

可用于纸张防火的新型高分子材料的制备与性能研究

孔 竣¹, 李京雄², 李善吉²

(1. 云南省玉溪市元江县消防大队, 玉溪 653300; 2. 嘉应学院, 梅州 514015)

摘要:以二苯甲酰甲烷(DBM)为第一配体,1,10-邻菲罗啉(phen)为第二配体,合成了稀土铽配合物,并通过红外、核磁、元素分析和质谱等手段对配合物进行了表征。在一定条件下,将此稀土配合物加入甲基丙烯酸(MAA)和苯乙烯(St)聚合体系中进行聚合,制备了一种高分子复合材料,并对高分子材料进行了紫外、荧光、热重(TG)分析。结果表明:这种材料的分解温度大于 220 ℃;在 350 nm 和 262 nm 处有较强的紫外吸收;其荧光光谱发出较强的稀土 Tb³⁺ 特征吸收峰。研究表明,所得的高分子复合材料具有较好的紫外吸收性和较高的热稳定性,阻燃实验证明,平均碳化度为 9.7 cm,说明所得高分子复合材料具有较好的阻燃性。

关键词: 铽配合物; 高分子复合材料; 包装纸; 防火材料

中图分类号: TB484.1; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)07-0038-05

Preparation and Properties of Novel Polymer Composites Used in Paper as Fireproof Material

KONG Jun¹, LI Jing-xiong², LI Shan-ji²

(1. Fire Brigade of Yuanjiang, Yuxi 653300, China; 2. Jiaying University, Meizhou 514015, China)

Abstract: Terbium rare earth complex has been synthesized with dibenzoylmethane (DBM) as the first ligand, 1,10-phenanthroline (phen) as the second ligand and was characterized by means of IR spectrum, ¹H NMR, elemental analysis and MS spectra. The polymer composites has been prepared by addition terbium rare earth complex to polymerization system of MMA-St under certain conditions and was analysed by UV-Vis spectrum, fluorescence spectra and thermogravimetry (TG). The results showed that the material has the higher decomposition temperature (220 ℃), the stronger UV absorption in 350nm and 262nm. The fluorescence spectra of the material shows characteristic absorption peaks of Tb³⁺. Research indicates that the polymer composites has the higher thermal stability and the stronger UV absorption. The flame retardant experiment indicated the average degree of carbonation is 9.7cm which suggests the polymer composites has better flameproofing.

Key words: Terbium complex; the polymer composites; wrapper; fireproof material

纸制品均具有可燃性,从消防安全和实用性上来说,对纸和纸板的阻燃要求与日俱增,阻燃剂在纸制品上应用范围不断扩大,在某些特殊条件下使用的纸制品必须阻燃或延缓其燃烧速度,如电气绝缘材料、烟气过滤袋、航天航空用纸、可加热纸餐盒等^[1]。因为广泛的原料来源、优良的物理使用性能,纸制品包装材料在整个包装材料中占有重要地位^[2],因此对纸制品的阻燃处理是十分必要的。美国、日本等国家在 20 世纪 60 年代就开始纸张阻燃技术的研究,迄今已取得了许多成果。我国对纸张阻燃技术的研究起步

较晚,但也已研制出绝缘性阻燃纸、阻燃塑料壁纸基材用难燃纸等纸种^[3-8]。

目前,纸张的防火一般采用 2 种方法^[9-10]:一种是以石棉、矿棉、玻璃纤维等无机纤维为主要成分的纸;另一种是在植物纤维纸浆中添加各种阻燃剂或通过浸渍、涂布而制成的具有阻燃效果的纸制品。由于石棉等无机纤维具有致癌性,而且成形纸页的性能较差,对环境和人体都有害,因而限制了其应用。纸用阻燃材料主要分为有机和无机两大类,有机材料中主要是有机磷、有机卤和有机硼等物质,高分子复合材

收稿日期: 2013-01-08

作者简介: 孔竣(1980-),男,云南人,云南省玉溪市元江县消防大队助理工程师,主要从事火灾控制与消防材料制备的研究。

料在纸张中的防火研究,特别是稀土高分子复合材料在纸张中的防火研究尚未见报道。

笔者合成一种具有荧光性能的稀土配合物,在一定条件下,将此稀土配合物与甲基丙烯酸和苯乙烯一起制备一种复合高分子膜,这种膜不但具有较高的热稳定性,不易燃烧,且能吸收紫外线,并发出绿色荧光,不仅可作为纸阻燃材料,还可作为荧光防伪材料,因此很适合于在包装材料中使用。由于合成的复合材料可制备成高分子膜且具有荧光性能,所以可通过浸渍、涂布的方法制备成具有防火效果的纸张,特别适合于封面包装纸的防火。

1 实验

1.1 材料

材料: Tb_2O_3 粉末(自备), 1,10-邻菲罗啉(分析纯,天津大茂化学试剂厂);二甲苯甲酰甲烷(分析纯,上海晶纯试剂有限公司);苯乙烯(分析纯,广东光华化学试剂厂);无水乙醇(分析纯,广东光华化学试剂厂);甲基丙烯酸(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);AIBN(上海试四赫维化工有限公司);浓盐酸(分析纯,上海申翔化学试剂有限公司);丙酮(分析纯,西陇化工股份有限公司);氯仿(分析纯,天津富宇精细化工有限公司)。

1.2 分析测试设备和条件

PE-LS55 型荧光光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司);UUC-2401PC 型紫外分光光度计(上海嘉鹏科技有限公司);XT4-100B(室温-300 °C)显微熔点测定仪(控温型); $^1\text{H-NMR}$ 分析在 Varian Mercury-Plus 300 核磁仪上进行,以 CDCl_3 或氘代 DMSO 为溶剂,TMS 为内标;元素分析在 Vario EL CHN 元素分析仪上进行;质谱在 DSQ EI-低分辨质谱仪上进行;红外光谱在 AVATAR360 傅里叶变换红外光谱仪(日本岛津公司)上进行;DSC 分析在 Perkin-Elmer DSC-204 差示扫描量热仪上进行,氮气气氛,扫描速率 10 °C/min,氮气流量 20.00 mL/min;TG 分析在 TGS-2 热重分析仪上进行,氮气氛围,升温速率 10 °C/min,氮气流量 45.00 mL/min。

1.3 纸用防火高分子复合材料的制备

1.3.1 稀土配合物 $\text{Tb}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 的制备

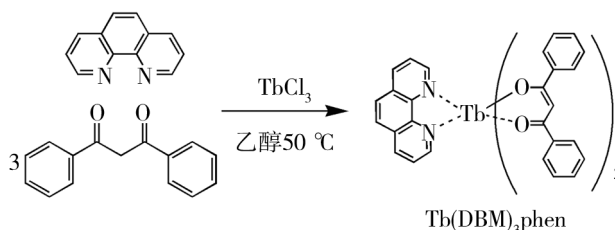
准确称取 2 mmol Tb_2O_3 用 6 mol/L 盐酸溶解。将溶液蒸至近干,用无水乙醇溶解,转移到 100 mL 容

量瓶中,加无水乙醇稀释至刻度,得 0.1 mol/L TbCl_3 乙醇溶液。

称取 3 mmol 配体二苯甲酰甲烷(DBM)和 1 mmol 配体邻菲罗啉(phen),溶于 30 mL 无水乙醇中,用 2 mol/L NaOH 水溶液调至 pH 值至 6.5 左右,水浴加热(50 °C),搅拌下缓慢滴加 1 mmol Tb^{3+} 乙醇溶液,加热搅拌反应 3 h,析出黄色沉淀,放置冷却,过滤,所得沉淀用丙酮与乙醇混合溶液重结晶,得到的配合物产物即为 $\text{Tb}(\text{DBM})_3\text{phen}^{[14]}$ 。产率为 75%, $\text{Tb}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 配合物熔点为 184.48 °C。

$^1\text{HNMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 9.34 ~ 9.37 (m, ^2H), 8.71 ~ 8.75 (m, ^2H); 8.42 ~ 8.44 (q, ^1H); 8.05 (m, ^4H); 7.77 ~ 7.79 (m, ^2H), 7.15 (s, ^1H); 7.47 (m, ^4H); 7.53 (m, ^2H)。元素分析(%): C, 57.68; H, 3.37; N, 4.97; Tb, 28.31。计算值(%), $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2\text{Tb}$: C, 57.66; H, 3.38; N, 4.98; Tb, 28.29。EI-MS(m/z): 562.07(100%), 计算值为 562。

合成反应如下:



1.3.2 含稀土高分子复合材料 ($\text{Tb}(\text{DBM})_3\text{phen-ST-MMA}$) 的制备

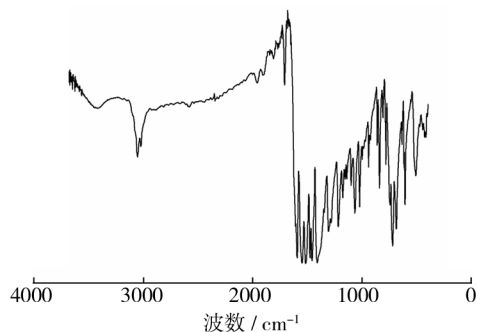
将一定比例稀土配合物溶解于由体积比为 3 : 7 的甲基丙烯酸(MMA)和苯乙烯(St)组成的混合溶液中,加入占单体的质量分数为 0.5% 的硬脂酸和 0.3% 的引发剂 AIBN,使之完全溶解,在 60 °C 预聚到一定黏度,浇入准备好的模具中,于 60 ~ 110 °C 聚合 18 h,再升温到 110 °C 聚合 2 h,降至室温,开模即可得到供测试用的 3 mm 厚树脂样品^[11]。

2 结果与讨论

2.1 配合物 $\text{Tb}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 红外光谱分析

在室温下,用 AVATAR360 傅里叶变换红外光谱仪对 $\text{Tb}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 配合物的溴化钾(KBr)压片进行红外光谱分析,结果见图 1。

在图 1 中,3430 cm^{-1} 附近的强峰归属于吸附水分子不对称伸缩振动吸收;960 cm^{-1} 为表面羟基的面外

图1 配合物 Tb(DBM)₃phen 的红外光谱Fig. 1 FT-IR spectrum of the complex Tb(DBM)₃phen

弯曲振动^[12], 3056 cm⁻¹ 苯基上的 C—H 伸缩振动。Tb 与羟基配位后削弱了羰基的强度, 羰基的伸缩振动峰位置红移到 1702 cm⁻¹, 并出现了位于 1517 cm⁻¹ 处的 C = C 伸缩振动吸收峰, 这是 DBM 以烯醇式负离子配位的特征^[13]; 出现在 617.5 cm⁻¹ 和 510.0 cm⁻¹ 处的吸收峰则是 Tb—O 的伸缩振动吸收峰。所有这些表明, 配体 DBM 与 Tb³⁺ 离子发生了配位; 同时, phen 的 C—H 弯曲振动吸收峰分别由 737 cm⁻¹ 和 850 cm⁻¹ 处红移至 721.7 cm⁻¹ 和 841.0 cm⁻¹ 处, 环伸缩振动吸收峰由 1558 cm⁻¹ 红移至 1517.4 cm⁻¹, 说明 phen 也参加了配位。形成配合物后, 还在 1309.0 cm⁻¹ 处 C—C 出现了不对称伸缩振动吸收峰, 而配体 phen 的 C = N 伸缩振动吸收峰则从 1614 cm⁻¹ 红移至 1600 cm⁻¹ 附近, 与配体的羰基伸缩振动吸收峰重叠在一起, 因而难以区分开来^[14]。1458 cm⁻¹ 是 —CH₂ 剪式振动, 1411 cm⁻¹ 是亚甲基的弯曲振动 (1470 cm⁻¹, 受到两侧不饱和基团的影响, 向低频移动), 并且与苯环的骨架振动耦合形成比较宽的峰。1066 cm⁻¹ 是 C—N 伸缩振动。746, 722, 688 cm⁻¹ 为苯环的单取代 C—H 面外弯曲振动。

2.2 配体和配合物 Tb(DBM)₃phen 紫外光谱分析

在室温下, 用 UUC-2401PC 型紫外分光光度计对浓度极小的二甲苯甲酰甲烷 (DBM)、邻菲罗啉 (Phen) 和 Tb(DBM)₃phen 配合物的三氯甲烷溶液进行紫外光谱分析, 结果见图 2—4。

图 2 中, 二甲苯甲酰甲烷 (DBM) 最高紫外可见光吸收波长 $\lambda_{\max} = 340$ nm; 图 3 中, 邻菲罗啉 (Phen) 最高紫外可见光吸收波长 $\lambda_{\max} = 270$ nm; 图 4 中, 测得 Tb(DBM)₃phen 有 2 个吸收带 $\lambda = 350$ nm, 262 nm 处属于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁。 $\lambda_{\max} = 350$ nm 是二甲苯甲酰

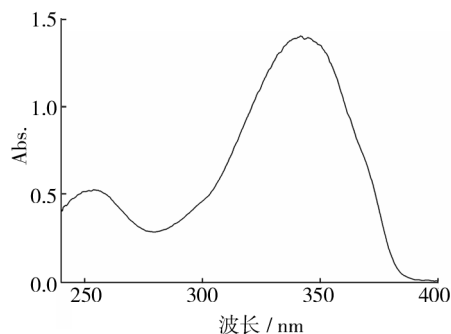


图2 二甲苯甲酰甲烷 (DBM) 的紫外可见光谱

Fig. 2 UV absorption spectrum of DBM

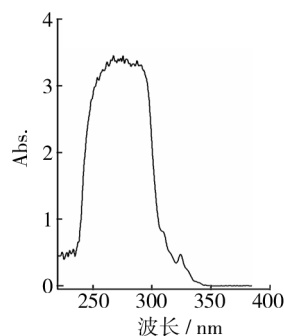
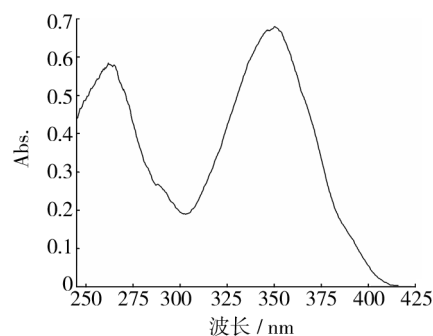


图3 邻菲罗啉 (Phen) 的紫外可见光谱

Fig. 3 UV absorption spectrum of Phen

图4 Tb(DBM)₃phen 配合物的紫外可见光谱Fig. 4 UV absorption spectrum of Tb(DBM)₃phen

甲烷 (DBM) 的吸收, $\lambda_{\max} = 262$ nm 是邻菲罗啉 (phen) 的吸收。二甲苯甲酰甲烷 (DBM) 形成配合物之后, 其吸收波长略有红移, 邻菲罗啉 (Phen) 形成配合物之后其吸收波长略有蓝移。可以看出, 邻菲罗啉 (Phen) 在 255 ~ 295 nm 之间有一宽峰, 在形成配合物之后消失了, 二甲苯甲酰甲烷 (DBM) 在 270 nm 处有波谷, 形成配合物之后移至 300 nm 附近, 表明共轭程度增大。

2.3 配合物和高分子材料的荧光性能

在室温下, 使用 PE-LS55 型荧光光谱仪对

Tb(DBM)₃phen配合物粉末及 Tb(DBM)₃phen-苯乙烯(St)-甲基丙烯酸(MMA)高分子复合材料进行了荧光测试,结果分别见图5和6。

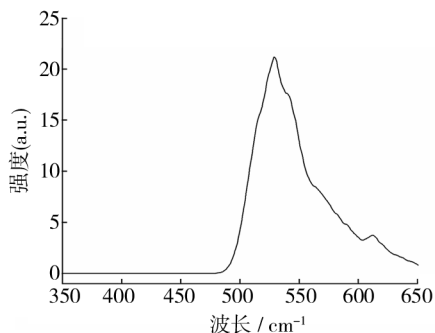


图5 配合物 Tb(DBM)₃phen 的发射光谱($\lambda_{\text{ex}}=280\text{ nm}$)

Fig. 5 Emission spectrum of Tb(DBM)₃phen ($\lambda_{\text{ex}}=280\text{ nm}$)

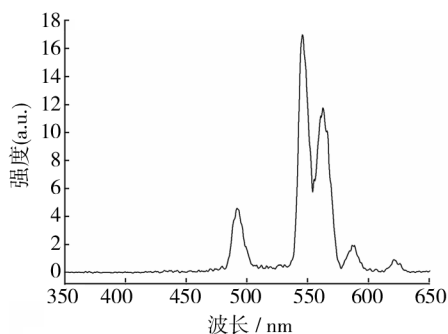


图6 高分子复合材料 Tb(DBM)₃phen-ST-HMA 的发射光谱($\lambda_{\text{ex}}=280\text{ nm}$)

Fig. 6 Emission spectrum of Tb(DBM)₃phen-ST-MMA

Tb(DBM)₃phen 配合物的最大激发波长是 200 nm,经过苯乙烯(St)/甲基丙烯酸(MMA)体系复合后,最大激发波长红移到 280 nm, Tb(DBM)₃phen 配合物最大发射波长是 529 nm,复合后蓝移到 547 nm。在 280 nm 波长光激发下,复合材料在 493 nm 处发出较强的荧光,这归属于 Tb³⁺ 离子的⁵D₄→⁷F₆ 跃迁峰; 546 和 563 nm 处发射峰归属于⁵D₄→⁷F₅ 跃迁峰; 589 nm 处弱发射峰归属于⁵D₄→⁷F₄ 跃迁峰; 622 nm 处弱发射峰归属于⁵D₄→⁷F₃ 跃迁峰。可以观察到,除了⁵D₄→⁷F₅ 的发射峰较强,⁵D₄→⁷F₅ 跃迁峰由 546 nm 和 562 nm 两处发射峰变为 550 nm 一处主峰。同时,主峰变锐,半高宽明显降低。这说明通过复合, Tb 配合物的发光纯度有显著提高^[15]。

2.4 配合物和高分子复合材料的热稳定性分析

在流速 30 mL/min 氮气氛围下,使用 DTG-600 型热重差热联用分析仪对 Tb(DBM)₃phen 粉末进行了

热分析,结果见图7。

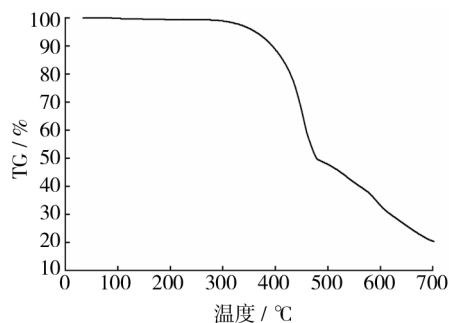


图7 配合物 Tb(DBM)₃phen 的 TG 图

Fig. 7 TG curve of Tb(DBM)₃phen

可见 Tb(DBM)₃phen 粉末在 186.78 °C 熔化。同时,对 Tb(DBM)₃phen-苯乙烯(St)-甲基丙烯酸(MMA)高分子复合材料进行了热分析,结果见图8。

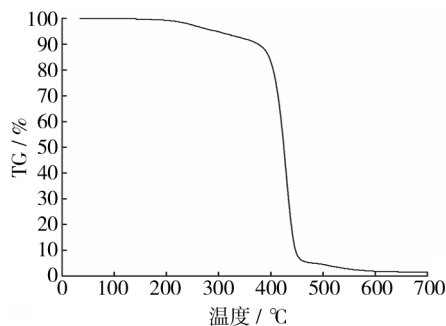


图8 高分子复合材料 Tb(DBM)₃phen-ST-MMA 的 TG 图

Fig. 8 TG curve of Tb(DBM)₃phen-ST-MMA

在图7中,100~220 °C对应的是挥发性物质甲基丙烯酸(MMA)等(失重率 1.3%), 220~380 °C 是 Tb(DBM)₃phen配合物的分解,失重 8.53%, 380~600 °C 是高分子材料的分解,失重 88.50%。最后不分解的是无机物,失重率 1.67%。

2.5 阻燃性能检测

衡量纸的阻燃性能,国际上没有统一的标准,常用的有以下3种^[8]:TAPPI T461 OS—79 所述的方法;在一定条件下从接触火焰后的碳化长度(碳化后,纸的强度明显发生变化部分的长度)、余火和残存尘埃的有无来分等级;按照 GB 2406—80,用氧指数测定标准来衡量。目前,一般采用第1种方法,即用 TAPPI T461 OS—79 所述的方法,对用高分子复合材料 Tb(DBM)₃phen-ST-MMA 制成的防火纸进行了阻燃实验,结果表明,防火纸的平均碳化度为 9.7 cm,按 TAPPI T461 OS—79 所述的方法,当平均碳化度 ≤

11.5 cm 者,即为合格,因此 Tb(DBM)₃phen-ST-MMA 具有较好的阻燃性。

3 结论

以二苯甲酰甲烷(DBM)和邻菲罗啉(phen)为配体合成了稀土铽配合物 Tb(DBM)₃phen。热重分析表明,配合物具有较高热稳定性(分解温度在 220℃ 以上)。将一定量的稀土配合物 Tb(DBM)₃phen 混合于甲基丙烯酸(MMA)和苯乙烯(St)的聚合体系中,在一定条件下进行聚合得到高分子稀土配合物。对高分子材料进行了荧光测试,结果表明,制得的高分子材料具有较好的紫外吸收和荧光性能。对用高分子复合材料Tb(DBM)₃phen-ST-MMA制成的防火纸进行了阻燃测试,实验证明,高分子复合材料 Tb(DBM)₃phen-ST-MMA具有较好的阻燃性。

近年来,具有紫外线吸收的多功能复合阻隔包装材料发展得很快,因此,此材料的研究为发展具有紫外吸收多功能复合防火包装材料开拓了一条的途径。

参考文献:

- [1] 赵强,邓桂林. 阻燃剂在造纸工业中的应用[J]. 中华纸业,2006,27(6):59-61.
ZHAO Qiang, DENG Gui-lin. The Application of Flame Retardant in Paper Industry[J]. China Pulp & Paper Industry, 2006, 27(6):58-61.
- [2] 韩文佳,赵传山. 阻燃纸制品的发展现状[J]. 湖北造纸, 2008(1):4-6.
HAN Wen-jia, ZHAO Chuan-shan. The Development Actualities of Fire Retardation Paper Products[J]. Hubei Zaozhi, 2008(1):4-6.
- [3] 孙义明,周建刚,彭少贤,等. 薄膜用聚乙烯醇改性的研究现状及进展[J]. 包装工程,2004,25(3):4-6.
SUN Yi-ming, ZHOU Jian-gang, PENG Shao-xian, et al. The Recent Situation and Progress of Study on PVA Used for Films[J]. Packaging Engineering, 2004, 25(3):4-6.
- [4] 曹华,刘全校,曹国荣,等. 环保型高阻隔包装材料的制备及国内的研究进展[J]. 北京印刷学院学报,2008,16(4):21-27.
CAO Hua, LIU Quan-xiao, CAO Guo-rong, et al. Preparation and Domestic Progress of High Barrier Packaging Materials[J]. Journal of Beijing Institute of Graphic Communication, 2008, 16(4):21-27.
- [5] 徐晓凤,张光华. 论包装用天然高分子膜[J]. 包装工程,

2006,27(1):48-50.

- XU Xiao-feng, ZHANG Guang-hua. Application of Natural Macromolecule Membrane in Packaging[J]. Packaging Engineering, 2006, 27(1):48-50.
- [6] 戴宏民,戴佩华. 绿色包装材料的研发进展和我国的发展对策[J]. 包装工程,2004,25(6):4-7.
DAI Hong-min, DAI Pei-hua. Assessment Standard and Environment Symbols of Green Package[J]. Packaging Engineering, 2004, 25(6):4-7.
- [7] 王树勇. 阻燃剂与阻燃技术[J]. 太原科技,1995(6):23-25.
WANG Shu-yong. The Flame Retardant and Flame-retardant Technology[J]. Taiyuan Science and Technology, 1995(6):23-25.
- [8] 公维光,高玉杰. 造纸阻燃剂的研究进展[J]. 造纸化学品,2002(3):26-28.
GONG Wei-guang, GAO Yu-jie. Recent Progress of Paper-making Flame Retardants[J]. Papermaking Chemicals, 2002(3):26-28.
- [9] 徐程程,刘明友,侯轶,等. 纸张阻燃剂的应用与发展[J]. 陕西科技大学学报,2005,23(2):126-130.
XU Cheng-cheng, LIU Ming-you, HOU Yi, et al. Application and Development of Flame Retardant in Paper[J]. Journal of Shaanxi University of Science & Technology, 2005, 23(2):126-130.
- [10] 涂志刚,吴增青,麦堪成. 阻隔性塑料包装薄膜的发展[J]. 包装工程,2003,24(6):1-4.
TU Zhi-gang, WU Zeng-qing, MAI Kan-cheng. Development of Barrier Plastics Film for Packaging[J]. Packaging Engineering, 2003, 24(6):1-4.
- [11] 王冬梅,林权,杨柏,等. 原位复合法制备含铽(III)配合物光学树脂及其荧光性质的研究[J]. 高等学校化学学报,2003-5,24(4):940-942.
WANG Dong-mei, LIN Quan, YANG Bo, et al. Preparation of Optical Resins Containing Terbium(III) Complexes by In-situ Composite Method and Fluorescent Properties[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2003-5, 24(4):940-942.
- [12] LANDU M V, VARKEY S P, HERSKOWITZ M, et al. Microporous Mater, 1999, 33:149-152.
- [13] 黄亮,于德泉. 紫外光谱有机化学中的应用[M]. 北京:科学出版社,1988.
HUANG Liang, YU De-quan. The Application of Ultraviolet Spectroscopy on Organic Chemistry[M]. Beijing: Science Press, 1988.

正结果并进行误差自动判断,PLC 根据判断结果决定下一运转周期是否启动对轴 3 的调节指令。系统形成全闭环控制机制,包装精度和稳定性大大提高。

3 色标追踪过程实验验证情况

系统初步稳定运行后,因色标传感器和横封切断轴光电传感器信号触发节点时间不同,保存的色标点与切刀点相对位置的基准值为 $T_{\text{色}}$,在后续运转周期中,保存的相对位置比较值为 $T'_{\text{色}}$,色标自动追踪程序中当基准值 $T_{\text{色}}$ 确定时,比较值 $T'_{\text{色}}$ 与偏差值 $\Delta T_{\text{色}}$ 见表 1。可以看出,每个运转周期的偏差值较小,折算成包装精度值为 $\pm 2\text{ mm}$ 。

表 1 色标追踪过程处理数据

Tab.1 Color code tracking process data

序号	比较值 $T'_{\text{色}}$	基准值 $T_{\text{色}}$	序号	偏差值 $\Delta T_{\text{色}}$
1	-0.446 046	-0.405 196	1	-0.026 281
2	-0.441 379		2	-0.028 151
3	-0.416 838		3	-0.026 078
4	-0.438 485		4	+0.000 038
5	-0.441 768		5	-0.040 469
6	-0.458 278		6	+0.005 967
7	-0.415 049		7	-0.020 201
8	-0.438 995		8	+0.027 651
9	-0.410 356		9	-0.060 285
10	-0.447 189		10	-0.021 892

4 结语

以基恩士运动控制系统实现的电子凸轮功能,已经成功应用在全自动枕式包装机控制系统中。通过简单的参数设置,结合基恩士 PLC 的精确同步控制和凸轮曲线设定功能,实现了包装长度和速度范围内任意调节;色标传感器与运动控制部分构成闭环系统,

始终对检测参数和理想参数进行比对,并进行相应的调节。精确的误差处理算法通过必要的参数设定,可以有效地降低输出误差,提高包装精度。电子凸轮技术同样可以应用在其他相关自动化设备中,对提高设备的运动柔性和智能化水平具有重要意义。

参考文献:

[1] 董超,王孟效,李虎. 西门子 S7-300 PLC 在包装机同步控制系统中的应用[J]. 包装工程,2007,28(2):41-43.
DONG Chao,WANG Meng-xiao,LI Hu. The Application of Siemens S7-300 PLC in the Packaging Machine Synchronous Control System[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(2):41-43.

[2] KV-1000 系列 PLC 用户手册[K]. 上海:基恩士公司,2007:17-51.
KV-1000 Series PLC User Manual [K]. Shanghai: KEY-ENCE Corporation,2007:17-51.

[3] KV-ML16V/MC40V/MC20V/MX1 用户手册[K]. 上海:基恩士公司,2007:20-57.
KV-ML16V/MC40V/MC20V/MX1 User Manual [K]. Shanghai:KEYENCE Corporation,2007:20-57.

[4] 尹章伟,刘全香,马桃林. 包装概论[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
YIN Zhang-wei,LIU Quan-xiang, Ma Tao-lin. Introduction to Packaging[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2006.

[5] 黄义萍,魏军会. 电子凸轮及其在自动化生产中的应用[J]. 淮北煤师院学报,2001,22(1):46-49.
HUANG Yi-ping,WEI Jun-hui. Electronic CAM and Its Application in Automatic Production[J]. Huaibei Coal College Journal,2001,22(1):46-49.

[6] 李瑞平,冯济纓,黄明琪. 包装机械设计中的控制技术[J]. 包装工程,2005,26(1):19-21.
LI Rui-ping,FENG Ji-ying,HUANG Ming-qi. The Design of Packaging Machinery Control Technology [J]. Packaging Engineering,2005,26(1):19-21.

(上接第 42 页)

[14] 王成云,赵贵文. Eu(DBM)₃phen 三元配合物薄膜的制备和表征[J]. 化学工程师,2002(8)4:6-9.
WANG Cheng-yun,ZHAO Gui-wen. Preparation and Characterization of Thin Films of Ternary Complexes of Eu(DBM) · phen[J]. Chemical Engineer,2002,8(4):6-9.

[15] 陈文,刘琦,赵春霞,等. Tb(DBM)₃phen/APTES-SBA-15

介孔复合体系的制备与表征[J]. 化学学报,2006,64(19):1969-1973.
CHEN Wen,LIU Qi,ZHAO Chun-xia,et al. Preparation and Characterization of Tb(DBM)₃phen/APTES-SBA-15 Mesoporous Composite Material[J]. Acta Chi Mica Sinica,2006,64(19):1969-1973.