



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113401500 B

(45) 授权公告日 2022. 10. 14

(21) 申请号 202110351756.0

C08J 5/18 (2006.01)

(22) 申请日 2021.03.31

C08L 1/32 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 刘琴

申请公布号 CN 113401500 A

(43) 申请公布日 2021.09.17

(73) 专利权人 香港理工大学深圳研究院

地址 518057 广东省深圳市南山区粤海街
道高新技术产业园南区粤兴一道18号
香港理工大学产学研大楼205室

(72) 发明人 黎永富 黄永德

(74) 专利代理机构 深圳市君胜知识产权代理事

务所(普通合伙) 44268

专利代理师 刘芙蓉

(51) Int. Cl.

B65D 65/38 (2006.01)

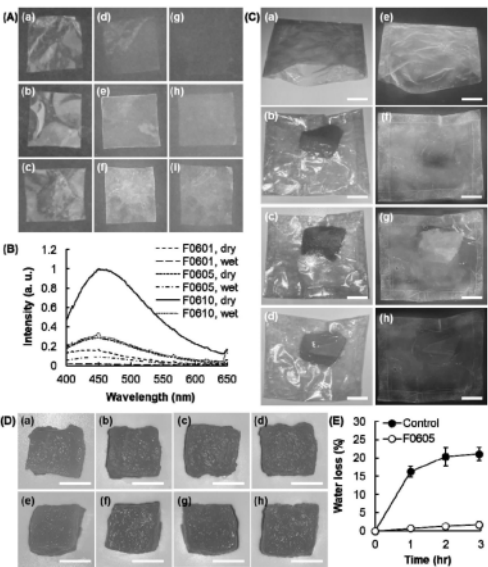
权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54) 发明名称

一种由纤维素衍生物制成的发光薄膜作为食物包装膜的应用

(57) 摘要

本发明公开一种由纤维素衍生物制成的发光薄膜作为食物包装膜的应用,所述纤维素衍生物为甲基丙烯酸基团修饰的羟丙基甲基纤维素。本发明该透明、柔韧的膜不仅具有较高的力学强度、生物相容性和热稳定性,而且具有可调的渗透性和良好的抗紫外线性能。更重要的是,即使将膜暴露在强烈紫外线辐射下,其性能的变化也可以忽略不计,这证明了CT膜的高耐久性。此外,该膜拥有自指示能力,并能够在冷冻肉制品解冻过程中展现发光强度的变化。以上特点都表明,该膜有作为一种双重自指示食品包装材料的潜力,这种材料不仅可以保护食品免受光照的影响,而且可以通过其可调的渗透性和可湿性来维持包装内环境,达到延长被包装食品保质期的目的。



1. 一种由纤维素衍生物制成的发光薄膜作为食物包装膜的应用,所述纤维素衍生物为甲基丙烯酸基团修饰的羟丙基甲基纤维素;

所述由纤维素衍生物制成的发光薄膜作为食物包装膜具有自指示能力,在食物解冻过程中展现发光强度变化;

所述由纤维素衍生物制成的发光薄膜作为食物包装膜具有可调的渗透性和可湿性。

2. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,所述发光薄膜的厚度为1nm-5cm。

3. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,所述纤维素衍生物的平均分子量为1000-6000000。

4. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,由纤维素衍生物制成发光薄膜的方法,包括步骤:

将所述纤维素衍生物溶解在溶剂中,得到纤维素衍生物溶液;

将所述纤维素衍生物溶液转移至基板表面;

将表面具有所述纤维素衍生物溶液的基板在真空下退火,直到溶剂完全蒸发,得到所述发光薄膜。

5. 根据权利要求4所述的应用,其特征在于,所述纤维素衍生物溶液的浓度为0.01%-20%。

6. 根据权利要求4所述的应用,其特征在于,所述退火的条件:在40℃的环境下保持10小时。

一种由纤维素衍生物制成的发光薄膜作为食物包装膜的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及食物包装材料技术领域,尤其涉及一种由纤维素衍生物制成的发光薄膜作为食物包装膜的应用。

背景技术

[0002] 食品包装用于保护食品不被环境污染,同时防止其他因素,如微生物、湿度、光照和气味等对食物造成的影响。包装可以延长食品的保质期,保证食品的安全和质量,从而减少对食品的浪费。直至目前,很多不同类型的膜已经被研发出来以作为食品包装。近年来,为了增强食品包装的功能性,一些研究开始使用不同类型的发光膜作为食品包装。在这类膜的制备中,普遍需要添加发光剂(如金属氧化物纳米颗粒和富勒烯C70),因此当它们被用作包装时,发光物质可能会渗入所保护的食品,进而影响到食物的口感,甚至会带来食品安全的问题。

发明内容

[0003] 鉴于上述现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种由纤维素衍生物制成的发光薄膜作为食物包装膜的应用,旨在解决现有发光食物包装膜中发光物质可能会渗入所保护的食品,进而影响到食物的口感,甚至会带来食品安全的问题。

[0004] 本发明的技术方案如下:

[0005] 一种主要由纤维素衍生物制成的发光薄膜作为食物包装膜的应用,所述纤维素衍生物为甲基丙烯酸基团修饰的羟丙基甲基纤维素。

[0006] 可选地,所述发光薄膜的厚度为1nm-5cm。

[0007] 可选地,所述纤维素衍生物的平均分子量为1000-6000000。

[0008] 可选地,由纤维素衍生物制成发光薄膜的方法,包括步骤:

[0009] 将所述纤维素衍生物溶解在溶剂中,得到纤维素衍生物溶液;

[0010] 将所述纤维素衍生物溶液转移至基板表面;

[0011] 将表面具有所述纤维素衍生物溶液的基板在真空下退火,直到溶剂完全蒸发,得到所述发光薄膜。

[0012] 可选地,所述纤维素衍生物溶液的浓度为0.01%-20%。

[0013] 可选地,所述退火的条件:在40℃的环境下保持10小时。

[0014] 有益效果:本发明提供了一种由纤维素衍生物制成的发光薄膜作为食物包装膜的应用。该透明、柔韧的膜不仅具有较高的力学强度、生物相容性和热稳定性,而且具有可调的渗透性和良好的抗紫外线性能。更重要的是,即使将膜暴露在强烈紫外线辐射下,其性能的变化也可以忽略不计,这证明了CT膜的高耐久性。此外,该膜拥有自指示能力,并能够在冷冻肉制品解冻过程中展现发光强度的变化。以上特点都表明,该膜有作为一种双重自指示食品包装材料的潜力,这种材料不仅可以保护食品免受光照的影响,而且可以通过其可调的渗透性和可湿性来维持包装内环境,达到延长被包装食品保质期的目的。

附图说明

[0015] 图1中(A)为(a)F0601、(b)F0605、(c)F0610、(d)F1505和(e)F5005 的图片,比例尺=1cm;(B)为CT06、CT15和CT50的平均分子量;(C)为(a) CT06、(b)CT15、(c)CT50、(d)F0605、(e)F1505和(f)F5005的FT-IR 光谱;(D)为(a)F0606、(b)F0605、(c)F0610、(d)F1505和(e)F5005 的厚度;(E)为不同膜的TG曲线。

[0016] 图2中(A)为在印刷文本上放置不同膜[(a)F0601、(b)F0605、(c)F0610、(d)F1505和(e)F5005]并拍摄,用于显示膜的高透明度;(B)为不同膜的UV-Vis透射光谱;(C)为不同膜的紫外阻隔因子;(D)为HepG2细胞经不同膜处理5小时后,(a)处理前和(b)处理后24小时孵育后的细胞存活率。(E)为腹腔注射二甲基亚砜CT溶液小鼠的相对体重的变化,二甲基亚砜溶剂注射为对照组。

[0017] 图3中(A)为(a)F0601、(b)F0605、(c)F0610、(d)F1505和(e)F5005 的SEM图像;(B)为(a)F0601、(b)F0605、(c)F0610、(d)F1505和(e)F5005 与水的接触角;(C)为(a)F0601、(b)F0605、(c)F0610、(d)F1505和(e)F5005的平均含水量;(D)为在4℃条件下,被储存在试管中的苹果块的重量变化;(E)为储藏在试管中的苹果块的图片((a,g)F0601,(b,h)F0605,(c,i)F0610,(d,j)F1505,(e,k)F5005)以及对照组的苹果块(f,l)。

[0018] 图4中(A)为(a,f)F0601、(b,g)F0605、(c,h)F0610、(d,i)F1505 和(e,j)F5005在(a-e)白光与(f-j)紫外光照射下的相片,比例尺=1cm;(B)为F0605的PL与PLE光谱;(C)为不同膜的PL光谱。

[0019] 图5中(A)为(a,d,g)F0601、(b,e,h)F0605和(c,f,i)F0610,在(a-f)干燥与(g-i)溶胀状态下的相片,在(a-c)白光与(d-i)紫外光照射下的相片;(B)为膜在干燥及浸湿状态下的PL光谱;(C)为(a,e)由F0605 制成的包装袋,包含(b,f)新鲜鸡胸肉、(c,g)冷冻鸡胸肉与(d,h)解冻后的鸡胸肉,在(a-d)白光与(e-h)紫外光照射下的相片,比例尺=1cm;(D)为(a-d)无包装(e-h)有F0605包装的鸡胸肉在静置(a,e)0hr、(b,f)1hr、(c,g)2hr和(d,h)3hr后的相片,比例尺=1cm;(E)为使用与未使用F0605包装的肉随时间改变的含水量变化。

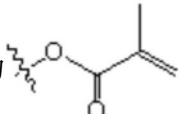
具体实施方式

[0020] 本发明提供一种由纤维素衍生物制成的发光薄膜作为食物包装膜的应用,为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确,以下对本发明进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0021] 现有发光膜作为食物包装膜,在该膜制备过程中普遍需要添加发光剂,这样导致发光物质可能会渗入所保护的食物,进而影响到食物的口感,甚至会带来食品安全的问题。

[0022] 基于此,本发明实施例提供一种主要由纤维素衍生物制成的发光薄膜作为食物包装膜的应用,所述纤维素衍生物为甲基丙烯酸基团修饰的羟丙基甲基纤维素。下文中,所述甲基丙烯酸基团修饰的羟丙基甲基纤维素可以简写为CT。

[0023] 本发明实施例中,纤维素衍生物为甲基丙烯酸基团修饰的羟丙基甲基纤维素,所

述甲基丙烯酸基团的结构为  为疏水性基团,将其修饰改性羟丙基甲基纤维素

获得甲基丙烯酸基团修饰的羟丙基甲基纤维素。

[0024] 羟丙基甲基纤维素 (HMPC) 为一类由纤维素醚化而成的高分子化合物,部分羟基被甲氧基和/或羟丙基取代,采用所述甲基丙烯酸基团对其进行修饰改性,制得所述甲基丙烯酸基团修饰的羟丙基甲基纤维素,其在水环境中可驱动物理缠结形成三维网络结构。

[0025] 需说明的是,所述甲基丙烯酸基团修饰的羟丙基甲基纤维素为现有技术,其其它相关细节及其制备方法请参见申请公布号为CN112175204A的专利。

[0026] 发明人意外地发现,所述甲基丙烯酸基团修饰的羟丙基甲基纤维素 (CT) 能够发光。尽管CT没有共轭结构,多电子杂原子之间 (尤其是在C=O, N=O, 和C=N等官能团的多电子杂原子) 通过空间非键相互作用缩小了最高占据分子轨道 (HOMO) 和最低未占分子轨道 (LUMO) 之间的能隙,使得CT 能够发光。由于CT自身发光的特性,且所述CT为簇聚诱导发光 (CTE),采用由所述CT制成的薄膜,所述薄膜能够发光,所述发光薄膜用于食物包装时,有效避免了现有发光薄膜中有潜在毒性的发光剂进入食物的问题。

[0027] 另外,由于簇聚诱导发光的强度会被纤维素衍生物分子的分子缠结所影响,所述发光薄膜的发光强度变化可以用于指示膜自身的性质以及润湿程度。本发明实施例以冷冻鸡胸为食品模型,验证了该薄膜用于食品包装时,对食物的保护作用和双重指示能力。

[0028] 此外,考虑到所述发光薄膜还拥有高度的可调节性、可忽略的毒性和一定紫外线屏蔽作用,它在食品包装方面有着极大的潜力,能够在有效实现多方面的保护的同时进行双重指示。

[0029] 在一种实施方式中,所述发光薄膜的厚度为1nm-5cm。

[0030] 在一种实施方式中,所述纤维素衍生物的平均分子量为1000-6000000。

[0031] 在一种实施方式中,由纤维素衍生物制成发光薄膜的方法,包括步骤:

[0032] (1) 将所述纤维素衍生物溶解在溶剂 (如乙醇等) 中,得到纤维素衍生物溶液;

[0033] (2) 将所述纤维素衍生物溶液转移至基板 (如玻璃) 表面;

[0034] (3) 将表面具有所述纤维素衍生物溶液的基板在真空下退火,直到溶剂完全蒸发,得到所述发光薄膜。

[0035] 本发明实施例中,采用溶液制膜法成功制备得到所述发光薄膜。

[0036] 在一种实施方式中,所述纤维素衍生物溶液的浓度为0.01%-20%。

[0037] 在一种实施方式中,所述退火的条件:在40℃的环境下保持10小时。

[0038] 下面通过具体的实施例对本发明作进一步地说明。

[0039] 本实施例薄膜的制备步骤如下:将适量CT溶解在乙醇中以达到所需浓度,得到CT溶液;将CT溶液倒入清洁的玻璃表面;把玻璃片放在40℃的环境并在真空下保持10小时,直到溶剂完全蒸发,得到薄膜。

[0040] 本实施例所做的表征测试如下:

[0041] 结构表征:使用FT-IR光谱仪对CT及其薄膜的结构进行了表征,所报告的光谱为16次扫描的平均值。

[0042] 接触角测量:使用接触角测量系统对薄膜的接触角进行分析,使用水进行测量。

[0043] PL特性:使用FLS920P荧光光谱仪进行PL表征,在激发波长370nm处进行了荧光光谱分析,在450nm的固定发射波长下获得PLE光谱。

[0044] 紫外-可见光谱法:使用紫外-可见分光光度计在200-700nm范围内记录薄膜样品的透射光谱,通过将400-700nm处的平均透射率除以350nm 处的透射率来计算UV阻挡因子。

[0045] GPC:将100mg的CT06、CT15或CT50溶解于10mL四氢呋喃(THF)中,在随后的GPC分析中采用该四氢呋喃作为流动相,超声处理10min以增强CT的溶解性。在分析过程中,流动相的流速设定为 $1.0\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。通过折射率检测器进行溶解检测。

[0046] 膜厚测量:使用数显千分尺测量薄膜厚度,精度为0.001mm。

[0047] 热重分析(TGA):使用热重分析仪,在40℃到600℃的氮气惰性气氛中,对不同膜样品进行热重分析。所有情况下的加热速率均设定为 $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

[0048] 扫描电镜(SEM)分析:样品首先溅射镀金,随后用SEM观察薄膜样品横截面的微观结构。

[0049] 平衡含水量(EWC)评估:将0.05g薄膜浸入100mL蒸馏水中。在不同的时间间隔,用滤纸把薄膜中多余的表面水分去除,然后测定薄膜样品的重量。重复该程序,直到观察到样品的重量不再增加。使用以下方程式计算样品的EWC:

$$[0050] \quad \text{EWC}(\%) = \frac{m_s - m_d}{m_s} \times 100\%$$

[0051] 其中 m_s 和 m_d 分别代表吸水后的膜的质量和吸水前的膜的质量。

[0052] 保湿性评价:把每个成熟的加拉苹果切成重量相似(8.5 ± 0.5 克)的12块,将每一块放入一个50毫升的离心管中,在盖子上钻一个直径为1.5厘米的孔。用薄膜覆盖该孔。其中一个盖子的孔没被覆盖以用作对照。所有试管均保持在 $4 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 。定期测量试管重量。每次测量三次。

[0053] 体外毒性评价:将HepG2细胞在补充有10%FBS,100UI/mL青霉素,100 $\mu\text{g/mL}$ 链霉素和2mM L-谷氨酰胺的DMEM中培养。在测定前24小时,将细胞分别接种在96孔板中,初始密度为每孔5,000个细胞,并在5% CO_2 的潮湿气氛下于37℃温育。同时,研磨适量的膜,并将其重新悬浮在新鲜细胞培养基中以获得具有所需浓度的悬浮液。使用0.45 μm 聚四氟乙烯(PTFE)过滤器过滤悬浮液。在实验期间,用100 μL 滤液替换每个孔中的培养液,在37℃温育5小时后,采用CellTiter 96Aqueous非放射性细胞增殖测定法测定每个孔中的细胞活力。

[0054] 体内毒性评估:以BALB/c裸鼠为模型,评价CT的体内毒性。F1505溶于二甲基亚砜中,产生5% (w/v) CT溶液。把溶液以腹腔注射的形式,以20mg kg^{-1} 的剂量注射到裸鼠体内。每天给小鼠称重。

[0055] 食品包装性能评价:把无骨去皮鸡胸均匀切割,以获得厚度相似,表面积约3.5 cm^2 的肉块。把肉块放在由F0601制作(尺寸为5cm \times 5cm)的袋子内,并贮存在环境条件下。另一个肉块则直接贮存在环境条件下作对照,并定时称重。

[0056] 本实施例的表征测试结果及分析如下:

[0057] 1、制膜与结构分析

[0058] CT是一种基于纤维素的衍生物,合成CT从纤维素的羟丙基化和甲基化开始,随后通过使用极性非质子溶剂作为反应介质促进酯交换。CT显示了其能够形成宏观上均匀的膜的能力,且其末没有产生脆性区域(见图1中A)。通过GPC估计,由CT06、CT15和CT50生成的CT,其平均分子量分别约为33.9kDa、45.1kDa与55.9kDa(见图1中B)。当CT浓度从1% (w/v)增加到10% (w/v)时,薄膜的厚度从 $22.2 \pm 4.5\mu\text{m}$ 增加到 $85.3 \pm 11.4\mu\text{m}$,同时,当CT的平均分子量从33.9kDa增加到55.9kDa时,薄膜的厚度从 $71.1 \pm 8.1\mu\text{m}$ 增加到 $117.4 \pm 10.0\mu\text{m}$ (见图1中D)。薄膜的厚度随着CT的浓度或平均分子量改变而改变的情况发生,一定程度上是因为

制膜溶液粘滞性不同,进而导致溶液可铺展性不同。CT的浓度或分子量越高,用于制膜的溶液粘度越大,这可能导致在制膜过程中,溶液的可分散性下降,从而导致薄膜厚度增加。

[0059] CT结构由FT-IR光谱分析得出(见图1中C)。CT的FT-IR光谱中,1720 cm^{-1} 处的峰值来自于甲基丙烯酸酯基团的C=O伸缩振动。同时,在2800和3000 cm^{-1} 之间的波数范围内检测的信号来自C-H伸缩振动。CT制膜前与制膜后的光谱无明显区别,这说明成膜过程对CT的结构没有明显的影响。同时,不同膜样品的热稳定性通过TGA得出。所有样品的TG曲线表明,无论所采用的CT的浓度或平均分子量如何,膜在300℃左右的温度下都是热稳定的,且在300和400℃之间发生热分解,重量百分比在此段显著减少($\Delta m=80.98\%$)(见图1中E)。

[0060] 2、膜的透明度与抗紫外线能力

[0061] 膜的不透明度是影响消费者选择的一个重要因素。UV-vis光谱显示,所有薄膜样品都是光透明的,在可见光范围(400-700nm)内的透射率约为60-85%(见图2中A-B)。CT浓度或分子量的增加可导致可见光范围内透射率值的降低。值得注意的是,所有膜样品在UVA(320-400nm,长波辐射)和UVB(280-320nm,短波辐射)区域中都显示出能吸收UV的能力,UV阻挡因子在1.05-1.24之间(见图2中C)。因此,本实施例薄膜可以通过显著减少或消除紫外线透射来避免食品的紫外线降解。

[0062] 3、膜的毒性检测

[0063] 食品包装膜需要直接接触食品,因此必须保证薄膜的低毒性。本实施例检测了薄膜在体外和体内的毒性。前者以HepG2细胞为模型,检测膜的细胞毒性。选择该细胞系是因为它的可获得性、表型稳定性以及更重要的是,它具有正常肝细胞典型的多种基因型特征。因此,该细胞系已被视为细胞毒性研究的人源肝细胞替代品,并已被用于测试食品包装膜的毒性。本实施例中,在所有浓度下,CT添加5小时后的细胞活力损失都可忽略不计(见图2中D),因此,这些膜具有低细胞毒性。为了检测潜在的慢性细胞毒性,在处理24小时后检测细胞活力,结果证明没有细胞活力丧失。在体内环境中,CT溶液不会导致小鼠体重显著减轻(见图2中E)。以上结果都证明了本实施例的食品包装膜所带来的毒性可忽略不计。

[0064] 4、膜的阻隔性能

[0065] 对膜横截面的SEM分析表明,无论薄膜生产过程中采用的CT浓度或平均分子量如何,所有膜都显示出高度致密的微观结构和低孔隙率(见图3中A)。溶胀性和可湿性是影响膜耐水性的两个重要因素。通过接触角测量可确定膜的可湿性,结果表明,随着CT的浓度或平均分子量的增加,膜的可湿性减少(见图3中B),造成此结果的一部分原因是CT的疏水性会随CT分子量的增加而增加。同时,随着制膜溶液浓度的增加,薄膜中CT分子间的纠缠度增大,CT分子之间的相互作用逐渐变强。由于竞争性结合效应,CT亲水基团和水分子之间的相互作用可能减少,因此当制膜溶液浓度增加时,膜可湿性降低。此外,膜可湿性的降低也是其溶胀能力会随着CT浓度或平均分子量的增加而降低的原因(见图3中C)。图3中D为在4℃条件下,被储存在试管中的苹果块的重量变化。试管的盖子上有一孔,由不同的膜覆盖。而作为对照组的试管,其盖上的孔则未被覆盖。图3中E为储藏在试管中的苹果块的图片((a,g)F0601,(b,h)F0605,(c,i)F0610,(d,j)F1505,(e,k)F5005)以及对照组的苹果块(f,l)。这些苹果块在4℃条件下分别储存了(a-f)0天及(g-l)7天。试管的盖子上有一孔,由不同的膜覆盖。而作为对照组的试管,其盖上的孔则未被覆盖。

[0066] 5、食品包装膜的双重指示应用

[0067] 本实施例中所有的膜在紫外线照射下都会显示出不同程度的发光(见图4中A)。这种发光归因于CT的CTE。尽管没有共轭结构,多电子杂原子之间通过空间非键相互作用缩小了HOMO和LUMO之间的能隙,使得CT能够发光。膜在约450nm处呈现PL峰,PL激发(PLE)峰在约370nm处(见图4中B)。膜的发光强度与成膜CT的浓度与分子量正相关关系(见图4中C)。CT的浓度和分子量不仅决定了膜的阻隔性和可湿性,还与发光强度呈正相关的关系,因此该CT膜能够指示自身的屏障性质。

[0068] 除此之外,当膜溶胀时,膜的发光强度显著降低(见图5中A-B),这是由于在溶胀过程中,膜的体积增加,分子纠缠度降低,进而导致CTE强度减少。由于膜的发光强度与CT浓度和分子量呈正相关,本实施例的膜拥有双重自指示能力。为了证明该膜的双重自指示能力在食品包装应用中的有效性,本实施例以鸡胸肉作为食品模型,验证了该膜用于食品包装时,对食物的保护作用 and 双重指示能力(见图5中C-E)。早期的一项研究表明,反复冻融对食品,特别是肉制品的食用品质有一定影响,反复冻融可能导致牛肉颜色的变化以及牛肉嫩度和汁水含量的下降。现有有进行类似的研究,其检测了冻融循环对鲶鱼鱼片的食用品质和生化特性的影响,指出反复冻融循环会损伤细胞和血红素蛋白,导致促氧化剂的释放。

[0069] 综上所述,本发明提供的一种由纤维素衍生物制成的发光薄膜作为食物包装膜的应用。该透明、柔韧的膜不仅具有较高的力学强度、生物相容性和热稳定性,而且具有可调的渗透性和良好的抗紫外线性能。更重要的是,即使将膜暴露在强烈紫外线辐射下,其性能的变化也可以忽略不计,这证明了CT膜的高耐久性。此外,该膜拥有自指示能力,并能够在冷冻肉制品解冻过程中展现发光强度的变化。以上特点都表明,该膜有作为一种双重自指示食品包装材料的潜力,这种材料不仅可以保护食品免受光照的影响,而且可以通过其可调的渗透性和可湿性来维持包装内环境,达到延长被包装食品保质期的目的。

[0070] 应当理解的是,本发明的应用不限于上述的举例,对本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或变换,所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

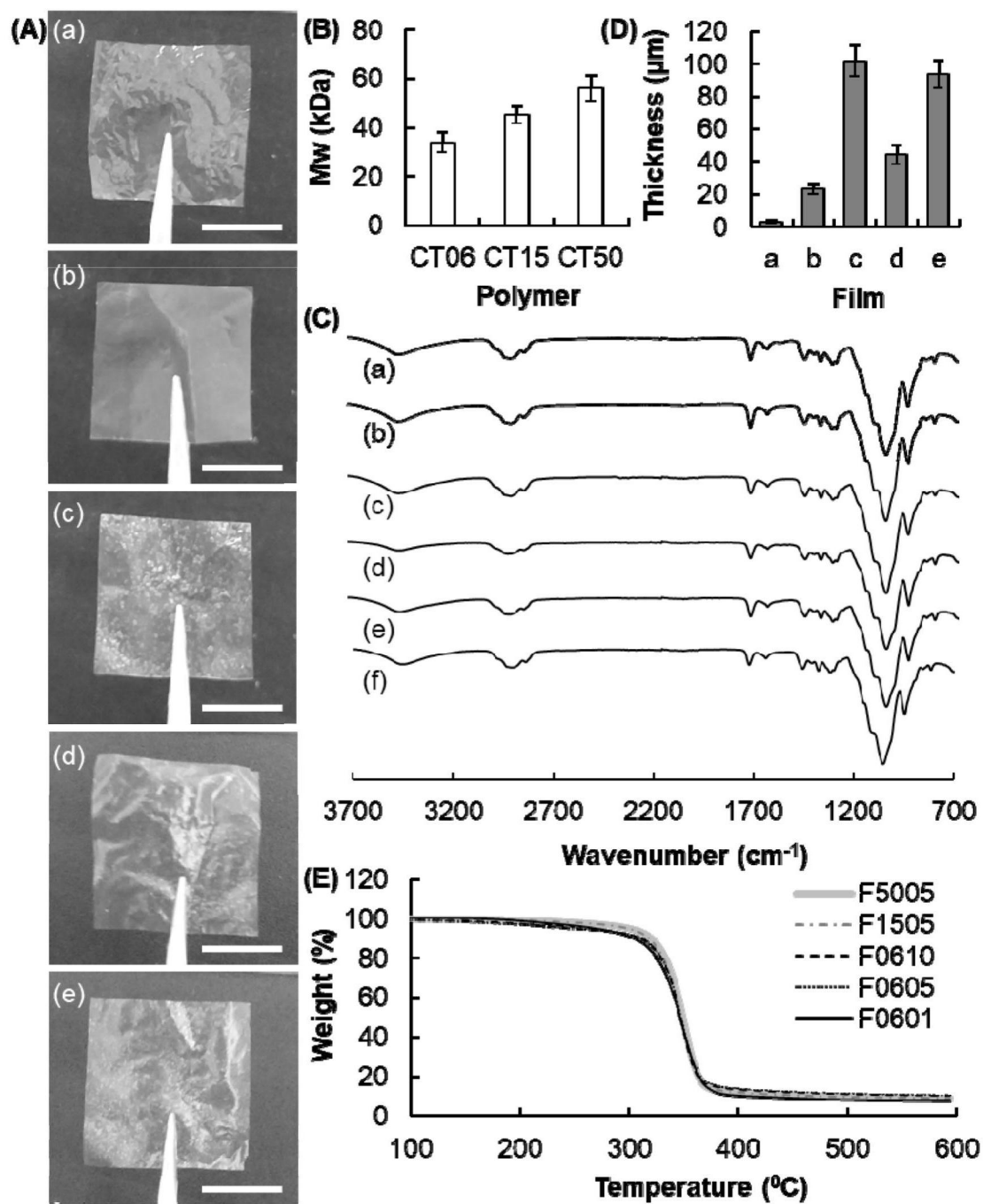


图1

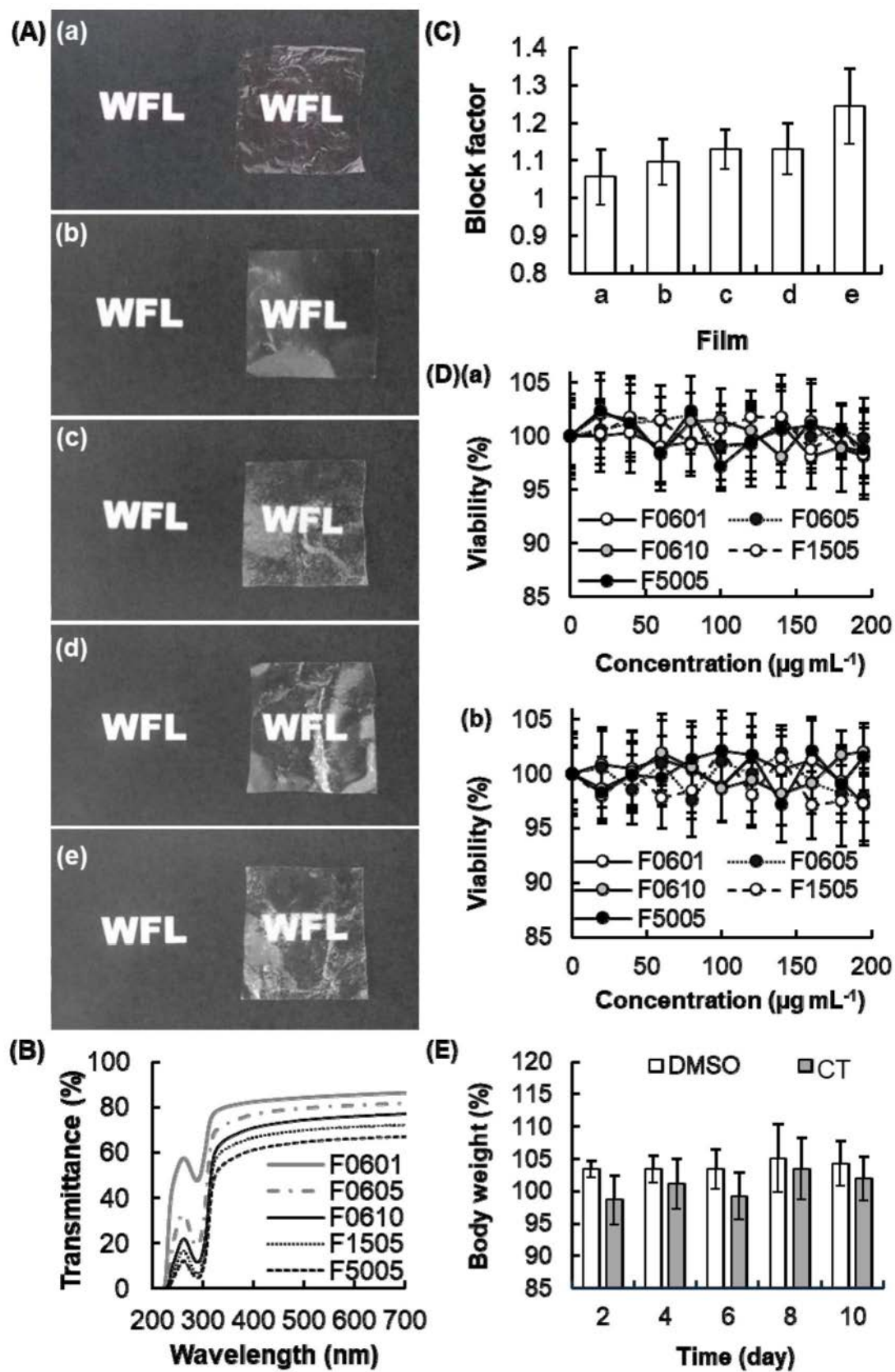


图2

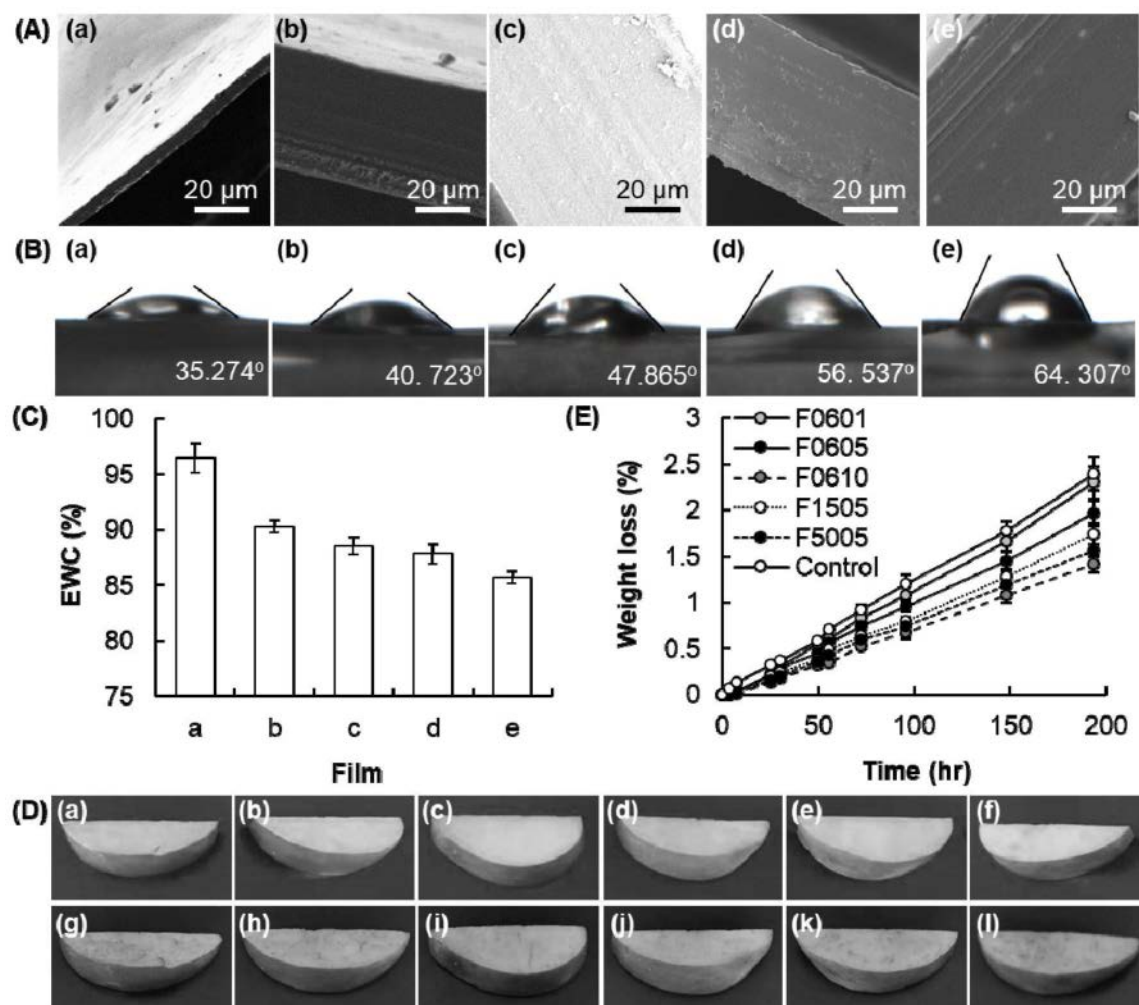


图3

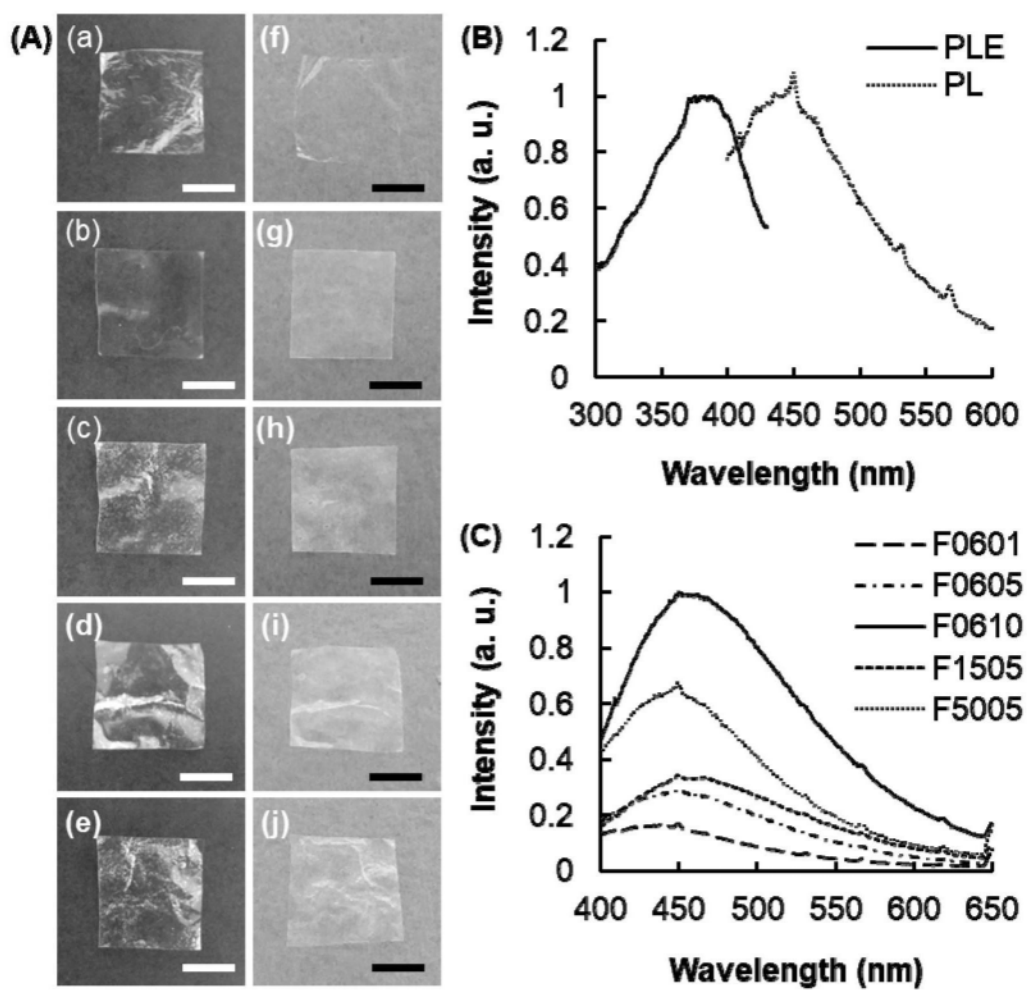


图4

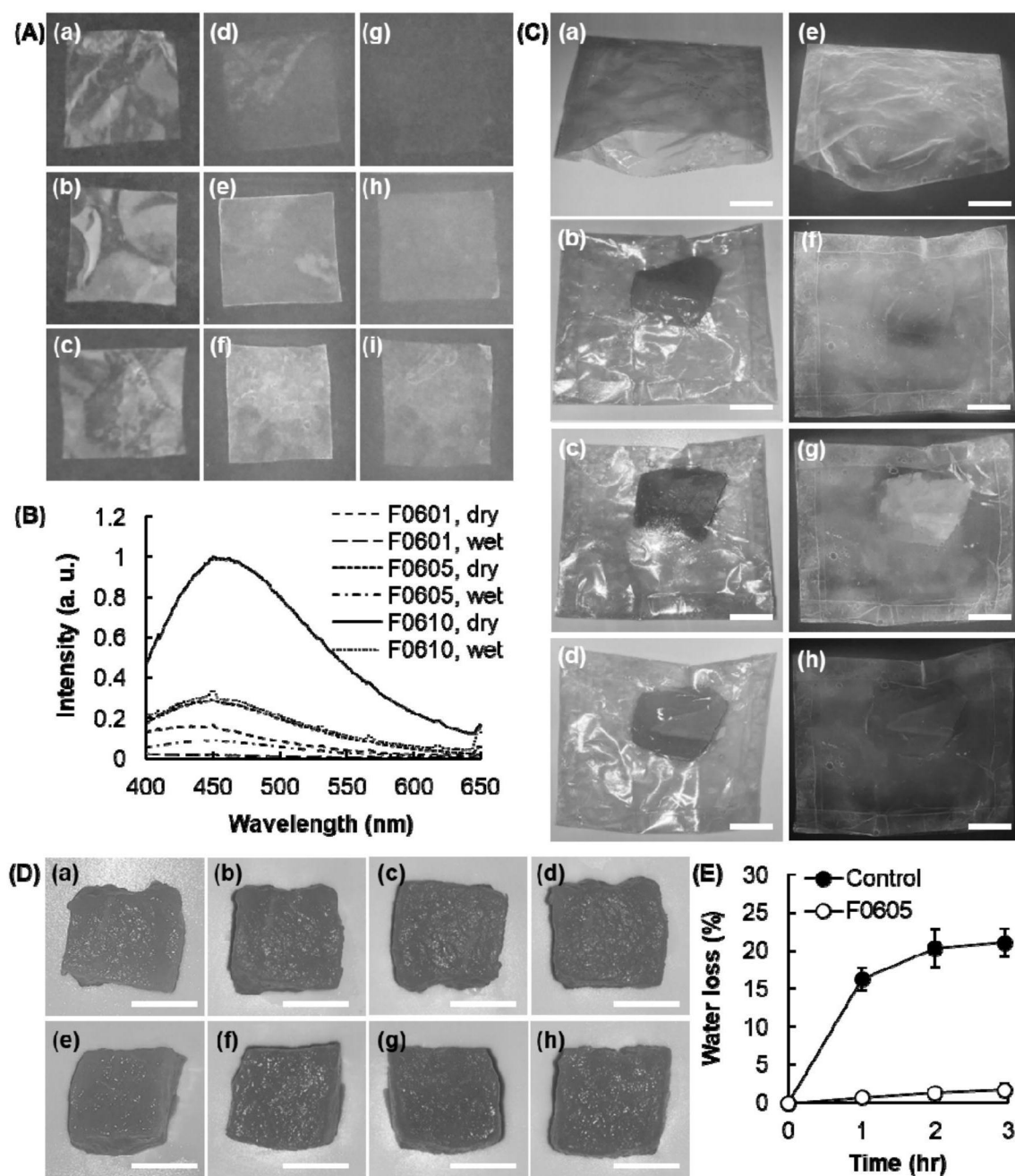


图5