗的方法,其中在均匀化步骤之前,用水交换经粉碎的纤维素材料的分散体的溶胀溶液以形成经粉碎的纤维素材料在水中的分散体,在使所形成的经粉碎的纤维素材料在水中的分散体均匀化的步骤中形成的纳米纤维素分散体呈纳米纤维素水凝胶的形式。

[0013] 本发明还提供了一种用于降低由基础纤维素材料制造纳米纤维素分散体的总能耗的方法,其中在均匀化步骤之前,用有机溶剂交换经粉碎的纤维素材料的分散体的溶胀溶液以形成经粉碎的纤维素材料在所述有机溶剂中的分散体,在使所形成的经粉碎的纤维素材料在水中的分散体均匀化的步骤中形成的纳米纤维素分散体呈纳米纤维素有机凝胶的形式,条件是选择所述有机溶剂使得其在标准条件下无法使纤维素溶胀或溶解。在一个优选实施方案中,有机溶剂为C1-C6醇,优选为一元醇,例如线性或支化C1-C6烷基醇或C5-C6环烷基醇;多元醇,例如C2-C3二醇或三醇(乙二醇、丙二醇或甘油)。

[0014] 本发明还提供了一种用于降低由基础纤维素材料制造纳米纤维素分散体的总能耗的方法,其中用于形成经粉碎的纤维素材料在溶胀溶液中的分散体的低或中等剪切不大于 $7.5 \times 10^6 \text{秒}^{-1}$,或为 10^5秒^{-1} 至 $7.5 \times 10^6 \text{秒}^{-1}$,或为 10^6秒^{-1} 至 $7.5 \times 10^6 \text{秒}^{-1}$,和/或用于形成纳米纤维素分散体的高剪切大于 $7.5 \times 10^6 \text{秒}^{-1}$,或大于 $7.5 \times 10^6 \text{秒}^{-1}$ 至 $1.5 \times 10^7 \text{秒}^{-1}$,以及高压不小于5000psi,或从不小于5000psi至65000psi。

[0015] 本发明还提供了一种根据上述方法获得的纳米纤维素分散体,其中纳米纤维素分散体的纤维素纤维的至少70%具有小于不大于1.20mm的纤维长度和/或5nm至30nm且最优选地在5nm至20nm的范围内的平均原纤维宽度。

[0016] 本发明还提供了一种根据上述方法获得的水凝胶,其中纳米纤维素分散体的纤维素纤维的至少70%具有小于不大于1.20mm的纤维长度和/或5nm至30nm且最优选在5nm至20nm的范围内的平均原纤维宽度。

[0017] 本发明还提供了一种根据上述方法获得的有机凝胶,其中纳米纤维素分散体的纤

纤维素纤维的至少70%具有小于不大于1.20mm的纤维长度和/或5nm至30nm且最优选地在5nm至20nm的范围内的平均原纤维宽度。

[0018] 本发明的另外的实施方案在从属权利要求中阐述。

附图说明

[0019] 下文中参照附图描述本发明的优选实施方案,这些附图是为了说明本发明的当前优选实施方案,并不是为了限制本发明。在附图中,

[0020] 图1示出了硬木亚硫酸盐浆(100%山毛榉)在水中和在78%w/w水性吗啉中精制(后者表示本发明的中间粉碎步骤)的比较性“搅打曲线”数据(SR游离度vs比精制能量)。

[0021] 图2示出了一种方法的示意图,其中步骤(i)、(ii)和(iii)分别对应于溶胀步骤、粉碎步骤和均匀化步骤。溶胀步骤使用混合器(2a),粉碎步骤使用精制机(2b),以及均匀化步骤在微流化器(2c)中进行。

[0022] 图3示出了根据本发明的方法获得的水凝胶中的单一纳米纤维素原纤维在不同放大倍数(x400、x500、x25000、x45000)下SEM图像(3a、3b、3c、3d)。

具体实施方式

[0023] 在本发明的上下文中,表述“由基础纤维素材料制造纳米纤维素分散体中的总能耗”意指使由基础纤维素材料制造纳米纤维素所需的装置(在大多数情况下,为精制机和/或微流化器)运行所需的能量。

[0024] 在本发明的上下文中,本文使用的术语“纳米纤维素”涵盖(可互换使用的)术语“纳米原纤化纤维素”或“NFC”,并且是指如下纤维素颗粒,其特征在于具有细长形式,具有>1的纵横比(aspect ratio),并且具有在15nm至1200nm的范围内,优选地在50nm至1000nm的范围内,更优选地在70nm至800nm的范围内的平均长度。平均厚度优选在3nm至200nm的范围内,优选在5nm至100nm的范围内,更优选在5nm至30nm的范围内,并且最优选在5nm至20nm的范围内。纳米纤维素可以是化学衍生的,或者其可以是非化学衍生的或天然的,并且优选地对于本发明的目的,纳米纤维素为天然纳米纤维素。

[0025] 在本发明的上下文中,术语“天然纳米纤维素”是指非学衍生的纳米纤维素,并且其包含纤维素I同质异晶的基本上化学完整的域或由纤维素I同质异晶的基本上化学完整的域组成。

[0026] 在本发明的上下文中,术语“稠度(consistency)”是指基于浆料(slurry)或分散体的总重量,浆料或分散体中的纤维素按重量计的固体含量。

[0027] 在本发明的上下文中,本文使用的术语“基础纤维素材料”包含但不限于以下类型:微晶纤维素、微生物纤维素、来源于海洋或其他无脊椎动物的纤维素、木浆、化学(溶解性)浆、天然生物质(呈植物纤维、茎或壳的形式)和纤维素人造纤维(例如轮胎帘线)以及其他纤维素II源(例如丝光化纤维素)。基础纤维素材料可以或可以不通过例如羧甲基化、羧化、氧化、硫酸化或酯化而化学衍生。

[0028] 适用于根据本发明的方法的基础纤维素材料优选为木浆,例如化学木浆或回收木浆。其他基础纤维素材料可选自微晶纤维素(例如来自FMC公司的Avicel PH-101),并且纺织纤维或工业用纺织纤维(例如由Cordenka GmbH以商品名Cordenka 700(Super 3)供应

的)也可以用作基础纤维素材料的起始来源。木浆可以来源于研磨的木纤维、回收的或二次木浆纤维、漂白和未漂白的木纤维。软木和硬木都可以使用。此外,合适的生物质材料例如甘蔗渣和竹也可以用作基础纤维素材料的来源。

[0029] 在使基础纤维素材料在溶胀溶液中溶胀的步骤中,优选将基础纤维素材料与溶胀溶液混合至预定的稠度。基础纤维素材料和溶胀溶液的量原则上可以自由调节,但优选调节基础纤维素材料和溶胀溶液的混合物的稠度使得所得经溶胀的纤维素材料具有适合于在粉碎装置中进行有效处理的稠度。通常,市售的粉碎装置可以在2%至15%或2%至10%的稠度下运行。例如,在粉碎装置为精制机的情况下,发现2%至6%的稠度是有益的。本领域技术人员将知道如何调节溶胀溶液和基础纤维素材料的量使得在经溶胀的纤维素材料中达到期望的目标稠度。

[0030] 术语“溶胀溶液”是指溶胀剂的水溶液、纯溶胀剂或溶胀剂在有机溶剂中的溶液。

[0031] 术语“溶胀剂”定义为这样的化学化合物或其组合物,其可以破坏晶间键合,或者可以破坏通常存在于基础纤维素材料中的晶间键合和部分(即,非全部)晶内键合二者。

[0032] 仅会破坏晶间键合(最多将最低程度地影响晶内结构)的溶胀剂仅会导致与所使用的反应条件无关的溶胀。这样的溶胀剂绝不会导致基础纤维素材料的完全溶剂化(这是晶内键合显著或完全破坏的结果)。溶胀的程度取决于相互作用的条件。

[0033] 能够破坏晶间键合和晶内键合二者的溶胀剂根据反应条件可以导致溶胀(晶内键合最多部分但非完全破坏)或溶剂化(晶内键合完全破坏)。因此,反应条件的选择将决定是否获得溶胀或溶剂化。对于本发明,当使用也有可能完全破坏晶间键合的这样的溶胀剂时,必须选择合适的反应条件(例如浓度、温度、反应时间)以仅获得溶胀(即,仅实现晶间键合破坏或者实现晶间键合破坏和晶内键合仅部分(而非全部)破坏),但防止完全溶剂化。晶内键合完全破坏是不希望的,并且在本发明中必须防止。

[0034] 合适的溶胀剂可以为有机溶胀剂或无机溶胀剂或其混合物(呈纯形式或其溶液)。应理解,溶胀剂可以为固体或液体。固体溶胀剂可以溶解或悬浮在一种或更多种合适的溶剂例如水或有机溶剂中,液体溶胀剂可以以纯形式使用或者用一种或更多种合适的溶剂例如水或有机溶剂进一步稀释以形成溶胀溶液。

[0035] 典型的无机溶胀剂包括无机碱,例如无机卤化物(其为无机金属卤化物或无机准金属卤化物)或无机氢氧化物。

[0036] 典型的有机溶胀剂可以包括本领域公开的任何有机溶胀剂,参见例如,如在1989年的The Polymer Handbook第3版(J Wiley&Sons出版,J Brandrup&EH Immergut编辑)中,更具体地在“Properties of Cellulose Materials”章中,具体在“Solvents for Cellulose”节中所述的。

[0037] 用于本发明的合适溶胀剂包括但不限于(i)溶胀剂,其为仅使晶间区域溶胀的纤维素非溶剂,例如吗啉、哌啶等;和(ii)溶胀剂,其可以同时使晶间区域和部分(而非全部)晶内区域溶胀。这些后者溶胀剂中的一些在特定反应条件下也可以充当纤维素溶剂(这对于本发明的目的来说是不希望的)。可以使基础纤维素材料的晶间区域和部分(而非全部)晶内区域二者溶胀的合适溶胀剂可以为碱金属氧化物、碱金属氢氧化物(例如氢氧化钾、氢氧化锂)、碱土金属氧化物、碱土金属氢氧化物、碱硅酸盐、碱铝酸盐、碱碳酸盐、碱硫氰酸盐、碱土硫氰酸盐、碱卤化物(例如氯化物、氟化物、溴化物)、胺(包括脂族胺,优选低级脂

族胺(例如三甲胺、三乙胺)、铜乙二胺、氨、氢氧化铵;四甲基氢氧化铵;三甲基苄基氢氧化铵;氯化锂;叔胺氧化物(例如N-甲基吗啉N-氧化物)、离子液体(例如1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙酸盐)、脲及其混合物、锌铵配合物、氯化锌、铜铵配合物、银铵配合物、氢氧化铯、氢氧化钡等,或者其混合物。

[0038] 溶胀剂的合适混合物包括有机溶胀剂和无机金属卤化物或准金属卤化物的混合物,例如硫氰酸钠和乙二胺的混合物。

[0039] 被排除在用于本发明的溶胀剂的范围之外的是任何酸性卤化物例如盐酸和常规无机酸例如硫酸、磷酸和硝酸。

[0040] 在一个优选实施方案中,溶胀剂为吗啉、哌啶或其混合物的水溶液,包含60重量%至99重量%的吗啉、哌啶或其混合物,或者包含70重量%至95重量%的吗啉、哌啶或其混合物,更优选包含73重量%至83重量%的吗啉、哌啶或其混合物。

[0041] 在另一个实施方案中,液体有机溶胀剂为N-甲基吗啉N-氧化物。优选地,N-甲基吗啉N-氧化物在高于80°C,优选地高于85°C的温度下以高于50%,优选地高于70%但低于81%的浓度使用。N-甲基吗啉N-氧化物(NMMO)的最优选条件为78%w/w的浓度和85°C。在这些条件以上(82%w/w和85°C),其可以表现为基础纤维素材料的溶剂。

[0042] 应理解,技术人员将知道,合适的反应条件例如溶胀剂的浓度取决于溶胀剂的选择及其作为纤维素溶胀剂的潜力。特别地,当使用也是公认的纤维素溶剂的溶胀剂时,必须在低于其溶解浓度和/或温度下使用其(这在本领域中是已知的,参见例如1989年的The Polymer Handbook第3版(J Wiley&Sons出版,J Brandrup&EH Immergut编辑),更具体地“Properties of Cellulose Materials”章中,具体地“Solvents for Cellulose”节中)使得其充当纤维素溶胀剂,即在基础纤维素材料中的全部晶内键合完全破坏从而发生其溶解的阶段之前使用。

[0043] 应优选避免溶剂化,因为晶内键合完全破坏会导致基础纤维素材料颗粒内的纳米纤维素域的晶体结构破坏。

[0044] 溶胀程度可以以各种方式确定。在本发明的情况下,发现溶胀程度可根据体系中基础纤维素材料的相体积分数相对于悬浮在水中的相同基础纤维素材料(该纤维素呈可通过预期机械技术经受处理的粉末形式)的相体积分数的表观增加来适当地限定。

[0045] 为了量化给定溶胀剂或溶胀溶液的有效性(即溶胀程度),可以将粉末形式的基础纤维素材料(1.0g)称入20ml玻璃闪烁瓶中,并通过微量吸管装置添加目标液体溶胀剂或溶胀溶液(9.0ml)。然后通过手动搅拌混合该体系以使基础纤维素材料分散在溶胀剂或溶胀溶液的连续相中,并使其在20°C下平衡24小时。

[0046] 预期基础纤维素材料不会进入分子分散链的真溶液中,而是通过分子间和分子内氢键合破坏促进吸收一定比例的该连续相。然后通过具有1mm刻度的尺目视/宏观估量所得经溶胀的纤维素颗粒(及相关联的间隙流体)的表观相体积分数,其中上层相的高度(液体上清液, $h_{\text{上层}}$)和下层相的高度(经溶胀的纤维素颗粒, $h_{\text{下层}}$)被估量为最接近的0.01mm。使用圆柱形闪烁瓶(恒定直径/横截面积)适当地允许由所测量的相高度简单估算纤维素相体积分数 $v_{\text{单元}}$ ($v_{\text{单元}} \approx h_{\text{下层}} / (h_{\text{上层}} + h_{\text{下层}})$)。然后通过溶胀溶液相对于去离子水的体积分数比来限定表观溶胀指数S($S = v_{\text{单元}}(\text{溶胀溶液}) / v_{\text{单元}}(\text{水})$)。

[0047] 或者,当对于目标溶胀溶液合适时,可以在高于周围环境的温度下保温后测定溶

胀程度。在每种情况下,都可以使用去离子水代替溶胀溶液来制备相同的标准样品。

[0048] 为了降低纳米纤维素制造中的总能耗,可以选择这样的溶胀溶液,其特征在于如上所限定的溶胀指数S为1至10,最优选1.5至3的值。

[0049] 使基础纤维素材料在溶胀溶液中溶胀直至实现预定量的溶胀以形成经溶胀的纤维素材料在溶胀溶液中的分散体的步骤可以在合适的容器(例如配备有搅拌装置如叶轮的温控容器)中进行。

[0050] 预定量的溶胀通过在合适的容器中在持续或间歇搅拌下使溶胀溶液与基础纤维素材料合并(优选逐渐合并)以使聚集体崩解并形成基础纤维素材料在溶胀溶液中的分散体来实现。

[0051] 由此形成的基础纤维素材料在溶胀溶液中的分散体达到预定量的溶胀并形成经溶胀的纤维素材料在溶胀溶液中的分散体所需的时间将取决于基础特定溶胀溶液以及基础纤维素材料在溶胀溶液中的分散体所暴露的温度和搅拌程度。通常,当通过延长溶胀无法达到进一步的溶胀时,达到最佳溶胀量,每种情况都可以通过单次实验容易地评估最佳溶胀量。在溶胀溶液为包含60重量%至99重量%的吗啉的水溶液并且基础纤维素材料为微晶纤维素的情况下,使用以10000RPM运行的转子-定子混合器在25°C下达到最佳溶胀所需的时间量为10分钟至20分钟。在另一方面,在不搅拌下使用化学溶解浆在25°C下需要在包含60重量%至99重量%的吗啉的水溶液中溶胀两小时。

[0052] 在使基础纤维素材料溶胀的步骤之后,本发明的用于降低纳米纤维素分散体制造中的总能耗的方法包括中间步骤,该中间步骤由通过低或中等剪切将经溶胀的纤维素材料的分散体粉碎以形成具有预定细度的经粉碎的纤维素材料在溶胀溶液中的分散体的步骤组成。所施加的低或中等剪切对应于优选地不大于 $7.5 \times 10^6 \text{秒}^{-1}$,或为 10^5秒^{-1} 至 $7.5 \times 10^6 \text{秒}^{-1}$,或为 10^6秒^{-1} 至 $7.5 \times 10^6 \text{秒}^{-1}$,优选地为 $4.0 \times 10^6 \text{秒}^{-1}$ 至 $7.5 \times 10^6 \text{秒}^{-1}$,更优选地为 $6.5 \times 10^6 \text{秒}^{-1}$ 至 $7.5 \times 10^6 \text{秒}^{-1}$ 的剪切。或者,也可以使用 $4.0 \times 10^6 \text{秒}^{-1}$ 至 $6.5 \times 10^6 \text{秒}^{-1}$ 的剪切。

[0053] 预定细度例如可以表示为Schopper-Riegler (SR) 值。在一个实施方案中,当根据ISO 5267/1测定时,可用于根据本发明的方法的方法的细度可以为超过75,或为75至95,或为75至90的SR值。

[0054] 经溶胀的纤维素材料的分散体也可以如所获得的那样使用,并且如果需要,可以优选调节至不大于10%或0.1%至10%的稠度,更优选调节至2%至6%的稠度,最优选调节至3%至5.5%的稠度,以提高粉碎装置的能量效率。调节经溶胀的材料的分散体的稠度可以通过将部分溶胀溶液蒸发以增加稠度或用溶胀溶液稀释以降低稠度来进行。

[0055] 使用低或中等剪切的粉碎可以通过经由碾磨、研磨、搅打、声波处理或任何其他方式对经溶胀的纤维素材料进行机械处理以释放纤维素基础材料的纳米原纤维和/或纳米晶体的合适粉碎装置来进行。基本上,可以使用任何类型的磨机或物理分离纤维的装置。这样的磨机在工业中是公知的并且包括但不限于Valley打浆机、单盘精制机、双盘精制机、锥形精制机(包括广角和窄角二者)、圆柱形精制机及其他类似的碾磨或研磨装置,不包括高压或高剪切均化器例如通常以高剪切运行的微流化器。参见例如Smook, Handbook for Pulp & Paper Technologists, Tappi Press, 1992和Hubbe等, "Cellulose Nanocomposites: A Review," BioResources 3 (3), 929-980 (2008)。优选地,以低或中等剪切进行的处理用精制机例如锥形或双盘精制机来进行。在粉碎装置为精制机的情况下,精制机间隙取决于叶尖

速度和填充间隙。对于填充间隙为0.01mm至0.3mm且转子直径为0.825m的精制机,当以1000rpm至1500rpm的转速运行时,剪切为 $1.4 \times 10^5 \text{秒}^{-1}$ 至 $7.5 \times 10^6 \text{秒}^{-1}$ 。

[0056] 在精制机中,纤维素纤维的初生壁被去除并因此暴露较小的纤维素微原纤维。这通过基础纤维素材料的在先溶胀而简化,并且具有需要较少能量输入到精制机以实现给定细度的效果。根据本申请人的发现,当与仅使用溶胀和通过高剪切或高压均匀化的组合实现相同水平的细度所需要的能耗相比,由首先溶胀然后在通过高剪切或高压均匀化之前使用低或中等剪切的组合所引起的能耗降低为50%至80%。

[0057] 精制程度可以以所制造的经粉碎的纤维素材料的分散体的细度来测量,并且可以以Schopper-Riegler度数($^{\circ}\text{SR}$)或加拿大标准游离度表示。当根据ISO 5267/1测定时,合适的细度对应于大于75,或为75至95,或为75至90的 $^{\circ}\text{SR}$ 值。

[0058] 一旦达到预定细度并且已调节经粉碎的纤维素材料的分散体的稠度,将经粉碎的纤维素材料的分散体原样通过高剪切或高压均匀化以形成纳米纤维素分散体,或者预先用有机溶剂或水交换经粉碎的纤维素材料的分散体的溶胀溶液以形成经粉碎的纤维素材料在所述有机溶剂或水中的分散体。

[0059] 在使用有机溶剂的情况下,选择有机溶剂使得其在标准条件(25 $^{\circ}\text{C}$,1atm)下无法使纤维素溶胀或溶解。有机溶剂可以为甲醇、乙醇、异丙醇或正丙醇;丁醇、戊醇或己醇的任何位置异构体;环己醇或环戊醇、乙二醇、丙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇或甘油。

[0060] 通过高剪切或高压使经粉碎的纤维素材料的分散体均匀化以形成纳米纤维素分散体的步骤可以使用本领域已知的常规技术来进行,例如高剪切力、微流化(例如,配备有两个串联室的M110-EH微流化器处理器)、高压均匀化(例如,NanoDeBee高压均化器(BEE International Inc)、ConCor高压/高剪切均化器(Primary Dispersions Ltd))、受控流体动力空化(例如,使用Arisdyne Systems受控流空化装置)和高摩擦力(例如,Super MassColloider胶体/摩擦磨机(Masuko)),及其组合。

[0061] 高压或高剪切均化器依赖于在经粉碎的纤维素材料的分散体内产生高机械应力以实现破裂成期望的纳米纤维素。这通过将经粉碎的纤维素材料的分散体泵送通过良好限定(如流体动力学领域中所限定的)的微流体相互作用室(实际上是对应于受限流的状态)来实现。

[0062] 在本发明的上下文中,术语“微流体”是指受限流几何形状或相互作用室,其中与流的方向正交的宽度小于500微米,优选为400微米至50微米。常见的相互作用室设计包括突然收缩(轴对称或矩形狭槽)、Z形几何形状(在流径中突然弯曲)和Y形几何形状(其中流被分流并重新组合为碰撞/相对射流)。上述相互作用室设计中的每一者被认为是产生复杂的流,其中运动学使得剪切效应和拉伸效应二者共存(并因此无法在这种类型的复杂流中限定单一剪切速率值)。这种情况明显与所谓的流变流(rheometrical flow)(其中剪切速率、剪切应力和边界条件已被良好地限定)不同,允许将材料特性(例如粘度和第一法向应力差等)确定为流体的特性值。此外,涉及流体的流线会聚/加速(收缩,Z形几何形状)或停滞点产生(Y形几何形状/相对射流)的几何形状的特征在于流场内的高拉伸或延伸分量—其对机械原纤化和分散混合的效率作出主要贡献(但是也使限定该方法的特征剪切速率进一步复杂化)。

[0063] 在本发明范围内使用高剪切均化器的情况下,术语“高剪切”通过50微米半径(R)

的轴对称毛细管(其可被认为是例如在M110-EH微流化器上使用的Z形几何形状的一部分)中的剪切速率的说明性实施例得到最佳说明。观察一批分散在80:20体积%的吡啶:水(500ml)中的MCC(5.0g, Avicel PH-101)在2分钟内以25000psi的运行压力(P)通过这样的几何形状。这相当于4.16ml分钟⁻¹的体积流量(Q),进而相当于42.4×10⁶秒⁻¹的剪切速率(假设为稳定流并且不考虑流体的剪切稀化)。

[0064] 毛细管(Poiseuille)流中的剪切速率($\dot{\gamma}$)可以通过以下表达式适当地估算:

$$[0065] \quad \dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3}$$

[0066] 假如在例如M110-EH微流化器中的流是脉动特性的,则相互作用几何形状这部分中的剪切速率的真实峰值可以远远更高。因此,对于本发明的目的,高剪切均化器类型的处理装置的运行范围为8.5×10⁶秒⁻¹至102×10⁶秒⁻¹(如上所限定)以及5000psi至60000psi,最优选为34×10⁶秒⁻¹至72×10⁶秒⁻¹(如上所限定)以及20000psi至42500psi。

[0067] 通常,由经粉碎的纤维素材料的分散体形成纳米纤维素分散体所需的高剪切大于7.5×10⁶秒⁻¹,或大于7.5×10⁶秒⁻¹至1.5×10⁷秒⁻¹,并且高压不低于5000psi,或从不低于5000psi至65000psi。

[0068] 当与其中省略了中间粉碎步骤的方法相比,将纤维素材料溶胀、粉碎和均匀化以获得纳米纤维素的三个步骤的串接使总能耗显著降低2至3倍。换言之,投入中间粉碎步骤的能量使得均匀化步骤中能耗的降低超过投入该中间步骤的能量,从而有效地降低了该方法的总能耗。

[0069] 根据本发明的方法中获得的纳米纤维素具有凝胶外观,其中纳米纤维素作为液体中的分散体存在,该液体根据方法可以为水、有机溶剂或溶胀溶液。

[0070] 根据其预期用途,纳米纤维素分散体然后可以进一步处理成粉末形式或以凝胶形式使用。

[0071] 实施例

[0072] 实施例1-在溶胀溶液中通过高剪切均匀化由木浆制备纳米纤维素分散体

[0073] 通过对供应状的片材进行刀磨来制备粗粉末(标称尺寸约5mm)形式的亚硫酸盐木浆(100%山毛榉原料),并在78%w/w水性吡啶的溶胀溶液中制成浆料。将浆料的稠度固定为1%固体,并使用实验室转子定子混合器(Ultra Turrax, IKA)使该体系混合10分钟(已发现其为提供浆料崩解的充足时间),产生目视均匀的外观。

[0074] 然后使用配备有串联布置的200μm陶瓷辅助处理模块和100金刚石相互作用室的M-110-EH微流化器处理器(Idex Corp.)使由此获得的浆料的500ml等份试样经受高剪切均匀化过程。运行压降设定为25000psi(1724bar)。之前发现该运行压力在以最少处理遍数制造具有所需品质(平均原纤维宽度、流变性、不存在大的浆纤维残留物)的纤维素纳米原纤维方面最有效。用于表征如此制造的纤维素纳米原纤维的品质的方法简要概述如下。

[0075] 进行光学显微镜分析以给出污染所期望的纳米级产物的母体浆纤维的较大顽固碎片的量的定性测量。简而言之,在该过程的适当阶段取出溶胀溶液中的纤维素纳米原纤维浆料的小等份试样(约2g)并通过添加去离子水(8g)稀释。向其中添加刚果红染料(在水中0.1%,1滴)的溶液和样品充分混合。使用配备有摄像机的Leitz DMRX光学显微镜进行数字成像(×200)。进行浆纤维残留物(尺寸通常为约20μm,染成深红色)的存在及量的定性目

视评估,并参照一组标准图像确定适当的描述符。所期望产物(纤维素纳米原纤维)的组分原纤维太小而无法由光学显微镜分辨,并且该材料的大絮状物通常以染成淡粉红色的广泛区域存在。

[0076] 使用Hitachi S-4800场发射扫描电子显微镜在一定放大倍数范围内进行扫描电子显微术。通过用去离子水稀释在处理的适当阶段取样的浆料等分试样以提供约0.001%固体的浓度来制备用于成像的样品。然后在引入该仪器之前,将经稀释的样品(20 μ l)施加至白云母型云母盘(直径为9.9mm,厚度为0.22mm至0.27mm,Agar Scientific,UK)并在减压(700毫巴)下干燥至少12小时。使用ImageJ软件(公用领域)对以足以允许手动取得原纤维宽度测量的统计学适当数(>600)的最大放大倍数($\times 45000$)拍摄的适当选择的显微照片进行图像分析。结果表示为该样品的平均原纤维宽度。

[0077] 使用专门设计的各自制造有锯齿状表面以消除壁滑造成的误差的杯和悬锤(bob)(同心圆筒)在AR 1500控制应力流变仪(TA Instruments)上进行振荡剪切流变测定法。内悬锤的直径为28mm并且外杯的直径为32mm。在被选择成适当地在样品的线性粘弹性区域内的固定应变幅度下进行频率扫描实验,以逐步方式在100rad秒⁻¹至0.01rad秒⁻¹的范围内降低频率。取50rad秒⁻¹下的储能模量G'值作为样品的稠度代表。

[0078] 随后如上所述制备浆纤维浆料的一系列500ml等分试样,将运行压降设定为25000psi,并将处理遍数改变成至多10遍。在制造的纤维素纳米原纤维的品质根据通过M-110-EH的处理遍数的变化方面,表征样品的结果概述于表1中。

[0079] 表1-在溶胀溶液中通过高剪切处理以不同水平的处理能耗制备的纳米纤维素分散体的表征数据。

处理遍数 M-110-EH	能耗/(kWh/ 吨)	大顽固碎片 的存在(定 性)	50 rad秒 ⁻¹ 下 的储能模量 /Pa	平均原纤维 宽度(SEM) /nm
3	840	高	89	51.3
4	1120	中	350	35.6
5	1400	中	635	27.1
6	1680	低	715	21.0
7	1960	低	840	20.5
8	2240	非常低	1070	14.7
9	2520	无	1090	14.6
10	2800	无	1120	14.2

[0081] 将在本发明的实施例的上下文中用于参照目的的纤维素纳米原纤维的基准品质取为通过M-110-EH微流化器处理器处理9遍之后的纤维素纳米原纤维的品质,相关联处理能耗为2520kWh/吨。该基准品质在大体上不存在大的浆纤维残留物并获得约小于15nm的目标平均原纤维宽度的基础上确定。

[0082] 实施例2

[0083] 通过对供应状的片材进行刀磨来制备粗粉末(标称尺寸约5mm)形式的亚硫酸盐木浆(100%山毛榉原料),并通过在封闭的水力碎浆机单元中混合20分钟(允许浆颗粒崩解的充足时间)来在78%w/w水性吗啉的溶胀溶液中制成浆料。将浆料的稠度固定为5%固体。然后使该浆料再循环通过OptiFiner RF1试验性规模精制机(Valmet)。在整个粉碎过程中在溶胀剂中定期取浆料的样品。通过监测浆料的游离度以及根据ISO 5267/1指定肖伯尔瑞格勒(Schopper Riegler,SR)值来表征精制期间的粉碎程度。该过程的相应能耗以比精制能量(Specific Refining Energy,SRE)指定,其应用由Wultsch和Flucher的工作以及随后的Brecht和Siewert所开发的比边缘负荷法(Specific Edge Load approach)来确定。也制备了相同稠度(5%固体)的其中使用水作为处理介质的另一样品以用于比较目的并且进一步说明在精制期间78%w/w水性吗啉溶胀溶液促进粉碎浆纤维的效力。形成的浆料的游离度根据比精制能量的变化绘制在图1中,数据列于表2中。

[0084] 表2

在H ₂ O中精制(中间粉碎步骤) -OptiFiner RF1(Valmet)		在78% w/w水性吗啉(溶胀溶液) 中精制-OptiFiner RF1(Valmet)	
比精制能量 (kWh/吨)	SR游离度	比精制能量 (kWh/吨)	SR游离度
0	13	0	38
92.4	45	13.9	45
184	82	44.9	60
		91.9	81

[0085] [0086] 通过添加78%w/w水性吗啉(400g)将如上在OptiFiner RF1中在约91.9kWh/吨的比精制能量下经受粉碎的浆料的等分试样(100g)稀释至1%固体的稠度。然后通过反复通过M-110-EH微流化器处理器(配置如实施例1中)使各等分试样经受额外的高剪切均匀化步骤。使用实施例1中限定的方法在顽固浆纤维碎片的存在、流变性(50rad秒⁻¹下的G')和平均原纤维宽度(SEM)方面表征各个样品,并且结果根据总能耗(中间粉碎+高剪切均匀化)在表3中表示。当与实施例1的基准条件(9遍,M-110-EH)相比时,总能耗的降低%概述于表4中。

[0087] 表3-通过溶胀、精制(中间粉碎步骤)和高剪切均匀化(M-110-EH微流化器处理器)的组合制备的纳米纤维素分散体的表征数据

[0088]	能耗(粉碎) / (kWh/吨)	处理遍数 M-110-EH (高剪切均匀化)	能耗(高剪切均匀化) / (kWh/吨)	总能耗 /kWh/吨	大顽固碎片的存在(定性)	储能模量, G'/Pa	平均原纤维宽度 (SEM) /nm
	91.9	1	280	371.9	非常低	1100	16.1
	91.9	2	560	651.9	无	1270	14.5
	91.9	3	840	931.9	无	1390	13.7

[0089] 表4-通过溶胀、精制(中间粉碎步骤)和高剪切均匀化(M-110-EH微流化器处理器)的组合制造纳米纤维素分散体的总能耗与通过根据实施例1的溶胀和高剪切均匀化(M-110-EH微流化器处理器)的方法制造纳米纤维素分散体的总能耗的比较。

[0090]	能耗(粉碎步骤) / (kWh/吨)	处理遍数 M-110-EH (高剪切均匀化步骤)	能耗(高剪切均匀化步骤) / (kWh/吨)	总能耗(粉碎+均匀化)/(kWh/吨)	根据实施例1(省略粉碎步骤)的总能耗/(kWh/吨)	总能耗降低%
	91.9	1	280	371.9	2520	85.2%
	91.9	2	560	651.9	2520	74.1%
	91.9	3	840	931.9	2520	66.6%

[0091] 结论

[0092] 因此,从表4中可以看出,在用于由基础纤维素材料制造纳米纤维素分散体的方法中,在溶胀的初始步骤之后且在通过高剪切或高压均匀化以形成纳米纤维素分散体的最终步骤之前引入精制步骤(即,中间步骤)允许显著降低达到一定品质的纳米纤维素分散体所需的能量。当观察上述数据时,当与省略中间精制步骤并仅依赖于高剪切均匀化的方法(2520kW/吨)相比时,通过进行包括中间精制步骤的方法(651.9kWh/吨)制造具有如通过SEM确定的约14.5nm的平均原纤维宽度的纳米纤维素分散体所需的能量可以降低差不多75%。

[0093] 附图标记列表

[0094] 无

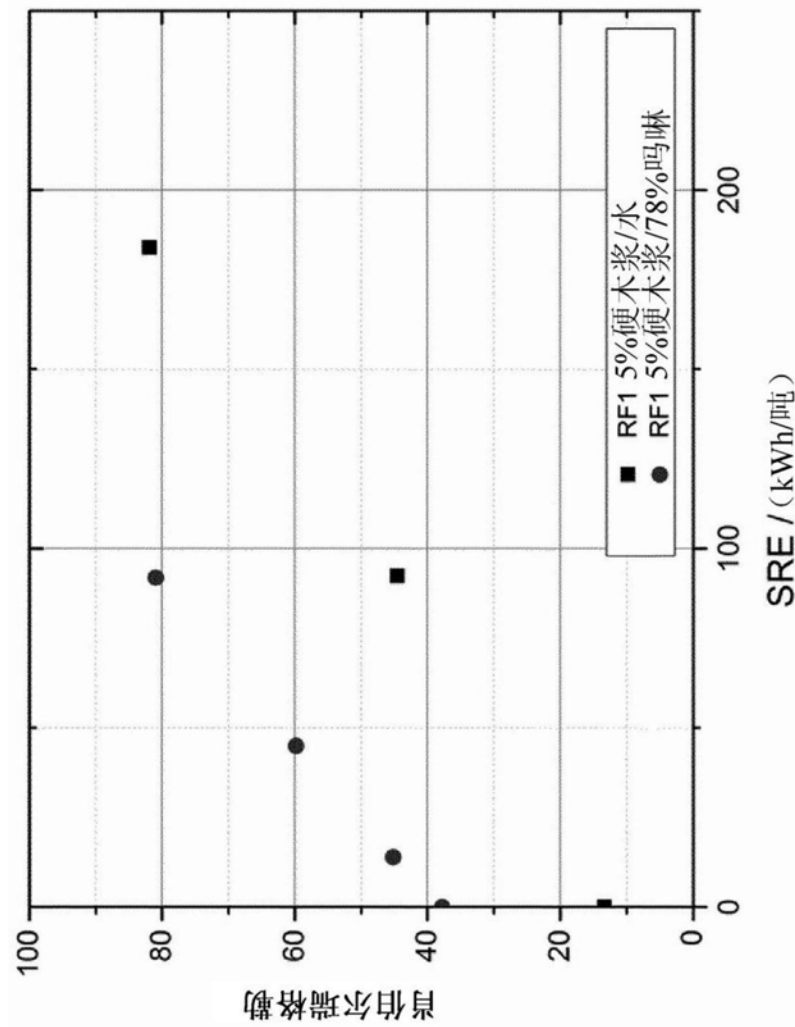


图1

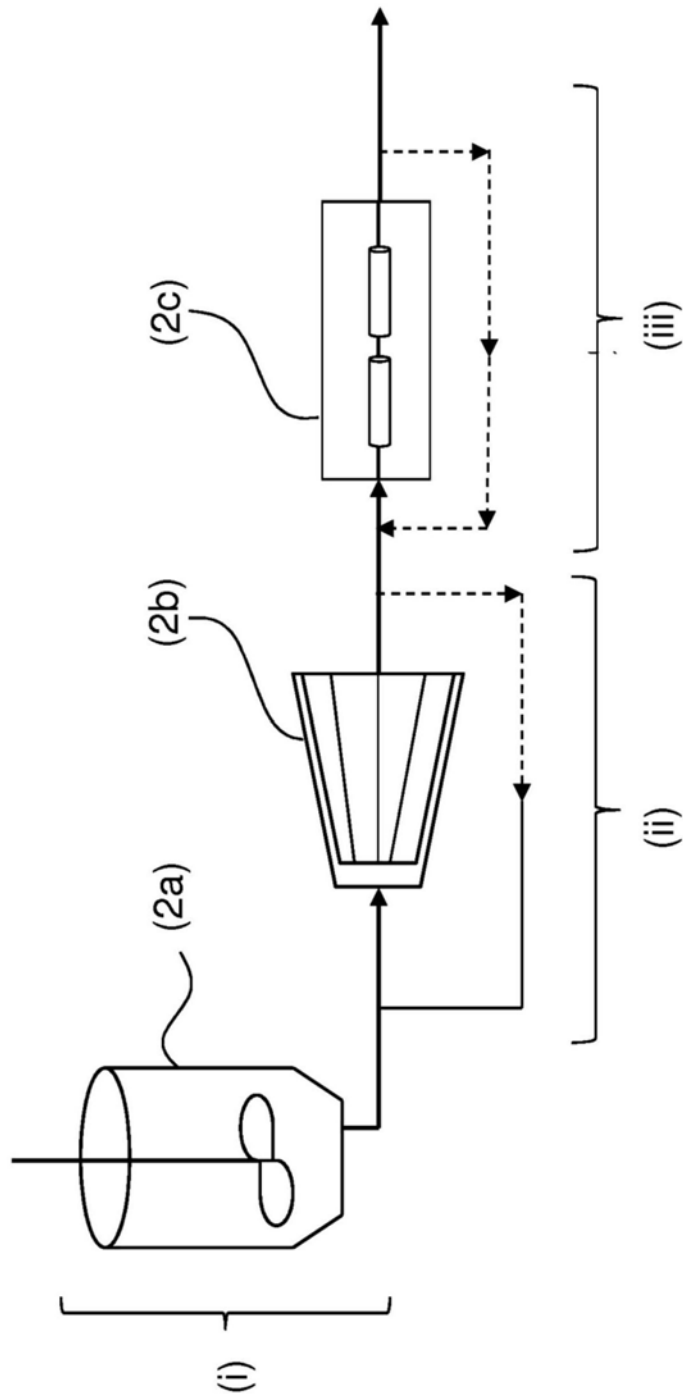


图2

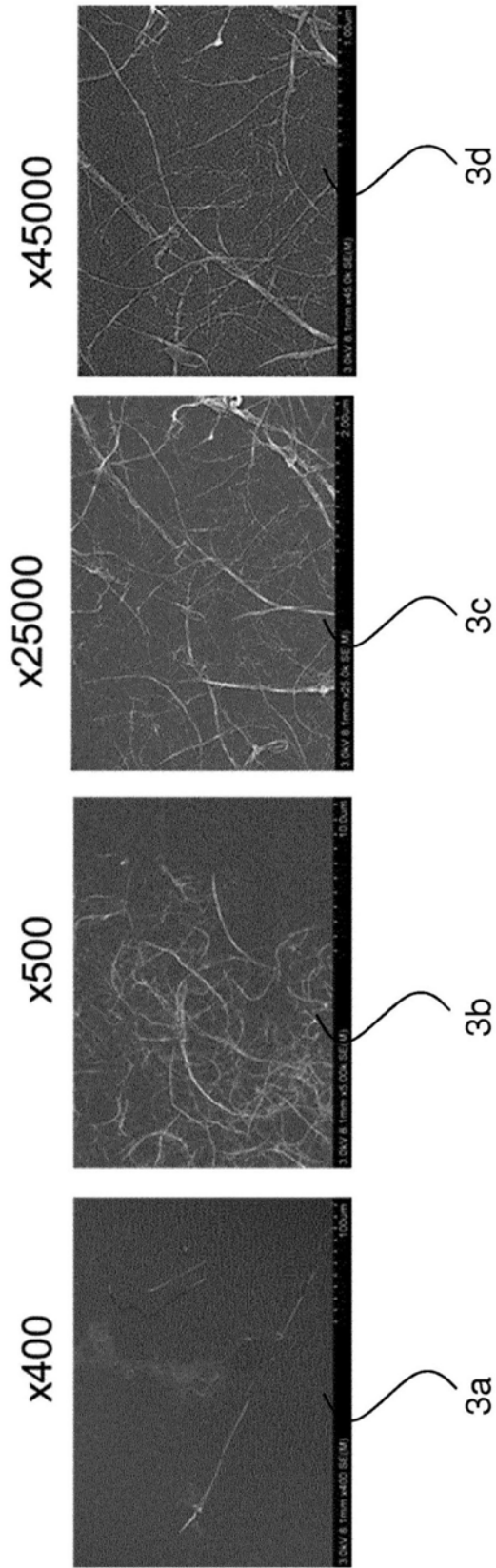


图3