



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105683220 B

(45)授权公告日 2018.01.26

(21)申请号 201480059161.6

(22)申请日 2014.10.29

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105683220 A

(43)申请公布日 2016.06.15

(30)优先权数据

T02013A000874 2013.10.29 IT

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.04.27

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2014/065688 2014.10.29

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/063700 EN 2015.05.07

(73)专利权人 意大利学院科技基金会

地址 意大利热那亚

(72)发明人 伊尔凯尔·S·巴耶尔

伊利莎·梅莱

德斯皮娜·弗拉古里

罗伯托·辛戈拉尼

阿萨纳夏·阿萨纳修

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

代理人 张英 宫传芝

(51)Int.Cl.

C08B 16/00(2006.01)

C08L 1/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 103132169 A,2013.06.05,

CN 101016703 A,2007.08.15,

CN 102325938 A,2012.01.18,

审查员 侯跃龙

权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

由纤维素植物废弃物生产可生物降解的塑料材料的方法

(57)摘要

用于生产由植物废弃物材料得到的可生物降解的塑料材料的方法,其特征在于,其包括以下操作:a)将所述植物废弃物材料溶解在包含无水三氟乙酸的无水溶剂中;以溶解所述材料的纤维素部分,以它的水含量不可能导致所述纤维素部分水解的方式使所述废弃物材料至少部分脱水;和b)从包含所述非水解的纤维素部分的溶液中除去溶剂。

1. 一种用于生产由植物废弃物材料得到的可生物降解的塑料材料的方法,其特征在于,所述方法包括以下操作:

a) 将所述植物废弃物材料溶解在由无水三氟乙酸和三氟乙酸酐组成的无水溶剂中,使得所述植物废弃物材料的纤维素部分可溶解,所述植物废弃物材料部分地脱水至它的水含量不适合导致所述纤维素部分水解的程度,以及

b) 从包含非水解的所述纤维素部分的溶液中除去所述溶剂。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,参照三氟乙酸的体积,溶剂混合物以按体积计10至50%的量包含三氟乙酸酐。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,由阶段a)中的溶解产生的产物经历:

c) 在除去所述溶剂之前,过滤或离心以从溶剂混合物中除去不可溶的组分。

4. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,将a)中得到的产物与微晶纤维素在三氟乙酸中的溶液混合。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,微晶纤维素溶液具有在三氟乙酸中的按重量计1%至4%的微晶纤维素含量。

6. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,将a)或c)中得到的溶解产物与可生物降解的或可生物相容的聚合物在三氟乙酸中的一种或多种溶液组合。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述可生物降解的或可生物相容的聚合物选自包含聚酰胺、聚己内酯、聚乙酸乙烯酯、聚乙酸乙烯酯乳液、聚乙烯醇缩甲醛树脂或它们的混合物的组。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,聚合物在三氟乙酸中的溶液具有按重量计1%至5%的聚合物浓度。

9. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,a)或c)中得到的添加了可生物降解的或可生物相容的聚合物的溶液的溶液经历用于生产纤维的静电纺丝。

10. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,将a)或c)中得到的溶液与具体是由大麻纤维包装材料得到的废弃物或再循环的植物纤维在三氟乙酸中的溶液组合。

11. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,可选地添加了微晶纤维素在三氟乙酸中的溶液或者可生物降解的或可生物相容的聚合物在三氟乙酸溶液中的溶液的a)或c)中得到的溶液在模具中经历铸塑,并从所述模具中通过蒸发所述溶剂除去所述溶剂。

12. 根据权利要求11所述的方法,其特征在于,在蒸发所述溶剂之前用丙酮稀释三氟乙酸溶液中的溶液。

13. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述植物废弃物材料包含植物废弃物粉末并且以按重量计0.5%至5%的浓度添加至所述无水溶剂中。

14. 根据权利要求13所述的方法,其特征在于,所述粉末具有10 μ m和200 μ m之间的尺寸。

15. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述植物废弃物材料包含属于伞形科或茛科类的可食用植物。

16. 根据权利要求15所述的方法,其特征在于,所述植物废弃物材料完全脱水。

由纤维素植物废弃物生产可生物降解的塑料材料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及使用纤维素植物废弃物,具体使用源自可食用药草、绿色植物(greens)和谷物的那些生产可生物降解的(biodegradable)塑料材料和可生物降解的复合塑料材料的方法。

[0002] 本发明的目的是通过经济和生态技术再利用上述类型的植物废弃物,所述技术将它们转换为生物塑料。

背景技术

[0003] 实际上,再利用源自已经经历加工的植物材料的生物废弃物或低值二次产物迄今受到很少关注。大部分的植物废弃物实际上被燃烧或用作了天然堆肥或动物饲料。

[0004] 因此由工业方法再利用植物废弃物是相对全新的概念,旨在促进可持续发展。Journal of Chemical Technology and Biotechnology, vol.84, ed.6, 第895-900页, 2009年6月中的公开是确定和讨论促进再使用的可持续方式的综述,具体描述了再利用来自生产橄榄油的废水的实例。除此之外,近年来的工作已经解决了植物废弃物作为生长介质用于极端生物(extremophile)的生物质的发酵的用途(参见例如:Waste and Biomass Valorization, 2011年5月, vol.2, ed.2, 第103-111页)。

[0005] 然而,处理过程植物废弃物,如例如不可食用的茎秆、或受损的叶子或来源于可食用植物或绿色植物(如欧芹(荷兰芹,香芹, parsley)、菠菜、罗勒等)的剩余物或源自使用最小化二氧化碳的释放的溶液采收谷物的残留迄今受到很少关注。

发明内容

[0006] 本发明因此提供了用于将(通常不可食用的)植物废弃物转换为随附权利要求中定义的生物聚合物的方法,所述权利要求构成本说明书不可分割的一部分。

[0007] 在它的实施方式中,本发明使制备具有如弹性、硬度、透明度、溶解度和环境稳定性的广泛的物理特征和机械性质的生物塑料成为可能。

[0008] 本方法的一个实施方式涉及通过将至少部分脱水的植物废弃物分散在无水三氟乙酸(TFA)中制备基本上或主要无定形的纤维素膜或板。在该实施方式中,通过溶解在包含无水三氟乙酸(已知其纤维素消晶(去结晶, decrystallisation)性质(参见Journal of Applied Polymer Science 45(10), 1857-1863, 1992))的无水溶剂混合物中将干燥的或至少部分脱水的植物残留的晶体纤维素组分转换为无定形状态。

[0009] 可替换地,无水溶剂混合物可以包含无水三氟乙酸和三氟乙酸酐(TFAn),参照酸的体积,三氟乙酸酐的量优选地是按体积计10至50%。

[0010] 使用TFA和TFAn的溶剂混合物给出与单独使用无水TFA相比快得多的溶解的优势;溶解因此可以在几小时之内发生,且此外不需要过滤未溶解的组分。如果将TFA-TFAn混合物加热至高达大约50°C的温度,例如45°C,那么还可以将溶解加速至小于一小时。

[0011] 还发现使用TFA-TFAn混合物使得到具有更高的弹性性质,在相同的条件下杨氏模

量显著降低的生物塑料成为可能。

[0012] 用作起始材料的植物废弃物优选地包含属于伞形科 (Apiaceae) 和苋科类 (Amaranthaceae) 的可食用植物的废弃物或剩余物, 如例如罗勒、欧芹和菠菜, 但还可以包含其他谷物残留、可可或坚果壳或其他绿色植物。

[0013] 术语“脱水的”不旨在表示对总体脱水的需要, 而仅表示在不需要经历加工消除废弃物的水含量的情况下的初始干燥处理, 其通过暴露于环境条件下可以简单进行。然而植物废弃物的自由水或结合水含量必须低并且例如不会导致在用上述无水溶剂处理期间纤维素部分的水解。

[0014] 根据本发明的方法容许存在相对少量的水, 例如按起始材料的重量计小于10%或更好小于5%; 然而使用完全无水的材料是优选的。

[0015] 优选地以例如具有10 μ m至200 μ m的颗粒尺寸的粉末的形式使用至少部分脱水的或干燥的废弃物材料, 尽管可以使用具有比通过实例的方式指出的那些更小或更大的大小的颗粒。

[0016] 一般, 该方法使用按重量计0.5%至5%, 更优选按重量计1%至2%的级别的植物废弃物在无水溶剂中的浓度。该百分比取决于起始植物材料的纤维素含量并且可以要求优化, 通过观察和确定使用的废弃物材料溶解在TFA中的速率以及由用TFA处理期间得到的最终溶液在特定时间的稠度和粘度可以容易实现该优化。

[0017] 通过指示的方式, 由脱水欧芹废弃物在TFA中的按重量计3%浓度, 可以得到在溶剂中处理几天之后具有适用于随后的铸塑方法的粘度的溶液。当期望时, 可以通过在环境温度下使用中等能量超声处理例如10分钟至40分钟加速废弃物材料的溶解。

[0018] 通常, 根据使用的废植物材料的来源, 在环境温度条件下在密闭容器中进行溶解优选大于3天的时间, 从而允许纤维素的缓慢溶解和消品。

[0019] 然而, 可以将得到的溶液存储和保持更长的时间段, 例如高达15天, 以确保从木质素 (lignin) 部分分离所有纤维素并使其有效溶解。在用无水溶剂处理期间, 将使用的萃取剂、着色剂和植物材料中的香精油注入溶液中且在任何情况下可将其保持在旨在经历铸塑的溶液中。

[0020] 延长存储之后, 因为植物着色剂、丹宁酸、类黄酮、类胡萝卜素、葱、甜菜碱等的萃取, 溶液变得有色。

[0021] 可替换地, 可以通过过滤或离心除去不期望的杂质或化合物、或不可溶部分。

[0022] 通过直接铸塑如此得到的溶液, 在非粘附性塑料材料的模具或不受TFA腐蚀 (攻击, attack) 的玻璃或陶瓷材料的模具中进行, 溶剂蒸发之后得到自支撑材料的膜和板。

[0023] 可以在环境条件下蒸出溶剂。TFA是可以被细菌降解的可生物降解的酸, 所以它的处置不会引起任何环境问题; 然而, 也可以在蒸发期间回收TFA并可以将其再循环至根据本发明的方法以使成本最小化。

[0024] 通过在TFA中直接铸塑植物废弃物溶液得到的膜、板或成型产物通常包含未溶解的植物材料如木质素、脂质或蜡。在溶剂中的溶解阶段之后, 可能期望通过离心或过滤 (例如用具有0.2 μ m孔的过滤器) 除去这种化合物, 以得到具有改善的和均匀的结构和光学特征的产物。

[0025] 在另一个实施方式中, 可以以任何期望的比例将得到的溶液 (除去或没有除去未

溶解的组分)与纯纤维素(微晶纤维素)在无水TFA中的光学澄清溶液混合,例如使用纤维素在TFA中的按重量计1%至4%的溶液。

[0026] 在另一个实施方式中,可以将溶液或悬浮液(过滤或没有过滤未溶解的组分)与可以溶解在TFA中的其他可生物相容的或可生物降解的聚合物混合。在这种情况下,优选的聚合物包含聚酰胺、聚己内酯、聚乙酸乙烯酯或聚乙酸乙烯酯乳液、聚酯,优选地包含由再循环和聚乙烯醇缩甲醛树脂得到的PET聚酯。这些聚合物在TFA中的溶液可以具有按TFA中的聚合物的重量计1%至5%的浓度。

[0027] 可以使用这些聚合物和用作起始材料的植物废弃物之间的任何重量比。甚至在这种情况下,如此得到的溶液可以经历铸塑用于生产复合塑料材料。

[0028] 在另一个实施方式中,可以将以上描述的植物废弃物的溶液或悬浮液与由包装材料废弃物(如例如由大麻纤维制成的用于咖啡的布袋或袋子)得到的TFA中的溶液组合。已知用作用于咖啡豆的布袋的纤维的这些纤维是商业可获得的(参见例如:<http://johnsonpaper.com/kona/>)。

[0029] 可以通过制备以上所描述的TFA中的溶液再循环(回收,重复利用,recycle)这种废弃物材料。

[0030] 由植物废弃物材料得到的与以上提及的聚合物组合的在TFA中或在TFA和三氟乙酸酐的混合物中的溶液在另一个实施方式中使用常规的静电纺丝技术可以经历纺丝,以得到具有交联的纤维状结构的产品,静电纺丝技术包括通过施加高电压至聚合物溶液制造具有小于几 μm 直径的纤维;该技术使得复合纤维的席子(垫,mats)成为可能,所述复合纤维结合了有用的植物成分如抗氧化剂、香精油、抗菌剂和/或宜人的芳香。还可以使用标准挤出技术加工上述的聚合物混合物以形成复合的生物塑料结构。

[0031] 在另一个实施方式中,优选在过滤之后以及优选在开始溶解5至15天的时间段之后,可以用丙酮进一步稀释植物废弃物在TFA或TFA和三氟乙酸酐的混合物中的溶液。可以添加用于稀释的丙酮的量将取决于溶剂中的溶液的老化时间并可以从25%用于短老化时间(例如5天)改变至90%用于长老化时间(例如29天),提及的量是指参照起始溶液或悬浮液的重量添加的丙酮的量。

[0032] 在该实施方式中,植物废弃物在TFA溶液或TFA和三氟乙酸酐的混合物中的浓度优选地在按重量计1%和3%之间。添加丙酮和机械混合(例如几分钟)之后,溶液可以经历之前所描述的铸塑。使用丙酮(其不是溶剂)发挥重要作用,其在于和TFA形成共沸混合物,使在环境条件下与丙酮一起蒸发TFA成为可能,大大防止了植物废弃物中纤维素部分的部分酰化。

[0033] 在又一个实施方式中,在使用标准溶剂萃取或蒸馏技术萃取香精油和/或抗氧化剂之后,可以将根据本发明的方法应用至之前已经被处理的植物废弃物。因为这种化合物中显著的初期还原,所以如此得到的塑料材料不具有抗微生物和抗氧化性质。

附图说明

[0034] 在附图中:

[0035] -图1示出了根据实施例1的纤维素膜和由欧芹得到的膜的机械性质(杨氏模量、拉伸应力和拉伸应变)作为在三氟乙酸中的处理时间的函数的柱状图;

[0036] -图2是由多种植物来源:欧芹、可可、水稻和菠菜得到的可生物降解膜的力/变形图;

[0037] -图3是关于根据实施例9使用TFA得到的可生物降解膜与TFA:TFAn比较的力/变形图。

具体实施方式

[0038] 实施例1

[0039] 将1%至3%的MCC或纸溶解在无水三氟乙酸中,制备微晶纤维素(MCC)或来自沃特曼(Whatman)纸的纯纤维素纤维的溶液。该溶液通常在3天之后变澄清。通过3天、7天、10天和14天之后铸塑该溶液可以得到膜;图1示出了这些膜的机械性质,与以下实施例2中得到的膜的机械性质进行比较。

[0040] 实施例2

[0041] 可以以与实施例1示出的方式类似的方式溶解来自欧芹加工植物的干燥的欧芹茎秆片,并且在相同的时间段,例如3天、7天、10天和14天、高达60天期间制备膜。图1比较了这些膜的机械性质与实施例1的膜的机械性质。

[0042] 实施例3

[0043] 可以如实施例1所描述的将由巧克力工业得到的可可废弃物(壳)溶解在无水三氟乙酸中。要求较长的处理时间以由可可废弃物得到塑料材料的膜。理想地,要求在三氟乙酸中溶解25至30天以实现膜生产状态。

[0044] 实施例4

[0045] 以类似的方式,如实施例1所描述的将脱水的水稻壳溶解在三氟乙酸中。然而,与实施例3所描述的可可废弃物的情况一样,如果将菠菜废弃物保持在溶液中长于25天的时间,则得到用于生产膜的最佳溶液。与由以上所描述的其他实施例得到的膜相比,29天之后由菠菜废弃物得到的膜软且有弹性;在这方面,参见图2的机械性质。

[0046] 实施例5

[0047] 可以如前述实施例所描述的加工脱水的水稻壳来生产膜。然而,与实施例3和4一样,水稻壳要求在三氟乙酸中较长的溶解时间;该时间优选地在25和30天之间。浸泡在酸中29天之后,通过铸塑水稻溶液可以得到具有良好结构的均匀薄膜(参见图2)。

[0048] 实施例6

[0049] 也可以由上述的植物废弃物的混合物得到生物膜。例如,可以以任何比例将实施例1中得到的纤维素溶液(优选3或7天之后)与实施例2中由欧芹得到的溶液(优选29天或更久之后)混合,以形成包含纤维素和欧芹的混合物的膜。

[0050] 实施例7

[0051] 类似地,可以以任何比值将实施例1的纤维素溶液与实施例3中由可可废弃物得到的溶液,或实施例4中由菠菜得到的溶液,或再次实施例5中来自水稻壳的溶液混合,确保所有这些植物废弃物溶液已经老化大于25天。

[0052] 实施例8

[0053] 还可以得到由实施例2、3、4或5中的溶液中的任一种以任何比值或任何组合得到的混合物形成的生物膜,条件是已经将获得的溶液处理了至少29天。

[0054] 表1示出了由图2的植物来源得到的膜的杨氏模量、拉伸应力和拉伸应变。

[0055] 表1

[0056]

植物材料	E (MPa)	拉伸应力 (MPa)	伸长率 (%)
可可	1128 ± 132	27 ± 4	9 ± 3
水稻	886 ± 156	6.4	1
欧芹	75 ± 17	5.2 ± 0.5	51 ± 6
菠菜	5 ± 0.6	1.4 ± 0.4	60 ± 1

[0057] 实施例9

[0058] 制备具有按体积计0.5:1的TFAn与TFA比值的TFA和TFAn的混合物。在密封容器中将溶液搅拌大约10分钟。将溶剂混合物中具有按重量计3%的固体浓度的微晶纤维素的颗粒添加至该溶液;然后将如此得到的混合物保持搅拌几小时直到溶解完成;通过加热至45至50℃的温度可以加速溶解至小于一小时。在相同条件下,与单独使用无水TFA得到的膜相比,铸塑之后得到的膜形式的塑料材料示出较高的拉伸应力值和较低的杨氏模量。对应的机械性质示出在图3和以下表2中。

[0059] 表2

样品	杨氏模量 (MPa)	拉伸应力 (MPa)	拉伸应变 (%)
MCC TFA	3127	61	3
MCC TFA:TFAn	1518	26	5.9

[0061] 实施例10

[0062] 使用脱水的植物废弃物如欧芹、菠菜、可可、水稻壳重复根据实施例9的方法,再次在这种情况下使用按体积计1:2比值的TFAn:TFA的无水溶剂,其中,参照溶剂混合物,废弃物浓度是按重量计1至3%。再次在这种情况下,使用所述溶剂混合物带来对脱水的植物废弃物的溶解速率的显著的加速。

[0063] 通过用溶剂混合物中按重量计3%的处理的材料浓度铸塑得到的膜的机械性质示于表3中。

[0064] 表3

[0065]

样品	在 TFA 中	在 TFA:TFAn (1:0.5) 中
----	---------	----------------------

[0066]

	杨氏模量 (MPa)	拉伸应力 (Mpa)	拉伸应变 (%)	杨氏模量 (MPa)	拉伸应力 (Mpa)	拉伸应变 (%)
可可 3% w/w	1000	30	10	850	20	28
欧芹 3% w/w	70	4.5	48	59	3.0	68
菠菜 3% w/w	4	2.0	58	2	1.5	70
水稻 3% w/w	1000	7.5	3.0	880	5.5	8.5

[0067] 实施例11

[0068] 步骤与实施例2中的一样,使用按重量计0.1至1的比值的纤维素和脱水植物废弃物的不同混合物,使用包含按体积计1:2的比值的TFAa:TFA的溶剂混合物和按重量计1至3%的溶剂中的浓度;搅拌混合物直到在数小时的过程中固体溶解;溶剂将溶解速率从几天急速加速至几小时。

[0069] 通过用溶剂混合物中按重量计3%的处理的材料浓度铸塑得到的膜的机械性质示于表4中。

[0070] 表4

[0071]

样品	在 TFA 中			在 TFA:TFAa (1:0.5) 中		
	杨氏模量 (MPa)	拉伸应力 (Mpa)	拉伸应变 (%)	杨氏模量 (MPa)	拉伸应力 (Mpa)	拉伸应变 (%)
菠菜:MCC 7:3 3% w/w	955	17	10	845	12	26
菠菜:MCC 1:9 3% w/w	2240	45	4	2016	33	12

[0072] 实施例12

[0073] 步骤与实施例11中一样,取代纤维素和脱水的植物废弃物(欧芹、菠菜、可可和水稻壳),使用以按重量计1至3%的量添加至包含按体积计1:2比值的TFAa:TFA的溶剂混合物的多种纤维素混合物与其他可生物降解的聚合物如聚己内酯、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯和它们的共聚物、聚乳酸和聚乳酸共聚物(按重量计纤维素:聚合物比值是0:1至1:0);搅拌混合物直到完全溶解在几小时内发生。溶剂将溶解速率从几天急速加速至几小时。

[0074] 通过使用溶剂混合物中按重量计3%的处理的材料浓度铸塑得到的膜的机械性质示于表5中。

[0075] 表5

[0076]

样品	在 TFA 中			在 TFA:TFAn (1:0.5) 中		
	杨氏模量 (MPa)	拉伸应力 (Mpa)	拉伸应变 (%)	杨氏模量 (MPa)	拉伸应力 (Mpa)	拉伸应变 (%)
聚乙烯醇 3% w/w	150	15	693	175	16	650
聚 乙 烯 醇 :MMC 1:1 3% w/w	260	12	100	350	13	102

[0077] 实施例13

[0078] 步骤与实施例12的一样,取代纤维素或纤维素与可生物降解的聚合物的混合物,使用以按重量计1至3%的量添加至包含按体积计TFAn:TFA 1:2的溶剂混合物的纤维素组合不可生物降解的聚合物(可溶于相同溶剂)如聚丙烯酸酯树脂和聚酰胺,如PMMA和尼龙(按重量计纤维素:聚合物比值是0:1至1:0);溶解混合物直到固体在几小时的范围内溶解。溶剂将溶解速率从几天急速加速至几小时。

[0079] 通过使用溶剂混合物中按重量计3%的处理的材料浓度铸塑得到的膜的机械性质示于表5中。

[0080] 表6

[0081]

样品	在 TFA 中			在 TFA:TFAn (1:0.5) 中		
	杨氏模量 (MPa)	拉伸应力 (Mpa)	拉伸应变 (%)	杨氏模量 (MPa)	拉伸应力 (Mpa)	拉伸应变 (%)
PMMA 3% w/w	2000	20	1.8	2100	23	2.5
PMMA:MMC 7:3 3% w/w	2300	65	5	2400	73	6.5

[0082] 实施例14

[0083] 可以将由实施例12和13得到的相对于聚合物优选包含按重量计小于50%纤维素或植物废弃物的聚合物混合物挤出为多种形状并模制,因为该混合物的非纤维素组分是可热压成形的聚合物,如生物类聚酯、聚丙烯酸酯和聚酰胺树脂。以这种方式,可以作为增强剂将纤维素自然保留和保存在挤出的最终产物中,而不必须在挤出期间以纳米粉末或纳米须的形式单独合成或添加,单独合成或添加更复杂且单独合成成本高。

[0084] 本发明因而提供了通过其可以再利用通常旨在燃烧的植物废弃物的方法,使可以得到具有广泛的性质的可生物降解的塑料材料,具体包括具有固有的抗氧化和抗菌性质、天然着色剂和芳香、以及抗微生物和抗真菌效果的那些。

[0085] 制造不要求高能消耗;使用常规的模制和挤出技术可以将该塑料材料转换为成

品。

[0086] 除此之外,得到的塑料材料是不透水的并可以使用常规的水类或有机溶剂类涂料涂覆。

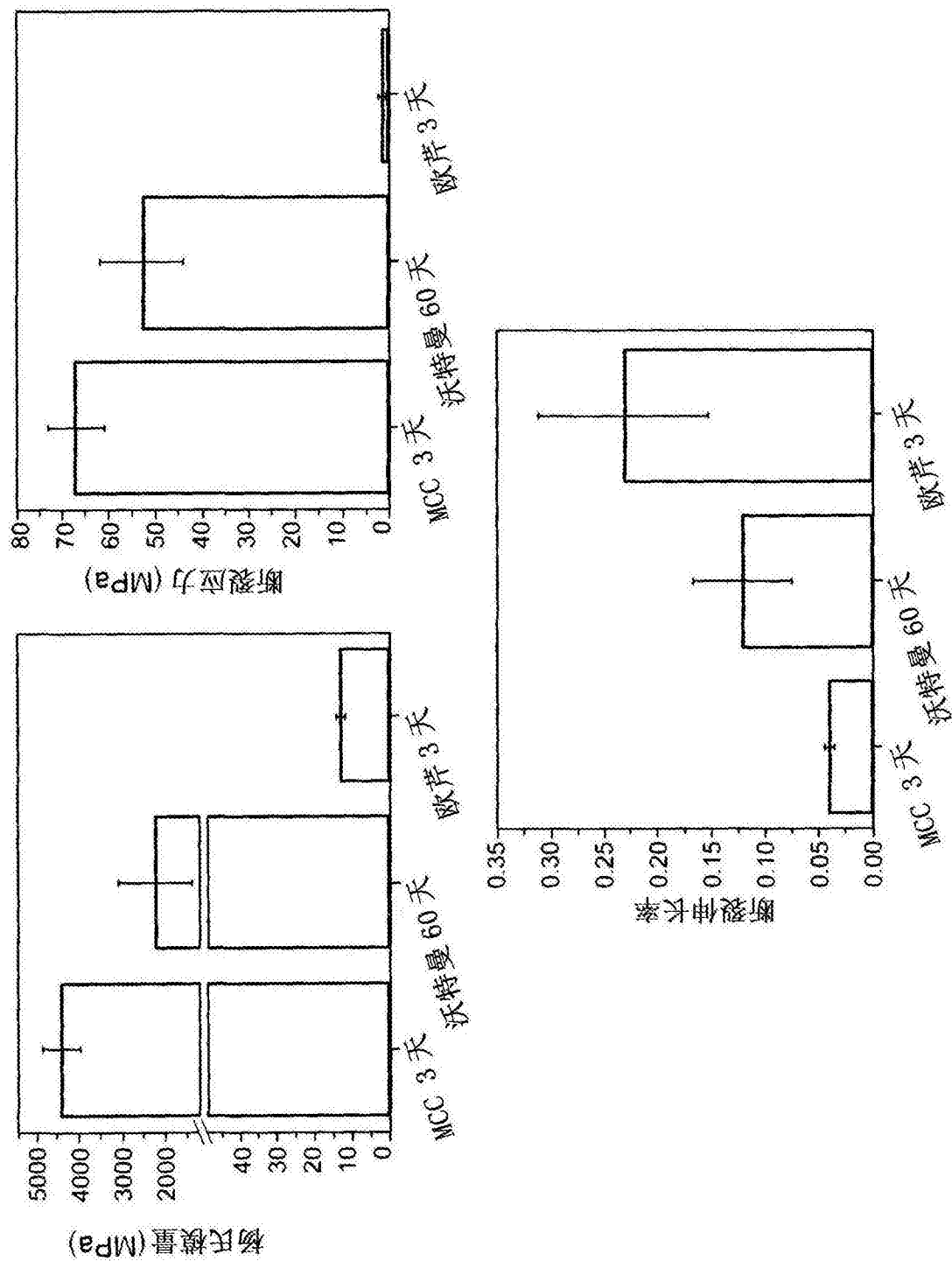


图1

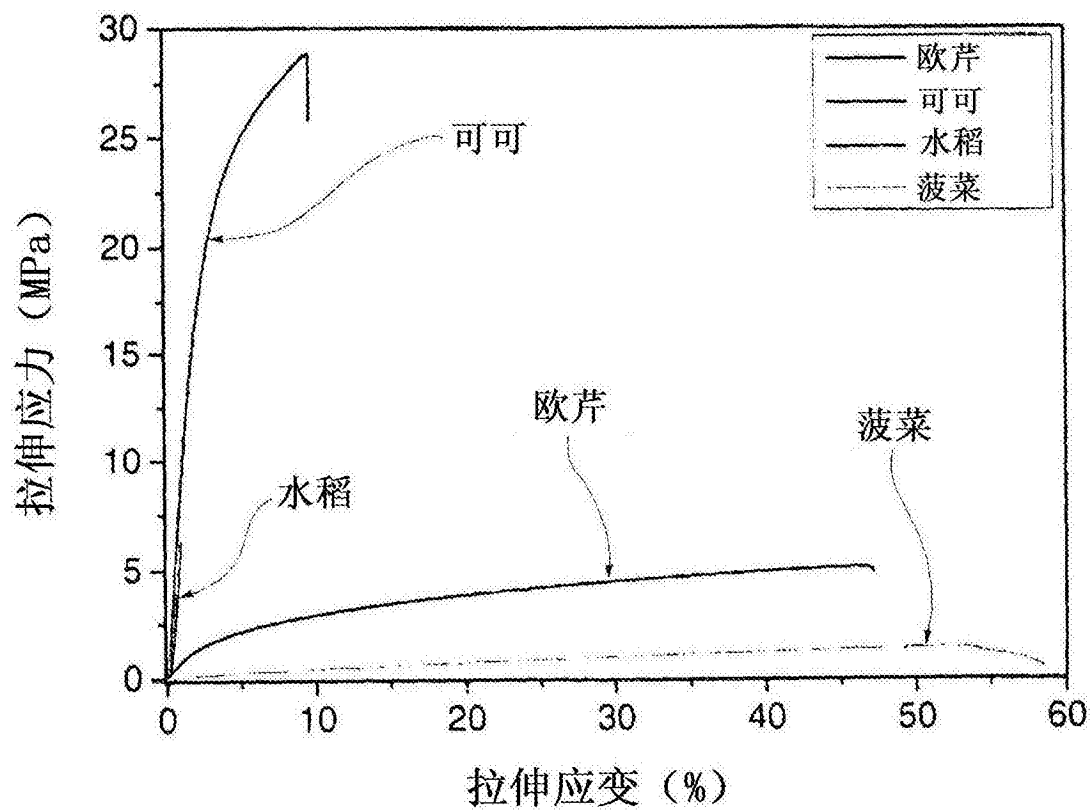


图2

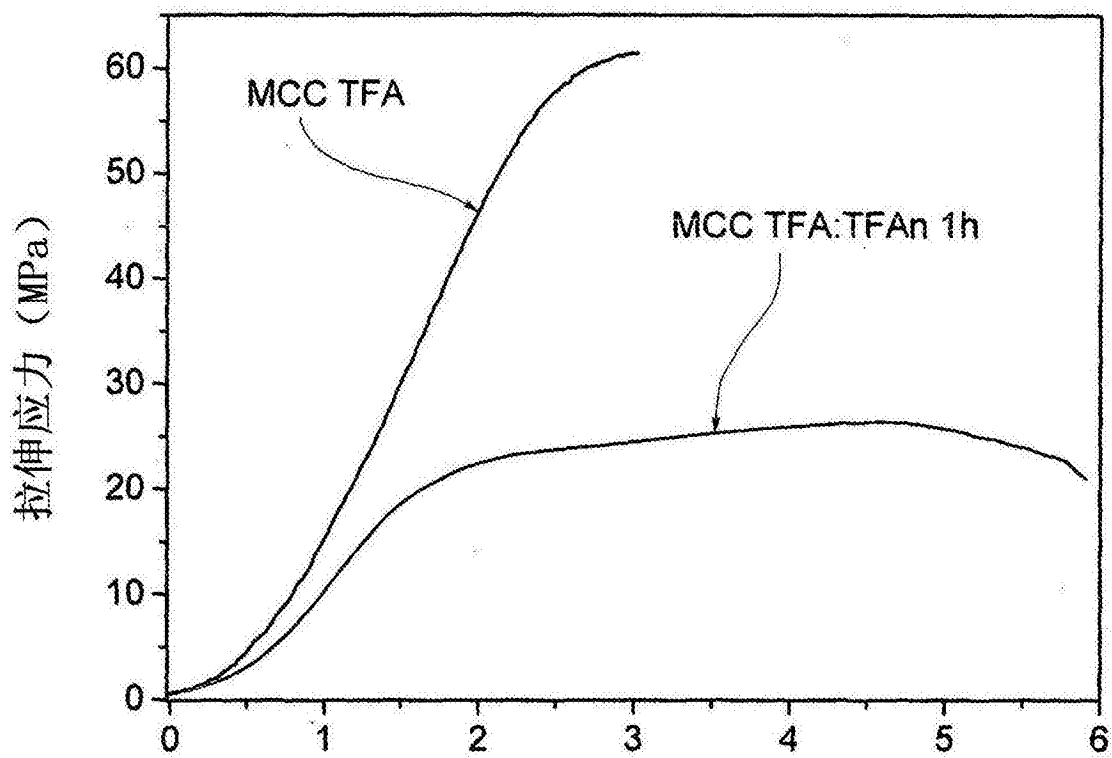


图3