



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016972.0

[43] 公开日 2005 年 12 月 21 日

[11] 公开号 CN 1709945A

[22] 申请日 2005.7.14

[21] 申请号 200510016972.0

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所  
地址 130022 吉林省长春市长春市人民大街  
5625 号

[72] 发明人 王丕新 张文德 陈冬年 刘晓光  
项 盛

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司  
代理人 马守忠

权利要求书 3 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 一种阳离子型水溶性高分子分散体 工业中的废水处理。

## [57] 摘要

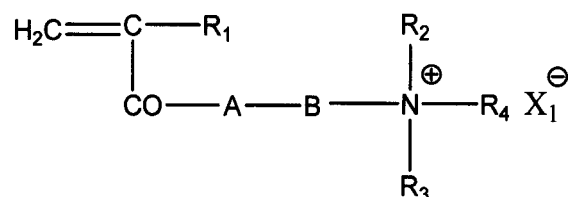
本发明属于水溶性高分子分散体的技术领域，具体涉及一种阳离子型水溶性高分子分散体。它包括无机盐水溶液、可溶于该无机盐水溶液中的一种以上阳离子型加成聚合物和一种以上缩合聚合物组成的复合分散剂及一种以上水溶性阳离子单体与甲基丙烯酰胺或丙烯酰胺单体构成水溶性单体体系。本发明由于使用了阳离子型加成聚合物与缩合聚合物分散剂所组成的复合分散剂，因此就使得阳离子型水溶性高分子分散体的技术效果非常明显。缩合聚合物分散剂与阳离子型加成聚合物相比，其分子量较低且离子当量度较大，易吸附并紧密地覆盖于粒子的表面，利用其电荷的排斥作用而稳定了分散粒子，在析出粒子与溶解态高分子之间构成了微相分离状态，起到稳定分散体系的作用。本发明制得的阳离子型水溶性高分子分散体可用于造纸中的白水处理，食品工业、钢铁冶炼厂、建材产业及石油

1、一种阳离子型水溶性高分子分散体，它包括：

①无机盐水溶液，及溶于该无机盐水溶液的

②由化学通式1构成的5-90摩尔%单体与10-95摩尔%的甲基丙烯酰胺或丙烯酰胺单体组成水溶性单体体系，配料时要保证它们的摩尔百分比数之和为100%；并且，上述水溶性单体体系在无机盐水溶液中质量浓度为1-40%；

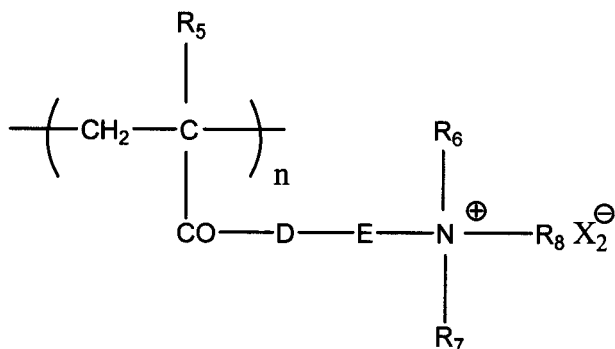
化学通式1：



其中 $\text{R}_1=\text{H}, \text{CH}_3$ ， $\text{R}_2, \text{R}_3$ =碳数1-3的烷基或烷氧基， $\text{R}_4=\text{H}$ 或碳数1-3的烷基，烷氧基或苄基， $\text{A}=\text{O}$ 或 $\text{NH}$ ， $\text{B}=\text{碳数1-3的烷基或烷氧基}$ ， $\text{X}_1$ =负抗衡离子；

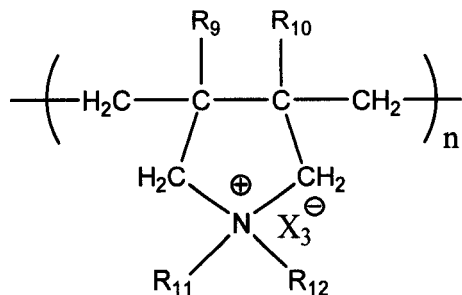
③由化学通式2或3定义的一种以上聚合物组成的阳离子型加成聚合物分散剂：

化学通式2：



其中 $\text{R}_5=\text{H}, \text{CH}_3$ ， $\text{R}_6, \text{R}_7$ =碳数1-3的烷基或烷氧基， $\text{R}_8=\text{H}$ 或碳数1-3的烷基，烷氧基或苄基， $\text{D}=\text{O}$ 或 $\text{NH}$ ， $\text{E}=\text{碳数1-3的烷基或烷氧基}$ ， $\text{X}_2$ =负抗衡离子；

化学通式3：



其中  $R_9$ ,  $R_{10}$ =H,  $CH_3$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ =H或碳数1-3的烷基, 烷氧基或苄基,  $X_3$ =负抗衡离子;

其特征在于, 它还包括

④缩和聚合物分散剂;

所说的缩和聚合物分散剂是脂肪族胺与环氧氯丙烷的缩合物, 其中脂肪族胺包括: 甲胺, 乙胺, 二甲胺, 二乙胺, 三甲胺, 三乙胺, 单、二或三乙醇胺;

上述的④缩合聚合物分散剂与③阳离子型加成聚合物分散剂组成复合分散剂; 其中③阳离子型加成聚合物分散剂与④缩合聚合物分散剂的重量比例为1: 8-8: 1, 最佳的重量比为: 1: 5-5: 1;

所说的复合分散剂, 其用量为②中的单体体系的总重量的1-20%;

2、根据权利要求1所述的一种阳离子型水溶性高分子分散体, 其特征在于, 所说的④缩和聚合物分散剂的分子量的适宜范围为50-80万。

3、根据权利要求1或2所述的一种阳离子型水溶性高分子分散体, 其特征在于, 所说的④复合分散剂, 其用量为②中的单体体系的总重量的2-15%。

4、根据1至3任意一个权利要求所述的一种阳离子型水溶性高分子分散体, 其特征在于, 所说的④缩和聚合物分散剂, 其离子当量度为4.0-8.0meq/g。

5、根据1至4任意一个权利要求所述的一种阳离子型水溶性高分子分散体, 其特征在于, 所说的构成③阳离子加成聚合物分散剂的单体为: 甲基丙烯酸甲胺基乙脂的氯化物, 丙烯酸甲胺基乙脂的氯化物, 3-丙烯酰胺基-甲基氯化丙胺; 所说的构成④缩合聚合物分散剂的单体为: 二烯丙基-二甲基氯化铵聚合物。

6、根据1至5任意一个权利要求所述的一种阳离子型水溶性高分子分散

体，其特征在于，所说的构成③阳离子加成聚合物分散剂的适宜的离子当量1.5-22meq/g，适宜的分子量范围为1万-300万。

7、根据1至6任意一个权利要求所述的一种阳离子型水溶性高分子分散体，其特征在于，所说的构成③阳离子加成聚合物分散剂最佳分子量范围适宜范围为5万-100万。

8、根据1至7任意一个权利要求所述的一种阳离子型水溶性高分子分散体，其特征在于，所说的①中的无机盐水溶液，包括：钠、钾等碱金属离子、铵离子与卤离子根、硫酸根、硝酸根、磷酸根等形成的盐，盐浓度为7%-饱和浓度。

9、根据1至8任意一个权利要求所述的一种阳离子型水溶性高分子分散体，其特征在于，所说的①中的无机盐水溶液，至少由一种多价阴离子盐构成。

## 一种阳离子型水溶性高分子分散体

### 技术领域

本发明属于阳离子型水溶性高分子分散体的制备技术领域。

### 背景技术

由于具有优异的增粘性、絮凝性、减阻性及保水性等特点，水溶性高分子材料被广泛地应用于如废水处理、造纸等众多的领域。高分子量的水溶性高分子材料在使用前的溶解过程中会形成高粘性状态，这在大部份情况下是不受欢迎的。因此，产品的固有形态是影响其实用性能的要素之一，也是研究开发的关键之一。例如，用静止合成法聚合水溶性高分子时，一般要求单体浓度在10%以上才能得到高分子量的聚合物，而这种方法得到的聚合物通常是一种称之为含水凝胶体，使用时溶解非常困难，需在聚合后增加一道稀释工序以使产品达到可使用的流动性，这样做显然会降低产品的浓度，增加运输费用。为解决这一问题目前普遍的做法有两种：一是静止聚合后，干燥工序而制得粉末体。这样做虽然提高了运输效率，但仍然存在着如耗能大，使用时溶解时间长等问题；另一做法是用反相乳液聚合法，可得到流动性好、分子量高、溶解快的产品，极大地改进了粉末体和水溶胶体产品所存在的问题。但是，用乳液法聚合水溶性高分子时，要求使用大量的易燃性有机溶剂和表面活性剂，即提高了制造成本，又会在其使用中对环境造成二次污染。

为克服上述缺点，日本专利特公平4-39481和特公平6-51755提出了一种在无机盐水介质中通过与疏水性单体N,N-二-甲基-N-卞基丙烯酸乙胺脂共聚合制备阳离子型分散体的分散聚合的方法。其前者提出了一种用非离子型聚合物为分散剂的方法，后者则使用了与阳离子型分散剂共存的分散聚合方法。在这些专利中都强调了使用疏水性单体N,N-二-甲基-N-卞基(甲基)丙烯酸乙胺脂的重要性，但该种疏水性单体过多的使用会影响高分子量聚合物的获得及其使用性能。减少或完全不添加此种疏水性单体，反应过程中体系粘度过高使得分散聚合反应不能正常进行，因此开发一种理想的分散体系，使其能抑制反应过程中的过度增粘是非常迫切的课题。

## 发明内容

为解决上述课题，本发明制备了一种阳离子型水溶性高分子分散体。一种通过在盐水溶液中加入阳离子型加成聚合高分子与缩合聚合高分子复合分散剂的制备方法，制备了稳定性好的阳离子型水溶性高分子分散体。

实施本发明的技术方案是：本发明的一种阳离子型水溶性高分子分散体，它包括

①无机盐水溶液，及溶于该无机盐水溶液的：

②由按化学式1构成的5-90摩尔%单体与10-95摩尔%的甲基丙烯酰胺或丙烯酰胺单体构成水溶性单体体系，配料时要保证它们的摩尔百分比数之和为100%；并且，上述水溶性单体体系按重量浓度1-40%在无机盐水溶液中溶解；

③由化学通式2定义的一种以上聚合物够成的阳离子型加成聚合物分散剂：

所说的构成阳离子加成聚合物的单体为：甲基丙烯酸甲胺基乙脂的氯化物，丙烯酸甲胺基乙脂的氯化物，3-丙烯酰胺基-甲基氯化丙胺；

它还包括

④缩和聚合物分散剂，所说的缩和聚合物分散剂是脂肪族胺与环氧氯丙烷的缩合物，其中脂肪族胺包括：甲胺，乙胺，二甲胺，二乙胺，三甲胺，三乙胺，单、二或三乙醇胺；该聚合物分子量的适宜范围为50-80万；

上述的③阳离子型加成聚合物分散剂与④缩合聚合物分散剂组成的复合分散剂，其中阳离子型加成聚合物分散剂与缩合聚合物分散剂的重量比例为1：8-8：1，最佳的重量比为：1：5-5：1；

所说的复合分散剂，其用量为单体体系的总重量的1-20%，最佳用量为2-15%；

所说的构成缩合聚合物分散剂的单体为：二烯丙基-二甲基氯化铵聚合物；

所说缩和聚合物分散剂，其离子当量度为4.0-8.0meq/g；

所说的构成缩合聚合物分散剂的单体的适宜的离子当量度为

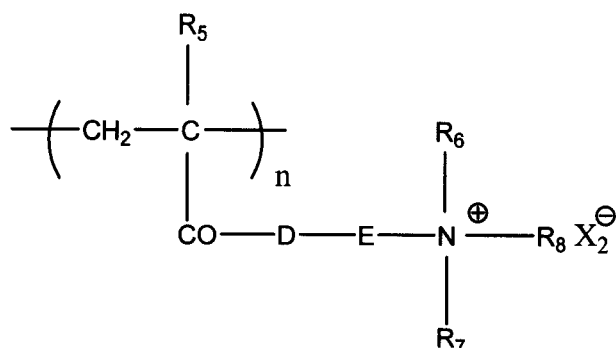
1.5-22meq/g, 适宜的分子量范围为1万-300万, 最佳分子量范围适宜范围为5万-100万;

所说的①中的无机盐水溶液至少由一种多价阴离子盐构成。

本发明制备的一种阳离子型水溶性高分子分散体的方法如下:

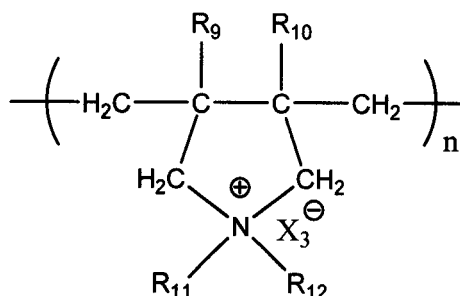
A): 复合分散剂的制备:

(1), 制备阳离子型加成聚合物分散剂。它是选择化学通式2或化学通式3的一种或一种以上阳离子型聚合物, 通过现有的方法来制备的。其中化学通式2:



其中 $\text{R}_5 = \text{H}, \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_6, \text{R}_7 =$ 碳数1-3的烷基或烷氧基,  $\text{R}_8 = \text{H}$ 或碳数1-3的烷基, 烷氧基或苄基,  $\text{D} = \text{O}$ 或 $\text{NH}$ ,  $\text{E} =$ 碳数1-3的烷基或烷氧基,  $\text{X}_2 =$ 负抗衡离子。

化学通式3:



其中  $\text{R}_9, \text{R}_{10} = \text{H}, \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_{11}, \text{R}_{12} = \text{H}$ 或碳数1-3的烷基, 烷氧基或苄基,  $\text{X}_3 =$ 负抗衡离子。

任何可溶于多价盐水中的阳离子型加成聚合物都可作为加成聚合物分散剂适用于本发明。构成阳离子加成聚合物的单体为: 甲基丙烯酸甲胺基乙脂

的氯化物，丙烯酸甲胺基乙脂的氯化物，3-丙烯酰胺基-甲基氯化丙胺，二烯丙基-二甲基氯化铵等聚合物。适宜的离子当量度为1.5-22meq/g，适宜的分子量范围为1万-300万，最佳适宜范围为5万-100万。

(2)，制备缩和聚合物分散剂。使用的缩和聚合物分散剂是由脂肪族胺与环氧氯丙烷的缩合物，其离子当量度为4.0-8.0meq/g；其中脂肪族胺包括：甲胺，乙胺，二甲胺，二乙胺，三甲胺，三乙胺，单、二或三乙醇胺。从上述胺化合物群中选择一种或一种以上化合物与环氧氯丙烷单体通过直接缩聚反应得到的聚合物适用于本发明。

(3)，由上述的(1)和(2)来制备复合分散剂：阳离子型加成聚合物分散剂与缩合聚合物分散剂的比例为1:8-8:1之间都适用，最佳的比例为1:5-5:1。其中的(2)和(3)制备的步骤和条件详见：(中国专利申请书：《一种水溶性高分子材料的制备方法》，发明人：王丕新，申请人：中国科学院长春应用化学研究所，申请日：050715)。

由于本发明使用的缩合类聚胺系列高分子，阳离子当量度较高，因此适当地选择聚合用单体会得到很好的效果，特别是对于阳离子单体含量较少的体系，使用阳离子当量度较高的单体聚合得到的分散剂效果更佳。本发明中的复合分散剂并不限于从加成聚合物和缩合聚合物中各选一种，但选择多种分散剂时，组合搭配烦杂，所以建议各选一种进行有效的最佳配比。

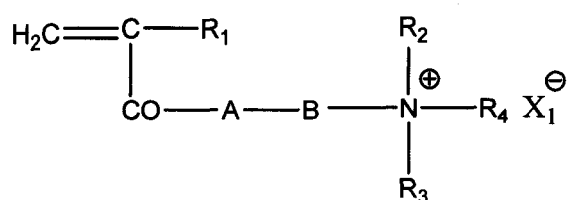
(B) 制备水溶性高分子分散体的步骤和条件如下：

由按化学通式1定义的5-90摩尔%单体与10-95摩尔%的甲基丙烯酰胺或丙烯酰胺单体构成水溶性单体体系，配料时要保证它们的摩尔百分比数之和为100%；并且，将上述水溶性单体体系按质量浓度1-40%在盐水中溶解后，向反应体系内加入通过(A)制备的复合分散剂，调节体系PH值为2-6，在搅拌的条件下通一定量的氮气以除去体系内的氧气，加入引发剂进行聚合就可以得到本发明的水溶性高分子分散体。

所说的复合分散剂，其用量为单体体系的总量的1-20%，最佳用量为2-15%。当其用量小于1%时，聚合过程中聚合物凝结，不能得到分散液体；其用量超过20%以上时，由于分散液粘度过高而不利于其应用。

化学通式1：





其中 $\text{R}_1=\text{H}, \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2, \text{R}_3$ =碳数1-3的烷基或烷氧基,  $\text{R}_4=\text{H}$ 或碳数1-3的烷基, 烷氧基或苄基,  $\text{A}=\text{O}$ 或 $\text{NH}$ ,  $\text{B}$ =碳数1-3的烷基或烷氧基,  $\text{X}_1$ =负抗衡离子。

任何在盐水中可溶的阳离子、非离子单体体系都适用于本发明。例如甲基丙烯酸二甲胺基乙脂丙脂, 丙烯酸二甲胺基乙脂丙脂, N, N-二甲基-丙烯酰胺, 甲基丙烯酸甲胺基乙脂的氯化物, 丙烯酸甲胺基乙脂的氯化物, 3-丙烯酰胺基-甲基氯化丙胺, N, N-二-甲基-N-苄基丙烯酸乙胺脂氯化物等季铵盐。

偶氮类引发剂, 过氧化物引发剂和氧化还原引发剂体系均可引发本发明的聚合体系。适用于本发明的偶氮类引发剂, 如2, 2-偶氮二(2-脒唑啉基丙烷)二盐酸(VA-044), 2, 2-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸(V-50), 2, 2-偶氮二异丁腈(V-60), 2, 2-偶氮二(2, 4-二甲基戊腈)(V-65), 可以用于本发明体系; 适用于本发明的氧化还原引发剂的氧化剂为过氧硫酸铵, 过氧硫酸钾和过氧化氢等, 还原剂为亚硫酸钠, 亚硫酸氢钠, 硫酸亚铁, 过硫酸钠, 碘酸钠, 三乙氧基铵, 四甲基-乙铵等。其中偶氮类引发剂V-50和VA-044的效果最佳。

任何无机盐类都可用于制备本发明的分散液体, 只要它不溶解所得聚合物。这些盐包括: 钠、钾等碱金属离子、铵离子与卤离子根、硫酸根、硝酸根、磷酸根等形成的盐, 但多价盐的效果更好。盐浓度为7%-饱和浓度范围内均适用于本发明。

本发明中使用的阳离子型加成聚合物与缩合聚合物的复合分散剂对阳离子型水溶性高分子分散液的制备效果非常明显, 但其机理方面目前还有好多尚需探讨的问题。从反应现象上可以作以下的推测: 在盐水溶液中当反应进行到一定程度, 所生成的高分子超过临界点时, 部分高分子则以粒子的形式从盐溶液中析出, 即体系中溶解和析出的高分子同时存在, 此时溶解在盐水液

中的高分子使体系的整体粘度增加。此后，随着析出聚合物量的增加，体系的粘度降低，形成了分散状态。此时在两相共存的状态中，析出粒子与溶解态的高分子之间的平滑作用使得体系由高粘度状态向低粘度的分散状态的转化更加柔和，而在这个变化过程中分散剂起到了特殊的作用。缩合聚合物与加成聚合的阳离子型高分子相比，其分子量较低且离子当量度较大，易吸附并紧密地覆盖于粒子的表面，利用其电荷的排斥作用而稳定了分散粒子，在析出粒子与溶解态高分子之间构成了微相分离状态，起到稳定分散体系的作用。但由于分子量低的原因使得覆盖在粒子表面的涂层相对较薄，容易受到反应中的搅拌剪切力等外界作用力的破坏。因此与较高分子量的加成聚合物的复合使用可以增加覆盖在粒子表面的涂层的强度。由以上各方面的综合作用，析出粒子周围的粘性降低，使得相变化在稳定的过程中进行。

本发明制得的水溶性高分子分散液体可用于造纸中的白水处理，食品工业、钢铁冶炼厂、建材产业及石油工业中的废水处理，特别是对于城市污水处理厂或食品厂的污泥脱水效果特别明显。用于污泥脱水的各种设备，如覆带式脱水机、过滤式脱水机、离心式脱水机等设备均可使用本发明的高分子分散体。依据废水或污泥的浊度等指标的不同添加量有所变化，但大体范围为：废水量的0.1-1000ppm；污泥中固杂质含量的0.1-3%。

### 实施方式

下面的一些实例将进一步描述本发明，但它不对本发明的权利构成限制。  
分散剂的合成例：

合成例1：制备阳离子型加成聚合物分散剂。

按表1的序号1取60g的丙烯酸三甲基胺乙脂氯化物(DAC)或按表1的序号2的配比取60g丙烯酸三甲基胺乙脂氯化物(DAC)与丙烯酰胺(AAM)的混合单体或按表1的序号3的配比取60g的N,N-二甲基-N',N'-二烯丙基氯化铵(DD)，滴加硫酸以调节溶液的PH为3，升温至42度后通氮气30分钟左右，加入3g 2%水溶液的V-50以引发聚合体系。反应15小时后停止加热，得到阳离子型加成聚合物分散剂。详细见表1的序号1，序号2和序

号 3。用静态光散射和胶体滴定分析法分别测得其重均分子量和阳离子度，结果见表 1。

合成例2：制备缩和聚合物分散剂。

在配有温度计、氮气通入口、搅拌器和单体连续添加管的500毫升4口圆底烧瓶中加入90g浓度50%的二甲胺（DA）水溶液和97.8g去离子水。在1小时内按摩尔比为1：1.1滴加101.8g环氧氯丙烷（EPI），滴加过程中需用冰水浴保持体系温度为50℃。反应5小时后中止反应，得缩和聚合物分散剂，结果见表1的序号4。

合成例3：按合成例2的方法合成缩和聚合物分散剂，结果见表1的序号5-6。

下面是制备阳离子型水溶性高分子分散体的实施例：

实施例1

在配有冷凝管、温度计、氮气通入口和搅拌器的500毫升4口圆底烧瓶中，加入合成例1中制备的如表1序号1所示的阳离子型加成聚合物分散剂（20%）25g，合成例2中制备的序号1的聚合物（50%）7.5g，170.4g去离子水，115g硫酸铵，67.4g50%浓度的丙烯酰胺，115g80%丙烯酸三甲基乙胺脂氯化物，升温并保持温度为30-33℃使之完全溶解。通氮气30分钟后加入1.9g1%的VA-044水溶液引发反应。反应开始2.5小时后反应体系的粘度开始增加，25分钟后粘度减小并形成分散液。反应8小时后追加上述引发剂溶液0.5g并继续反应8小时。该反应所得到的分散液的浓度、粘度和粒径分别为25%、185mPa.s和10微米。用静态光散射测得的聚合物重均分子量等数据见表3的实施例1。

实施例2-9

反应装置及操作方式与实施例1相同，通过组合表1所示的阳离子型加成聚合物分散剂和缩合聚合物分散剂的种类，按表2和表3所示的分散剂用量和单体用量条件合成实施例2-9的聚合物，结果见表3。

下面再提供与本发明有关的比较例：

比较例1

在配有冷凝管、温度计、氮气通入口和搅拌器的500毫升4口圆底烧瓶中，

分别加入合成例1中制备的序号1聚合物(20%) 25g, 178.2g去离子水, 115g硫酸铵, 67.4g50%浓度的丙烯酰胺, 115g80%丙烯酸三甲基乙胺脂氯化物, 升温并保持温度为30-33℃使之完全溶解。通氮气30分钟后加入1.9g1%的VA-044水溶液引发反应。反应开始1小时后反应体系的粘度开始剧烈增加并持续约1小时, 此后粘度减小并形成分散液。反应8小时后追加上述引发剂溶液0.5g并继续反应8小时。结果见表3的比较例1。

#### 比较例2-4

反应装置及操作方式与实施例1相同, 通过单独使用表1或表2所示的加成聚合物分散剂或缩合聚合物分散剂的种类, 按表2所示的分散剂用量和单体用量条件合成比较例2-4的聚合物, 结果见表3。

表 1. 分散剂合成例

| NO. | 分散剂的组成      | 摩尔比         | 阳离子摩尔量/ meq/g | 分子量/万 |
|-----|-------------|-------------|---------------|-------|
| 1   | DAC 均聚物     | 100         | 5.25          | 120   |
| 2   | DAC/AAM 共聚物 | 70: 30      | 4.52          | 150   |
| 3   | DD 均聚物      | 100         | 5.97          | 70    |
| 4   | DA/EPI      | 10: 90      | 7.33          | 20    |
| 5   | DPE/DA/EPI  | 2: 8: 90    | 7.01          | 50    |
| 6   | TMA/DA/EPI  | 0.5: 15: 80 | 6.45          | 15    |

DAC: 丙烯酸三甲基乙胺脂氯化物

AAM: 丙烯酰胺

DD: N, N-二甲基-N', N'-二烯丙基氯化铵

DA: 二甲胺

EPI: 环氧氯丙烷

DPE: N, N-二甲基丙胺

TMA: 三甲胺

表 2. 分散体合成例配方

| 实施例 | 单体浓度 | 分散剂-1 | 分散剂-2 | DAC | DMA | ABC | AAM |
|-----|------|-------|-------|-----|-----|-----|-----|
| 1   | 25.0 | No. 1 | No. 4 | 50  |     |     | 50  |
| 2   | 25.0 | No. 2 | No. 4 | 50  |     | 20  | 30  |
| 3   | 25.0 | No. 3 | No. 4 | 40  | 20  |     | 40  |
| 4   | 23.0 | No. 1 | No. 5 |     | 10  | 50  | 40  |
| 5   | 22.3 | No. 2 | No. 5 |     | 40  |     | 60  |
| 6   | 25.0 | No. 3 | No. 5 | 40  |     | 20  | 40  |
| 7   | 22.0 | No. 1 | No. 6 | 20  |     |     | 80  |
| 8   | 22.5 | No. 2 | No. 6 | 20  | 40  |     | 40  |
| 9   | 25.0 | No. 3 | No. 6 | 10  | 80  |     | 10  |
| 比较例 |      |       |       |     |     |     |     |
| 1   | 25.0 | No. 1 | -     | 50  |     |     | 50  |
| 2   | 21.0 | No. 2 | -     | 50  |     | 20  | 30  |
| 3   | 23.0 | -     | No. 5 | 40  |     | 20  | 40  |
| 4   | 25.0 | -     | No. 6 | 20  | 40  |     | 40  |

DAC: 丙烯酸三甲基乙胺脂氯化物

AAM: 丙烯酰胺

DMC: 甲基丙烯酸三甲基乙胺脂氯化物

ABC: 丙烯酸乙酯-N,N-二甲基-N-苄基氯化胺

表 3. 分散体合成例结果

| 实施例 | 分散剂-1 添加量 | 分散剂-2 添加量 | 分散体粘度/mPa. s | 分子量/万 |
|-----|-----------|-----------|--------------|-------|
| 1   | 4.0       | 3.0       | 180          | 900   |
| 2   | 5.0       | 3.0       | 150          | 750   |
| 3   | 5.0       | 5.0       | 250          | 800   |
| 4   | 4.0       | 5.0       | 200          | 650   |
| 5   | 4.0       | 4.0       | 190          | 700   |
| 6   | 5.0       | 5.0       | 220          | 750   |
| 7   | 3.5       | 3.0       | 230          | 1000  |
| 8   | 5.0       | 4.5       | 170          | 700   |
| 9   | 3.0       | 3.5       | 130          | 700   |
| 比较例 |           |           |              |       |
| 1   | 4.0       | —         | 1200         | 450   |
| 2   | 5.0       | —         | 980          | 700   |
| 3   | —         | 3.0       | 1350         | 350   |
| 4   | —         | 5.0       | 2530         | 320   |