



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102190745 A

(43) 申请公布日 2011.09.21

(21) 申请号 201110062576.7

(22) 申请日 2011.03.15

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625
号

申请人 中国石油锦州石化公司研究院

(72) 发明人 张学全 贾翔宇 蔡洪光 代全权
毕吉福 张春雨 那丽华 姜连升
齐晓梅 石路颖 张志强 林曙光

(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 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.

C08F 36/04 (2006.01)

C08F 136/04 (2006.01)

C08F 4/70 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种用于间戊二烯聚合的铁系催化剂及聚间戊二烯的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种用于间戊二烯聚合的铁系催化剂,包括按摩尔比为 1 : 5 ~ 20 : 1 ~ 5 的异辛酸铁、烷基铝化合物和给电子体;所述给电子体为亚磷酸酯类化合物。本发明提供的铁系催化剂在 50℃ 以上仍具有高活性,而且通过控制烷基铝化合物的含量可以控制聚间戊二烯的重复单元的构型的含量。本发明还提供了一种聚间戊二烯的制备方法。

1. 一种用于间戊二烯聚合的铁系催化剂,其特征在於,包括按摩尔比为 1 : 5 ~ 20 : 1 ~ 5 的异辛酸铁、烷基铝化合物和给电子体;所述给电子体为亚磷酸酯类化合物。

2. 根据权利要求 1 所述的铁系催化剂,其特征在於,所述烷基铝化合物为三烷基铝、二烷基氢铝和烷基铝氧烷中的一种或多种。

3. 根据权利要求 2 所述的铁系催化剂,其特征在於,所述烷基铝化合物为三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三辛基铝、二异丁基氢铝和甲基铝氧烷中的一种或多种。

4. 根据权利要求 1 所述的铁系催化剂,其特征在於,所述亚磷酸酯类化合物为亚磷酸二甲酯、亚磷酸二乙酯、亚磷酸二丁酯和亚磷酸二异辛酯中的一种或多种。

5. 一种聚间戊二烯的制备方法,其特征在於,包括:

a) 将间戊二烯单体溶剂在有机溶剂中,得到间戊二烯溶液;

b) 将异辛酸铁、烷基铝化合物、给电子体按摩尔比为 1 : 5 ~ 20 : 1 ~ 5 与间戊二烯溶液混合,得到反应液;所述给电子体为亚磷酸酯类化合物;

c) 将所述反应液在 0 ~ 70°C 下加热,所述间戊二烯单体发生聚合反应,终止反应后,凝聚出产物,干燥后得到聚间戊二烯。

6. 根据权利要求 5 所述的制备方法,其特征在於,所述间戊二烯溶液中间戊二烯单体的浓度为 0.08 ~ 0.2g/mL;所述异辛酸铁与所述间戊二烯单体按摩尔比为 1 : 500 ~ 5000。

7. 根据权利要求 5 所述的制备方法,其特征在於,所述烷基铝化合物为三烷基铝、二烷基氢铝和烷基铝氧烷中的一种或多种。

8. 根据权利要求 7 所述的制备方法,其特征在於,所述烷基铝化合物为三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三辛基铝、二异丁基氢铝和甲基铝氧烷中的一种或多种。

9. 根据权利要求 5 所述的制备方法,其特征在於,所述亚磷酸酯类化合物为亚磷酸二甲酯、亚磷酸二乙酯、亚磷酸二丁酯和亚磷酸二异辛酯中的一种或多种。

10. 根据权利要求 5 所述的制备方法,其特征在於,步骤 c) 具体为:

c1) 将所述反应液在 0 ~ 70°C 下加热,所述间戊二烯单体发生聚合反应;

c2) 聚合反应 0.5h ~ 12h 后,以 1% 的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止反应;

c3) 用过量乙醇凝聚出产物,并用乙醇洗涤所述产物,真空 40°C 干燥 24 ~ 48h 后得到聚间戊二烯。

一种用于间戊二烯聚合的铁系催化剂及聚间戊二烯的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及聚合物合成领域,尤其涉及一种用于间戊二烯聚合的铁系催化剂及聚间戊二烯的制备方法。

背景技术

[0002] 间戊二烯又称 1,3-戊二烯,是石油碳五馏分中的主要成分之一,含量占 11.0%左右,是含量仅次于环戊二烯和异戊二烯的化工原料,但是由于间戊二烯聚合后,含有双键的几何异构体和不对称碳原子的立体异构,共有 11 种,其中只有一部分聚合物是橡胶,所以间戊二烯的聚合以及聚合后得到的聚合物的构型成为了近年来研究的热点。

[0003] 美国专利 US 4048418 公开了一种铁系催化剂催化间戊二烯的聚合方法,得到顺-1,4 结构含量为 93%的聚间戊二烯,但聚合物为结晶态。美国专利 US 3429940、US 3804913 公开了一种含铬化合物、烷基铝和卤化物组成的三元催化体系催化间戊二烯聚合方法,发现该催化剂只能催化双烯烃(异戊二烯、间戊二烯)得到环状三聚体。美国专利 US 3754048 公开了乙酰丙酮铬、烷基铝和席夫碱组成的催化剂催化间戊二烯聚合,得到分子量较低的液体聚间戊二烯。文献(Macromol. Rapid Commun. 2002, 23, 922-927)报道了烷基铁-二联吡啶/MAO 体系催化间戊二烯聚合,但催化剂活性较低。文献(Journal of Molecular Catalysis A:Chemical 204-205(2003) 287-293)报道了 Fe(bipy)₂Cl₂/MAO 体系催化间戊二烯聚合,但该催化剂只能在较低的温度下有活性。

[0004] 现有技术中提供的催化剂均存在缺点,如制备的聚间戊二烯的构型不可控,催化剂在高温下活性较低等,严重影响聚间戊二烯的聚合,造成原料的浪费,增加了合成成本。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题在于提供一种用于间戊二烯聚合的铁系催化剂及聚间戊二烯的制备方法。所述催化剂在高温下仍有高活性,制备的聚间戊二烯构型可控。

[0006] 为了解决现有技术存在的问题,本发明提供了一种用于间戊二烯聚合的铁系催化剂,包括:

[0007] 按摩尔比为 1 : 5 ~ 20 : 1 ~ 5 的异辛酸铁、烷基铝化合物和给电子体;所述给电子体为亚磷酸酯类化合物。

[0008] 优选的,所述烷基铝化合物为三烷基铝、二烷基氢铝和烷基铝氧烷中的一种或多种。

[0009] 优选的,所述烷基铝化合物为三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三辛基铝、二异丁基氢铝和甲基铝氧烷中的一种或多种。

[0010] 优选的,所述亚磷酸酯类化合物为亚磷酸二甲酯、亚磷酸二乙酯、亚磷酸二丁酯和亚磷酸二异辛酯中的一种或多种。

[0011] 本发明还提供了一种聚间戊二烯的制备方法,包括:

- [0012] a) 将间戊二烯单体溶剂在有机溶剂中,得到间戊二烯溶液;
- [0013] b) 将异辛酸铁、烷基铝化合物、给电子体按摩尔比为 1 : 5 ~ 20 : 1 ~ 5 与间戊二烯溶液混合,得到反应液;所述给电子体为亚磷酸酯类化合物;
- [0014] c) 将所述反应液在 0 ~ 70℃下加热,所述间戊二烯单体发生聚合反应,终止反应后,凝聚出产物,干燥后得到聚间戊二烯。
- [0015] 优选的,所述间戊二烯溶液中间戊二烯单体的浓度为 0.08 ~ 0.2g/mL;所述异辛酸铁与所述间戊二烯单体按摩尔比为 1 : 500 ~ 5000。
- [0016] 优选的,所述烷基铝化合物为三烷基铝、二烷基氢铝和烷基铝氧烷中的一种或多种。
- [0017] 优选的,所述烷基铝化合物为三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三辛基铝、二异丁基氢铝和甲基铝氧烷中的一种或多种。
- [0018] 优选的,所述亚磷酸酯类化合物为亚磷酸二甲酯、亚磷酸二乙酯、亚磷酸二丁酯和亚磷酸二异辛酯中的一种或多种。
- [0019] 优选的,步骤 c) 具体为:
- [0020] c1) 将所述反应液在 0 ~ 70℃下加热,所述间戊二烯单体发生聚合反应;
- [0021] c2) 聚合反应 0.5h ~ 12h 后,以 1% 的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止反应;
- [0022] c3) 用过量乙醇凝聚出产物,并用乙醇洗涤所述产物,真空 40℃干燥 24 ~ 48h 后得到聚间戊二烯。
- [0023] 本发明提供了一种用于间戊二烯聚合的铁系催化剂,本发明提供的铁系催化剂是一种三元催化剂,使用异辛酸铁、烷基铝化合物和给电子体组合成催化剂体系,通过烷基铝对金属中心的烷基化作用,形成具有聚合活性的金属烷基化合物,从而引发 1,3-戊二烯聚合,并且根据烷基铝化合物的加入量的不同能够调整聚间戊二烯的分子链中重复单元的构型。由因为异辛酸铁是高温催化剂,能够在 50℃以上使用,拓宽了催化剂的使用范围,能够制备更多种类的聚间戊二烯。
- [0024] 本发明还提供了一种聚间戊二烯的制备方法,包括:a) 将间戊二烯单体溶剂在有机溶剂中,得到间戊二烯溶液;b) 将异辛酸铁、给电子体、烷基铝化合物、按摩尔比为 1 : 5 ~ 20 : 1 ~ 5 与间戊二烯溶液混合,得到反应液;所述给电子体为亚磷酸酯类化合物;c) 将所述反应液在 0 ~ 70℃下加热,所述间戊二烯单体发生聚合反应,终止反应后,凝聚出产物,干燥后得到聚间戊二烯。本发明提供的制备方法,由于使用了本发明提供的铁系催化剂不仅能在 0 ~ 70℃范围内均保持很高的反应活性,使制备聚间戊二烯的条件更加宽泛,而且由于烷基铝化合物与异辛酸铁的作用下,通过改变烷基铝化合物的添加量可以改变聚间戊二烯的构型,从而达到人为控制反应产物的类型,使制备过程可控,减少原料浪费,降低成本,适用于大规模工业化生产。

附图说明

- [0025] 图 1 为实施例 1 中得到的聚间戊二烯核磁氢谱;
- [0026] 图 2 为实施例 5 中得到的聚间戊二烯核磁氢谱。

具体实施方式

[0027] 为了进一步了解本发明,下面结合实施例对本发明的优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点而不是对本发明专利要求的限制。

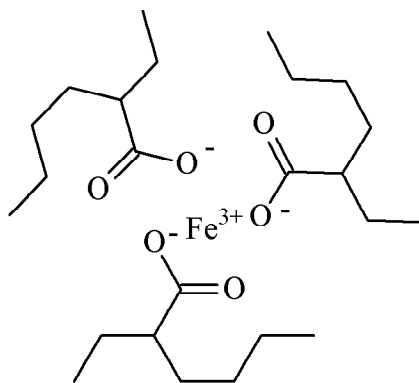
[0028] 本发明提供了一种用于制备间戊二烯聚合的铁系催化剂,包括:

[0029] 按摩尔比为 1 : 5 ~ 20 : 1 ~ 5 的异辛酸铁、烷基铝化合物和给电子体;所述给电子体为亚磷酸酯类化合物。

[0030] 由于间戊二烯聚合后重复单元具有多种构型,如 1,4- 结构、1,2- 结构和 3,4- 结构,每种单元结构在聚合物的结晶性,拉伸性等各种物理性能中具有不同的作用,所以按照本发明,所述烷基铝化合物的添加量能够很好的控制构型,实验结果证明在低烷基铝的用量下(与异辛酸铁的摩尔比 ≤ 10),得到 1,4- 结构为主(56% -61%)的聚间戊二烯;在高铝比的用量下(与异辛酸铁的摩尔比 ≥ 12),得到 1,2- 结构为主(53% -61%)的聚合物。实现通过控制烷基铝用量,对聚间戊二烯微观结构可控。

[0031] 按照本发明,所述异辛酸铁的结构式如式 I 所示:

[0032]



[0033] 式 I;

[0034] 由于间戊二烯的聚合为配位聚合,在给电子体的作用下,异辛酸铁与烷基铝化合物反应后得到具有活性的金属烷基化合物,间戊二烯单体双键打开,插入金属烷基键进行链增长反应,得到 1,3- 戊二烯的聚合物。所谓给电子体为富含电子的化合物即路易斯碱,降低金属离子的正电性,促进金属的烷基化反应。

[0035] 按照本发明,所述烷基铝化合物优选为本领域人员熟知的三烷基铝、二烷基氢铝和烷基铝氧烷中的一种或多种,更优选为三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三辛基铝、二异丁基氢铝和甲基铝氧烷中的一种或多种。烷基铝是

[0036] 所述给电子体为亚磷酸酯类化合物,优选为亚磷酸二甲酯、亚磷酸二乙酯、亚磷酸二丁酯和亚磷酸二异辛酯中的一种或多种。

[0037] 本发明还提供了一种聚间戊二烯的制备方法,a) 将间戊二烯单体溶剂在有机溶剂中,得到间戊二烯溶液;b) 将异辛酸铁、烷基铝化合物、给电子体按摩尔比为 1 : 5 ~ 20 : 1 ~ 5 与间戊二烯溶液混合,得到反应液;所述给电子体为亚磷酸酯类化合物;c) 将所述反应液在 0 ~ 70°C 下加热,所述间戊二烯单体发生聚合反应,终止反应后,凝聚出产物,干燥后得到聚间戊二烯。

[0038] 本发明提供的聚间戊二烯即聚间戊二烯使用本发明提供的铁系催化剂,优选在

无水无氧,氮气保护下,将所述有机溶剂与间戊二烯单体混合,配置单体的浓度优选为 0.08 ~ 0.2g/mL 的间戊二烯溶液,所述单体浓度更优选为 0.1 ~ 0.15g/mL。将异辛酸铁、烷基铝化合物、给电子体按摩尔比为 1 : 5 ~ 20 : 1 ~ 5 与间戊二烯溶液混合,得到反应液,所述异辛酸铁、烷基铝化合物和给电子体均优选溶解在己烷中。按照本发明所述异辛酸铁与所述间戊二烯单体的摩尔比优选为 1 : 500 ~ 5000,更优选为 1 : 1000 ~ 2000。将所述反应液优选于 0°C ~ 70°C 下聚合反应 0.5h ~ 12h,反应温度更优选为 20°C ~ 50°C,反应时间更优选为 1 ~ 10h,最优选为 2 ~ 5h。反应完成后,优选以含 1wt% 的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止反应,并用过量的乙醇凝聚出反应产物,再将所述反应产物经乙醇洗涤后,真空 40°C 干燥 24 ~ 48h,得到聚间戊二烯。

[0039] 按照本发明,所述的有机溶剂为己烷、环己烷或甲苯。

[0040] 为了更加详细阐述本发明方案,以下为本发明详细实施例。需要说明的是,本发明对所述异辛酸铁的来源没有特殊限制,可以从市场上购得或者按照本领域技术人员熟知的方法制备得到。其他试剂均为试剂公司出售的分析纯试剂。

[0041] 实施例 1 :

[0042] 向无水无氧氮气保护的催化剂反应瓶中依次加入己烷 7mL、间戊二烯单体 3mL、异辛酸铁的己烷溶液,间戊二烯与 Fe 的摩尔比为 1500、亚磷酸二乙酯的己烷溶液, [P]/[Fe] = 2 和三异丁基铝的己烷溶液, [Al]/[Fe] = 10,于 50°C 下,聚合反应 4h 后以含 1% 的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止。用过量的乙醇凝聚出聚间戊二烯。聚合物的收率为 96.4wt%。

[0043] 将实施例 1 制备的聚合物 400M¹H 谱表征微观结构,如图 1 所示,聚合物分子中 1,4- 结构含量为 35.9%,1,2- 结构含量为 61.0%,3,4- 结构含量为 3.1%,分子量及分子量分布用型号为 Waters 515 凝胶渗透色谱仪,THF 为流动相,聚苯乙烯为标样进行测定。实施例 1 制备的聚间戊二烯数均分子量 (Mn) 为 1.85×10^5 ,分子量分布指数为 3.0。

[0044] 实施例 2 :

[0045] 如实施例 1 所述,其他条件完全相同,仅三异丁基铝与 Fe 的摩尔比变为 5,聚合物的收率为 3.2wt%,聚合物 1,4- 结构含量为 32.6%,1,2- 结构含量为 61.4%,3,4- 结构含量为 6.0%,数均分子量 (Mn) 为 2.15×10^5 ,分子量分布指数为 3.2。

[0046] 实施例 3 :

[0047] 如实施例 1 所述,其他条件完全相同,仅三异丁基铝与 Fe 的摩尔比变为 7,聚合物的收率为 95.0wt%,聚合物 1,4- 结构含量为 40.2%,1,2- 结构含量为 56.3%,3,4- 结构含量为 3.5%,数均分子量 (Mn) 为 2.56×10^5 ,分子量分布指数为 2.8。

[0048] 实施例 4 :

[0049] 如实施例 1 所述,其他条件完全相同,仅三异丁基铝与 Fe 的摩尔比变为 12,聚合物的收率为 11.3wt%,聚合物 1,4- 结构含量为 55.3%,1,2- 结构含量为 38.7%,3,4- 结构含量为 6.0%,数均分子量 (Mn) 为 0.6×10^5 ,分子量分布指数为 4.8。

[0050] 实施例 5 :

[0051] 如实施例 1 所述,其他条件完全相同,仅三异丁基铝与 Fe 的摩尔比变为 20,聚合物的收率为 2.3wt%,聚合物 1,4- 结构含量为 57.4%,1,2- 结构含量为 38.9%,3,4- 结构含量为 3.7%,数均分子量 (Mn) 为 0.9×10^5 ,分子量分布指数为 4.7。

[0052] 如图 2 所示,为本实施例制备的聚间戊二烯的核磁氢谱。

[0053] 实施例 6 :

[0054] 如实施例 1 所述,其他条件完全相同,仅亚磷酸二乙酯与 Fe 的摩尔比变为 1,聚合物的收率为 78.5wt%,聚合物 1,4-结构含量为 34.7%,1,2-结构含量为 58.6%,3,4-结构含量为 4.0%,数均分子量 (Mn) 为 2.2×10^5 ,分子量分布指数为 3.0。

[0055] 实施例 7 :

[0056] 如实施例 1 所述,其他条件完全相同,仅亚磷酸二乙酯与 Fe 的摩尔比变为 3,聚合物的收率为 61.5wt%,聚合物 1,4-结构含量为 38.9%,1,2-结构含量为 56.4%,3,4-结构含量为 4.7%,数均分子量 (Mn) 为 0.9×10^5 ,分子量分布指数为 4.2。

[0057] 实施例 8 :

[0058] 如实施例 1 所述,其他条件完全相同,仅亚磷酸二乙酯与 Fe 的摩尔比变为 5,聚合物的收率为 24.8wt%,聚合物 1,4-结构含量为 38.5%,1,2-结构含量为 56.5%,3,4-结构含量为 5.0%,数均分子量 (Mn) 为 0.4×10^5 ,分子量分布指数为 3.8。

[0059] 实施例 9 :

[0060] 如实施例 1 所述,其他条件完全相同,仅给电子体变为亚磷酸二甲酯,聚合物的收率为 74.0wt%,聚合物 1,4-结构含量为 43.3%,1,2-结构含量为 52.2%,3,4-结构含量为 4.5%,数均分子量 (Mn) 为 2.7×10^5 ,分子量分布指数为 3.9。

[0061] 实施例 10 :

[0062] 如实施例 1 所述,其他条件完全相同,仅给电子体变为亚磷酸二丁酯,聚合物的收率为 72.3wt%,聚合物 1,4-结构含量为 44.2%,1,2-结构含量为 51.5%,3,4-结构含量为 4.3%,数均分子量 (Mn) 为 1.7×10^5 ,分子量分布指数为 3.1。

[0063] 实施例 11 :

[0064] 如实施例 1 所述,其他条件完全相同,仅给电子体变为亚磷酸二异辛酯,聚合物的收率为 68.3wt%,聚合物 1,4-结构含量为 45.7%,1,2-结构含量为 50.5%,3,4-结构含量为 3.8%,数均分子量 (Mn) 为 1.4×10^5 ,分子量分布指数为 2.7。

[0065] 实施例 12 :

[0066] 如实施例 1 所述,其他条件完全相同,仅烷基铝改为三乙基铝,聚合物的收率为 36.0wt%,聚合物 1,4-结构含量为 38.5%,1,2-结构含量为 56.8%,3,4-结构含量为 4.7%,数均分子量 (Mn) 为 0.8×10^5 ,分子量分布指数为 4.9。

[0067] 实施例 13 :

[0068] 如实施例 1 所述,其他条件完全相同,仅烷基铝改为 MAO,聚合物的收率为 26.9wt%,聚合物 1,4-结构含量为 45.9%,1,2-结构含量为 48.5%,3,4-结构含量为 5.6%,数均分子量 (Mn) 为 1.1×10^5 ,分子量分布指数为 4.9。

[0069] 实施例 14 :

[0070] 如实施例 1 所述,其他条件完全相同,仅溶剂改为甲苯,聚合物的收率为 41.8wt%,聚合物 1,4-结构含量为 38.3%,1,2-结构含量为 57.7%,3,4-结构含量为 4.0%,数均分子量 (Mn) 为 1.3×10^5 ,分子量分布指数为 3.2。

[0071] 实施例 15 :

[0072] 如实施例 1 所述,其他条件完全相同,仅溶剂改为环己烷,聚合物的收率为

94.9wt%，聚合物 1,4- 结构含量为 42.2%，1,2- 结构含量为 53.6%，3,4- 结构含量为 4.2%，数均分子量 (Mn) 为 1.9×10^5 ，分子量分布指数为 3.5。

[0073] 实施例 16：

[0074] 如实施例 1 所述，其他条件完全相同，仅间戊二烯与铁的摩尔比改为 500，聚合物的收率为 99.0wt%，聚合物 1,4- 结构含量为 39.6%，1,2- 结构含量为 57.4%，3,4- 结构含量为 3.0%，数均分子量 (Mn) 为 2.6×10^5 ，分子量分布指数为 4.1。

[0075] 实施例 17：

[0076] 如实施例 1 所述，其他条件完全相同，仅间戊二烯与铁的摩尔比 改为 5000，聚合物的收率为 23.2wt%，聚合物 1,4- 结构含量为 35.1%，1,2- 结构含量为 61.3%，3,4- 结构含量为 3.6%，数均分子量 (Mn) 为 5.1×10^5 ，分子量分布指数为 2.7。

[0077] 实施例 18：

[0078] 如实施例 1 所述，其他条件完全相同，仅聚合温度改为 0℃，聚合物的收率为 15.2wt%，聚合物 1,4- 结构含量为 23.4%，1,2- 结构含量为 70.2%，3,4- 结构含量为 6.4%，数均分子量 (Mn) 为 4.7×10^5 ，分子量分布指数为 3.6。

[0079] 实施例 19：

[0080] 如实施例 1 所述，其他条件完全相同，仅聚合温度改为 70℃，聚合物的收率为 32.4wt%，聚合物 1,4- 结构含量为 43.6%，1,2- 结构含量为 47.5%，3,4- 结构含量为 8.9%，数均分子量 (Mn) 为 2.6×10^5 ，分子量分布指数为 5.2。

[0081] 通过实施例 1 ~ 实施例 19 制备的聚间戊二烯检测结果可以表明，本发明提供的用于间戊二烯聚合的铁系催化剂能够在 50℃ 以上仍具有很高的活性，并且通过控制烷基铝化合物的用量能够控制聚合物中 1,4 以及 1,2 构型的含量构型的含量。

[0082] 以上对本发明提供的一种用于间戊二烯聚合的铁系催化剂及聚间戊二烯的制备方法进行了详细的介绍，本文中应用了具体个例对本发明的原理及实施方式进行了阐述，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。

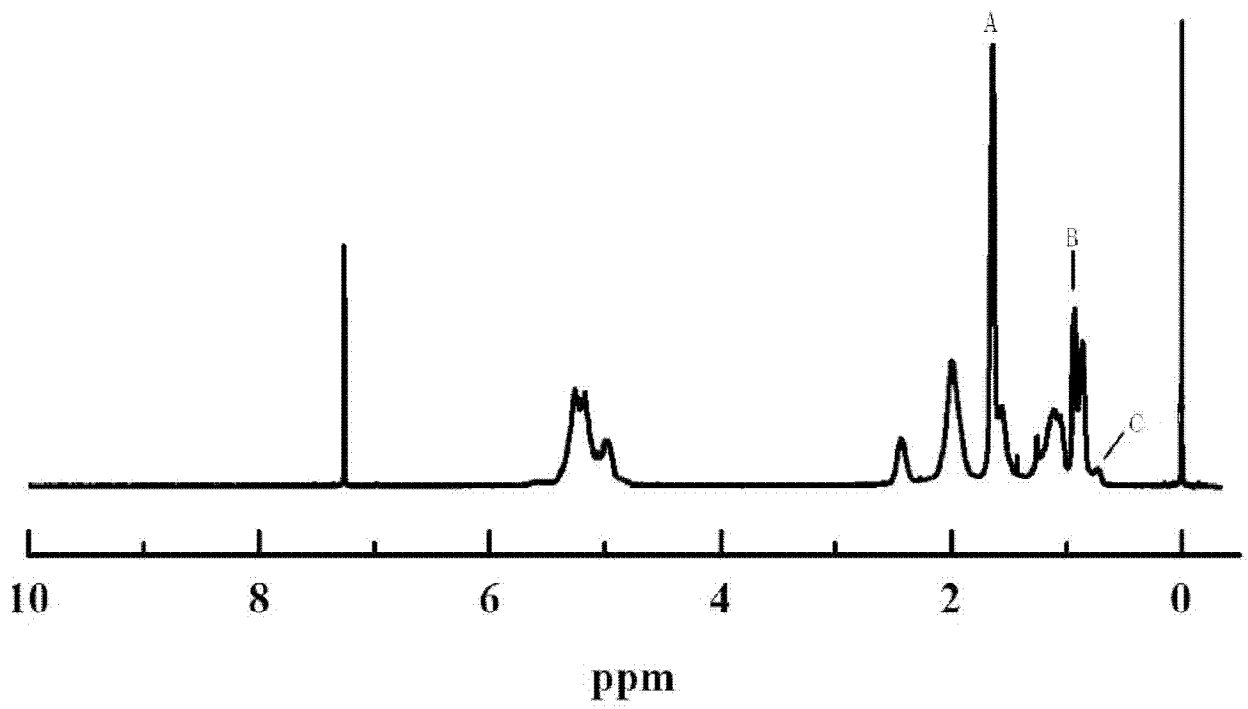


图 1

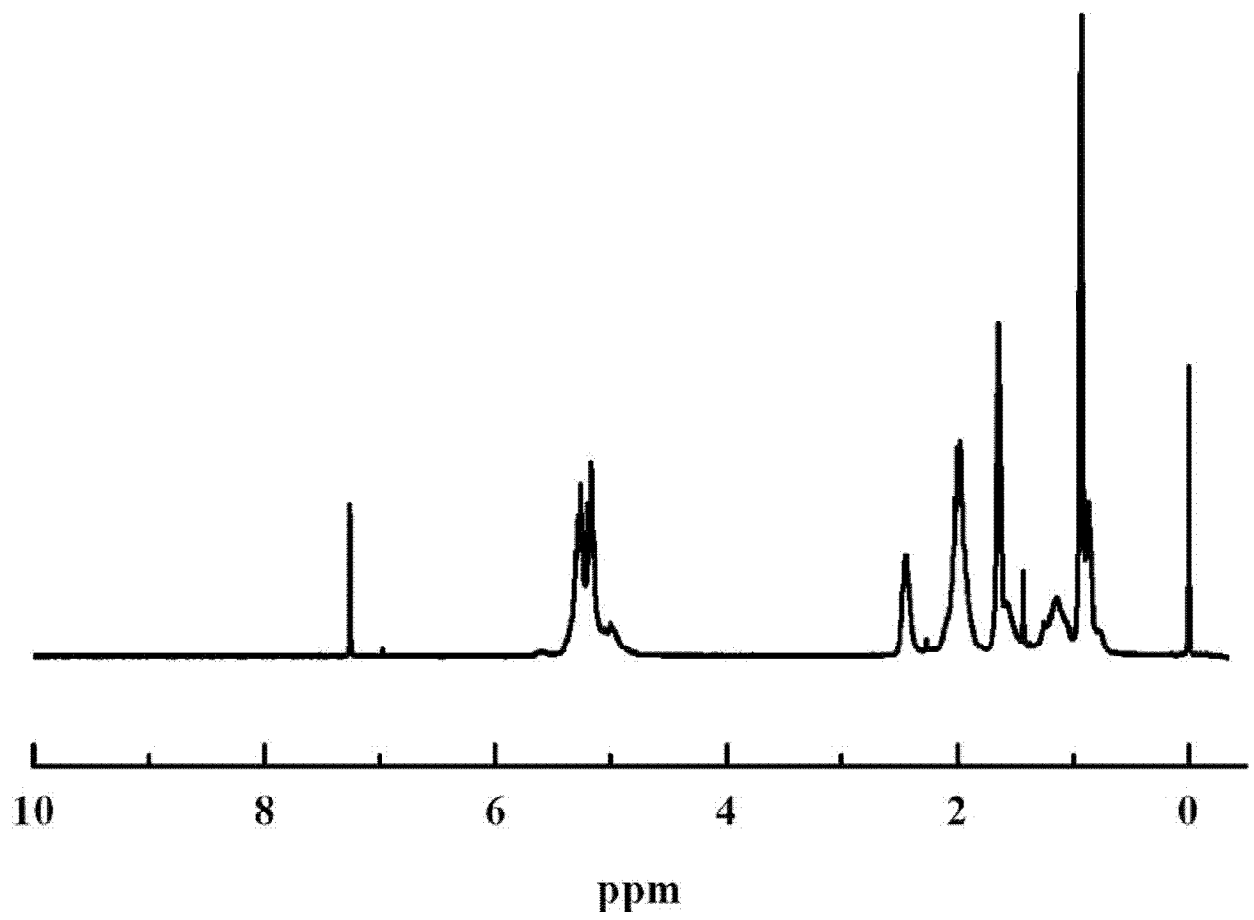


图 2