

AIL-N₂O₅-HNO₃ 体系中硝解 DADN 制备 HMX

何志勇¹, 罗 军¹, 汪 平¹, 吕春绪¹, 徐 容², 李金山²

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘 要:在酸性离子液体(AIL)催化下利用 N₂O₅ 硝解 DADN 制备了 HMX。考察了离子液体用量、反应时间、物料配比、不同离子液体对硝解反应的影响,在优化条件下进行了对比试验。结果表明,在所用的 21 种 AIL 中, [Et₃NH]TsO 具有最好的催化效果, HMX 的纯度为 99%, 收率可达到 95.6%, 离子液体可以通过简单的萃取后回收使用 5 次, 催化效果没有明显的降低。

关键词:有机化学; 离子液体; DADN; HMX; 硝解; N₂O₅

中图分类号: TJ55; O621.25⁺5.4

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2011)05-0001-04

Nitrolysis of DADN to Prepare HMX in AIL-N₂O₅-HNO₃ System

HE Zhi-yong¹, LUO Jun¹, WANG Ping¹, Lü Chun-xu¹, XU Rong², LI Jin-shan²

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094,

China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang Sichuan 621900, China)

Abstract: Study on the nitrolysis of DADN to HMX was carried out in N₂O₅-HNO₃ system under the catalysis of acidic ionic liquid (AIL). The effects of various parameters, such as dosage of the AIL, the molar ratio of materials, reaction time, reaction temperature and AIL type on the nitrolysis were investigated. The results showed that [Et₃NH]TsO was the best catalyst among 21 AIL used. The purity of HMX obtained was 99%. HMX could be achieved in a higher yield of up to 95.6%. AIL could be efficiently recovered by simple extraction without any apparent loss of catalytic activity even after five runs.

Key words: organic chemistry; acidic ionic liquid; DADN; HMX; nitrolysis; N₂O₅

引 言

HMX 是目前综合性能优良的高能炸药,但由于生产成本高,其应用受到限制^[1]。世界各国对其制备开展了研究,其中 DADN 法制备 HMX 的特点是收率高、纯度好,美国认为此法生产 HMX 的成本比贝克曼法低^[2]。Siele 等^[3]对 N₂O₅ 硝化 DADN 进行了研究, HMX 的收率达到 82%。但是由于 N₂O₅ 的热稳定性低以及 N₂O₅ 不易制备等原因,前人在研究 DADN 硝解反应时,重点用聚磷酸/HNO₃ 体系作硝化剂^[4],收率达到 86% 以上,但聚磷酸和硝酸需要大大过量,对设备的腐蚀性大。以 DADN 为原料,采用不同硝化试剂制备

HMX 各有其优缺点^[5],但总体而言, N₂O₅-HNO₃ 体系具有收率高,废酸少,硝化剂过量少等优点。葛忠学和钱华等人利用 N₂O₅-HNO₃ 硝解 DADN 制备 HMX,得率分别为 96% 和 94.3%^[2,6]。

离子液体作为环境友好的催化剂已引起广大研究者的普遍关注^[7]。而绿色硝化剂 N₂O₅ 相对于传统的硝磺混酸,具有反应快速,温度易控制,产物分离容易、纯度高,能有效减少废酸等特点,尤其适用于含能材料的制备^[8]。文献^[6,9-10]报道了两者的联合使用具有许多优点。

本研究联合使用绿色催化剂离子液体和绿色硝化剂 N₂O₅ 催化硝解 DADN 制备 HMX,取得了满意的结果,为 HMX 的制备提供新的途径。

收稿日期: 2011-06-09; 修回日期: 2011-08-05

基金项目: 国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院联合基金资助项目(10976014)

作者简介: 何志勇(1975-),男,博士研究生,从事含能材料和绿色化学研究。

通讯作者: 罗军(1975-),男,副教授,从事含能材料、药物中间体合成和绿色化学研究。

1 实 验

1.1 材料和仪器

离子液体 [Hmim] X、[(CH₂)₄SO₃HPy] X、[(CH₂)₄SO₃HMim] X、[Et₃NH] X、[Et₃N(CH₂)₄SO₃H] X、[Caprolactam] X、PEG₁₀₀₀-DAIL (X)₂ (X = NO₃⁻、HSO₄⁻、pTSA⁻) 分别按照参考文献制备^[11-17]。

WRS-1B 数字熔点测定仪, 上海精密科学仪器有限公司; MB154S 型红外光谱仪, 加拿大 Boman 公司, KBr 压片; 300 MHz 核磁共振仪, 德国 Bruker-Daltonik 公司, 内标为四甲基硅烷; DL25 电位滴定仪, 瑞士 Mettler-Toledo 公司; 纯度测定用高效液相色谱仪, Waters Alliance HPLC 系统, C18 柱, 流动相甲醇和水 (体积比 70 : 30), 检测波长 230 nm, 流速 1 mL/min。其他试剂均为市售分析纯。

1.2 试验方法

将质量分数 98% 的 HNO₃ (22.2 g, 355.3 mmol) 倒入四口烧瓶中, 强烈搅拌, 用冷冻低温循环槽降温, 保持体系温度低于 0℃, 再加入 N₂O₅ (5.60 g, 51.80 mmol) 和离子液体 0.77 g [(CH₂)₄SO₃HPy]NO₃ (2.76 mmol), 然后将 DADN (5.00 g, 17.3 mmol) 分批加入反应瓶中, 加料时间 10 min, 然后将反应混合物在 40℃ 反应 2 h。反应结束后加入 1 g 水, 搅拌 10 min, 减压蒸馏回收硝酸和乙酸, 将瓶中的剩余物加入二氯甲烷浸泡, 然后过滤, 滤液旋蒸除掉二氯甲烷得离子液体, 滤饼用水洗涤, 丙酮转晶, 干燥后得到 β-HMX, 纯度 99%。IR、¹H NMR 和 m. p. 数据与文献^[2] 相同。

2 结果与讨论

2.1 离子液体用量对 HMX 收率的影响

在反应温度 50℃, 反应时间 3 h, 物料配比 $n(\text{HNO}_3) : n(\text{N}_2\text{O}_5) : n(\text{DADN}) = 20 : 3 : 1$, 离子液体 [(CH₂)₄SO₃HPy]NO₃ 摩尔分数为底物的 1.0%~8.0% 条件下, 考察了离子液体用量对 HMX 收率的影响, 结果见表 1。

从表 1 可以看出, 随着离子液体用量的增加, DADN 硝解产物 HMX 的产率先增加后减少, 当离子液体的摩尔分数为底物的 4.0% 时, HMX 的产率最高为 91.6%。由于随着离子液体用量的增加, 离子液体可能参与硝化反应, 消耗了部分 N₂O₅, 硝化

剂的硝化能力变弱, 因此, 离子液体最佳摩尔用量为反应底物的 4.0%。

表 1 离子液体用量对 HMX 收率的影响

Table 1 Effect of the dosage of AIL on the yield of HMX

序号	$n(\text{AIL})/\%$	$y(\text{HMX})/\%$
1	0	82.3
2	1.0	84.1
3	1.5	86.5
4	2.0	88.4
5	4.0	91.6
6	6.0	90.2
7	8.0	88.6

注: HMX 的收率 $y(\text{HMX})/\% = m(\text{HMX}) \times 290/[m(\text{DADN}) \times 296] \times 100\%$, 下表同。

2.2 反应温度对 HMX 收率的影响

在反应时间 3 h, $n(\text{HNO}_3) : n(\text{N}_2\text{O}_5) : n(\text{DADN}) = 20 : 3 : 1$, 离子液体 [(CH₂)₄SO₃HPy]NO₃ 的摩尔分数为底物 4.0% 的条件下, 考察了反应温度对 HMX 收率的影响, 结果见表 2。

表 2 反应温度对 HMX 收率的影响

Table 2 Effect of reaction temperature on the yield of HMX

序号	$t/^\circ\text{C}$	$y(\text{HMX})/\%$
1	20	45.8
2	30	65.9
3	40	92.8
4	50	91.6
5	60	80.7
6	70	68.6

由表 2 可知, 温度较低时硝化剂的活性不高, 20℃ 时收率只有 45.8%, 40℃ 时收率达到 92.8%。纯 N₂O₅ 在 50℃ 时的半衰期为 19 min, 溶解在有机溶剂和硝酸中其半衰期会延长^[3], 但是当温度超过 40℃ 后, 反应溶液呈红棕色, 红色硝烟增多, N₂O₅ 分解加快, 硝化剂减少, 同时氮氧化物增多, 氧化加强, 反应过于激烈, 氮杂环易破裂, 导致 HMX 收率下降, 当温度升高到 70℃ 时, 收率仅为 68.6%。因此, 最佳反应温度为 40℃。

2.3 反应时间对 HMX 收率的影响

在反应温度 40℃, $n(\text{HNO}_3) : n(\text{N}_2\text{O}_5) : n(\text{DADN}) = 20 : 3 : 1$, 离子液体 [(CH₂)₄SO₃HPy]NO₃ 的摩尔分数为底物的 4.0% 条件下, 考察了反应时间对 HMX 收率的影响, 结果见表 3。

表 3 反应时间对 HMX 收率的影响

Table 3 Effect of reaction time on the yield of HMX

序号	t/h	y(HMX)/%
1	0.5	73.8
2	1	88.9
3	2	93.6
4	3	92.6
5	4	91.6

从表 3 可知,随着反应时间的增长,HMX 收率升高,2h 时收率达到最大值 93.6%,之后收率略微降低,是由于在酸性条件下时间过长,HMX 会有少量分解,因此,最佳反应时间为 2h。

2.4 物料比对 HMX 收率的影响

反应时间为 2h,温度 40℃,离子液体 [(CH₂)₄SO₃HPy]NO₃ 的摩尔分数为底物的 4.0% 条件下,考察了 HNO₃、N₂O₅ 和 DADN 的物料对比对 HMX 收率的影响,结果见表 4。

表 4 物料对比对 HMX 收率的影响

Table 4 Effect of molar ratio of materials on the yield of HMX

序号	n(HNO ₃):n(N ₂ O ₅):n(DADN)	y(HMX)/%
1	5:3:1	68.5
2	10:3:1	88.4
3	20:3:1	93.4
4	30:3:1	86.7
5	20:1:1	50.2
6	20:2:1	80.8
7	20:4:1	68.2

从表 4 可以看出,当 N₂O₅ 用量一定,硝酸用量较少时,N₂O₅ 的含量较高(质量分数达到 50.5%),大部分 N₂O₅ 无法溶解在体系中参与反应,因而 HMX 收率较低;随着硝酸用量的增加,N₂O₅ 逐渐溶解在反应体系中,HMX 的收率又逐渐增加,当 N₂O₅ 质量分数达到 20% 左右(即 n(HNO₃):n(N₂O₅):n(DADN)=20:3:1)时,HMX 收率达到 93.4%。而当硝酸用量一定,N₂O₅ 含量太低时,类似于纯硝酸参与反应,硝酰阳离子较少,不易进行反应,HMX 收率较低。随着 N₂O₅ 用量的增加,提供了大量的 NO₂⁺ 促进 DADN 硝化生成 HMX,因此 HMX 的收率逐渐增加;当 N₂O₅ 用量继续增加时,又有部分的 N₂O₅ 不溶于体系,且高浓度 N₂O₅ 可能促使 DADN 开环反应增多生成链状副产物,降低了 HMX 的收率。因此,合适的物料配比为

n(HNO₃):n(N₂O₅):n(DADN)=20:3:1。

2.5 不同离子液体对 HMX 收率的影响

在反应温度 40℃,反应时间 2h,n(HNO₃):n(N₂O₅):n(DADN)=20:3:1,离子液体的摩尔分数为底物的 4.0% 条件下,考察了 21 种离子液体对 HMX 收率的影响,结果见表 5。

表 5 不同离子液体对 HMX 收率的影响

Table 5 Effect of the different AIL on the yield of HMX

序号	AIL	y(HMX)/%
1		82.3
2	[HMim]NO ₃	91.2
3	[HMim]HSO ₄	91.4
4	[HMim]pTSO	91.6
5	[(CH ₂) ₄ SO ₃ HPy]NO ₃	93.3
6	[(CH ₂) ₄ SO ₃ HPy]HSO ₄	93.5
7	[(CH ₂) ₄ SO ₃ HPy]pTSO	93.7
8	[(CH ₂) ₄ SO ₃ HMim]NO ₃	92.7
9	[(CH ₂) ₄ SO ₃ HMim]HSO ₄	92.4
10	[(CH ₂) ₄ SO ₃ HMim]pTSO	93.1
11	[Et ₃ NH]NO ₃	94.6
12	[Et ₃ NH]HSO ₄	94.8
13	[Et ₃ NH]pTSO	95.6
14	[Et ₃ N(CH ₂) ₄ SO ₃ H]NO ₃	94.2
15	[Et ₃ N(CH ₂) ₄ SO ₃ H]HSO ₄	94.3
16	[Et ₃ N(CH ₂) ₄ SO ₃ H]pTSO	94.5
17	[Caprolactam]NO ₃	93.4
18	[Caprolactam]HSO ₄	93.0
19	[Caprolactam]pTSO	93.4
20	PEG ₁₀₀₀ -DAIL(NO ₃) ₂	93.8
21	PEG ₁₀₀₀ -DAIL(HSO ₄) ₂	93.1
22	PEG ₁₀₀₀ -DAIL(pTSO) ₂	93.2

从表 5 看出,离子液体对 DADN 的硝解反应有一定的催化作用。在上述离子液体中,不同的阴离子对 DADN 硝解反应的影响未呈现出一定的规律性,说明离子液体的阴离子对 DADN 硝解反应的影响不大。总体来看,离子液体的阳离子类型对硝解反应的影响较明显,这可能与阳离子的酸性强弱以及空间位阻有一定关系,其中 [Et₃NH]pTSO 表现出了最好的催化效果,可使 HMX 收率达到 95.6%。

由上可知,通过实验得到最佳反应条件为:反应温度 40℃,反应时间 2h,物料配比 n(HNO₃):n(N₂O₅):n(DADN)=20:3:1,离子液体选 [Et₃NH]pTSO,离子液体摩尔分数为 4.0%,HMX

的平均收率为 95.6%。不加 AIL 时 HMX 的收率为 82.3%。这说明加入 AIL 对 DADN 硝解反应有显著的催化作用。原因可能是离子液体的使用使 N_2O_5 分解出更多的硝酰阳离子 (NO_2^+)，提高了 NO_2^+ 的单位浓度，促进乙酰基的脱除，硝解向生成 HMX 的方向进行。有关 AIL 加入后促进 DADN 硝解生成 HMX 的机理还有待进一步研究。

2.6 废酸和离子液体的回收使用

硝解反应结束后反应中的废酸和离子液体可以通过蒸馏和浸泡来回收使用，从而降低生产成本。离子液体回收使用 5 次，HMX 收率最大为 95.6%，最小为 95.2%，没有明显的降低。

反应剩余的 N_2O_5 和反应中生成的硝酸乙酸酐通过加入水生成硝酸和醋酸。而纯硝酸的沸点为 83℃，醋酸的沸点为 118℃，可以通过减压分馏分别得到硝酸和醋酸。因此，反应结束后温度降至 20℃ 再加入 1.00 g 水，用减压 (12.5 kPa) 蒸馏获得硝酸 (水浴 35℃)，硝酸的回收率为 95%，通过电位滴定法检测质量分数为 98.2%，继续减压蒸馏 (水浴 55℃)，收集 52℃ 的馏份，回收得到醋酸理论质量的 78%。蒸馏结束后降温加入二氯甲烷 20 mL 浸泡，过滤，滤液旋蒸除去溶剂后可回收 95% 的离子液体，直接投入下批反应。

3 结 论

(1) 离子液体对 DADN 的硝解反应有显著的催化作用。反应温度 40℃，反应时间 2 h，物料配比 $n(HNO_3) : n(N_2O_5) : n(DADN) = 20 : 3 : 1$ ，离子液体 $[Et_3NH]pTSO$ 摩尔分数为底物的 4.0% 条件下，HMX 收率达到 95.6%，纯度 99%。

(2) 反应后可以通过减压蒸馏回收 95% 的硝酸，同时获得理论质量 78% 的醋酸。

(3) 离子液体可以通过浸泡后除去溶剂回收，直接使用 5 次，其催化活性没有明显的降低。

参考文献:

- [1] 任特生. 硝胺及硝酸酯炸药化学与工艺学[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1994: 203-223.
- [2] 钱华. 五氧化二氮在硝化反应中的应用研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2008.
- QIAN Hua. Research on nitration by dinitrogen pentoxide[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2008.
- [3] Siele V I, Warman M, Leccacorvi J, et al. Alternative procedures for preparing HMX [J]. Propellants, Ex-

plosives, Pyrotechnic, 1981, 6(3): 67-73.

- [4] Succasunna W L, Saddlebrook S N, Fairlawn J A. et al. Process of producing HMX in 100% yields and purity: US, 5124493[P]. 1992-06-23.
- [5] 吕春绪. 绿色硝化研究进展[J]. 火炸药学报, 2011, 34(1): 1-8.
- Lü Chun-xu. Study progress and on green nitration [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2011, 34(1): 1-8.
- [6] 葛忠学, 李高明, 洪峰, 等. 绿色硝化技术合成 HMX 的小试工艺研究[J]. 火炸药学报, 2002, 25(1): 45-47.
- GE Zhong-xue, LI Gao-ming, HONG Feng, et al. Study on the lab synthesis of HMX using dinitrogen pentoxide as the nitrating agent[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2002, 25(1): 45-47.
- [7] HE Zhi-yong, LUO Jun, Lü Chun-xu, et al. Synthesis of HMX via nitrolysis of DPT catalyzed by acidic ionic liquids[J]. Central European Journal of Energetic Materials, 2011, 8(2): 83-91.
- [8] 何志勇, 罗军, 吕春绪. N_2O_5 硝解 DPT 制备 HMX[J]. 火炸药学报, 2010, 33(2): 1-4.
- HE Zhi-yong, LUO Jun, Lü Chun-xu, et al. Synthesis of HMX from DPT by green nitrolysis with dinitrogen pentoxide[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2010, 33(2): 1-4.
- [9] CHENG Guang-bin, LI Xia, QI Xiu-fang, et al. Synthesis of RDX by nitrolysis of hexamethylenetetramine in the presence of Brønsted acidic ionic liquids. Theory and practice of energetic materials(VOL. VIII)[M]. Beijing: Science Press, 2009, 8: 48-51.
- [10] ZHI Hui-zheng, LUO Jun, FENG Guang-an, et al. An efficient method to synthesize HMX by nitrolysis of DPT with N_2O_5 and a novel ionic liquid[J]. Chin Chem Lett, 2009, 20: 379-382.
- [11] 齐秀芳. Brønsted 酸性离子液体存在下的硝化(解)反应研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2008.
- QI Xiu-fang. Study on nitration (nitrolysis) in the presence of Brønsted acidic ionic liquids [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2008.
- [12] 齐秀芳, 程广斌, 段雪蕾, 等. Brønsted 酸性功能离子液体存在下甲苯的硝化反应[J]. 火炸药学报, 2007, 30(5): 12-14.
- QI Xiu-fang, CHENG Guang-bin, DUAN Xue-lei, et al. Study on nitration of toluene in the presence of Brønsted acidic functional ionic liquids [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2007, 30(5): 12-14.

BAMO-AMMO 三嵌段共聚物中 BAMO 链段结晶度为 74.81%, 低于 pBAMO 均聚物(80.30%)。这是因为三嵌段共聚物中硬段 BAMO 形成晶体时溶入了一部分的 AMMO 链段, 虽然没有原子或基团偏离理想位置而产生晶格畸变, 但是 AMMO 链段的溶入使折叠链在堆砌过程中不够规整, 导致次晶结构不完善, 使结晶度下降。

3 结 论

(1) BAMO-AMMO 三嵌段共聚物存在相分离, 具有热塑性弹性体的性质; 同时部分 BAMO 链段进入软段中, 使软段的玻璃化转变温度升高。

(2) pBAMO 均聚物和 BAMO-AMMO 三嵌段共聚物的微晶尺寸和晶面间距计算结果表明, AMMO 链段打破了晶体的规整性, 有利于改善三嵌段共聚物的加工性能。

(3) 由于三嵌段共聚物中 BAMO 在结晶时溶入了 AMMO 链段, 其结晶度低于 pBAMO 均聚物。

参考文献:

- [1] Xu B P, Lin Y G, Chien J C W. Energetic ABA and (AB)_n thermoplastic elastomers[J]. *J Appl Polym Sci*, 1992, 46(9):1603-1611.
- [2] Talukder M. Energetic polyoxetane thermoplastic elastomer synthesis and characterization, AD-A209612 [R]. Springfield:NTIS,1998.
- [3] 郑剑. 热塑性弹性体推进剂的研制及发展前景[J]. *固体火箭技术*, 1995, 18(4):29-36.
- ZHENG Jian. The prospects of thermoplastic elastomer based solid rocket propellants[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1995, 18(4):29-36.
- [4] 吕勇, 罗运军, 葛震. 含能热塑性弹性体研究进展[J]. *化工新型材料*, 2008, 36(10):31-33.
- Lü Yong, LUO Yun-jun, GE Zhen. Research development of energetic thermoplastic elastomers[J]. *New Chemical Materials*, 2008, 36(10):31-33.
- [5] Manser G E, Fletcher R W. Energetic thermoplastic elastomer synthesis, AD-A196885 [R]. Springfield:NTIS,1988.
- [6] Murphy E A, Ntozakhe T, Murphy C J, et al. Characterization of poly(3,3-bisethoxymethyl oxetane) and poly(3,3-bisazido methyl oxetane) and their block copolymers[J]. *J Appl Polym Sci*, 1989, 37:267-281.
- [7] 张弛, 罗运军, 李晓萌. BAMO/AMMO 三嵌段共聚物的合成、表征及热分解动力学[J]. *火炸药学报*, 2010, 33(6): 11-15.
- ZHANG Chi, LUO Yun-jun, LI Xiao-meng. Synthesis, characterization and thermal decomposition kinetics of BAMO/AMMO tri-block copolymer[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2010, 33(6): 11-15.
- [8] Pascault J P, Camberlin Y. Quantitative-determination of the phase segregation degree in a poly(dimethyl siloxane)-based polyurethane[J]. *Polymer Communications*, 1986, 27(8):230-232.
- [13] Cole A C, Jensen J L, Ntai I L, et al. Novel Brønsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent catalysts[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 5962-5963.
- [14] Ganeshpure P A, George G, Jagannath D H. Brønsted acidic ionic liquids derived from alkylamines as catalysts and mediums for Fischer esterification; Study of structure-activity relationship [J]. *J Mol Catal A: Chemical*, 2008, 279(2):182-186.
- [15] LIU S, XIE C, YU S, et al. Esterification of α -pinene and acetic acid using acidic ionic liquids as catalysts [J]. *Catal Com*, 2008, 9(7): 1634-1638.
- [16] 齐秀芳, 程广斌, 吕春绪. 甲苯在离子液体一硝酸/乙酸体系中的区域选择性硝化反应[J]. *应用化学*, 2008, 25(2): 147-151.
- QI Xiu-fang, CHENG Guang-bin, Lü Chun-xu, et al. Regioselective nitration of toluene with HNO₃/Ac₂O catalyzed by caprolactam-based Brønsted acidic ionic liquids [J]. *Chin J Appl Chem*, 2008, 25(2): 147-151.
- [17] 职慧珍, 罗军, 马伟, 等. 新型 PEG 双子温控离子液体中的缩醛反应[J]. *高等学校化学学报*, 2008, 29(10): 2007-2010.
- ZHI Hui-zhen, LUO Jun, MA Wei, et al. Acetalization of aromaldehyde and ethyleneglycol in novel PEG thermoregulated ionic liquids[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2008, 29(10): 2007-2010.

(上接第 4 页)