



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108530564 B

(45) 授权公告日 2021.05.07

(21) 申请号 201810344598.4

(22) 申请日 2018.04.17

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108530564 A

(43) 申请公布日 2018.09.14

(73) 专利权人 中科广化(重庆)新材料研究院有
限公司
地址 400700 重庆市北碚区云禾路74号5楼
专利权人 中科检测技术服务(广州)股份有
限公司
中科院广州化学有限公司
中国科学院大学

(72) 发明人 年福伟 廖兵 庞浩 黄健恒
赵树录 童惠洲

(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有
限公司 44245

代理人 陈智英

(51) Int.Cl.

C08F 8/08 (2006.01)

C08F 8/32 (2006.01)

C08F 297/04 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101909748 A, 2010.12.08

CN 101279961 A, 2008.10.08

CN 101704824 A, 2010.05.12

CN 102993129 A, 2013.03.27

CN 103242264 A, 2013.08.14

余谋发. 环氧化SBS制备及其改性环氧树脂性能的研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库工程科技I辑》.2009,(第12期),

审查员 王碧云

权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种环氧化SBS、嵌段高分子活性胺增韧剂及其制备与在环氧树脂中的应用

(57) 摘要

本发明属于环氧树脂增韧的技术领域,公开了一种环氧化SBS、嵌段高分子活性胺增韧剂及其制备与在环氧树脂中的应用。所述环氧化SBS的制备方法为(1)将双氧水与钨酸加热反应,然后与磷酸混合,再滴加氯化季铵盐,获得催化剂;(2)以双氧水为氧源,在催化剂作用下,将SBS进行催化氧化,获得环氧化SBS。增韧剂的制备方法:在有机溶剂中,将环氧化SBS与胺乙基哌嗪在催化剂的作用下进行开环反应,获得产物。本发明的催化剂催化活性高,无副反应,在环氧化SBS时,方法简单,条件温和,易控制,收率高,环氧化产物不易凝胶;而且产物易提纯,催化剂易回收。本发明的增韧剂对环氧树脂具有明显的增韧效果且不影响环氧树脂的透明性。

CN 108530564 B

1. 一种嵌段高分子活性胺增韧剂的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:以有机溶剂为反应介质,将环氧化SBS与胺乙基哌嗪在催化剂的作用下进行开环反应,获得嵌段高分子活性胺增韧剂;

所述环氧化SBS是由以下制备方法得到:

(1) 过氧化磷钨杂多酸相转移催化剂的制备:将双氧水与钨酸加热反应,得到过氧化钨酸;然后将过氧化钨酸与磷酸混合,获得过氧化磷钨杂多酸;再将氯化季铵盐 $C_nH_{2n+4}NCl$ 与过氧化磷钨杂多酸反应,获得过氧化磷钨杂多酸相转移催化剂;

(2) 环氧化SBS:以双氧水为氧源,以过氧化磷钨杂多酸相转移催化剂为催化剂,将SBS进行催化氧化,获得环氧化SBS;

步骤(1)中所述氯化季铵盐 $C_nH_{2n+4}NCl$ 为四丁基氯化铵、甲基三辛基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基氯化铵中的一种以上。

2. 根据权利要求1所述嵌段高分子活性胺增韧剂的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述双氧水中过氧化氢与钨酸的摩尔比为(5~10):1;

步骤(1)中所述钨酸与磷酸的摩尔比(2~5):1;所述氯化季铵盐 $C_nH_{2n+4}NCl$ 与磷酸的摩尔比为(1.5~3):1;

步骤(2)中所述过氧化磷钨杂多酸相转移催化剂与SBS的质量比为1:(5~100);

步骤(2)中所述双氧水中过氧化氢与SBS的质量比为(0.2~0.9):1;

步骤(2)中所述环氧化SBS的环氧化率为40~46 mol %。

3. 根据权利要求1所述嵌段高分子活性胺增韧剂的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述双氧水的质量浓度为20%~50%;所述磷酸以水溶液的形式加入,其质量体积浓度为30%~85%;

步骤(1)中所述加热反应的温度为40°C~80°C;

所述加热反应的时间为3小时~12小时;

步骤(1)中所述混合的时间为10~15min;

步骤(1)中所述氯化季铵盐以溶液的形式滴加,以氯代烃为溶剂,其氯代烃溶液的质量浓度为3%~4%;

步骤(2)中所述催化氧化需在有机溶剂中进行;所述SBS在有机溶剂中的质量浓度为2%~10%;

步骤(2)中所述双氧水中过氧化氢为步骤(2)中所有原料总质量的0.8%~4%,当双氧水中水的量不够时,添加水;

步骤(2)中所述催化氧化的温度为40°C~90°C;催化氧化的时间0.5~5小时。

4. 根据权利要求3所述嵌段高分子活性胺增韧剂的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述氯化季铵盐以溶液的形式滴加,以氯代烃为溶剂,所述氯代烃为二氯甲烷、二氯乙烷、或三氯甲烷中一种以上;

步骤(2)中所述催化氧化需在有机溶剂中进行,所述有机溶剂为二氯甲烷或甲苯。

5. 根据权利要求1所述嵌段高分子活性胺增韧剂的制备方法,其特征在于:所述有机溶剂为二氯乙烷、四氢呋喃或甲苯;所述催化剂为三乙胺;

所述胺乙基哌嗪N-AEP与环氧化SBS的质量比为(1~9):1;

所述催化剂与N-AEP的质量比为1:(5~12);

所述开环反应的时间为12~36小时；

所述开环反应温度为60~80℃。

6. 一种由权利要求1~5任一项所述制备方法得到的嵌段高分子活性胺增韧剂。

7. 根据权利要求6所述嵌段高分子活性胺增韧剂在环氧树脂中的应用。

8. 根据权利要求7所述的应用,其特征在于:所述增韧剂的用量为环氧树脂重量的1~5%。

一种环氧化SBS、嵌段高分子活性胺增韧剂及其制备与在环氧树脂中的应用

技术领域

[0001] 本发明属于环氧树脂增韧的技术领域,涉及一种环氧化SBS、嵌段高分子活性胺增韧剂及其制备方法与该增韧剂在环氧树脂中的应用。

背景技术

[0002] 环氧树脂是指分子中含有两个或两个以上的环氧基,以脂肪族、脂环族或芳香族等链段为骨架的高分子化合物,在适当的固化条件下,如胺类、咪唑类、酸酐类或酚醛类树脂等,能形成三维交联网络的固化物的聚合物。环氧树脂具有优异的物理机械性能、电绝缘性能、耐化学腐蚀性能、粘接性能和灵活的加工性等特点,在轻工、机械、航空航天、国防、建筑和涂料等各行业中的应用最为广泛的一类热固性树脂。但由于环氧树脂固化后形成的是三维网状结构大分子,因而分子主链的运动受限,分子链的柔顺变差,内应力大,容易发脆,从而造成环氧树脂耐冲击强度小,剥离强度低,耐疲劳性差,容易开裂等缺点。

[0003] 为了解决环氧树脂存在的上述问题,需要向环氧树脂中添加增韧剂。目前主要增韧方法有添加橡胶类弹性体,热致液晶聚合物,无机纳米粒子,核壳聚合物增韧等,改善环氧树脂的交联密度实现增韧。专利(CN 103396536 A)采用聚酯多元醇的方法合成增韧剂,并将其应用于环氧树脂和酸酐固化体系,提高了环氧树脂的柔韧性,但聚酯多元醇中的羟基与环氧树脂反应活性低,且产物的颜色呈棕褐色不利于广泛应用。专利(CN 104725782 A)采用羧基丁腈弹性纳米粒子、丁腈弹性纳米粒子、羧基丁苯弹性纳米粒子、丁苯吡弹性纳米粒子中一种或几种的组合增韧改性环氧树脂,在提高冲击强度的同时,但损失了弯曲强度和弯曲模量。专利申请(CN 107698733 A)采用合成聚氨酯改性环氧树脂,通常该类是利用聚氨酯与环氧树脂形成互穿网络聚合物,增加体系的韧性,但是一般会损失材料的弹性模量并且改性物的颜色比较深。文献[(Guo Qipeng,Wang Ke,Chen Ling,et al.Phase behavior,crystallization,and nanostructures in thermoset blends of epoxy resin and amphiphilic star-shaped block copolymers[J].Journal of Polymer Science: Part B.Polymer Physics,2006,44(6):975-985)]公开了一种增韧环氧树脂,其利用聚环氧丙烷(PPO)和聚环氧乙烷(PEO)与环氧树脂溶解的特性,选取两者嵌段共聚而成的聚醚增韧环氧树脂,由于聚醚在树脂固化过程中析出形成分散相,同样也显示了较好的增韧效果,但是改性物尚未与环氧树脂基材形成化学键,只是靠次价键与环氧树脂基材结合,因此增韧效果有限。专利申请(CN 107383366 A)制备了聚酰胺固化剂固化环氧树脂,通常该类固化剂也是提高环氧树脂韧性的一种有效方法,但固化物的颜色太深,不适合广泛应用。

[0004] 本发明的目的是为了解决现有环氧树脂增韧剂的不足,从增韧剂的制备和应用上提出一种结构可控、添加比例小,参与环氧树脂固化反应,固化后形成纳米结构分散相,均匀分散于环氧树脂体系的增韧剂,从而达到增韧环氧树脂的目的。

发明内容

[0005] 为了克服现有技术的缺点和不足,本发明的目的在于提供一种嵌段高分子活性胺增韧剂及其制备方法。

[0006] 本发明的另一目的在于提供上述嵌段高分子活性胺增韧剂的应用。所述嵌段高分子活性胺增韧剂在环氧树脂中的应用。

[0007] 本发明的再一目的在于提供一种环氧化SBS及其制备方法。

[0008] 本发明的目的通过下述技术方案实现:

[0009] 一种环氧化SBS的制备方法,包括以下步骤:

[0010] (1) 过氧化磷钨杂多酸相转移催化剂的制备:将双氧水与钨酸加热反应,得到过氧化钨酸;然后将过氧化钨酸与磷酸混合,获得过氧化磷钨杂多酸;再将氯化季铵盐 $C_nH_{2n+4}NCl$ 与过氧化磷钨杂多酸反应,获得过氧化磷钨杂多酸相转移催化剂;所述氯化季铵盐 $C_nH_{2n+4}NCl$ 中 $38 \geq n \geq 16$ 且 n 为整数;

[0011] (2) 环氧化SBS:以双氧水为氧源,以过氧化磷钨杂多酸相转移催化剂为催化剂,将SBS进行催化氧化,获得环氧化SBS。

[0012] 步骤(1)中所述氯化季铵盐 $C_nH_{2n+4}NCl$ 为四丁基氯化铵、甲基三辛基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基氯化铵中的一种以上,优选为两种以上;

[0013] 步骤(1)中所述双氧水中过氧化氢与钨酸的摩尔比为(5~10):1,优选为(8~10):1;

[0014] 步骤(1)中所述钨酸与磷酸的摩尔比(2~5):1;所述氯化季铵盐 $C_nH_{2n+4}NCl$ 与磷酸的摩尔比为(1.5~3):1;

[0015] 步骤(1)中所述加热反应的温度为 $40^\circ C \sim 80^\circ C$,优选 $60^\circ C \sim 70^\circ C$;

[0016] 所述加热反应的时间为3小时~12小时,优选4小时~10小时;

[0017] 步骤(1)中所述混合的时间为10~15min;

[0018] 步骤(1)中所述将氯化季铵盐 $C_nH_{2n+4}NCl$ 与过氧化磷钨杂多酸反应具体是指将氯化季铵盐 $C_nH_{2n+4}NCl$ 以溶液形式滴入过氧化磷钨杂多酸中,滴加完后搅拌,静置分层,将下层溶液减压蒸馏,获得过氧化磷钨杂多酸相转移催化剂;

[0019] 搅拌的时间为10~15min。

[0020] 步骤(1)中所述双氧水的质量浓度为20%~50%;所述磷酸以水溶液的形式加入,其质量体积浓度为30%~85%(100mL水溶液中磷酸的质量为30~85g);优选30%~60%;

[0021] 步骤(1)中所述氯化季铵盐以溶液的形式滴加,以氯代烃为溶剂,其氯代烃溶液的质量浓度为3%~4%。

[0022] 所述氯代烃为二氯甲烷、二氯乙烷、或三氯甲烷中一种以上。

[0023] 步骤(2)中所述催化氧化需在有机溶剂中进行,所述有机溶剂优选为二氯甲烷或甲苯;

[0024] 所述SBS在有机溶剂中的质量浓度为2%~10%(该质量浓度是指SBS与有机溶剂的质量比),优选为3%~7%;

[0025] 步骤(2)中所述过氧化磷钨杂多酸相转移催化剂与SBS的质量比为1:(5~100);

[0026] 步骤(2)中所述双氧水中过氧化氢与SBS的质量比为(0.2~0.9):1。

[0027] 步骤(2)中所述双氧水中过氧化氢为步骤(2)中所有原料总质量的0.8%~4%,当

双氧水中水的量不够时,可添加水。

[0028] 步骤(2)中所述催化氧化的温度为40℃~90℃,优选为50℃~70℃;催化氧化的时间0.5~5小时,优选为2~4小时;

[0029] 步骤(2)中所述SBS优选为聚苯乙烯(PS)比聚丁二烯(PB)质量比 $\leq 1:2$,如SBS792,SBS501等。

[0030] 步骤(2)中所述催化氧化完成后,需将反应体系与沉淀剂混合,静置分层,将上层进行洗涤,干燥,获得环氧化SBS。所述沉淀剂为正己烷,所述洗涤是指依次用正己烷和甲醇进行洗涤。静置分层后,下层为催化剂。

[0031] 步骤(2)中所述环氧化SBS的环氧化率为40~46mol%(摩尔量的百分比)。

[0032] 本发明在环氧化SBS时,制备的过氧化磷钨杂多酸相对于磷钨杂多酸,具有更高效的催化活性,相转移试剂与过氧化磷钨杂多酸的配位,有利于在化学反应过程中形成乳液体系,可以有效的降低环氧基团开环反应,减小体系的凝胶风险,更有利精确控制环氧化率。

[0033] 一种嵌段高分子活性胺增韧剂的制备方法,包括以下步骤:以有机溶剂为反应介质,将环氧化SBS与胺乙基哌嗪(N-AEP)在催化剂的作用下进行开环反应,获得嵌段高分子活性胺增韧剂。

[0034] 所述有机溶剂为二氯乙烷、四氢呋喃或甲苯;所述催化剂为三乙胺。

[0035] 所述胺乙基哌嗪N-AEP与环氧化SBS的质量比为(1~9):1;

[0036] 所述催化剂与N-AEP的质量比为1:(5~12);

[0037] 所述开环反应的时间为12~36小时;

[0038] 所述开环反应温度为60~80℃。

[0039] 所述环氧化SBS是通过前面所述的方法制备得到。所述环氧化SBS为环氧化率为40%~46%的环氧化SBS(eSBS40~eSBS46)。

[0040] 所述开环反应完成后,需采用甲醇进行洗涤。

[0041] 所述环氧化SBS eSBS40~eSBS46在有机溶剂中的浓度2wt%~5wt%(该浓度表示环氧化SBS与有机溶剂的质量比)。

[0042] 所述嵌段高分子活性胺增韧剂通过上述制备方法得到。

[0043] 所述嵌段高分子活性胺增韧剂在环氧树脂中的应用。所述增韧剂的用量为环氧树脂重量的1~5%。

[0044] 所述环氧树脂为通用的环氧树脂(常用的环氧树脂),如E44,E51和Epikote828等。

[0045] 所述应用具体为:将嵌段高分子活性胺增韧剂、环氧树脂与固化剂混匀,固化,获得增韧的环氧树脂。

[0046] 所述固化剂为环氧树脂常用的固化剂,如:DDM,脂肪胺类和酸酐类固化剂等。

[0047] 固化剂为DDM,固化为程序升温固化,具体为45~55℃保温1~2h,75~85℃保温2~3h,130~150℃保温2~3h。

[0048] 所述混匀是指将嵌段高分子活性胺增韧剂溶于有机溶剂中,然后与环氧树脂混合均匀,脱出有机溶剂。

[0049] 本发明相对于现有技术具有如下的优点及效果:

[0050] (1)本发明的过氧化磷钨杂多酸相转移催化剂的催化活性高,选择性高,无副反

应,可回收再利用,符合循环经济的要求;

[0051] (2) 本发明在环氧化SBS时,环氧化反应体系在反应过程中是均相,而反应结束后又会自动分层变两相,反应的后处理比较简单,容易实现产品的提纯以及溶剂和催化剂的回收;

[0052] (3) 本发明在环氧化SBS时,环氧化反应过程简单,条件温和,易控制,收率高,环氧化产物不易凝胶;

[0053] (4) 本发明的嵌段高分子活性胺增韧剂增韧在增韧环氧树脂的同时,因分子结构中含有仲胺基团和叔胺基团,还可以参与环氧树脂固化反应;本发明的增韧剂在环氧树脂内自组装成纳米结构,形成复合的增韧效应,添加比例小,占环氧树脂质量比5%以内时,就有明显的增韧效果并且不影响环氧树脂的透明性;

[0054] (5) 本发明的增韧剂的制备中,采用N-AEP开环环氧化SBS (eSBS40~eSBS46),可以显著提高环氧化SBS嵌段高分子的反应活性,能够较好的增韧和改性环氧树脂。

附图说明

[0055] 图1为实施例4中利用实施例2制备的环氧化率为46%的环氧化SBS制备活性胺增韧剂的反应示意图;

[0056] 图2为实施例1中过氧化磷钨杂多酸的红外光谱图;

[0057] 图3为实施例4中环氧化率为46%的环氧化SBS制备活性胺增韧剂的¹H NMR图;

[0058] 图4为实施例6中添加eSBS46-AEP至环氧树脂中,环氧树脂固化后产物的透射电镜图。

具体实施方式

[0059] 下面结合实施例及附图对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0060] 实施例1、过氧化磷钨杂多酸相转移催化剂的合成

[0061] 将7.56g钨酸与35ml双氧水(质量浓度30%) 在65℃下搅拌反应4小时,黄色变成了无色,停止反应,过滤,向滤液中加入1.9ml磷酸(质量体积浓度40%)水溶液,搅拌15分钟后,滴加132克甲基三辛基氯化铵(质量浓度3.8%)的二氯甲烷溶液,搅拌15分钟后,静置分层,取下层溶液在45℃下进行减压蒸馏,得过氧化磷钨杂多酸相转移催化剂,简称PWC,无色透明粘稠体。

[0062] 本实施例中制备的过氧化磷钨杂多酸的红外谱图如图2所示。

[0063] 实施例2~3为环氧化SBS的制备

[0064] 实施例2、环氧化SBS (eSBS46) 的制备

[0065] 将SBS501(韩国LG化学产的) 6.7克、二氯乙烷125.7克、过氧化磷钨杂多酸相转移催化剂PWC 0.67克、双氧水15ml(质量浓度30%)与去离子水10ml,在60℃下搅拌3个小时,然后将反应物加入正己烷中,静置分层,分别回收上层产物和下层催化剂,上层产物经过大量的正己烷、甲醇洗涤后,真空干燥,得到环氧化SBS,环氧化率为46%,简称eSBS46,质量6.5克,收率达97%;下层反应液体经过乙酸乙酯萃取回收得到0.61克PWC催化剂,回收率91.4%。

[0066] 实施例3、环氧化SBS (eSBS40) 的制备

[0067] 将SBS501 (韩国LG化学产的) 6.7克、二氯乙烷125.7克、过氧化磷钨杂多酸相转移催化剂PWC 0.67克、双氧水10ml (质量浓度30%) 与去离子水15ml, 在60℃下搅拌3个小时, 然后将反应物加入正己烷中, 静置分层, 分别回收上层产物和下层催化剂, 上层产物经过大量的正己烷、甲醇洗涤后, 真空干燥, 得到环氧化SBS, 环氧化率为40%, 简称eSBS40, 质量6.5克, 收率达97%; 下层反应液体经过乙酸乙酯萃取回收得到0.61克PWC催化剂, 回收率91.4%。

[0068] 实施例4~5增韧剂的制备

[0069] 实施例4、增韧剂的制备

[0070] 将环氧化SBS (eSBS46) 2克、四氢呋喃84克, 三乙胺1克与N-AEP 6.5克混合, 升温至70℃, 氮气保护下反应24小时, 然后用甲醇洗涤5次, 收集淡黄色产品, 真空干燥得到活性胺增韧剂, 命名为eSBS46-AEP, 1.9克, 收率92%。本实施例中利用实施例2制备的环氧化率为46%的环氧化SBS制备活性胺增韧剂的反应示意图如图1所示; 活性胺增韧剂的¹H NMR图如图3所示。

[0071] 实施例5、增韧剂的制备

[0072] 将环氧化SBS (eSBS40) 2克、四氢呋喃84克, 三乙胺1克与N-AEP 6.5克混合, 升温至70℃, 氮气保护下反应24小时, 然后用甲醇洗涤5次, 收集淡黄色产品, 真空干燥得到活性胺增韧剂, 命名为eSBS40-AEP, 1.85克, 收率89.6%。

[0073] 实施例6~7增韧剂的应用

[0074] 实例6、增韧剂在环氧树脂中的应用

[0075] 取环氧树脂重量5%的eSBS46-AEP活性胺增韧剂溶于二氯甲烷溶剂中, 溶解完全后, 加入828环氧树脂和DDM固化剂 (环氧基与活性氢计量比为1), 溶解完全后, 真空脱除溶剂, 将环氧复合物倒入硅胶模, 固化, 固化的条件为50℃保温2h, 然后80℃保温3h, 再140℃保温3h。本实施例中添加eSBS46-AEP至环氧树脂中, 环氧树脂固化后产物的透射电镜图如图4所示。

[0076] 实例7、增韧剂在环氧树脂中的应用

[0077] 取环氧树脂重量5%的eSBS40-AEP活性胺增韧剂溶于二氯甲烷溶剂中, 溶解完全后, 加入E51环氧树脂, 溶解完全后, 真空脱除溶剂, 然后再加入化学计量比的脂肪胺固化剂, 倒入硅胶模, 室温固化, 25℃养护一周。

[0078] 对比例1、取18.6克828环氧树脂加入4.9克DDM固化剂 (环氧基与活性氢计量比为1), 混匀, 固化, 固化的条件为50℃保温2h, 然后80℃保温3h, 再140℃保温3h, 然后冷却至室温, 测试力学性能。

[0079] 对比例2、取18.6克E51环氧树脂加入2.4克三乙烯四胺固化剂 (环氧基与活性氢计量比为1), 混匀, 室温固化, 25℃养护一周。

[0080] 实施例6~7以及对比例1~2中环氧树脂固化后力学性能测试结果如表1所示。

[0081] 表1实施例6~7与对比例1~2的力学性能参数

编号	拉伸强度 (MPa)	弹性模量 (GPa)	冲击强度 (KJ/m ²)	断裂韧性 (MPa/m ^{1/2})
[0082] 实施例 6	76.4	2.4	2.15	1.15
对比例 1	74.0	2.3	2.00	0.80
实施例 7	65.0	1.8	0.80	0.65
对比例 2	59.0	1.5	0.75	0.45

[0083] 由表1可见添加5phr至环氧树脂体系可以综合提高力学性能,主要是N-AEP接枝至环氧化SBS后,赋予其相对高的反应活性基团,仲胺基和叔胺基,参与了环氧树脂的固化过程,形成了化学键,相比与传统增韧剂,其具有更好普适性和应用性能。

[0084] 本发明中测试方法:冲击强度依据GB/T 1043-2008,缺口样条;断裂韧性测试参照ASTM D 5045和拉伸强度测试依据GB1040-2006。

[0085] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

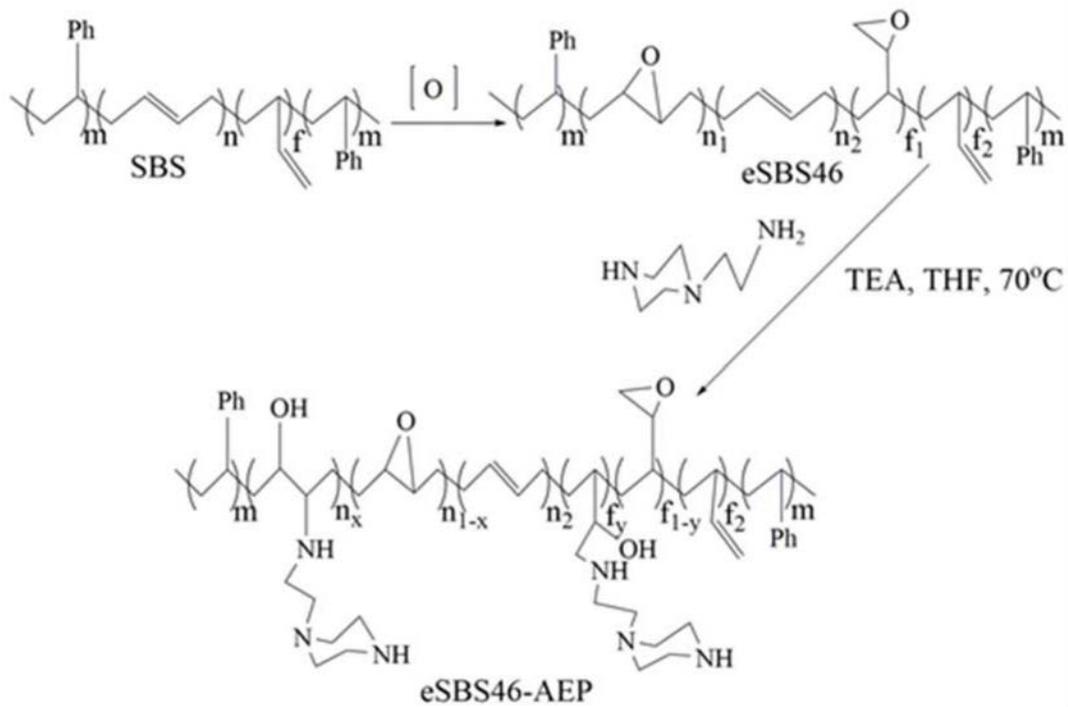


图1

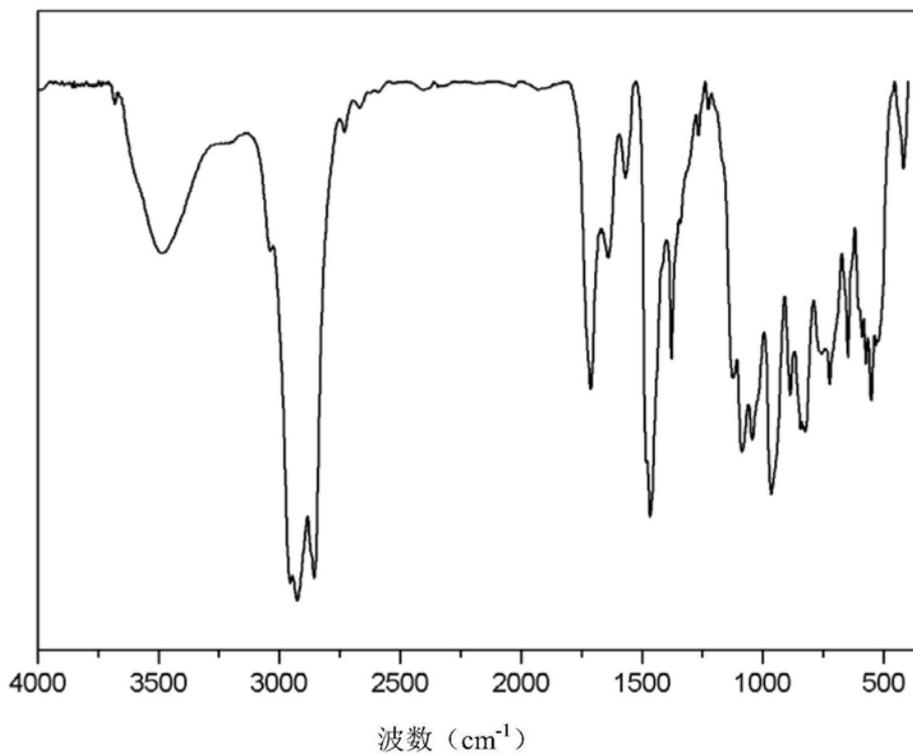


图2

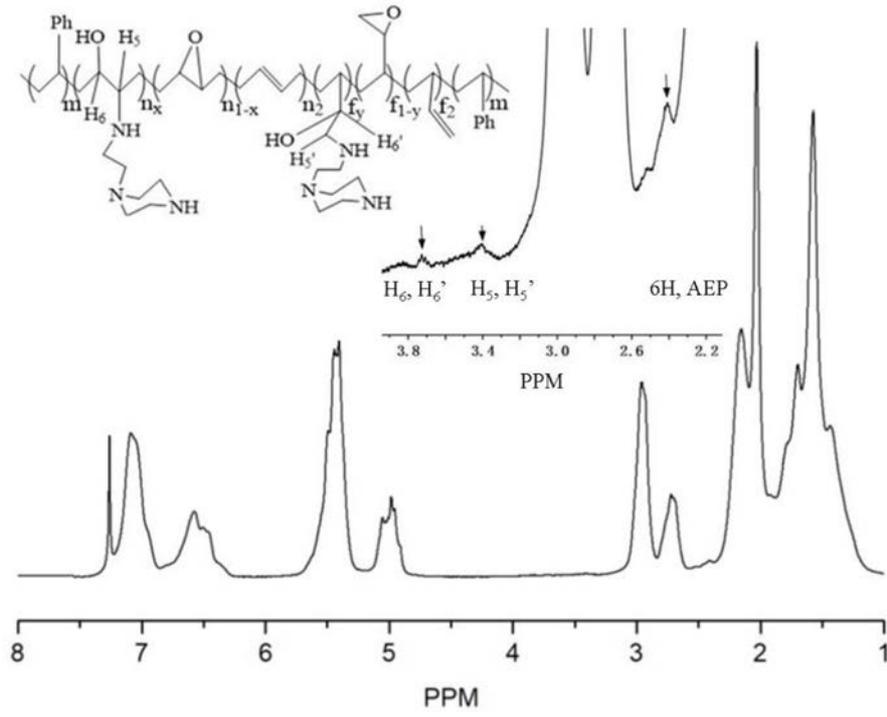


图3

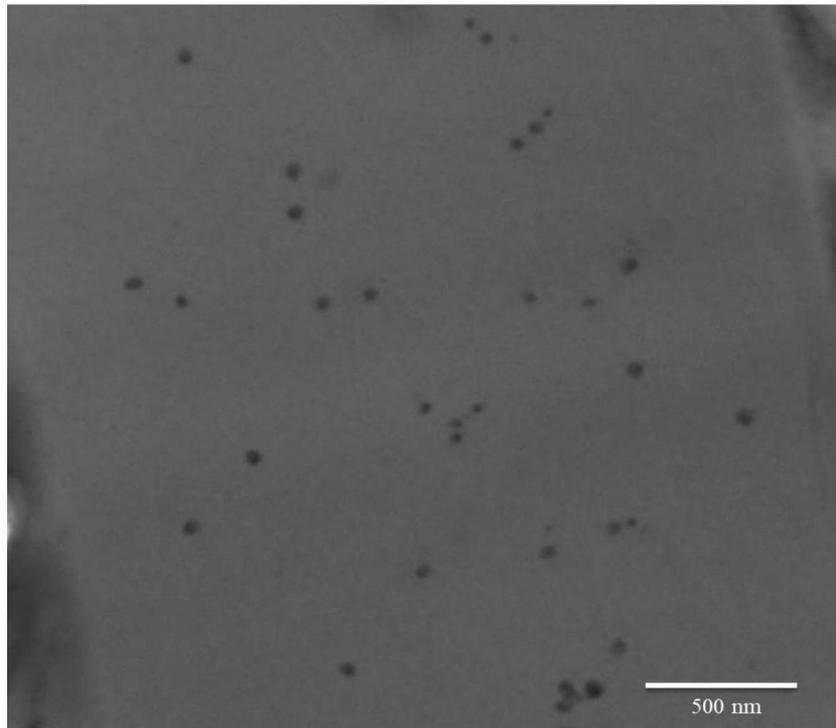


图4