

文章编号: 1671 - 8909(2014)1 - 0038 - 07

# 低泡沫表面活性剂述评

王子千

(上海喜赫精细化工有限公司, 上海 201620)

**摘要:** 介绍目前规模化应用的几种低泡沫表面活性剂的性能、生产与应用, 包括 EO/PO 嵌段聚醚、异辛醇磷酸酯衍生物、乙氧基化脂肪酸甲酯衍生物以及聚醚改性有机硅四大类。

**关键词:** 低泡沫; 嵌段聚醚; 异辛醇磷酸酯; 乙氧基化脂肪酸甲酯; 改性有机硅

中图分类号: TQ649.4      文献标识码: A

## Review of low - foaming surfactant

WANG Ziqian

(Shanghai Xihe Fine Chemicals Co., Ltd., Shanghai 201620 China)

**Abstract:** This paper introduces the present application, production, property of several low foaming surfactants, including the Ethylene Oxide/Propylene Oxide block polyether, iso - octanol phosphate derivatives, fatty acid methyl ester ethoxylates and polyether modified silicone.

**Key words:** low - foaming; block polyether; iso - octanol phosphate; fatty acid methylester ethoxylates; modified silicone

表面活性剂在工业应用过程中, 如纺织漂染、工业清洗、高分子聚合、生物发酵等生产过程中, 因搅拌、鼓气会产生大量的泡沫, 给现场操作带来诸多不便, 如消耗设备实际装机容量、无法使用自动计量装置、延长污水处理时间, 而且也会影响制成品的质量, 因此生产过程中必须有效地抑制泡沫生成<sup>[1]</sup>。

泡沫是表面活性剂所形成的是一层极薄的双分子层膜, 是由亲水基彼此挤挨向着内部、亲油基向着外部整齐有序地排列而成<sup>[2]</sup>。目前减少泡沫最常用的方法就是添加各种消泡剂降低泡沫。但是这样做也存在较多弊端, 如消泡剂在使用过程中其消泡能力不断下降, 直至最终没有消泡效果, 因此需要不断

补充消泡剂方可达到持续的消泡和抑泡, 导致成本的上升, 也会因前后泡沫多少不同影响生产过程的连续稳定性; 另外, 各种消泡剂自身也存在一些缺陷, 如不耐高温、不耐高碱、不耐剪切力等, 过多地使用消泡剂也会出现“漂油”、“破乳”等现象。减少泡沫最根本的方法就是表面活性剂自身为低泡沫产品, 从根本上解决泡沫的困扰<sup>[3]</sup>。

## 1 泡沫产生机理

溶液在产生运动的过程中, 随着空气进入, 出现液膜包裹气体的现象, 即产生泡沫。有些溶液产生的泡沫存在时间很短, 如纯净水、酒精等泡沫存在时

收稿日期: 2012 - 12 - 24

作者简介: 王子千(1980 - )男, 山东人, 硕士, 主要从事精细化学品的合成与应用工作。

间仅为 0.3 s,肉眼几乎感觉不到泡沫的出现。有些溶液所产生的泡沫则有持久性,如表面活性剂溶液,所产生的泡沫存在时间长,且不断的积累,会形成大量泡沫<sup>[4]</sup>。

## 2 影响表面活性剂泡沫的因素

泡沫生成后,在重心引力的作用下,泡沫的液膜会由泡沫中心位置,即泡沫的最顶端向四周流动,并导致泡沫中心位置的液膜越来越薄,最终破裂,泡沫消失<sup>[5]</sup>。影响泡沫破裂快慢的主要因素为表面活性剂的黏度、表面张力和表面活性剂分子排列顺序。表面活性剂溶液的黏度会影响液膜的流动速度。黏度越小,泡沫表面的排液流动速率越快,泡沫越容易消失;表面活性剂表面张力会影响液膜的强度,表面张力越大,泡沫的表面越绷紧,泡沫更容易破裂;表面活性剂分子之间的排列顺序也对泡沫破裂有影响,排列越是不规则,液膜表面越容易出现弱点,泡沫越容易破裂<sup>[6]</sup>。

## 3 低泡沫表面活性剂的种类

自身具备低泡沫性能的表面活性剂主要有 4 类:环氧乙烷/环氧丙烷(EO/PO)嵌段聚醚、异辛醇磷酸酯衍生物、乙氧基化脂肪酸甲酯类衍生物、聚醚改性有机硅类表面活性剂。

### 3.1 EO/PO 嵌段聚醚

#### 3.1.1 分子结构

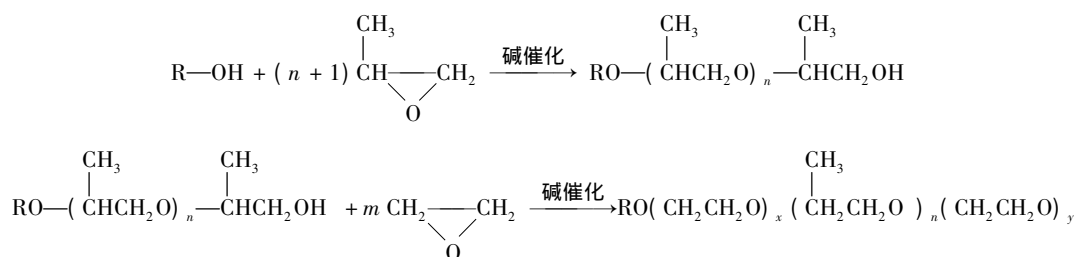
该类表面活性剂多以脂肪醇、脂肪酸、低碳链多元醇为起始剂,与环氧乙烷( $C_2H_4O$ )、环氧丙烷( $C_3H_6O$ )按照一定的摩尔比缩合制得。其中,聚氧

乙烯基— $HO(CH_2CH_2O)_n$ 为亲水基团,聚氧丙烯基— $CH_2(CH_2CH_2O)_n$ 为亲油基。这种亲油亲水混合结构一方面在水溶液里面更易形成胶束,从而表面张力较大;另一方面,这种亲水亲油基团交错混合排列,空间相互阻碍并形成大量液膜之间的空隙,减弱了液膜的强度,最终所形成的泡沫膜壁更容易破裂,从而具有低泡特性<sup>[7]</sup>。

在 EO/PO 嵌段聚醚的结构中,亲油的 PO 基团在分子式中所占的比例越大,泡沫越低<sup>[8]</sup>。根据 EO、PO 排列顺序不同,可分为三类,起始剂先与 EO 反应,再与 PO 反应,即 PO 封端产品,分子通式为  $RO-(EO)_x-(PO)_y-H$ ,这类产品的泡沫在聚醚类产品中相对较高,无法达到低泡沫的要求与效果,当分子式中的  $X:Y > 3$  时,甚至只能起到稳泡和发泡作用;起始剂先与 PO 反应,再与 EO 反应,即 EO 封端产品,分子通式为  $RO-(PO)_x-(EO)_y-H$ ,这类产品具有良好的低泡沫与分散性,润湿与乳化性能一般,商品名为 Pluronic 系列低泡表面活性剂便是该种型号;起始剂与 EO/PO 的混合物反应,即 EO/PO 无规嵌段化合物,其反应流程简单,但是混合的 EO 与 PO 同时与起始剂反应,最终得到的产物容易受反应温度、时间、EO 与 PO 比例等影响,得到聚醚的重现性较差,难于标准化的生产控制。该类无规聚醚目前的实际生产和应用较少<sup>[9]</sup>。因此,在 EO/PO 嵌段聚醚这类表面活性剂中,真正能降低自身泡沫并在实际生产中得到应用的是 EO 封端 PO 嵌段聚醚。

#### 3.1.2 合成路线与工艺

合成反应式如下:



首先,足量的氮气吹扫反应釜,加入醇类起始剂、催化剂氢氧化钾(KOH)与环氧丙烷(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O),升温至 130 °C,反应(3~5)h,加入环氧乙烷(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O),环氧乙烷与醇的摩尔比为 1.6:1,恒温 130 °C 至乙氧基化反应结束,通过测定产物的羟基值(hydroxyl value)确定

反应结束时间,最后用磷酸中和残余的氢氧化钾至 pH 为 7<sup>[9]</sup>。在该反应中,通过增加或减少环氧丙烷的量来获得不同性能的聚醚,表 1 为以丙二醇为起始剂,氢氧化钾为催化剂,环氧乙烷与环氧丙烷不同比例对产品浊点、泡沫、HLB 值等参数的影响<sup>[10]</sup>。

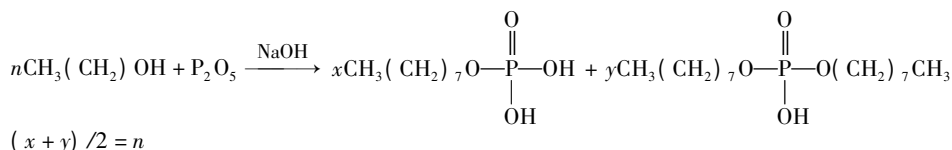
表 1 EO 与 PO 比例对聚醚性能的影响

项 目	n(EO) : n(PO)						
	2:8	3:7	4:6	5:5	6:4	7:3	8:2
浊点/°C	28	39	60	66	69	75	90
羟值/(mg KOH · g <sup>-1</sup> )	90.3	107.5	110.1	98.3	83.5	90.1	93.8
HLB 值	5.7	6.0	7.3	8	10.9	11.3	11.5
表面张力/(mN · m <sup>-1</sup> )	33.9	34.7	36.1	51.3	53.2	58.5	61.9
黏度/(mPa · s)	166	191	235	251	272	277	285
泡沫(起泡高度)/cm	2.1	2.7	6.5	7.3	9.7	9.8	10.1
乳化力(乳化层体积)/mL	0.7	1.1	1.5	2.7	3.6	6.2	6.8

EO/PO 嵌段聚醚应用较为广泛,EO/PO 嵌段聚醚作为减水剂的具有很好的分散性和分散保持性,在水性农药中可以用作水乳剂,可以很好地调节农药的亲水-亲油的平衡性。EO/PO 嵌段聚醚在工业清洗中也可以作为低泡沫的清洗剂<sup>[11]</sup>。

### 3.2 异辛醇及其衍生物磷酸酯盐

在各种醇类里面,异辛醇具有最佳的消泡效果,



异辛醇磷酸酯生产工艺较为简单,异辛醇与 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 控制一定的投料比例,在室温投料,由于该反应是放热反应,开始反应后温度上升至 70 °C,随后的反应温度控制于 70 °C 以下,反应 2~3 h,降温至室温并用氢氧化钠中和至 pH 为 7,即可获得无色至黄色的透明黏稠液体。

异辛醇磷酸酯化最终的产物是异辛醇的单双酯混合物,可以通过调整异辛醇与五氧化二磷的比例调整单双酯的含量,异辛醇的摩尔比高则双酯含量高,五氧化二磷比高则单酯含量高<sup>[13]</sup>。表 2 为异辛

醇与五氧化二磷摩尔比对单双酯含量的影响。由异辛醇衍生的表面活性剂也具有低泡沫的效果。在异辛醇分子式中引入磷酸酯的结构,会提高产物的表面张力,进一步降低产品的泡沫<sup>[12]</sup>。这类表面活性剂常见的有异辛醇磷酸酯、异辛醇聚氧乙烯醚磷酸酯等。

#### 3.2.1 异辛醇磷酸酯合成路线与工艺

合成反应式如下:

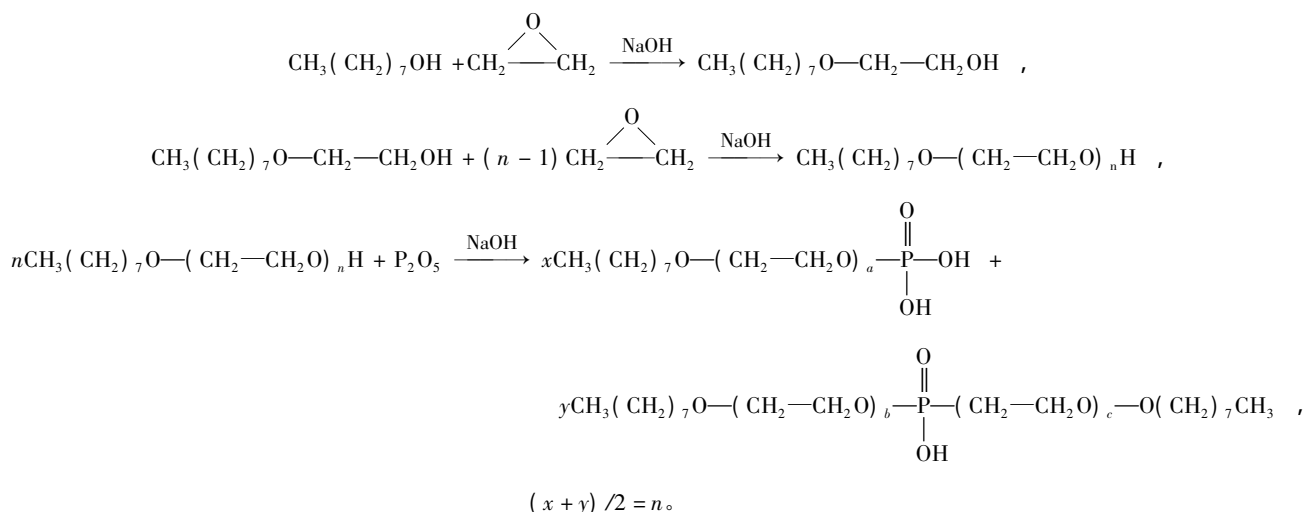
醇与五氧化二磷摩尔比对单双酯含量的影响。

表 2 异辛醇与五氧化二磷摩尔比对单双酯含量的影响

醇: 五氧化二磷 摩尔比	单酯: 双酯 摩尔比	起泡高度/cm
1:1	2.2	1.9
2:1	1.7	2.3
3:1	1.3	2.8
4:1	0.8	4.7

#### 3.2.2 异辛醇聚氧乙烯醚磷酸酯合成路线与工艺

合成反应如下:



异辛醇聚氧乙烯醚磷酸酯的合成分为两步,异辛醇与环氧乙烷按照摩尔比 1:5 进行投料,在无水真空的条件下,以氢氧化钠作为催化剂,温度控制在 120 ℃,保持 0.2 MPa 的压力,反应 5 h。冷却降温至室温,投料 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,继续反应 2 h,并用片碱中和至 pH 7,即可得到异辛醇聚氧乙烯醚磷酸酯的成品<sup>[14]</sup>。与异辛醇磷酸酯生产类似,异辛醇聚氧乙烯醚磷酸酯化最终的产物是异辛醇聚醚的单双酯混合物,表 3 为异辛醇聚醚与五氧化二磷摩尔比例对单双酯含量的影响。

表 3 异辛醇聚醚与五氧化二磷摩尔比  
对单双酯含量的影响

醇醚:五氧化二磷 摩尔比	单酯:双酯 摩尔比	起泡高度/cm
1:1	3.6	4.1
2:1	2.9	5.3
3:1	2.2	5.8
4:1	1.7	7.2

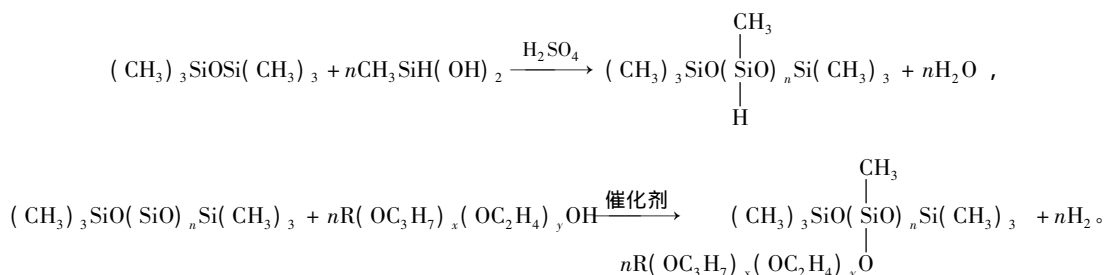
异辛醇的磷酸酯类衍生物是一类低泡沫的阴离子型表面活性剂,一般具有较好的渗透与润湿性能,多用于纺织印染、制革、陶瓷渗花、造纸滤浆等领域,特别是异辛醇聚氧乙烯醚磷酸酯兼具一定的乳化性能,常用于酒瓶、幕墙等碱性清洗工艺中<sup>[15]</sup>。

### 3.3 嵌段聚醚改性有机硅表面活性剂

有机硅表面活性剂是以无机硅氧烷为骨架(Si—O—Si)的包含有机基团侧链的一类有机、无机杂化的合成材料,在物体表面的铺展效果好,具有很高的润湿性能<sup>[16]</sup>。单独的有机硅结构并不具有低泡和消泡的效果,常用的有机硅消泡剂只是利用了有机硅表面活性剂在泡沫表面具有快速铺展的作用,只有辅以疏水性的白炭黑方可起到破泡和消泡的效果。

将有机硅结构中的甲基以聚醚取代,进一步提高表面张力可以有效的减少有机硅表面活性剂的泡沫。

嵌段聚醚改性有机硅合成反应如下:



反应釜投入 220 kg 甲基二氯硅烷与 1300 kg 饱和碳酸氢钠溶液,反应温度控制于 35 ℃,通入氮气作为保护气,水解约 2 h,升温至 60 ℃,加入 318 kg 甲基硅油,13 kg 硫酸作为催化剂,搅拌反应 2 h,减压蒸馏,截取 130 ℃ 的蒸馏成分,得到低含氢硅油。加入 550 kg EO/PO 嵌段聚醚,持续通入氮气,并搅拌(5~10) min,然后加温至(70~80) ℃,滴加氯铂酸-异丙醇(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) 催化剂,保温反应 5 h。反应结束后,减压除掉低沸物,最终获得 EO/PO 嵌段聚醚改性有机硅<sup>[17]</sup>。

EO/PO 嵌段聚醚改性有机硅提高了有机硅的亲水性,无需乳化剂乳化即可迅速溶于水,聚醚改性的有机硅不仅降低了自身泡沫,也提高了有机硅表面活性剂的稳定性,使得有机硅具有一定的耐酸、碱、盐、热等性能<sup>[18]</sup>。

低泡沫的 EO/PO 嵌段聚醚改性有机硅可以用于纺织和造纸领域,用于提高纺织品或纸张的柔软性,并在间歇式的生产工艺中减少了泡沫的困扰;在农业领域,EO/PO 嵌段聚醚改性有机硅作为农药的乳化与润湿剂,在农药喷洒过程中,能有效防止产生过多的泡沫,随风飞扬;在净洗领域,特别是针对疏

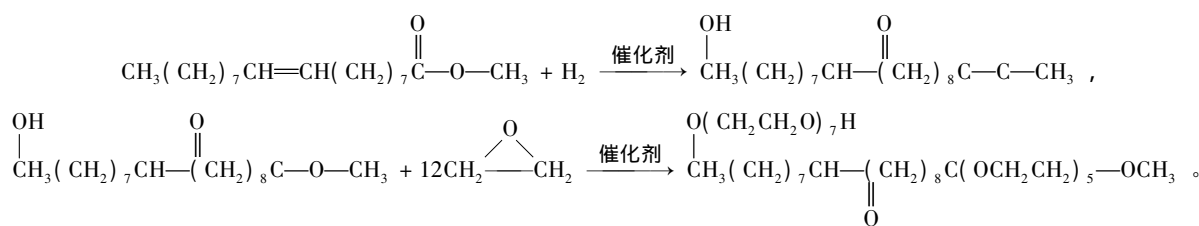
水的固体表面,EO/PO 嵌段聚醚改性有机硅表面活性剂可以显著加快对物体表面的润湿速度,增强除油污的效果,减少净洗所用的时间<sup>[19]</sup>。

### 3.4 乙氧基化脂肪酸甲酯及其衍生物

酯类均具有低泡沫的特性,有些酯类甚至可以在一些特定领域用作消泡剂,如天然油脂可用于豆浆生产工艺消泡剂,高碳链的脂肪酸甲酯可用于造纸领域耐强碱型消泡剂<sup>[20]</sup>。乙氧基化的脂肪酸甲酯(FMEE)也具有低泡沫的特点,并具有乳化、分散等表面活性。

脂肪酸甲酯乙氧基化物属于聚醚酯类化合物,它继承了聚醚酯类表面活性剂易于分散、表面活性高、抑泡消泡能力强等优点,而且乙氧基化后化亲水性进一步提高,削弱了原来聚氧乙烯链与水分子间的氢键,降低了泡沫膜层的强度,使泡沫更容易破裂<sup>[21]</sup>。

脂肪酸甲酯分子中的甲基(-CH<sub>3</sub>)的氢键属与不活泼氢,需要较大的活化能才能发生加成反应,乙氧基化转化率低,为了提高脂肪酸甲酯的乙氧基化程度,首先引入部分羟基,在脂肪酸甲酯的羟基与酯基两个位置同时乙氧基化<sup>[22]</sup>。

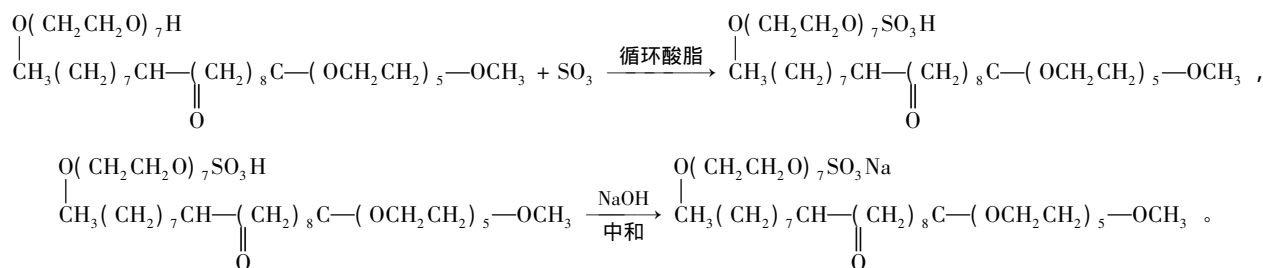


在一定真空度下将 1 840 kg 脂肪酸甲酯、165 kg 去离子水和 55 kg 有机钼复合催化剂吸入 11.7 m<sup>3</sup> 的高压釜中。开搅拌机,缓慢升温加热至 140 ℃(升温速率为 3.5 ℃/min),升温结束,保持恒温,关掉搅拌后用 N<sub>2</sub> 置换反应釜内残余的空气,为确保空气残余量为 0,二次 N<sub>2</sub> 置换釜内空气。开搅拌,吸入 158 kg Mg/Al/Co 三元催化剂,通过计量泵缓慢加入 5 157 kg 环氧乙烷(环氧乙烷流速为 28 L/min)。环氧乙烷加入后,控制温度(140~145) ℃,反应 3 h。升

温至 185 ℃,并补加约 7 kg 的 Mg/Al/Co 催化剂,继续反应 2.5 h。反应结束后老化至约 120 ℃,再通冷却水,冷却到 80 ℃,同时吸入 2 600 kg 去离子水、150 kg 异丙醇,搅拌 10 min。反应结束后,需老化 24 h。在酯基的乙氧基化封端反应中,往往由于温度控制不当导致产物色泽偏深,也可以通过添加漂白剂,如过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、次氯酸钠(NaClO)防止颜色加深<sup>[23]</sup>。

羟基与酯基同时乙氧基化的脂肪酸甲酯乙氧基化物,同时具备酯类聚醚的低泡沫特性与醇类聚醚

的表面活性性能,具有优异的净洗性能,特别是分散力出众,在净洗过程中能够有效地防止污垢的反沾污,适用于油脂和蜡质的清洗<sup>[24]</sup>。另外,有脂肪酸



脂肪酸甲酯乙氧基化物及其磺酸盐耐酸、耐碱,目前广范应用于油田开采二次驱油过程中。这类化合物也具有乳化与分散作用,在工业清洗、印染等领域用作净洗剂,在造纸工业中可以作为脱墨剂<sup>[26]</sup>。

## 4 结论

EO/PO 嵌段聚醚、异辛醇磷酸酯衍生物、乙氧基化脂肪酸甲酯类衍生物、聚醚改性有机硅等低泡沫表面活性剂在农药喷洒、机洗餐具、喷淋清洗、溢流染色等方面已经得到了广泛应用,在要求低泡沫的工业应用中,低泡沫表面活性剂从根本上解决了泡沫的困扰,在不影响表面活性剂的本身性能前提下,减少表面活性剂的泡沫,是目前表面活性剂的发展方向。

## 参 考 文 献

- [1] 朱先龙. 浅析泡沫产生的原因及消泡技术[J]. 中国油脂, 1994, 19(6): 23-26.
- [2] J Borg, E Quirico, A Simionovici, P. I Raynal, P Chevallier, Y Langevin. Cilostazol inhibits modified low-density lipoprotein uptake and foam cell formation in mouse peritoneal macrophages[J]. Planetary and Space Science, 2002, 50(11): 1055-1065.
- [3] Alfred J Rider, Andrew K. Roorda, Dean L. Rider. Further analysis of standards for antacid simethicone defoaming properties[J]. Current Therapeutic Research, 1997, 58(12): 955-963.

甲酯乙氧基化物磺化后的阴离子型产品,脂肪酸甲酯乙氧基化物磺酸盐 FMES 也具有较低的泡沫性能,磺化机理如下<sup>[25]</sup>:

- [4] Pugh R. J. Foaming, foam films, antifoaming and defoaming [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 1996, 64(8): 67-142.
- [5] Zhang Hui, Clarence A Miller, Peter R Garrett, Kirk H Raney. Defoaming effect of calcium soap [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 2(11): 539-547.
- [6] Zhang Hui, Clarence A Miller, Peter R Garrett, Kirk H Raney. Mechanism for defoaming by oils and calcium soap in aqueous systems [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 263(2): 633-644.
- [7] Ho Rongming, Chi Chihwei, Tsai Chichun, Lin Jiangjen. Glass transition and exclusion model in crystallization of polyether-polyester block copolymers with amide linkages [J]. Polymer, 2002, 43(4): 1365-1373.
- [8] 苑仁旭, 郭建国, 朱诚身, 何素琴, 焦宇. EO/PO 无规共聚聚醚的浊点研究[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2006, 32(2): 30-34.
- [9] Anne-Laure Brocas, Christos Mantzaridis, Deniz Tunc, Stephane Carlotti. Polyether synthesis: from activated or metal-free anionic ring-opening polymerization of epoxides to functionalization [J]. Progress in Polymer Science, 2012, 12(3): 37-43.
- [10] Hsu Chainshu, Chen Lingbar. Synthesis and characterization of block copolymers of polyether sulfone with liquid crystalline polyesters [J]. Chemistry and Physics, 1993, 34(1): 28-34.
- [11] 冯新武. 特种聚醚的合成[D]. 青岛科技大学, 2009.
- [12] SHEN Jiani, ZHAO Yuchao, CHEN Guangwen, YUAN

Quan. Investigation of Nitration Processes of iso - Octanol with Mixed Acid in a Microreactor [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering 2009 ,17( 3) : 412 - 418.

[13] Akio Kihara ,Yasuyuki Igarashi. Production and release of sphingosine 1 - phosphate and the phosphorylated form of the immunomodulator FTY720 [J]. Biochimica et Biophysica Acta Molecular and Cell Biology of Lipids ,2008 ,1781 ( 9) : 496 - 502.

[14] Tathagata Mukherjee ,Jeremiah Hanes ,Ivo Tews ,Steven E. Ealick ,Tadhg P. Begley. Pyridoxal phosphate: Biosynthesis and catabolism [J]. Biochimica et Biophysica Acta Proteins and Proteomics 2011 ,1814( 11) : 1585 - 1596.

[15] 徐星喜. 阴离子表面活性剂的应用与创新 [J]. 中国洗涤用品工业 2012( 8) : 46 - 50.

[16] 周世民, 张鹏, 陈杰, 王建刚. 聚醚改性有机硅表面活性剂的合成 [J]. 精细石油化工 2011 28( 3) : 44 - 48.

[17] 黄文润. 特殊结构的有机硅表面活性剂 [J]. 有机硅材料 2005 ,19( 2) : 38 - 42.

[18] 龙 斌, 王 虹. 聚醚型有机硅表面活性剂的合成与应用 [J]. 香料香精化妆品 2004 ( 2) : 31 - 35.

[19] Siqueira E J ,Yoshida I V P ,Pardini LC ,Schiavon MA. Preparation and characterization of ceramic composites derived from rice husk ash and polysiloxane [J]. Ceramics International 2009 35( 1) : 213 - 220.

[20] 王利民. 消泡剂的分类与应用技术 [J]. 中国洗涤用品工业 2009( 3) : 70 - 73.

[21] 徐铭勋. 脂肪酸甲酯乙氧基化物及其磷酸盐的生产技术与应用 [J]. 化学工业 2012( 7) : 30 - 33.

[22] Walterio Diaz - Felix ,Mark R Riley ,Werner Zimmt ,Michael Kazz. Pretreatment of yellow grease for efficient production of fatty acid methyl esters [J]. Biomass and Bioenergy 2009 ,33( 4) : 558 - 563.

[23] Emrich J ,Sprung R ,Sammler J ,Remberg G. Identification of fatty acid methyl esters( FAMES) in postmortem tissue. A new marker of alcohol abuse [J]. Forensic Science International ,1997 85( 1) : 41 - 49.

[24] Matthias Schreiner ,Howard W Hulan. Determination of the carbon deficiency in the flame ionization detector response of long - chain fatty acid methyl esters and dicarboxylic acid dimethyl esters [J]. Journal of Chromatography A , 2004 ,1045( 1 - 2) : 197 - 202.

[25] Luis Felipe Ramírez - Verdusco ,Javier Esteban Rodríguez - Rodríguez ,Alicia del Rayo Jaramillo - Jacob. Predicting cetane number ,kinematic viscosity ,density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition [J]. 2012 91( 1) : 102 - 111.

[26] 刘贺. 浅谈非离子表面活性剂的特点与应用 [J]. 皮革与化工 2012 ( 3) : 20 - 26.

=====

(上接第 32 页)

### 5 结束语

化学镀前表面处理对保证镀层质量至关重要，必须一丝不苟按有关规定进行除油、酸洗与活化等清理，才能满足石化及他行业换热器与其他设备部件镀层耐腐蚀、耐磨耗、抗冲蚀等需要。

### 参 考 文 献

[1] 张立, 刘华, 任秉篙等. 大型换热器化学镀镍 [J]. 材料保护 ,1995 28( 1) : 32 - 33.

[2] 蹇刚, 朱良. 实用化学镀镍 - 磷合金工艺 [J] 材料保护 , 1995 28( 1) : 27 - 29.

[3] 闫洪. 现代化学镀镍和复合镀新技术 [M]. 北京: 国防工业出版社 ,1999.

=====

欢迎投稿

欢迎订阅

欢迎投放广告