



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105802452 B

(45)授权公告日 2018.12.25

(21)申请号 201410844601.0

(22)申请日 2014.12.30

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105802452 A

(43)申请公布日 2016.07.27

(73)专利权人 中国科学院宁波材料技术与工程研究所

地址 315201 浙江省宁波市镇海区庄市大道519号

(72)发明人 余海斌 刘栓 赵海超 顾林戴雷

(74)专利代理机构 杭州华进联浙知识产权代理有限公司 33250

代理人 李丽华

(51)Int.Cl.

C09D 163/02(2006.01)

C09D 7/62(2018.01)

C09D 5/08(2006.01)

C09C 1/46(2006.01)

C09C 3/08(2006.01)

审查员 杨姗姗

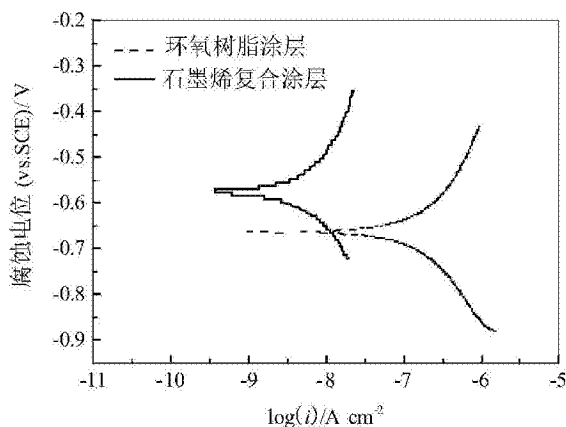
权利要求书1页 说明书6页 附图6页

(54)发明名称

一种石墨烯复合涂层、石墨烯复合涂料及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种石墨烯复合涂料,其由树脂、石墨烯、苯胺低聚物、分散介质及涂料助剂组成,在石墨烯复合涂料中所述石墨烯所占的质量百分数为0.01%~5%,该石墨烯通过与苯胺低聚物形成 $\pi-\pi$ 键而均匀分散于所述树脂中。本发明还提供了一种石墨烯复合涂料的制备方法和石墨烯复合涂层。



1. 一种石墨烯复合涂料, 其特征在于, 其由树脂、石墨烯、苯胺低聚物、分散介质及涂料助剂组成, 在石墨烯复合涂料中所述石墨烯所占的质量百分数为0.01%~5%, 该石墨烯通过与苯胺低聚物形成 π - π 键而均匀分散于所述树脂中;

所述石墨烯复合涂料通过以下步骤制得:

将苯胺低聚物和石墨烯分散于分散介质中, 使苯胺低聚物与石墨烯混合均匀并在苯胺低聚物与石墨烯之间形成 π - π 键得到石墨烯分散液;

提供一树脂, 向所述树脂中加入所述石墨烯分散液并混合均匀, 得到混合物A;

向所述混合物A中加入涂料助剂, 得到石墨烯复合涂料。

2. 根据权利要求1所述石墨烯复合涂料, 其特征在于, 所述苯胺低聚物与石墨烯的质量比为1:10~10:1。

3. 根据权利要求1所述石墨烯复合涂料, 其特征在于, 所述石墨烯的直径为5 μ m~50 μ m。

4. 根据权利要求1所述石墨烯复合涂料, 其特征在于, 所述苯胺低聚物为苯胺三聚体、苯胺四聚体、苯胺五聚体、苯胺六聚体中的一种或组合。

5. 根据权利要求1所述石墨烯复合涂料, 其特征在于, 所述分散介质为甲苯、二甲苯、丙酮、四氢呋喃、乙醇和二甲基亚砷中的一种或组合。

6. 根据权利要求1所述石墨烯复合涂料, 其特征在于, 所述树脂为环氧树脂、丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、丙烯酸聚氨酯树脂和氨基树脂中的一种或组合。

7. 根据权利要求1所述石墨烯复合涂料, 其特征在于, 所述涂料助剂包括防沉剂、消泡剂和流平剂, 所述防沉剂为气相二氧化硅、聚酰胺蜡和有机膨润土中的一种或组合, 所述消泡剂为二甲基硅油、醚酯化合物、改性矿物油、聚氧乙基甘油醚、小分子金属有机物和改性有机硅聚合物中的一种或组合, 所述流平剂为乙二醇丁醚、醋丁纤维素、聚丙烯酸酯类、硅油、羟甲基纤维素、聚二甲基硅烷、聚甲基苯基硅氧烷和改性有机硅化合物中的一种或组合。

8. 一种石墨烯复合涂层, 其特征在于, 其由树脂、石墨烯、苯胺低聚物及涂料助剂组成, 在石墨烯复合涂层中所述石墨烯所占的质量百分数为0.01%~5%, 该石墨烯通过与苯胺低聚物形成 π - π 键而均匀分散于所述树脂中。

9. 根据权利要求8所述石墨烯复合涂层, 其特征在于, 在石墨烯复合涂层中所述树脂所占的质量百分数为80%~95%, 所述苯胺低聚物所占的质量百分数为0.01%~5%, 所述涂料助剂所占的质量百分数为1%~10%。

一种石墨烯复合涂层、石墨烯复合涂料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种防腐涂料和防腐涂层,尤其涉及一种基于石墨烯的石墨烯复合涂层、石墨烯复合涂料及其制备方法。

背景技术

[0002] 防腐涂料,是指可对金属等起到防腐蚀的作用的油漆涂料。近几年国家一直在对地球十分之七的海洋加大投资力度,防腐涂料已成为涂料领域的重要的生力军,防腐涂料发挥着越来越大的作用,发展前景可观。目前的常见的防腐涂料有环氧树脂涂料、酚醛环氧涂料、聚氨酯防腐涂料等。这类涂料一般采用高分子聚合物或树脂,导致在成膜过程中,会留下微孔,在实际的使用过程中腐蚀性介质会通过微孔逐步渗透,进而腐蚀金属基体。

[0003] 石墨烯作为一种新型碳材料,因其具有出色的电子传导性能、耐磨减磨性能以及极高的比表面积而引起了广泛的研究兴趣。然而,直接将石墨烯添加到高分子聚合物或树脂中,石墨烯由于 π - π 共轭作用和范德华力吸附作用而容易发生团聚,而难以均匀分散于高分子聚合物或树脂中,导致微孔依然存在,形成的涂层的防护效果较差。

发明内容

[0004] 针对现有技术的不足,本发明的主要目的在于提供一种石墨烯复合涂层、石墨烯复合涂料及其制备方法,所述石墨烯复合涂料中石墨烯均匀分散于树脂中,所制得的涂层具有良好的耐水渗透性、防护能力强,可作为重防腐涂料应用于船舶、桥梁等相对苛刻腐蚀环境中。

[0005] 本发明提供一种石墨烯复合涂料,其由树脂、石墨烯、苯胺低聚物、分散介质及涂料助剂组成,在石墨烯复合涂料中所述石墨烯所占的质量百分数为0.01%~5%,该石墨烯通过与苯胺低聚物形成 π - π 键而均匀分散于所述树脂中。

[0006] 其中,所述苯胺低聚物与石墨烯的质量比为1:10~10:1。

[0007] 其中,所述石墨烯的直径为5 μ m~50 μ m。

[0008] 其中,所述苯胺低聚物为苯胺三聚体、苯胺四聚体、苯胺五聚体、苯胺六聚体中的一种或组合。

[0009] 其中,所述分散介质为甲苯、二甲苯、丙酮、四氢呋喃、乙醇和二甲基亚砷中的一种或组合。

[0010] 其中,所述树脂为环氧树脂、丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、丙烯酸聚氨酯树脂和氨基树脂中的一种或组合。

[0011] 其中,所述涂料助剂包括防沉剂、消泡剂和流平剂,所述防沉剂为气相二氧化硅、聚酰胺蜡和有机膨润土中的一种或组合,所述消泡剂为二甲基硅油、醚酯化合物、改性矿物油、聚氧乙基甘油醚、小分子金属有机物和改性有机硅聚合物中的一种或组合,所述流平剂为乙二醇丁醚、醋丁纤维素、聚丙烯酸酯类、硅油、羟甲基纤维素、聚二甲基硅烷、聚甲基苯基硅氧烷和改性有机硅化合物中的一种或组合。

[0012] 本发明还提供一种石墨烯复合涂料的制备方法,其包括以下步骤:将苯胺低聚物和石墨烯分散于分散介质中,使苯胺低聚物与石墨烯混合均匀并在苯胺低聚物与石墨烯之间形成 π - π 键得到石墨烯分散液;提供一树脂,向所述树脂中加入所述石墨烯分散液并混合均匀,得到混合物A;向所述混合物A中加入涂料助剂,得到石墨烯复合涂料,其中,在所述石墨烯复合涂料中所述石墨烯所占的质量百分数为0.01%~5%。

[0013] 本发明还提供一种石墨烯复合涂层,其由树脂、石墨烯、苯胺低聚物及涂料助剂组成,在石墨烯复合涂层中所述石墨烯所占的质量百分数为0.01%~5%,该石墨烯通过与苯胺低聚物形成 π - π 键而均匀分散于所述树脂中。

[0014] 其中,在石墨烯复合涂层中所述树脂所占的质量百分数为80%~95%,所述苯胺低聚物所占的质量百分数为0.01%~5%,所述涂料助剂所占的质量百分数为1%~10%。

[0015] 相较于现有技术,本发明提供的石墨烯复合涂料中,通过对石墨烯的表面经过苯胺低聚物的改性修饰,极大提高了石墨烯的分散性和化学稳定性,使得所述石墨烯均匀分散于所述树脂中,而石墨烯具有良好的疏水性能,故在应用过程中,可有效抑制水分子在形成的石墨烯复合涂层的表面吸附。同时,石墨烯具有二维片层结构,其在涂料中均匀分散,当形成石墨烯复合涂层后,石墨烯可层层叠加,形成致密的隔绝层,因而小分子腐蚀介质(水分子、氯离子等)很难通过这层致密的隔绝层,起到了突出的物理隔绝作用。即,所制得的石墨烯复合涂层具有良好的耐水渗透性、较强的防护能力、以及优异的防腐效果。并且,所述石墨烯复合涂料不含In、Sn等重金属元素,不会带来重金属污染的问题。本发明提供的石墨烯复合涂料的制备方法,通过制备工艺创新,可得到具有较好分散性和化学稳定性的石墨烯复合涂料,制备工艺简单,成本低廉,利于产业化。

附图说明

[0016] 图1为本发明苯胺三聚体的合成过程示意图。

[0017] 图2为实施例1所述石墨烯分散液(右)和未经处理的石墨烯经甲苯分散后(左)的照片。

[0018] 图3为实施例1所述石墨烯分散液的透射电镜照片。

[0019] 图4a为对比例2纯聚氨酯涂层经盐雾实验500小时后的表面形貌照片。

[0020] 图4b为实施例3所得的石墨烯复合涂层经盐雾实验500小时后的表面形貌照片。

[0021] 图5a为对比例1环氧树脂涂层在3.5wt%NaCl溶液中浸泡8天内的交流阻抗谱的阻抗复平面图。

[0022] 图5b为对比例1环氧树脂涂层在3.5wt%NaCl溶液中浸泡8天内的交流阻抗谱的波特图。

[0023] 图5c为实施例2所得的石墨烯复合涂层在3.5wt%NaCl溶液中浸泡8天内的交流阻抗谱的阻抗复平面图。

[0024] 图5d为实施例2所得的石墨烯复合涂层在3.5wt%NaCl溶液中浸泡8天内的交流阻抗谱的波特图。

[0025] 图6为实施例2所得的石墨烯复合涂层(对应实线)与对比例1环氧树脂涂层(对应虚线)在3.5wt%NaCl溶液中浸泡8天后的极化曲线。

[0026] 图7为实施例2所得的石墨烯复合涂层(对应b曲线)与对比例1环氧树脂涂层(对应

a曲线)在3.5wt%NaCl溶液中浸泡8天内的 $\lg Q_c - t^{1/2}$ 曲线及线性回归方程(其中, Q_c 为涂层的电容, t 为测试时间)。

[0027] 图8为实施例2所得的石墨烯复合涂层(c曲线)、对比例1环氧树脂涂层(对应b曲线)与市售环氧富锌涂层(对应a曲线)在3.5wt%NaCl溶液中浸泡8天后交流阻抗谱图。

具体实施方式

[0028] 以下将结合附图对本发明提供的石墨烯复合涂层、石墨烯复合涂料及其制备方法作进一步说明。

[0029] 本发明实施例提供一种石墨烯复合涂料的制备方法。该方法包括如下步骤:

[0030] 工序(1):将苯胺低聚物和石墨烯分散于分散介质中,使苯胺低聚物与石墨烯混合均匀并在苯胺低聚物与石墨烯之间形成 $\pi-\pi$ 键得到石墨烯分散液。所述苯胺低聚物具有良好的溶解性,可溶于所述分散介质中。所述苯胺低聚物用于修饰改性所述石墨烯。具体的,由于所述苯胺低聚物中的苯环和石墨烯结构相近,因而所述苯胺低聚物可与石墨烯之间形成 $\pi-\pi$ 键而实现与石墨烯均匀混合。需要指出的是,利用苯胺低聚物与石墨烯之间形成 $\pi-\pi$ 键,这种方式不同于化学接枝改性,其并不破坏石墨烯本身的结构,也不同于物理性包覆石墨烯的高分子,其并不牺牲石墨烯的性能。也就是说,通过苯胺低聚物修饰改性石墨烯,其仅使石墨烯的分散性和稳定性更好,而并不破坏石墨烯的结构,也不降低石墨烯原有的性能。

[0031] 可以理解,可通过高速搅拌、超声、球磨和/或砂磨的分散方法使石墨烯均匀分散,进一步使石墨烯与苯胺低聚物混合均匀。

[0032] 所述石墨烯的结构不限,其包括石墨烯纳米片、石墨烯微米片、石墨烯纳米带、少层石墨烯(2-5层)、多层石墨烯(2-9层)、石墨烯量子点以及这些石墨烯类材料的衍生物)。所述石墨烯材料的定义可参见文献“All in the graphene family-A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials”。所述石墨烯材料还可以选自厚度 $\leq 20\text{nm}$,更优选地,厚度 $\leq 10\text{nm}$ 的材料。在本实施例中,该石墨烯材料的厚度优选 $\leq 3\text{nm}$,石墨烯材料越薄,柔韧性越好,越容易加工。所述石墨烯材料的制备方法不限,采用本领域技术人员熟知的石墨烯产品或用常规的制备方法制备即可。本发明的石墨烯材料优选宁波墨西科技有限公司提供的石墨烯产品。石墨烯材料可以选自化学氧化法如Brodie法、Hummers法或Staudenmaier法中的任意一种方法制备的氧化石墨烯经热膨胀制得的石墨烯材料。也可以选用机械剥离、液相剥离或电化学剥离制备的石墨烯材料。所述石墨烯的直径为 $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 。所述苯胺低聚物为苯胺三聚体、苯胺四聚体、苯胺五聚体、苯胺六聚体中的一种或组合。所述苯胺三聚体的结构式请参阅图1。所述分散介质为甲苯、二甲苯、丙酮、四氢呋喃、乙醇和二甲基亚砷中的一种或几种混合溶剂。所述苯胺低聚物与石墨烯的质量比为1:10~10:1。优选地,所述苯胺低聚物与石墨烯的质量比为2:1~1:1。

[0033] 工序(2):提供一树脂,向所述树脂中加入所述石墨烯分散液并混合均匀,得到混合物A。可通过高速搅拌、超声、球磨和/或砂磨的分散方法使石墨烯分散液均匀分散于树脂中,进一步使石墨烯均匀分散于树脂中。所述树脂为环氧树脂、丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、丙烯酸聚氨酯树脂和氨基树脂中的一种或组合。

[0034] 工序(3):向所述混合物A中加入涂料助剂,得到石墨烯复合涂料。所述涂料助剂包

括防沉剂、消泡剂和流平剂。所述防沉剂为气相二氧化硅、聚酰胺蜡和有机膨润土中的一种或组合。所述消泡剂为二甲基硅油、醚酯化合物、改性矿物油、聚氧乙基甘油醚、小分子金属有机物和改性有机硅聚合物中的一种或组合。所述流平剂为乙二醇丁醚、醋丁纤维素、聚丙烯酸酯类、硅油、羟甲基纤维素、聚二甲基硅烷、聚甲基苯基硅氧烷和改性有机硅化合物中的一种或组合。可以理解,所述石墨烯复合涂料还可包括固化剂。所述固化剂可为聚酰胺,用于加速所述石墨烯复合涂料固化过程。

[0035] 得到的石墨烯复合涂料中所述石墨烯所占的质量百分数为0.01%~5%,优选为,0.2%~0.5%。

[0036] 本发明还提供一种采用上述方法制备的石墨烯复合涂料。该石墨烯复合涂料由树脂、石墨烯、苯胺低聚物、分散介质及涂料助剂组成。在石墨烯复合涂料中所述石墨烯所占的质量百分数为0.01%~5%。该石墨烯通过与苯胺低聚物形成 π - π 键而均匀分散于所述树脂中。

[0037] 本发明还提供一种采用上述石墨烯复合涂料制备的得到的石墨烯复合涂层。具体的,将上述石墨烯复合涂料通过刮涂、辊涂等手段涂覆于基体上,待所述石墨烯复合涂料中的分散介质挥发后而形成石墨烯复合涂层。所述石墨烯复合涂层由树脂、石墨烯、苯胺低聚物及涂料助剂组成。在石墨烯复合涂层中所述石墨烯所占的质量百分数为0.01%~5%。该石墨烯通过与苯胺低聚物形成 π - π 键而均匀分散于所述树脂中。在石墨烯复合涂层中所述树脂所占的质量百分数为80%~95%,所述苯胺低聚物所占的质量百分数为0.01%~5%,所述涂料助剂所占的质量百分数为1%~10%。

[0038] 本发明提供的石墨烯复合涂料中,通过对石墨烯的表面经过苯胺低聚物的改性修饰,极大提高了石墨烯的分散性和化学稳定性,使得所述石墨烯均匀分散于所述树脂中,而石墨烯具有良好的疏水性能,故在应用过程中,可有效抑制水分子在形成的石墨烯复合涂层的表面吸附。同时,石墨烯具有二维片层结构,其在涂料中均匀分散,当形成石墨烯复合涂层后,石墨烯可层层叠加,形成致密的隔绝层,因而小分子腐蚀介质(水分子、氯离子等)很难通过这层致密的隔绝层,起到了突出的物理隔绝作用。即,所制得的石墨烯复合涂层具有良好的耐水渗透性、较强的防护能力、以及优异的防腐效果。并且,所述石墨烯复合涂料不含In、Sn等重金属元素,不会带来重金属污染的问题。本发明提供的石墨烯复合涂料的制备方法,通过制备工艺创新,可得到具有较好分散性和化学稳定性的石墨烯复合涂料,制备工艺简单,成本低廉,利于产业化。

[0039] 为进一步描述本发明,下面为所述石墨烯复合涂料、石墨烯复合涂层的制备方法,在不同参数下的具体实施例:

[0040] 实施例1:

[0041] 将1.0g苯胺三聚体(合成过程见图1)以及1.0g石墨烯(购自宁波墨西科技有限公司)分散在1.0L甲苯溶液中,超声分散1小时,得到石墨烯分散液。石墨烯经苯胺三聚体修饰后在甲苯中的含量达到1g/L。所述石墨烯分散液与未经处理的石墨烯经甲苯分散后的对比效果见图2。所述石墨烯分散液电子透射电镜照片见图3。由图2和图3可见,石墨烯经过苯胺三聚体修饰后可均匀分散于甲苯中,所述石墨烯分散液中石墨烯呈片状结构。

[0042] 将所述石墨烯分散液加到45g环氧树脂中(型号为E44,购自江苏吴江合力树脂厂),混合后得到混合物A。再向所述混合物A中依次加入2g流平剂、4g消泡剂、2g防沉剂和

45g聚酰胺固化剂,搅拌均匀,即得到石墨烯复合涂料。

[0043] 实施例2:

[0044] 将2.0g苯胺四聚体以及1.0g石墨烯分散在1.0L甲苯溶液中,超声分散1小时,得到石墨烯分散液。石墨烯经苯胺四聚体修饰后在甲苯中的含量达到1g/L。

[0045] 将所述石墨烯分散液加到46g环氧树脂中((型号为E44,购自江苏吴江合力树脂厂),混合后得到混合物A。再向所述混合物A中依次加入1g流平剂、1g消泡剂、1g防沉剂和46g聚酰胺固化剂,搅拌均匀,即得到石墨烯复合涂料。

[0046] 将得到的石墨烯复合涂料涂覆于一碳钢基体上,待甲苯挥发后,得到石墨烯复合涂层。

[0047] 为了对比实验效果,还制备了对比例1环氧树脂涂层。对比例1中所述环氧树脂涂层的制备方法同实施例2,不同的是,没有加入石墨烯分散液。

[0048] 对实施例2所述石墨烯复合涂层以及对比例1的环氧树脂涂层进行防腐性能的测试。具体的,将所述石墨烯复合涂层与对比例1的环氧树脂涂层分别在3.5wt%NaCl溶液中浸泡8天,然后采用上海晨华CHI660E电化学工作站,分别得到石墨烯复合涂层和环氧树脂涂层的交流阻抗谱(见图5a至图5d)和动电位极化曲线(见图6)。由图5a至图5d、图6可知,所述石墨烯复合涂层比环氧树脂涂层的阻抗大。在浸泡8天后,石墨烯复合涂层的自腐蚀电流密度为 $5.23\text{nA} \cdot \text{cm}^{-2}$,而环氧树脂涂层的自腐蚀电流密度为 $158\text{nA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。这说明经过苯胺低聚物的改性修饰的石墨烯可均匀分散于树脂中,从而大大提高了石墨烯复合涂层的防腐性能。

[0049] 对实施例2所述石墨烯复合涂层以及对比例1的环氧树脂涂层进行耐水渗透性能的测试。具体的,通过对交流阻抗值进行拟合,以 1gQ_c (Q_c 为涂层电容)对 $t^{1/2}$ 作图,得到图7。通过线性拟合,可以分别得到环氧树脂涂层和石墨烯复合涂层的线性回归方程,进而计算得到环氧树脂涂层和石墨烯复合涂层的扩散系数分别为 $6.35 \times 10^{-11}\text{m}^2/\text{d}$ 和 $9.1 \times 10^{-12}\text{m}^2/\text{d}$ 。这说明经过苯胺低聚物的改性修饰的石墨烯可均匀分散于树脂中,从而减缓了水分子在石墨烯复合涂层中的扩散速度。

[0050] 将石墨烯涂层与纯环氧涂层,市售环氧富锌涂层在3.5wt%NaCl溶液中,通过对比8天后的交流阻抗谱图(见图8),可见石墨烯环氧涂层的防腐效果最好。

[0051] 实施例3:

[0052] 将1.5g苯胺三聚体以及1.5g石墨烯分散在1.0L甲苯溶液中,超声分散1小时得到石墨烯分散液。石墨烯经苯胺三聚体修饰后在甲苯中的含量达到1.5g/L。

[0053] 将所述石墨烯分散液加到90g聚氨酯中(购自宁波飞轮造漆有限责任公司),混合后得到混合物A。再向所述混合物A中依次加入2g流平剂、3g消泡剂、2g防沉剂,搅拌均匀,即得到石墨烯复合涂料。

[0054] 将得到的石墨烯复合涂料涂覆于一碳钢基体上,待甲苯挥发后,得到石墨烯复合涂层。

[0055] 为了对比实验效果,还制备了对比例2纯聚氨酯涂层。对比例2中所述纯聚氨酯涂层的制备方法同实施例3,不同的是,没有加入石墨烯分散液。

[0056] 对实施例3所述石墨烯复合涂层以及对比例2的纯聚氨酯涂层进行耐盐雾性能的测试。具体的,将所述石墨烯复合涂层与对比例2纯聚氨酯涂层分别置于盐雾试验箱中,

1000小时后取出,并在室温下干燥后进行拍照(见图4a和图4b)。由图4a和图4b可见,纯聚氨酯涂层的表面有明显的腐蚀坑出现,而石墨烯复合涂层的表面没有明显的腐蚀现象发生。

[0057] 实施例4:

[0058] 将1.5g苯胺三聚体以及2g石墨烯分散在1.0L甲苯溶液中,超声分散1小时,得到石墨烯分散液。石墨烯经苯胺四聚体修饰后在甲苯中的含量达到2g/L。

[0059] 将所述石墨烯分散液加到90g丙烯酸树脂中(购自山东潍坊富乐新材料有限公司),混合后得到混合物A。再向所述混合物A中依次加入2g流平剂、2.5g消泡剂、2g防沉剂,搅拌均匀,即得到石墨烯复合涂料。

[0060] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。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,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

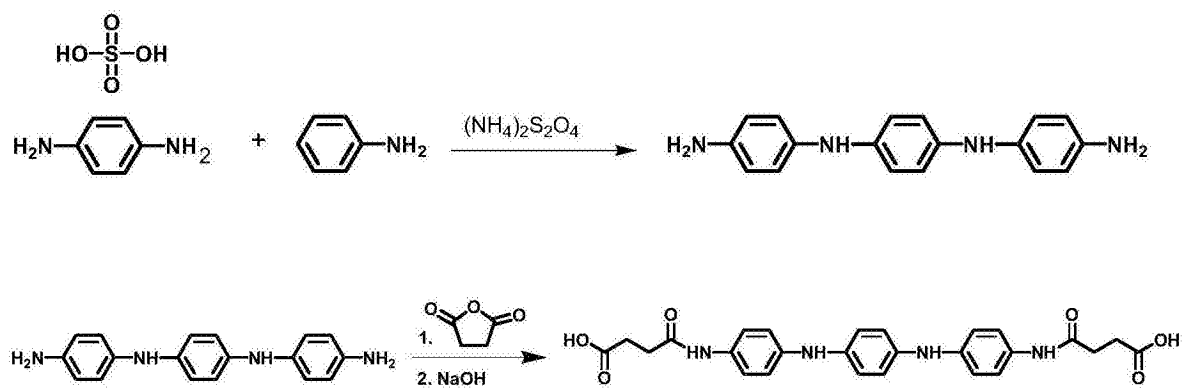


图1

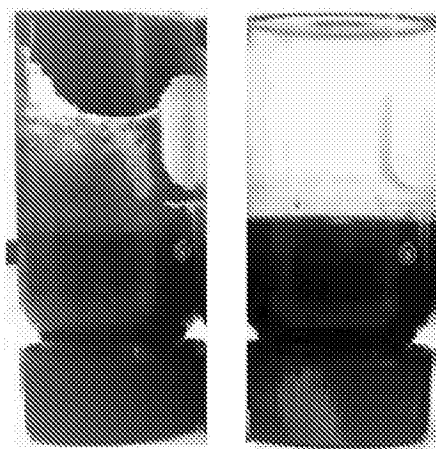


图2

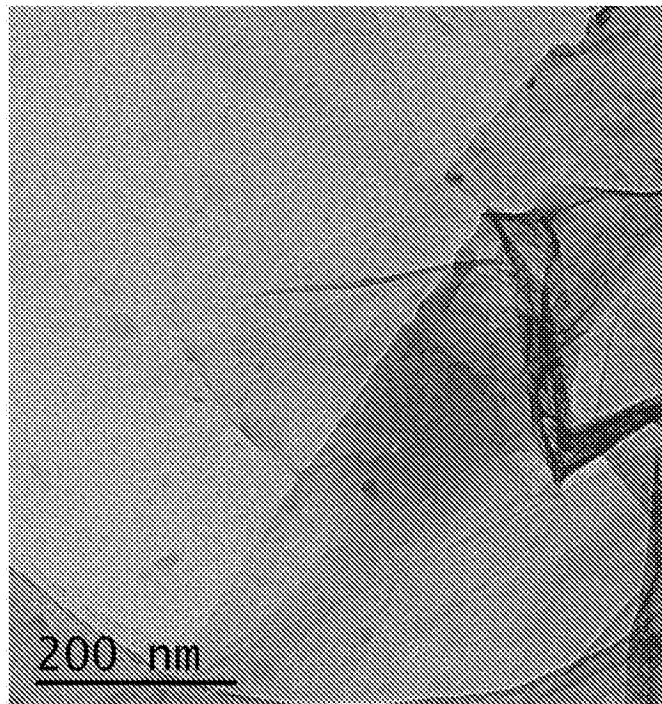


图3

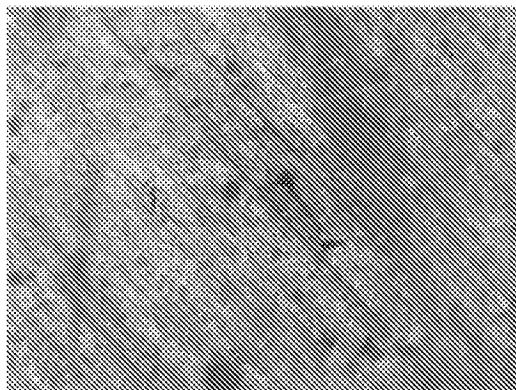


图4a

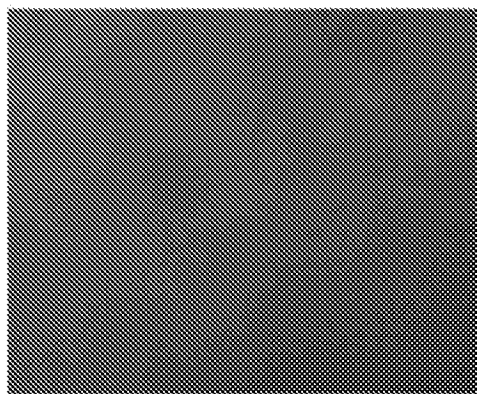


图4b

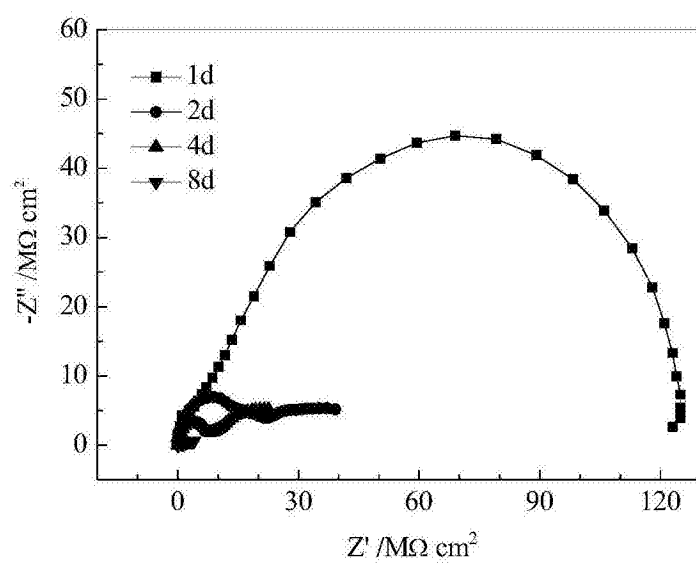


图5a

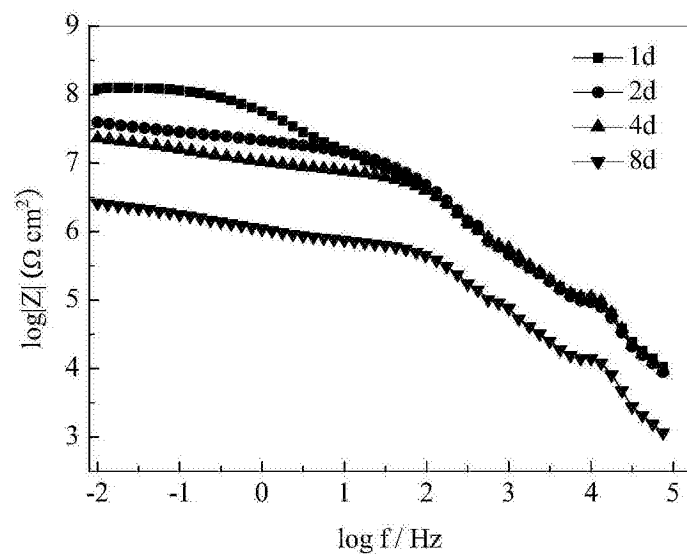


图5b

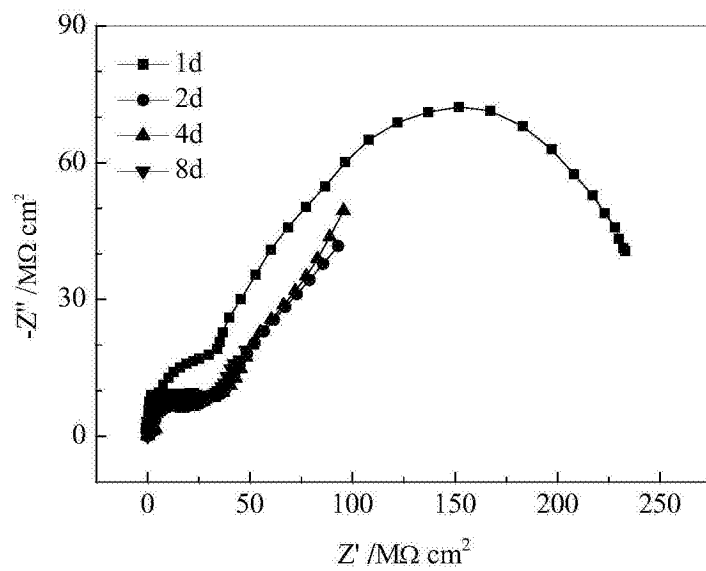


图5c

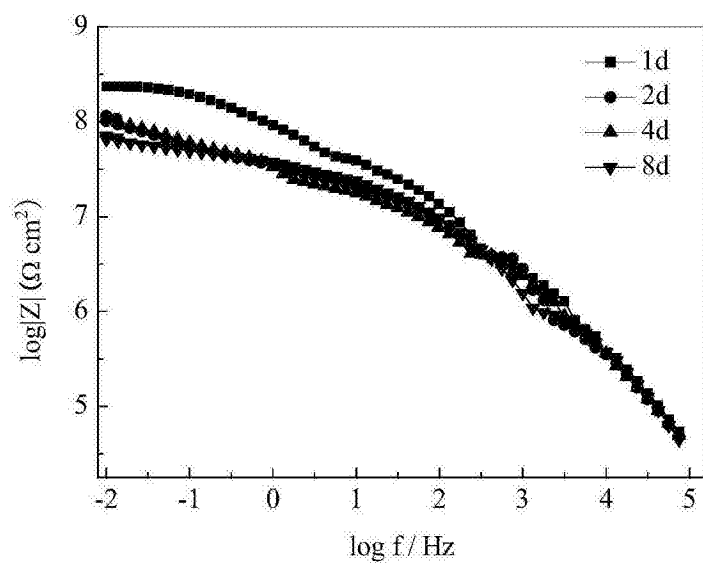


图5d

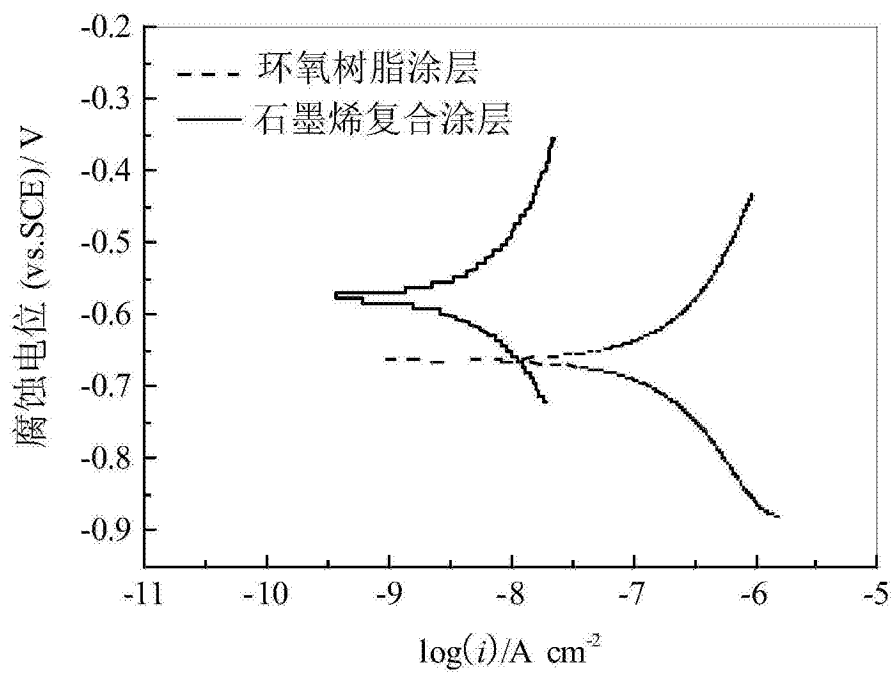


图6

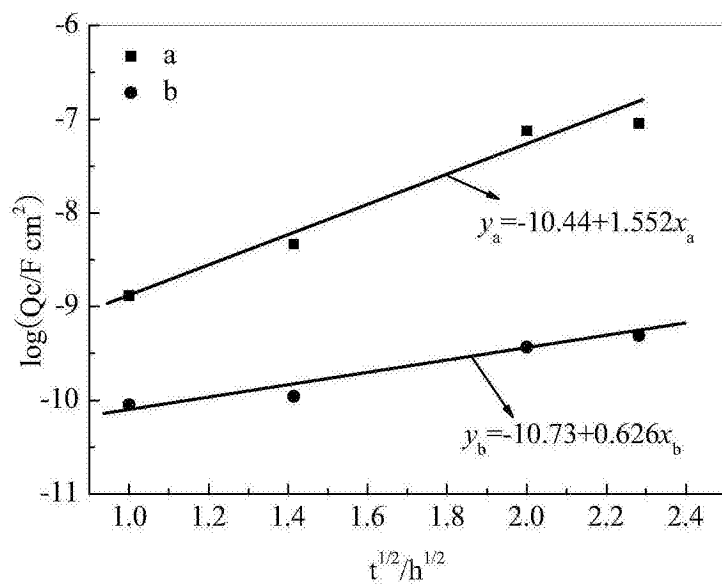


图7

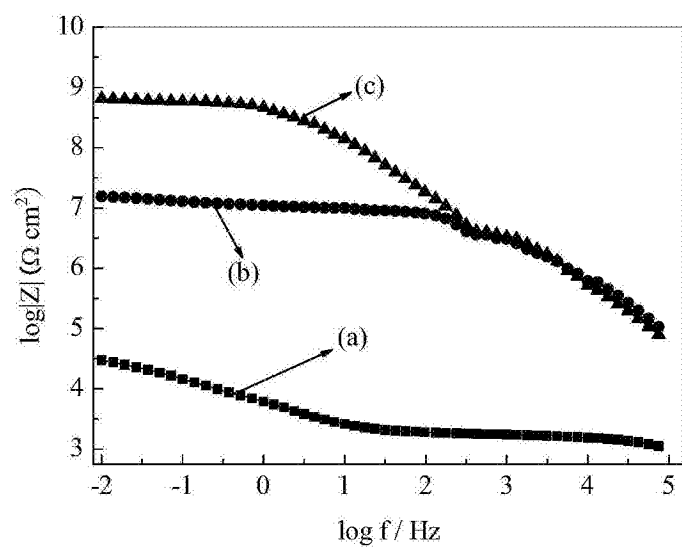


图8