

FTIR 研究半预聚物法聚氨酯脲密封材料 固化过程的表观动力学及氢键化作用^①

王民轩^②

(胜利油田采油院 山东省东营市 257001)

摘 要 采用原位 FTIR 技术跟踪了半预聚物法聚醚型聚氨酯脲的固化过程, 研究了其固化过程的宏观动力学。原位 FTIR 的光谱数据表明, 随着反应时间的增加, 脲键羰基的吸收逐渐增强, 脲羰基的波数位置呈阶跃式向低波数方向移动, 脲键羰基的氢键化作用逐渐增强。不含催化剂时, 硬段优先形成, 不利于 NCO 与 OH 的反应, 氨基酯羰基的峰高增加缓慢。脲键的生成对 NCO/OH 反应生成氨基酯键无催化作用。

关键词 傅里叶变换红外光谱, 聚氨酯脲, 动力学, 微观结构。

中图分类号: O657.33

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2008)02-0118-05

1 前言

20 世纪 70 年代以来, 反应注射成型技术逐渐成为快速加工聚氨酯制品的新型加工技术。关于反应注射成型聚氨酯固化过程的反应动力学和相分离结构的研究已有很多文献报道。例如 Camargo 研究了聚氨酯成型过程的相分离结构变化^[1]。Bayer 和 Werner^[2], Macosko^[3] 采用 FTIR ATR 原位跟踪技术定性研究了聚氨酯泡沫形成过程的反应动力学以及氨基甲酸酯羰基谱带的变化随反映时间表化的规律; Prester 等利用红外探针通过跟踪 NCO 官能团的消失和氨基甲酸酯键羰基谱带的变化, 定量地研究了聚氨酯泡沫形成过程反应动力学和形态变化的关联^[4]。然而以 FTIR 研究聚氨酯脲(PUU) 形成过程的形态变化的研究报道较少。本工作继续采用原位 FTIR 探讨半预聚物法制备交联 PUU 弹性体反应过程的反应动力学及其相分离结构变化, 为半预聚物法加工 PUU 制品奠定理论基础数据。

2 实验部分

2.1 原料

甲苯二异氰酸酯(TDI)(2,4-/2,6-摩尔比为 80/20); 聚四氢呋喃醚(PTMG-1000), 数均分子量为 $1000\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 羟值为 $111 \cdot 6\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$; 三羟甲基丙烷(化学纯), 上海化学试剂厂; 3,5-二甲硫基-2,4-/2,6-二氨基甲苯(DMTDA), 相对分子质量为 $214\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。化工原料均为工业级。

2.2 预聚体的合成

将 PTMG-1000 和一定量的化学交联剂三羟甲基丙烷(TMP) 在三口烧瓶内 80°C 下混合均匀,

① 基金项目: 石油大学重质油国家重点实验室开放基金(2006-04), 胜利石油管理局和中国博士后基金资助(博士后基金号 20070410370), 山东省中青年科学家奖励基金(2004BS04020)

② 联系人, 李再峰, 手机: (0) 13325050258; E-mail: lizfengphd@126.com; 地址: 山东省青岛市郑州路 53 号青岛科技大学化学与分子工程学院; 邮编: 266042

作者简介: 王民轩(1958—), 男, 山东省兖州市人, 高级工程师, 博士后导师, 主要从事采油机械研究工作。

收稿日期: 2007-10-20; 接受日期: 2007-11-02

真空度 100658 Pa 下脱水处理 1h, 然后在 60℃ 下加入过量的甲苯二异氰酸酯 TDI, 待温度不再上升时, 恒温 80℃ 下反应 2h, 脱气得到 NCO 封端的预聚体 A 组分。

2.3 PUU 弹性体的固化跟踪

将扩链剂 3, 5-二甲硫基-2, 4/2, 6-二氨基甲苯(DMTDA) 和聚四氢呋喃醚混合均匀后, 脱气处理 1 h 作为 B 组分。将 A 组分和 B 组分质量比 1:1 混合均匀后, 迅速放入反应池中的 KBr 盐片上, Nicolet Magna-750 FTIR 光谱仪(美国 Nicolet 公司)快速动态扫描原位跟踪固化过程。半预聚物法聚醚型 PUU 弹性体的固化过程的红外跟踪图见图 1 所示。

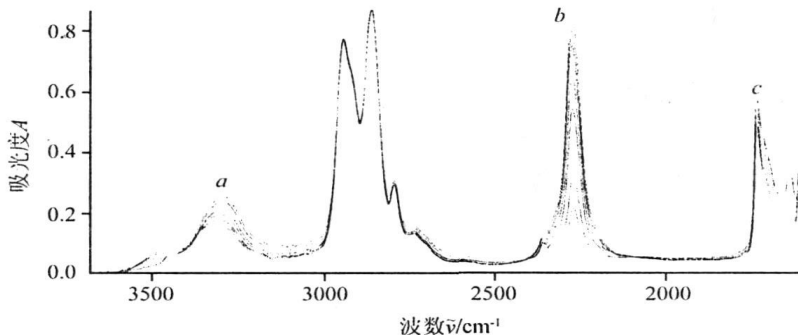
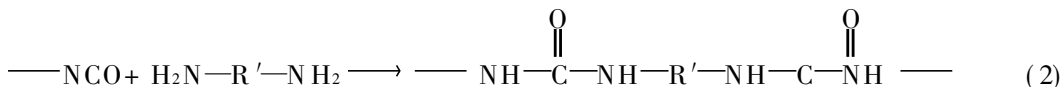
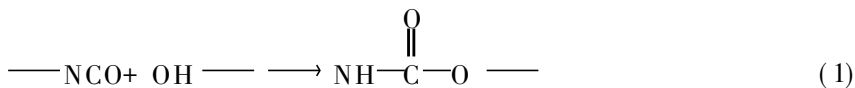


图 1 半预聚物法 PUU 弹性体固化过程的 FTIR 图
a——NH 或 OH⁻ 振动区; b——NCO 基团红外吸收; c——羰基区。

2.4 半预聚物法 PUU 固化过程的反应原理

半预聚物法制备 PUU 密封材料时反应非常复杂, 主要反应原理如下反应所示:



反应(1) 形成 PUU 弹性体中的软段部分, 反应(2) 形成 PUU 弹性体的硬段部分, 两个反应彼此相互竞争发展, 最后形成 PUU 密封材料。

3 结果与讨论

3.1 半预聚物法 PUU 的固化反应宏观动力学

图 1 半预聚物法聚醚型 PUU 密封材料的固化原位 FTIR 图。其中图 1a 为 —NH 或 —OH 振动区的谱带变化; 图 1b 为 NCO 基团在反应过程中的变化; 图 1c 为羰基区各谱带的变化。由于 NCO 官能团的振动吸收(2272.5 cm⁻¹) 不受其他官能团的吸收干扰, 因而以 NCO 官能团随反应时间的吸收变化来研究固化过程的反应动力学。根据 Lambert-Beer 定律^[4]: $A_i = \epsilon b C_i$, 因而 PUU 固化过程的转化率可按以下公式计算

$$\begin{aligned} \alpha &= (C_{i0} - C_i) / C_{i0} \\ &= (A_{i0} - A_i) / A_{i0} \\ &= 1 - A_i / A_{i0} \end{aligned}$$

式中, α ——固化反应过程的转化率; A_{i0} ——反应起始时 NCO 官能团的吸光度; A_i ——反应任意时刻时 NCO 官能团的吸光度。

图2为温度对固化反应动力学而变影响。温度较低(60°C)时,由于体系的粘度较大,扩散控制较为严重,转化率随反应时间的增加而变慢。当反应温度(100°C)较高时,体系的粘度较小,扩散控制较为轻微,转化率随反应时间的增加而加快,固化时间较短。如果固化温度高于 100°C ,NCO官能团还能和氨基键或脲键中N原子上的活波氢起反应,减少了和OH、 NH_2 反应的机会,影响材料的力学性能^[5]。

3.2 温度对氢键化作用的影响

半预聚物法制备PUU弹性体的反应复杂,PUU聚氨酯脲弹性体的力学性能与固化过程中特征官能团及形态结构的变化密切相关,而羰基区羰基的吸收和波数移动又直接影响着形态的变化。图3为无催化剂时原位跟踪的羰基区的光谱变化图。

在羰基区域内存在两个明显的羰基吸收。一处为反映软段形成的氨基羰基吸收 1730cm^{-1} ,另一处为反映硬段形成的脲键羰基吸收 1640cm^{-1} 。氨基羰基的吸光度变化反映了软段区的形成情况,而 $1650\text{—}1630\text{cm}^{-1}$ 内脲羰基谱带的出现则反映了硬段微区的形成,脲羰基谱带的吸收位置变化则反映了硬段微区内硬段的规整度。

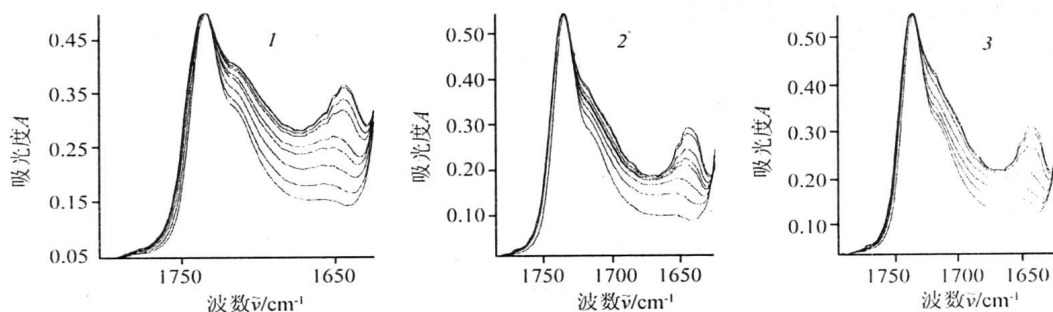


图3 非催化PUU固化过程中温度对羰基区吸收的影响

1—— 60°C ; 2—— 80°C ; 3—— 100°C 。

图中各曲线为不同时间的羰基区的红外吸收。

从 60°C 、 80°C 、 100°C 三个温度下的羰基区的谱图可以看出,当A、B两组份一经混合, NH_2 和NCO反应速率较快,脲键优先生成,在低转化率时脲羰基的谱带表现出隐约可见的突起。随着转化率的提高,脲羰基的浓度越来越高,脲羰基的吸收越来越强,在谱图上很快出现清晰的谱带,见图3。

图4为固化过程中,不同温度下脲羰基和氨基羰基的峰高竞争增长的情况。由于预聚体中存在一定数量的氨基羰基,在反应开始转化率为零时,其峰高曲线与纵轴的交点不为零,其值为预聚物中氨基羰基吸收所贡献。其后氨基羰基的峰高变化归属为反应过程中NCO和OH反应新生成的氨基羰基。

从氨基羰基的峰高曲线还可以看出,在反应后期,大量脲键的生成并没有提高氨基羰基的生成速率,而是随反应时间的延长,增加变慢。从实验结果看,脲键的生成对NCO/OH反应生成氨基羰基无

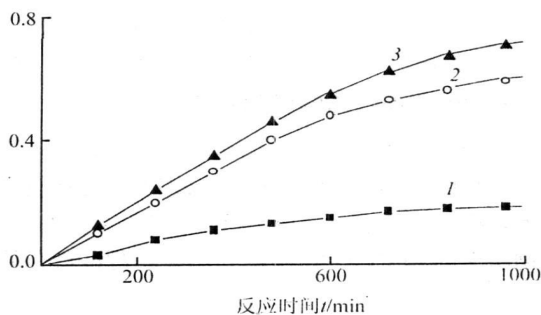


图2 温度对转化率随反应时间变化的影响

1—— 60°C ; 2—— 80°C ; 3—— 100°C 。

催化作用。

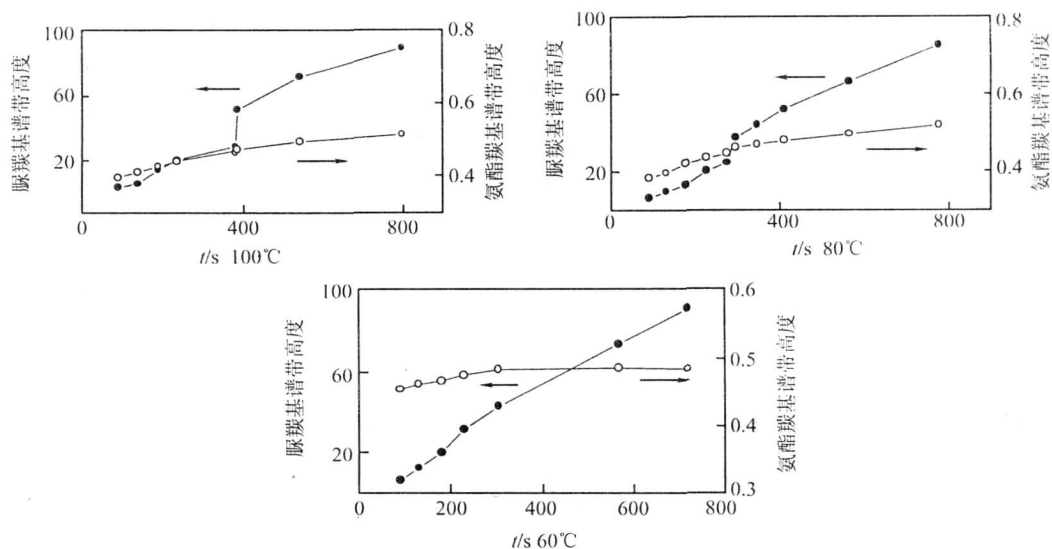


图 4 温度对相分离动力学曲线的影响

—●—曲线为脲羰基的峰高变化;—○—曲线为酯羰基的峰高变化。

在固化过程中,脲键一经生成就和体系内的极性基团如氨基甲酸酯键发生氢键化,谱图中很难观察到游离脲羰基的存在。随着反应程度地提高,不完全氢键化的脲羰基转化为完全氢键化状态,形成硬段微区。当微区具有一定的尺寸时,材料内部出现微相分离现象。硬段区内脲键通过自我调整,由受氢键作用较弱逐渐转化成氢键作用较强的状态。因此,反映硬段区形成的谱带吸收不仅表现为吸光度随反应时间的延长而增强,而且还表现为脲羰基谱带的吸收位置随反应时间的增加逐渐向低波数方向移动。

通过对60℃、80℃、100℃三个温度下的原位红外谱图的分析可以看到,脲羰基出现的波数位置从 1658cm^{-1} 依次向 1656 、 1654 、 1652 、 1650 、 1646 、 1644 、 1643 、 1641 、 1640 、 1638 、 1637 、 1636 、 1635 、 1634 、 1633 、 1632 、 1631 、 1630 、 1629 、 1628 、 1627 、 1626 、 1625 、 1624 、 1623 、 1622 、 1621 、 1620 、 1619 、 1618 、 1617 、 1616 、 1615 、 1614 、 1613 、 1612 、 1611 、 1610 、 1609 、 1608 、 1607 、 1606 、 1605 、 1604 、 1603 、 1602 、 1601 、 1600 、 1599 、 1598 、 1597 、 1596 、 1595 、 1594 、 1593 、 1592 、 1591 、 1590 、 1589 、 1588 、 1587 、 1586 、 1585 、 1584 、 1583 、 1582 、 1581 、 1580 、 1579 、 1578 、 1577 、 1576 、 1575 、 1574 、 1573 、 1572 、 1571 、 1570 、 1569 、 1568 、 1567 、 1566 、 1565 、 1564 、 1563 、 1562 、 1561 、 1560 、 1559 、 1558 、 1557 、 1556 、 1555 、 1554 、 1553 、 1552 、 1551 、 1550 、 1549 、 1548 、 1547 、 1546 、 1545 、 1544 、 1543 、 1542 、 1541 、 1540 、 1539 、 1538 、 1537 、 1536 、 1535 、 1534 、 1533 、 1532 、 1531 、 1530 、 1529 、 1528 、 1527 、 1526 、 1525 、 1524 、 1523 、 1522 、 1521 、 1520 、 1519 、 1518 、 1517 、 1516 、 1515 、 1514 、 1513 、 1512 、 1511 、 1510 、 1509 、 1508 、 1507 、 1506 、 1505 、 1504 、 1503 、 1502 、 1501 、 1500 、 1499 、 1498 、 1497 、 1496 、 1495 、 1494 、 1493 、 1492 、 1491 、 1490 、 1489 、 1488 、 1487 、 1486 、 1485 、 1484 、 1483 、 1482 、 1481 、 1480 、 1479 、 1478 、 1477 、 1476 、 1475 、 1474 、 1473 、 1472 、 1471 、 1470 、 1469 、 1468 、 1467 、 1466 、 1465 、 1464 、 1463 、 1462 、 1461 、 1460 、 1459 、 1458 、 1457 、 1456 、 1455 、 1454 、 1453 、 1452 、 1451 、 1450 、 1449 、 1448 、 1447 、 1446 、 1445 、 1444 、 1443 、 1442 、 1441 、 1440 、 1439 、 1438 、 1437 、 1436 、 1435 、 1434 、 1433 、 1432 、 1431 、 1430 、 1429 、 1428 、 1427 、 1426 、 1425 、 1424 、 1423 、 1422 、 1421 、 1420 、 1419 、 1418 、 1417 、 1416 、 1415 、 1414 、 1413 、 1412 、 1411 、 1410 、 1409 、 1408 、 1407 、 1406 、 1405 、 1404 、 1403 、 1402 、 1401 、 1400 、 1399 、 1398 、 1397 、 1396 、 1395 、 1394 、 1393 、 1392 、 1391 、 1390 、 1389 、 1388 、 1387 、 1386 、 1385 、 1384 、 1383 、 1382 、 1381 、 1380 、 1379 、 1378 、 1377 、 1376 、 1375 、 1374 、 1373 、 1372 、 1371 、 1370 、 1369 、 1368 、 1367 、 1366 、 1365 、 1364 、 1363 、 1362 、 1361 、 1360 、 1359 、 1358 、 1357 、 1356 、 1355 、 1354 、 1353 、 1352 、 1351 、 1350 、 1349 、 1348 、 1347 、 1346 、 1345 、 1344 、 1343 、 1342 、 1341 、 1340 、 1339 、 1338 、 1337 、 1336 、 1335 、 1334 、 1333 、 1332 、 1331 、 1330 、 1329 、 1328 、 1327 、 1326 、 1325 、 1324 、 1323 、 1322 、 1321 、 1320 、 1319 、 1318 、 1317 、 1316 、 1315 、 1314 、 1313 、 1312 、 1311 、 1310 、 1309 、 1308 、 1307 、 1306 、 1305 、 1304 、 1303 、 1302 、 1301 、 1300 、 1299 、 1298 、 1297 、 1296 、 1295 、 1294 、 1293 、 1292 、 1291 、 1290 、 1289 、 1288 、 1287 、 1286 、 1285 、 1284 、 1283 、 1282 、 1281 、 1280 、 1279 、 1278 、 1277 、 1276 、 1275 、 1274 、 1273 、 1272 、 1271 、 1270 、 1269 、 1268 、 1267 、 1266 、 1265 、 1264 、 1263 、 1262 、 1261 、 1260 、 1259 、 1258 、 1257 、 1256 、 1255 、 1254 、 1253 、 1252 、 1251 、 1250 、 1249 、 1248 、 1247 、 1246 、 1245 、 1244 、 1243 、 1242 、 1241 、 1240 、 1239 、 1238 、 1237 、 1236 、 1235 、 1234 、 1233 、 1232 、 1231 、 1230 、 1229 、 1228 、 1227 、 1226 、 1225 、 1224 、 1223 、 1222 、 1221 、 1220 、 1219 、 1218 、 1217 、 1216 、 1215 、 1214 、 1213 、 1212 、 1211 、 1210 、 1209 、 1208 、 1207 、 1206 、 1205 、 1204 、 1203 、 1202 、 1201 、 1200 、 1199 、 1198 、 1197 、 1196 、 1195 、 1194 、 1193 、 1192 、 1191 、 1190 、 1189 、 1188 、 1187 、 1186 、 1185 、 1184 、 1183 、 1182 、 1181 、 1180 、 1179 、 1178 、 1177 、 1176 、 1175 、 1174 、 1173 、 1172 、 1171 、 1170 、 1169 、 1168 、 1167 、 1166 、 1165 、 1164 、 1163 、 1162 、 1161 、 1160 、 1159 、 1158 、 1157 、 1156 、 1155 、 1154 、 1153 、 1152 、 1151 、 1150 、 1149 、 1148 、 1147 、 1146 、 1145 、 1144 、 1143 、 1142 、 1141 、 1140 、 1139 、 1138 、 1137 、 1136 、 1135 、 1134 、 1133 、 1132 、 1131 、 1130 、 1129 、 1128 、 1127 、 1126 、 1125 、 1124 、 1123 、 1122 、 1121 、 1120 、 1119 、 1118 、 1117 、 1116 、 1115 、 1114 、 1113 、 1112 、 1111 、 1110 、 1109 、 1108 、 1107 、 1106 、 1105 、 1104 、 1103 、 1102 、 1101 、 1100 、 1099 、 1098 、 1097 、 1096 、 1095 、 1094 、 1093 、 1092 、 1091 、 1090 、 1089 、 1088 、 1087 、 1086 、 1085 、 1084 、 1083 、 1082 、 1081 、 1080 、 1079 、 1078 、 1077 、 1076 、 1075 、 1074 、 1073 、 1072 、 1071 、 1070 、 1069 、 1068 、 1067 、 1066 、 1065 、 1064 、 1063 、 1062 、 1061 、 1060 、 1059 、 1058 、 1057 、 1056 、 1055 、 1054 、 1053 、 1052 、 1051 、 1050 、 1049 、 1048 、 1047 、 1046 、 1045 、 1044 、 1043 、 1042 、 1041 、 1040 、 1039 、 1038 、 1037 、 1036 、 1035 、 1034 、 1033 、 1032 、 1031 、 1030 、 1029 、 1028 、 1027 、 1026 、 1025 、 1024 、 1023 、 1022 、 1021 、 1020 、 1019 、 1018 、 1017 、 1016 、 1015 、 1014 、 1013 、 1012 、 1011 、 1010 、 1009 、 1008 、 1007 、 1006 、 1005 、 1004 、 1003 、 1002 、 1001 、 1000 、 999 、 998 、 997 、 996 、 995 、 994 、 993 、 992 、 991 、 990 、 989 、 988 、 987 、 986 、 985 、 984 、 983 、 982 、 981 、 980 、 979 、 978 、 977 、 976 、 975 、 974 、 973 、 972 、 971 、 970 、 969 、 968 、 967 、 966 、 965 、 964 、 963 、 962 、 961 、 960 、 959 、 958 、 957 、 956 、 955 、 954 、 953 、 952 、 951 、 950 、 949 、 948 、 947 、 946 、 945 、 944 、 943 、 942 、 941 、 940 、 939 、 938 、 937 、 936 、 935 、 934 、 933 、 932 、 931 、 930 、 929 、 928 、 927 、 926 、 925 、 924 、 923 、 922 、 921 、 920 、 919 、 918 、 917 、 916 、 915 、 914 、 913 、 912 、 911 、 910 、 909 、 908 、 907 、 906 、 905 、 904 、 903 、 902 、 901 、 900 、 899 、 898 、 897 、 896 、 895 、 894 、 893 、 892 、 891 、 890 、 889 、 888 、 887 、 886 、 885 、 884 、 883 、 882 、 881 、 880 、 879 、 878 、 877 、 876 、 875 、 874 、 873 、 872 、 871 、 870 、 869 、 868 、 867 、 866 、 865 、 864 、 863 、 862 、 861 、 860 、 859 、 858 、 857 、 856 、 855 、 854 、 853 、 852 、 851 、 850 、 849 、 848 、 847 、 846 、 845 、 844 、 843 、 842 、 841 、 840 、 839 、 838 、 837 、 836 、 835 、 834 、 833 、 832 、 831 、 830 、 829 、 828 、 827 、 826 、 825 、 824 、 823 、 822 、 821 、 820 、 819 、 818 、 817 、 816 、 815 、 814 、 813 、 812 、 811 、 810 、 809 、 808 、 807 、 806 、 805 、 804 、 803 、 802 、 801 、 800 、 799 、 798 、 797 、 796 、 795 、 794 、 793 、 792 、 791 、 790 、 789 、 788 、 787 、 786 、 785 、 784 、 783 、 782 、 781 、 780 、 779 、 778 、 777 、 776 、 775 、 774 、 773 、 772 、 771 、 770 、 769 、 768 、 767 、 766 、 765 、 764 、 763 、 762 、 761 、 760 、 759 、 758 、 757 、 756 、 755 、 754 、 753 、 752 、 751 、 750 、 749 、 748 、 747 、 746 、 745 、 744 、 743 、 742 、 741 、 740 、 739 、 738 、 737 、 736 、 735 、 734 、 733 、 732 、 731 、 730 、 729 、 728 、 727 、 726 、 725 、 724 、 723 、 722 、 721 、 720 、 719 、 718 、 717 、 716 、 715 、 714 、 713 、 712 、 711 、 710 、 709 、 708 、 707 、 706 、 705 、 704 、 703 、 702 、 701 、 700 、 699 、 698 、 697 、 696 、 695 、 694 、 693 、 692 、 691 、 690 、 689 、 688 、 687 、 686 、 685 、 684 、 683 、 682 、 681 、 680 、 679 、 678 、 677 、 676 、 675 、 674 、 673 、 672 、 671 、 670 、 669 、 668 、 667 、 666 、 665 、 664 、 663 、 662 、 661 、 660 、 659 、 658 、 657 、 656 、 655 、 654 、 653 、 652 、 651 、 650 、 649 、 648 、 647 、 646 、 645 、 644 、 643 、 642 、 641 、 640 、 639 、 638 、 637 、 636 、 635 、 634 、 633 、 632 、 631 、 630 、 629 、 628 、 627 、 626 、 625 、 624 、 623 、 622 、 621 、 620 、 619 、 618 、 617 、 616 、 615 、 614 、 613 、 612 、 611 、 610 、 609 、 608 、 607 、 606 、 605 、 604 、 603 、 602 、 601 、 600 、 599 、 598 、 597 、 596 、 595 、 594 、 593 、 592 、 591 、 590 、 589 、 588 、 587 、 586 、 585 、 584 、 583 、 582 、 581 、 580 、 579 、 578 、 577 、 576 、 575 、 574 、 573 、 572 、 571 、 570 、 569 、 568 、 567 、 566 、 565 、 564 、 563 、 562 、 561 、 560 、 559 、 558 、 557 、 556 、 555 、 554 、 553 、 552 、 551 、 550 、 549 、 548 、 54

的增加,脲键羰基的氢键化作用逐渐增强。

参考文献

- [1] Camargo R E, Macosko C W, Tirrell M V, Wellinghoff ST. Experimental Studies of Phase Separation in Reaction Injection-Molded (RIM) Polyurethanes[J]. *Polymer Engineering Science*, 1982, **22**(11): 719.
- [2] Artavia L D, Macosko C W. Foam Kinetics[J]. *Journal of Cellular Plastics*, 1990, **26**: 490—511.
- [3] Priester R D, J. V. McClusky, Neill R E O, Turner RB, Harthcock M A, Davis B L. FT-IR—A Probe Into the Reaction Kinetics and Morphology Development of Urethane Foams[J]. *Journal of Cellular Plastics*, 1990, **26**: 346—367.
- [4] Hsu T J, Lee L J. Reaction Injection Molding of Polyureas I. Kinetics Study[J]. *J. Polymer Engineering Science*, 1988, **28**(15): 955—963.
- [5] 李再峰, 张彤, 徐春明, 牛淑妍. FTIR 法研究 3, 5-二甲硫基-2, 4-二, 6-二氨基甲苯二胺扩链剂的扩链动力学[J]. *光谱学与光谱分析*, 2003, (11): 1334—1337.

Investigation of Apparent Kinetics and Hydrogen Bond Interaction for PUU Sealing Materials During Polyurethane-Urea Curing Process by FTIR

WANG Min-Xuan

(Institute of Oil Process of Shengli Oilfield, Dongying, Shandong 257001, P.R. China)

Abstract The curing process for polyether based PUU sealing materials was monitored by insitu FTIR. The apparent kinetics and hydrogen-bond interaction for PUU in bulk quasi-prepolymer process was investigated. The results showed that with the increase in the reaction time, the band of urea carbonyl gradually became sharp and the band sites shifted to the lower wavenumbers in step type, and the hydrogen-bond interaction between urea carbonyl and the other polar groups became strong gradually. When there is no catalyst in the reaction system, the hard segment formed prior to the formation of soft segment and unfavorable for the reaction between NCO and OH groups, and the urea bond formed had no catalyst effect on the reaction.

Key words FTIR Spectroscopy, Polyurethane-Urea, Kinetics, Microstructure.

关于赠送作者样刊和发放稿酬的通知

各有关作者:

从 2007 年第 1 期起, 本刊赠送作者发表自己论文的当期刊物(样刊), 均按篇赠送 2 本样刊, 用普通印刷品邮寄给作者联系人, 遗失不再补赠。若遗失或作者另有需要, 请在发表之日起 2 个月之内汇款购买(第 1 期 90 元/本; 其余 40 元/本, 免收挂号邮寄费), 逾期不再办理。

由于普通印刷品邮寄的送达时间不稳定, 若作者急需, 请预交特快专递费(30 元/件)。

给作者发放的稿酬均邮寄给联系人, 请各位联系人接到邮局通知后, 务必及时到邮局领取。若 2 个月未领(或作者告诉我们的地址不详、姓名有误), 被邮局退回, 本刊不再补发。

特此通知

《光谱实验室》编辑部

汇款购买地址: 北京市 81 信箱 66 分箱 刘建林, 邮编: 100095