

新型荧光超支化聚苯醚的合成与性能研究

张纪贵 王海桥 李效玉*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 以9-蒽甲醇为改性单体,通过与末端为酚羟基的超支化聚苯醚发生 Mitsunobu 反应,制得了末端含蒽生色团的新型荧光超支化聚合物。热重分析(TGA)表明该聚合物具有良好的热稳定性,氮气和氧气环境下5%的热失重温度均约为257℃。在DMF溶液中,该聚合物的吸收光谱和发射光谱均表现出蒽单元的光谱特性,其最大吸收和发射波长分别为389 nm和443 nm。研究还发现,所得荧光超支化聚苯醚在激发-发射过程中发生了分子内能量迁移或转移,表现出了典型的主客体发射体系的特性。该聚合物薄膜的最大吸收和发射波长分别是393 nm和450 nm。

关键词: 超支化聚苯醚; 荧光; 主客体发射体系

中图分类号: O632.32

引言

超支化聚合物是一类具有三维空间结构、链段高度支化的大分子。与线形聚合物相比,它具有在有机溶剂中溶解性能好、熔融黏度低、合金相容性好及分子外围含有大量功能团等特点,但因其大分子之间没有链缠结作用,缺乏线形聚合物固有的强度和韧性^[1-2],不宜用作结构材料。因其独特的物理与化学特性,该类聚合物在流变改性剂、加工助剂、催化剂、生物载体与生物降解材料、传感器等功能材料领域具有广阔的应用前景,近十几年来已成为高分子科学研究的一个热点^[3-5]。

将荧光现象与超支化聚合物的高支化特点结合起来,有望制得性能优异的超支化荧光功能高分子材料。目前研究较多的是,先合成一种带有潜在功能的支化单体,再将该单体聚合得到发光基团“嵌”于主体骨架中的功能超支化聚合物^[6-10]。这类研究目前已取得了一定的成果。最近,有些学者开始利用超支化聚合物大量的末端功能性基团通过改性制备荧光超支化聚合物。Gao等人^[1,11]以N,N-二甲基对苯甲醚为封端剂改性脂肪族超支化聚醚,制

备了一种可以发黄绿光的新型聚合物。程格等^[12]利用超支化聚苯分子表面的溴官能团,合成了外围含二苯乙烯基及二苯乙炔基蓝色发色团的超支化聚苯材料。本课题组对超支化聚苯醚的合成与反应可控性进行了较为详细的研究,并对末端酚羟基的可修饰性进行了一定的探索^[13-14]。在此基础上,本文以具有荧光特性的9-蒽甲醇为改性单体,通过与末端为酚羟基的超支化聚苯醚发生 Mitsunobu 反应,制得了一种新型荧光超支化聚合物。

1 实验部分

1.1 实验材料

四氢呋喃、无水甲醇、氯仿和三苯基膦(PPh₃)等均为市售分析纯试剂,实验前未经纯化。偶氮二甲酸二异丙酯(DIAD)由丹阳市金象化工厂友情提供,纯度98%。9-蒽甲醇(Ar-CH₂OH)从ACROS公司购买(熔点162~164℃),未经进一步处理,直接使用。端羟基超支化聚苯醚(HPPO-OH),由4-溴-4',4'-二羟基三苯甲烷经一步自缩合聚合而得^[13],凝胶渗透色谱法测定其重均分子量为2294,分子量分布指数为1.41,支化度约为70%。

1.2 测试与表征

FT-IR 使用 Thermo Nicolet Nexus 670 FT-IR 光谱仪测定, KBr 压片。¹H-NMR 通过 Bruker Fourier Transform AVANCE 600 波谱仪测试。TGA 测试在 Netzsch STA 449C 同步热分析仪上进行,测试气体氛为氮气和氧气,升温速率为10℃/min。

收稿日期: 2006-03-16

基金项目: 国家自然科学基金(50473042);北京市自然科学基金(2062018)

第一作者: 男,1977年生,博士生

*通讯联系人

E-mail: lixy@mail.buct.edu.cn

min。紫外及可见光谱 (UV-Vis) 采用 HITACHI UV-3010 型紫外可见分光光度计测试, 溶剂为 DMF。荧光光谱采用 SHIMADZU RF-5301 型荧光分光光度计测试, 溶剂为 DMF。聚合物薄膜采用旋转涂膜的方法制备, 所用仪器为 KW-4A 型台式匀胶机, 载体为石英玻璃, 溶剂为四氢呋喃。

1.3 荧光超支化聚苯醚的制备

在 50 mL 圆底烧瓶中加入 25 mL THF, 氮气环境下, 依次将 HPPO-OH (0.4438 g, 1.54 mmol 酚羟基)、三苯基膦 (4.0228 g, 15.34 mmol)、9-蒽甲醇 (3.2024 g, 15.38 mmol) 加入反应体系中, 搅拌溶解。然后逐滴加入 3.32 mL 偶氮二甲酸二异丙酯。在室温 (25 $^{\circ}$) 下反应 48 h, 将反应液加入到 250 mL 冷的甲醇中沉淀。所得粗产物用氯仿溶解, 甲醇重沉淀, 如此反复纯化两次。65 $^{\circ}$ 下真空干燥, 得黄绿色产物 0.6965 g, 产率为 94.4%。IR (KBr): 3052.9 cm^{-1} , 3027.8 cm^{-1} ($\nu_{\text{Ar-H}}$), 2924.8 cm^{-1} ($\nu_{\text{as-CH}_2}$), 2870.4 cm^{-1} ($\nu_{\text{s-CH}_2}$), 1471.6 cm^{-1} ($\nu_{\text{s-CH}_2}$), 1231.9 cm^{-1} ($\nu_{\text{as-Ph-O-CH}_2}$, $\nu_{\text{Ph-O-Ph}}$), 1059.5 cm^{-1} ($\nu_{\text{s-Ph-O-CH}_2}$), 886.8 cm^{-1} (An-H), 841.3 cm^{-1} (Ph-H), 731.8 cm^{-1} (An-H)。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 4.52 ~ 5.20 (An-H), 5.65 ($-(\text{Ph})_3-\text{CH}$), 6.24 ~ 8.70 (Ph-H 和 An-H)。

2 结果与讨论

2.1 合成与结构表征

未封端的超支化聚苯醚的分子外围具有大量的活性酚羟基, 它们可以和醇羟基在三苯基膦和 DIAD 的催化下发生 Mitsunobu 反应, 生成脂肪-芳香醚^[13]。通过这种方法将一些功能基团引入超支化聚苯醚, 可以使改性的超支化聚合物具有独特的功能性。本文以 9-蒽甲醇为功能改性单体, 以末端为酚羟基的超支化聚苯醚为超支化改性载体, 通过 Mitsunobu 反应在室温条件下制备了一种新型的荧光超支化聚苯醚 (FHPPO), 反应方程式见图 1。

利用红外光谱对该产物进行了结构表征, 其红外谱图如图 2 所示。从图中可以看出, 在 1231.9 和 841.3 cm^{-1} 处分别保留了对应于芳香醚 C—O—C 基团的反对称伸缩振动峰和对应于苯环上二个相邻氢的 C—H 面外弯曲振动峰, 这是 HPPO 主体骨架的特征吸收。3357.6 cm^{-1} 处对应酚羟基的伸缩

振动吸收峰, 在 9-蒽甲醇封端后, 其强度被大大削弱。在 2924.8 和 2870.4 cm^{-1} 处分别出现了对应于亚甲基的不对称和对称伸缩振动吸收峰; 在 1059.5 cm^{-1} 处出现了对应于芳香-脂肪醚 C—O—C 基团的对称伸缩振动峰, 该峰属于脂肪醚部分的 C—O 伸缩振动; 在 886.8 和 731.8 cm^{-1} 处分别出现了蒽环上孤立氢和四个相邻氢的 C—H 面外弯曲振动峰。这表明蒽甲醇确实和酚羟基发生反应形成了芳香-脂肪醚键。该产物的 $^1\text{H-NMR}$ 结果和红外光谱相一致, 与分子的设计结构相吻合。在 $^1\text{H-NMR}$ 中, 为 4.52 ~ 5.20 处出现了对应于 Ph—O—CH₂—An 中亚甲基质子的谱峰, 由于超支化结构的复杂性, 该峰发生了明显的钝化。

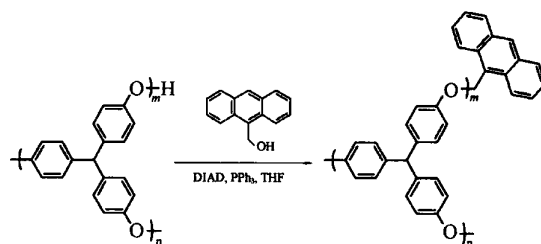


图 1 荧光超支化聚苯醚 FHPPO 的合成

Fig. 1 Synthesis of FHPPO containing anthracene end groups

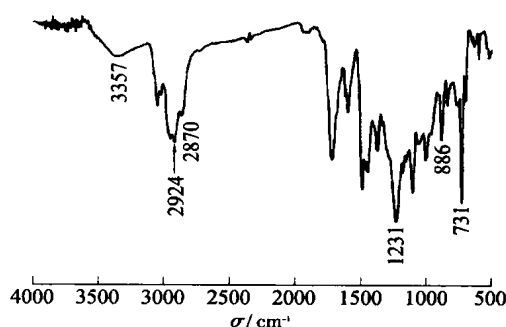


图 2 FHPPO 的红外谱图

Fig. 2 FT-IR spectrum of FHPPO

2.2 溶解性能

未改性的 HPPO-OH 具有一般超支化聚合物所具有的良好有机溶解性能, 可以很好地溶解在 THF、DMF、DMSO 和环丁砜等溶剂, 但因其分子外围大量酚羟基的存在, 分子极性较大, 阻碍了其在氯仿、二氯甲烷、乙酸乙酯、甲苯和苯等弱极性或非极性溶剂里的溶解^[13]。9-蒽甲醇封端后的 FHPPO 不仅可以溶解在 DMF 和 DMSO 等强极性溶剂, 还可以很好地溶解于 THF、氯仿、二氯甲烷和甲苯等弱

极性溶剂,大大拓宽了聚合物的有机溶解范围。值得一提的是,该聚合物几乎不溶于乙酸乙酯,与封端前相比,其在乙酸乙酯中的溶解能力大大降低。

2.3 热稳定性

该荧光超支化聚苯醚在氮气和氧气环境下的热失重曲线如图 3 所示。TGA 分析表明,该聚合物具有良好的热稳定性,在氮气和氧气气氛下,其失重 5 % 的温度均约为 257 °。加热到 700 ° 时,氮气环境下产物的残留量为 40 %。在氧气环境下,当温度达到约 495 ° 时,分解速率突然增大,至 570 ° 时,达最大分解温度,产物的残留量几乎为零。从图中还可以看出,在约 495 ° 之前,也就是产物在氧气环境下分解速率增大之前,产物在氧气中的分解速率比在氮气中的小,这可能是在分解过程中,由于氧气的存在,产物分子中的某些基团发生了氧化反应。

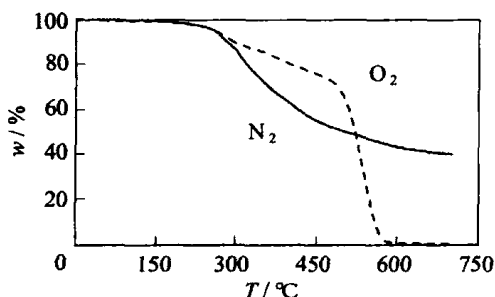


图 3 FHPPO 的 TGA 曲线

Fig. 3 TGA thermograms of FHPPO (scan rate 10 °/min)

2.4 光物理性质

2.4.1 溶液状态下的吸收与发射光谱 所得聚合物与改性单体 9-蒽甲醇在 DMF 溶液中的紫外吸收光谱见图 4。从图中可以看出,所得聚合物在 DMF 溶液中的最大吸收波长为 389 nm。与 9-蒽甲醇的紫外吸收光谱相比较,在对应于蒽环 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的长波区,该荧光聚合物的吸收发生了约 3 nm 的红

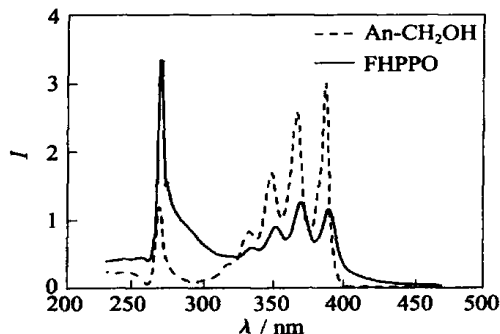


图 4 9-蒽甲醇与 FHPPO 在 DMF 溶液中的吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectra of An-CH₂OH and FHPPO in DMF

移,这可能是因为超支化聚合物在 DMF 溶剂中的溶剂化程度比 9-蒽甲醇的高,致使聚合物分子的激发态生成的氢键较强,电子跃迁的能量降低。另外,我们还可以看到,荧光聚合物在 268 nm 处表现出了较强的超支化聚苯醚的骨架吸收,致使该波长处的吸收强度与长波处的其它吸收相比较,相对强度有了明显的增加。所测光谱数据均列于表 1。

表 1 FHPPO 与 9-蒽甲醇在 DMF 溶液和薄膜状态下的吸收和光致发光性质

Table 1 Absorption and photoluminescence properties of FHPPO and An-CH₂OH

物质	溶液 ¹⁾		薄膜 ²⁾	
	abs/nm	em/nm	abs/nm	em/nm
蒽甲醇	268, 348, 366, 387	391, 413, 438	-	-
FHPPO	268, 351, 369, 389	399, 418, 443	261, 354, 372, 393	450

1) 所用溶剂为 DMF; 2) 配置成 THF 溶液,采用旋涂法制备

图 5 给出了荧光超支化聚合物在 DMF 溶液中的荧光发射光谱,其最大发射波长为 443 nm,光谱数据见表 1。分别以 270、351、369 和 389 nm 的光激

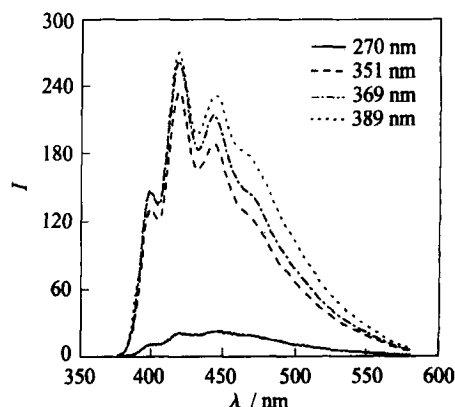


图 5 FHPPO 在 DMF 溶液中的发射光谱

Fig. 5 Photoluminescence spectra of FHPPO in DMF

发样品,所得荧光光谱的发射峰形状及位置都完全相同,这表明不同波长激发得到的发射光谱来自于同一能级的辐射跃迁。随着激发光波长的减小,激发所得的荧光强度逐渐降低,这与一般的荧光光谱性质规律相一致。这可以解释为,随着激发光波长的减小,激发光的能量增加,受激分子的电子跃迁至更高的激发态能级,在返回第一激发单重态的最低振动能级时,发生的非辐射跃迁增多,进而导致所得荧光强度降低^[15]。

综合 9-蒽甲醇在 DMF 溶液中的吸收光谱、HPPO-OH 及 FHPPO 在 DMF 溶液中的发射光谱(见图 6)可见,9-蒽甲醇的吸收光谱与 HPPO-OH 的发射光谱有着很好的重叠区,这是形成主客体发射体系的先决条件^[16]。HPPO-OH 分子在 DMF 溶液中被激发后,发射出波长为 365 nm 的光。FHPPO 分子骨架虽然仍为苯醚结构,但其 DMF 溶液的发射

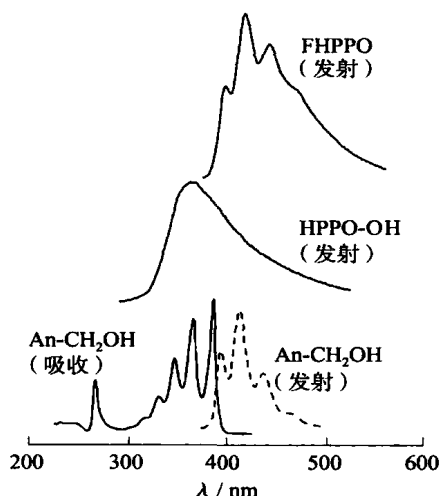


图 6 9-蒽甲醇在 DMF 溶液中的吸收与发射光谱和 HPPO-OH、FHPPO 在 DMF 溶液中的发射光谱的比较
Fig. 6 Absorption spectrum of An-CH₂OH in DMF and photoluminescence spectra of An-CH₂OH, HPPO-OH and FHPPO in DMF

光谱在该波长处并未出现发射峰,这表明该荧光聚合物分子在激发-发射过程中,分子内发生了能量转移,表现出了主客体发射体系的特性。也就是说,聚苯醚骨架吸收光子后,该链段的激发能通过有效的能量迁移被转移到蒽环,然后蒽环自身发生从第一激发态到基态的辐射跃迁,产生荧光现象。这些现象表明,该荧光聚合物可以作为一种自身通过化学键连接的方式同时含有主体(HPPO-OH)和客体(9-蒽甲醇)的结构复合型聚合物材料,分子在激发-发射过程中可以形成一个准主客体发射体系。在荧光聚合物分子中,主客体发射体系的形成,可以很好地提高其固体状态下的发光效率^[16]。有关这方面的深入研究,目前正在进行中,以后将另文介绍。

2.4.2 溶液浓度对分子荧光性能的影响 为了研究浓度对分子荧光的影响,文中测试了一系列浓度下化合物的荧光光谱,如图 7 所示。从图中可以看出,在一定的测试浓度范围内,随着浓度的变化,既没有荧光发射峰消失,也没有新的发射峰出现,并且

各发射峰也未见红移,这表明该荧光聚合物在一定浓度的 DMF 溶液中,不易发生分子间激基缔合。这与线形聚合物容易形成分子间的激基缔合物不同,因为线形分子的无规线团相互贯穿,不同分子链上的发色基团相互接近的几率很大;而对于准球形结构的超支化聚合物来说,分子间没有链缠结,分子间的发色基团相互接近的几率较小,因而较难形成分子间的激基缔合物^[11]。这一结果从另一方面验证了超支化聚合物的准球形三维空间结构。与线形荧光高分子相似^[17],随着溶液浓度的进一步增加,该荧光超支化聚苯醚也显示了“浓度自淬灭效应”。

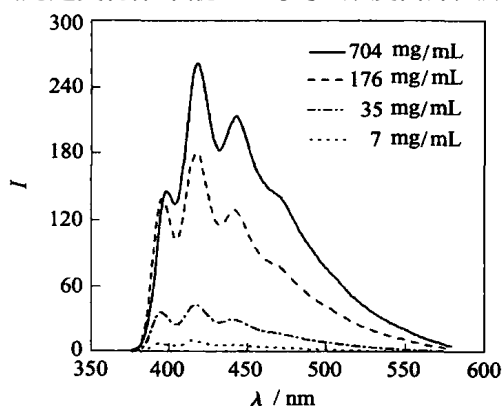


图 7 FHPPO 浓度对样品荧光的影响(溶剂 DMF)
Fig. 7 Effect of the content of FHPPO in DMF on the fluorescence

2.4.3 薄膜状态下的吸收与发射光谱 以石英玻璃为载体,利用旋转涂膜法,制备了该荧光超支化聚苯醚的薄膜。图 8 显示了该薄膜的吸收和发射光谱行为。从表 1 可以看出,与溶液状态的光谱相比,在近紫外区对应于超支化聚苯醚骨架中苯氧单元的紫外吸收发生了约 7 nm 的蓝移,但在长波方向的吸收却产生了约 3 nm 的红移,其最大吸收波长为 393 nm。这可能是因为超支化聚合物在薄膜状态下分子内立体位阻较大,导致分子链段扭曲,这样处于分子内的苯氧单元的吸收将产生一定程度的蓝移。但是,分子末端的蒽环可以较好地面对面的重叠,故其吸收光谱表现出了反常的现象,也就是说,在长波方向由蒽环引起的吸收在薄膜状态下产生了红移。以波长为 393 nm 的光激发薄膜状态的样品,其发射光谱的精细结构明显减弱,并且其最大发射波长发生了约 7 nm 的红移,为 450 nm。这可能是因为,相对于溶液环境,在膜状态下,该荧光超支化聚苯醚分子间的相互作用力较小,分子的可弛豫时间和空间都

比较大,其发射发生在更低的能级^[18]。另外,薄膜状态下,分子外围的蒽环容易发生激基缔合或聚集,蒽环与蒽环之间相互交叠,因而,相应的发射位置表现为红移。

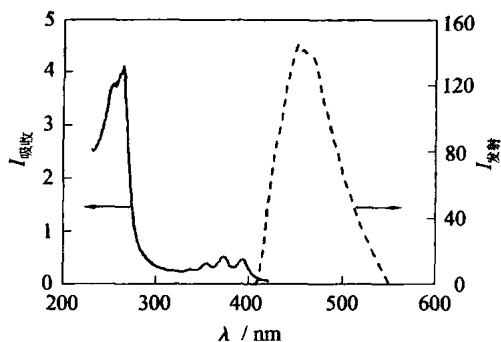


图 8 FHPPO 在薄膜状态下的吸收与发射光谱

Fig. 8 Absorption and photoluminescence spectra of FHPPO thin film

3 结论

以 9-蒽甲醇为改性单体,通过 Mitsunobu 反应,将末端为酚羟基的超支化聚苯醚封端,制得了一种新型的荧光超支化聚合物。该聚合物具有良好的有机溶解能力,可以很好地溶解在 THF、氯仿、DMF 和 DMSO 等有机溶剂中。TGA 分析表明,该荧光超支化聚合物具有良好的热稳定性,在氮气和氧气氛下失重 5% 的温度大致相等,约为 257^{°C}。光谱学研究发现,在一定浓度的 DMF 溶液中,所得聚合物不易形成分子间激基缔合物,其最大吸收和最大发射波长分别为 389 和 443 nm。由于该荧光超支化聚合物的分子构型比较特殊,在由溶液状态到成膜后,分子的聚集态发生了变化,引起了不同的光谱变化,其最大吸收和最大发射波长分别为 393 和 450 nm,均发生了不同程度的红移。另外,9-蒽甲醇在 DMF 溶液中的吸收光谱与端羟基超支化聚苯醚在 DMF 溶液中的发射光谱有着很好的重叠区域,所得荧光超支化聚苯醚在 DMF 溶液中受激后,在端羟基超支化聚苯醚的 DMF 溶液的发射波长处 (365 nm) 没有发射荧光,表现出了典型的主客体发射体系的特性。

参考文献:

[1] 高超, 颜德岳. 用封端法制备超支化聚合物功能材料[J]. 科学通报, 2000, 45(11): 1145 - 1148.
[2] FRÉCHET J M J. Functional polymers and dendrimers:

reactivity, molecular architecture, and interfacial energy [J]. Science, 1994, 263: 1710 - 1715.

- [3] VOIT B. New developments in hyperbranched polymers [J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2000, 38(14): 2505 - 2525.
[4] GAO Chao, YAN Deyue. Hyperbranched polymers: from synthesis to applications [J]. Prog Polym Sci, 2004, 29(3): 183 - 275.
[5] VOIT B. Hyperbranched polymers: all problems solved after 15 years of research? [J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2005, 43(13): 2679 - 2699.
[6] XU Minghua, PU Liu. Novel unsymmetrically hyperbranched polythiophenes with conjugation gradient [J]. Tetrahedron Letters, 2002, 43(36): 6347 - 6350.
[7] BAEK J B, CHIEN L C. Synthesis and photoluminescence of linear and hyperbranched polyethers containing phenylquinoxaline units and flexible aliphatic spacers [J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2004, 42(14): 3587 - 3603.
[8] PENG Han, LAM J W Y, TANG Benzhong. Facile synthesis, high thermal stability, and unique optical properties of hyperbranched polyarylenes [J]. Polymer, 2005, 46(15): 5746 - 5751.
[9] MANSOUR S H, ROZIK N N, DIRNBERGER K, et al. Hyperbranched polyesters based on polycondensation of 1,3,5-tris(2-hydroxyethyl) cyanuric acid and 3,5-dihydroxybenzoic acid [J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2005, 43(15): 3278 - 3288.
[10] BAI Yaowen, SONG Naiheng, GAO Jianping, et al. A new approach to highly electrooptically active materials using cross-linkable, hyperbranched chromophore-containing oligomers as a macromolecular dopant [J]. J Am Chem Soc, 2005, 127(7): 2060 - 2061.
[11] GAO Chao, HOU Jian, YAN Deyue, et al. Preparation and characterization of fluorescent hyperbranched polyether [J]. Reactive & Functional Polymers, 2004, 58(1): 65 - 72.
[12] 程格, 赵凌, 王跃川. 末端含蓝光发色团的超支化聚苯材料的合成 [J]. 高分子学报, 2005 (2): 285 - 288.
[13] ZHANG Jigui, WANG Haiqiao, LI Xiaoyu. Novel hyperbranched poly(phenylene oxide)s with phenolic terminal groups: synthesis, characterization, and modification [J]. Polymer, 2006, 47(5): 1511 - 1518.
[14] ZHANG Jigui, WANG Haiqiao, LI Xiaoyu. Novel hyperbranched poly(phenylene oxide)s with phenolic terminal groups: effects of reaction time and core molecules

- on the molecular weight and polydispersity[J]. Chinese J Polym Sci, 2006, 24(4). In press.
- [15] VALEUR B. Molecular fluorescence: principles and applications[M]. Weinheim (Federal Republic of Germany): Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002: 34 - 71.
- [16] VAMVOUNIS G, HOLDCROFT S. Enhancing solid-state emission from conjugated polymers via self-forming host-guest systems[J]. Adv Mater, 2004, 16(8): 716 - 719.
- [17] LI Fumian, CHEN Shuangji, LI Zhen, et al. Vinyl monomers bearing chromophore moieties and their polymers. 1. Initiation and photochemical behavior of N-caryloyl-N-phenylpiazines and their polymers[J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1996, 34(10): 1881 - 1888.
- [18] 贺庆国, 林童, 白凤莲. 线性及超支化共轭聚合物的合成及光物理性质[J]. 科学通报, 2000, 45(22): 2376 - 2383.

Preparation and characterization of a novel fluorescent hyperbranched poly(phenylene oxide)

ZHANG Ji Gui WANG Hai Qiao LI Xiao Yu

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A novel fluorescent hyperbranched poly(phenylene oxide) (FHPPPO) was prepared by a Mitsunobu reaction of 9-anthracenemethanol and HPPO-OH using triphenylphosphine and diisopropyl azodicarboxylate as the catalysts in THF. The resulted polyether was characterized by $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, and TGA analyses. It showed good solubility in common organic solvents, such as THF, DMF, CHCl_3 , and toluene, and exhibited good thermal stability. Study of its optical properties showed the hyperbranched polyether in DMF solution exhibited intense absorption and fluorescence with maxima at 389 and 443 nm, respectively. A red shift for the maxima of absorption and emission was observed in the polymer thin film. In contrast, its absorption band at shorter wavelength corresponding to a $\pi \rightarrow \pi^*$ transition from phenoxy units showed a blue shift of about 7 nm. In addition, the absorption spectrum of 9-anthracenemethanol fortuitously overlaps the emission spectrum of HPPO-OH, and the emission at about 365 nm from HPPO-OH was not observed in the emission spectrum of FHPPPO, which suggests that FHPPPO possesses a hybrid structure based on HPPO-OH host and 9-anthracenemethanol guest motifs with a host-guest emission system. The hyperbranched polyether may be a potential useful blue-emitting material.

Key words: hyperbranched poly(phenylene oxide); fluorescence; host-guest emission system

在线投稿指南

自 2006 年 4 月以来,我刊来稿已全部实现在线处理。欲向我刊投稿的校内外作者均请先登陆我刊网站(www.journal.buct.edu.cn/tech),进入《北京化工大学学报(自然科学版)》主页后,仔细阅读《征稿简则》、《投稿须知》、《我刊对文稿插图的要求》等项内容,然后点击“作者在线投稿”栏目,提供作者信息,进行注册。接着按照页面提示,分别提交稿件各相关信息,逐步完成投稿步骤。最后,对提交的稿件进行确认,完成最终投稿。投稿完毕,作者即可实时查询稿件状态,并配合编辑部及时完成稿件处理的后续流程。

欢迎校内外作者向我刊投稿!

《北京化工大学学报(自然科学版)》编辑部