

学校编码: 10384

分类号: \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_

学 号: 9933002

UDC \_\_\_\_\_

## 学 位 论 文

# 一步法合成烷基糖苷的工艺研究

张 海 广

指导教师姓名: 黎 四 芳 副教授

申请学位级别: 硕 士

专 业 名 称: 化 学 工 程

论文提交日期: 2002 年 9 月

论文答辩日期: 2002 年 月

学位授予单位: 厦 门 大 学

学位授予日期: 2002 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2002 年 9 月

一步法合成烷基糖苷的工艺研究

张海广

指导教师：黎四芳

副教授

一步法合成烷基糖苷的工艺研究

张海广

指导教师：黎四芳

副教授

## 摘 要

烷基糖苷是一种新型世界级非离子型表面活性剂，具有优良特性，特别是它对环境绿色友好无污染，符合当前人们对环境保护越来越重视的趋势。烷基糖苷用途广泛，可以应用于洗涤剂、化妆品、食品、医药、农药等诸多产品领域。

本文进行了烷基糖苷合成制备的研究工作，采用一步法合成的工艺，即以月桂醇和葡萄糖为原料，在催化剂和一定的条件（不同的醇糖比，剂糖比，温度）下进行合成反应。随后对反应混和物进行脱醇、脱色漂白、抽真空干燥及最后的产品分析。由于采用一步法直接用高碳醇进行反应，避免了在反应中引入低碳醇，从而避免了最终产品中含有低级糖苷而限制产品的用途。过量的高碳醇经处理后可以重新使用，降低了生产成本。

首先筛选出两个催化剂对甲苯磺酸和十二烷基苯磺酸。分别探讨了两个催化剂下温度、醇糖比、剂糖比三个因素对产品各项指标及反应时间的影响，发现不同的催化剂下因素对指标的影响并不完全一致。

正交试验设计法研究了温度、醇糖比、剂糖比三个因素对产品指标的影响大小。极差分析表明醇糖比对糖苷得率的影响最大。

对所得样品进行了薄层色谱展开，可以清楚的看到所得样品是一个混合物，烷基单苷含量最多。

对所得样品进行了表面张力及发泡力的测试。表明所得烷基糖苷具有优良的表面性能。在 25℃时 0.05% 的产品水溶液表面张力为 25mN /m 左右，低于大多数其它类型的表面活性剂。所得样品发泡细腻，泡沫稳定性远远好于十二烷基苯磺酸钠。

根据不同浓度的样品水溶液的表面张力做出对数图，可以从曲线的突变点读取所得样品的临界胶束浓度。

合成反应一步法制烷基糖苷原料来源广泛，工艺简单，产率高，整个工艺基本无三废排放，是绿色化工工艺。与转苷法等相比该工艺具有成本低、反应路线短、不引入低碳醇等显著的优点，有利于工业化生产。

关键词：十二烷基糖苷，一步法，高碳醇

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## Abstract

Alkyl Polyglycoside (APG) is a non-ionic surfactant which possess excellent peculiarity, especially no pollution to surroundings. APG is applied in many fields, such as detergent, cosmetics, food, medicine, pesticides and plastic.

In this thesis dodecyl polyglucoside is synthesized by the direct reaction of lauryl alcohol with glucose in the presence of catalyst. A whole route contains residual lauryl alcohol separation, discoloration, vacuum distillation and product analysis. The process avoids using short carbon alcohol and then the product doesn't contain short chain carbon APG and so has more applications. The excess alcohol can be reused after treatment.

P-toluenesulfonic acid and suofonic acid are selected as catalysts. The effects of catalysts and their dose, reaction temperature, alcohol/sugar molar ratio on glycosidation reaction are studied. The result shows that the effect is different using different catalyst.

The author applied orthogonal experiment to study the influence of selected factors on glycoside yield. The results of variance analysis show that alcohol/sugar molar ratio is the most important factor.

The tests in surface tension and foam ability of product show APG has excellent surface peculiarity. In 25°C, the surface tension of product water solution(0.05%) is only 25mN/m, lower than most of other surfactants. APG's foam stability is better than that of sodium dodecyl benzene sulfonate.

A logarithmic chart can be drawn based on the different consistence surface tensions. The CMC of product can be read from the break point of the curve.

One step reaction process is promising with broad source of raw materials, simple technique, high quality production and free waste. Compared to two step reaction methods, it has many advantages such as low cost, short route.

Keywords: dodecyl glycoside, one step reaction, high fatty alcohol

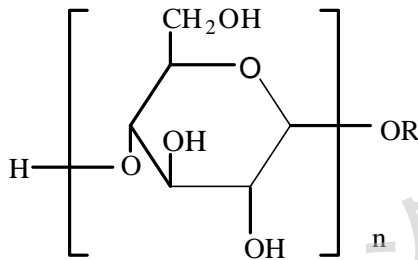
# 目 录

第一章 前言.....	1
1. 1 烷基糖苷的发展概况.....	1
1. 2 烷基糖苷的合成工艺及研究进展.....	2
1. 2. 1 两步法 (转苷法).....	2
1. 2. 2 一步法 (直接法).....	3
1. 3 烷基糖苷的应用.....	7
1. 4 本文研究的意义.....	7
第二章 实验部分.....	9
2. 1 实验试剂.....	9
2. 2 实验装置.....	10
2. 3 实验方法.....	11
2. 4 实验内容.....	12
2. 5 分析测试方法.....	12
2. 5. 1 残糖分析测试方法.....	12
2. 5. 2 水分分析测试方法.....	13
2. 5. 3 残醇分析测试方法.....	15
2. 5. 4 多糖分析测试方法.....	16
2. 5. 5 表面张力测试方法.....	17
第三章 实验结果与讨论.....	18
3. 1 催化剂的选择.....	18
3. 2 各因素对反应结果的影响.....	18
3. 2. 1 反应温度对实验结果的影响.....	18
3. 2. 2 醇糖比对实验结果的影响.....	22
3. 2. 3 剂糖比对实验结果的影响.....	25

3. 2. 4 正交试验设计法研究各因素对反应结果的影响.....	28
3. 3 烷基糖苷的薄层色谱分析.....	30
3. 4 烷基糖苷表面活性的测试.....	32
3. 4. 1 不同浓度的烷基糖苷水溶液发泡力比较.....	33
3. 4. 2 不同浓度的烷基糖苷发泡稳定性的比较.....	33
3. 4. 3 烷基糖苷和十二烷基苯磺酸钠发泡比较.....	34
3. 4. 4 烷基糖苷的表面张力测定.....	35
第四章 结论.....	37
致 谢.....	38
附录 I 参数与产品标准.....	39
附录 II 计算公式.....	40
附录 III 实验数据.....	41
参考文献.....	45

# 第一章 前言

烷基糖苷是葡萄糖的半缩醛羟基和脂肪醇羟基在催化剂作用下进行脱水缩合反应生成的化合物，一般是由烷基单苷、烷基二苷、烷基三苷和烷基多苷所组成的混合物。所以也称做烷基多苷 (Alkyl poly-glycoside, 简称 APG), 结构式如下 (R=烷基, n=平均聚合度):



烷基糖苷是 80 年代末 90 年代初开发出来的一种多元醇型非离子表面活性剂。是目前国际上正在兴起的“绿色”表面活性剂，集阴离子表面活性剂与非离子表面活性剂的许多特征于一身。APG 不仅活性高而且表面张力低，无毒，无刺激性，对体温和，生物降解完全，去污力强，起泡稳定，对环境友好，可广泛应用于洗涤剂、化妆品、食物、药品、添加剂等诸多产品领域，被誉为继支链烷基苯磺酸盐 (ABS)、直链烷基苯磺酸盐 (LAS)、醇醚类非离子表面活性剂 (LAE) 之后的第四代最具潜力的产品，能称得上世界级表面活性剂的唯一品种<sup>[1]</sup>。

## 1.1 烷基糖苷的发展概况

世界上每年用于化工产品制造的新原料中，碳水化合物约占 15%。80 年代以来问世的以碳水化合物及其水解产物作为构成表面活性剂亲水基的表面活性剂品种有：山梨糖醇脂肪酸酯 (Span, Tween)，蔗糖脂肪酸酯，烷基多苷类，N-脂肪烷基葡糖胺等。尚未商品化的品种有：麦芽糖醇，烷基多苷的衍生物。其中生产能力最大的是烷基多苷，世界总计生产能力约为 5~7 万吨；其次 Span, Tween 类，总计产量不到 1 万吨；再次是蔗糖酯，为 0.5 万吨以下；葡糖胺最小<sup>[2]</sup>。



早在 1893 年德国 E. Fisher 首次报道了甲基糖苷的制备技术<sup>[3]</sup>。然而，直到 1934 年烷基糖苷作为表面活性剂的潜力才在 H. Th. Bohare A. G of Chemnitz 的美国专利中得以体现。而 Noller 和 Rochwall 于 1938 年采用 Fisher 法研究了 C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub> 烷基糖苷的制备方法和性质，但没有能赋予工业化生产。直到上个世纪八十年代之后随着对环境保护的日益重视，烷基糖苷作为一种对环境友好的绿色表面活性剂才开始受到人们的重视。80 年代后期由 Rohur&Haas 公司及 Horizon 化工公司首先实现了烷基糖苷工业化<sup>[4]</sup>。据报道 1995 年 Henkel 公司在其基地建有一座年产 3 万吨的工厂<sup>[5]</sup>。日本 Kco Operation 公司和法国 Seppic 公司拥有一万吨/年的工厂。另外 BASF、ICI 等公司也建有或正在建设烷基糖苷的生产装置。Henkel 公司估计 2000 年世界对 APG 的需求达到了 8~10 万吨<sup>[6]</sup>。

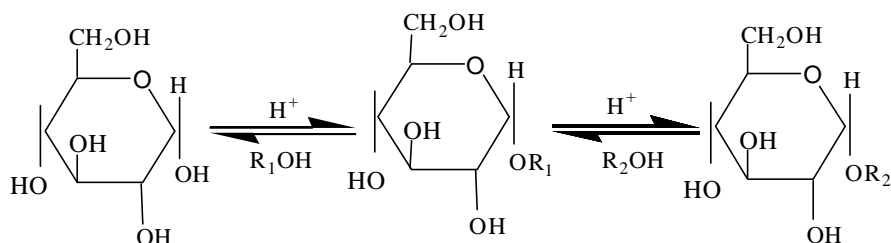
近十年来，国内对烷基糖苷的研究日趋重视，该课题论文也渐增多。如大连理工大学，天津轻工所，大连油化厂等单位相继展开工作。目前国内小规模生产已有数家工厂，有江苏南京梅山化工总厂、大连油化厂、鞍山化工一厂等。但国内生产厂家大多是 300—1000 吨/年的规模，且在产品的色泽、气味等指标上与国外产品有较大差距，难以和国外厂商竞争。主要原因是国内主要采用二步法生产，质量差，而国外主要采用一步法生产在质量上占有优势<sup>[7]</sup>。

从 APG 的销售市场来看，洗涤行业需求量占了 60% 左右，其次是化妆品行业，其他潜在的市场是公共卫生事业、工业洗涤剂 and 农业化学品。

## 1. 2 烷基糖苷的合成工艺及研究进展

### 1. 2. 1 两步法（转苷法）<sup>[8]</sup>

由于葡萄糖不溶于高碳链脂肪醇，容易分层，而和低碳链脂肪醇相溶性较好，所以用葡萄糖先和低碳链脂肪醇反应，一般是采用丁醇，生成丁苷，再和高碳链脂肪醇进行交换反应，制得目的产物。反应简式如下：



例如詹国平等<sup>[9]</sup>先用葡萄糖和正丁醇在 110℃ 反应一段时间，然后在 120℃ 再加入十二醇，反应总时间 4h，平均收率达到了 65.5%。另有一种改进的转苷法是用高碳醇和低碳醇混和后和葡萄糖反应，一篇中国专利<sup>[10]</sup>报道将低碳醇与高碳醇混合进行反应，并且以二元或三元混合酸为催化剂，反应过程中通过蒸馏不断将低碳醇抽出。其最后产品中可含有浓度约为 90% 的烷基多苷。此法采用双醇交换法，因此在反应过程中需分离出低碳醇再继续和高碳醇反应，生成目的产物之后，还需脱出过量的高碳醇，在操作费用和能源消耗上要比直接法高，反应路线比直接法长。而且低碳苷向高碳苷转化不会很完全，使最终产品中含有一定量的低级醇糖苷，使用上受到一定的限制。目前我国大部分研究单位和生产厂家都侧重于采用这种方法。

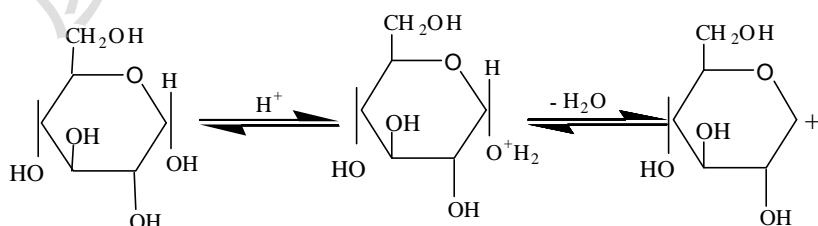
### 1. 2. 2 一步法（直接法）<sup>[3, 11, 12]</sup>

就是直接用高级醇和葡萄糖进行反应一步生成烷基糖苷。此法合成步骤少，工艺路线短，不需要引入低碳醇，降低了原料成本，比转苷法更具有竞争力。国外烷基糖苷的工业技术开发一般侧重于直接法，而国内尚未见有实用报道。

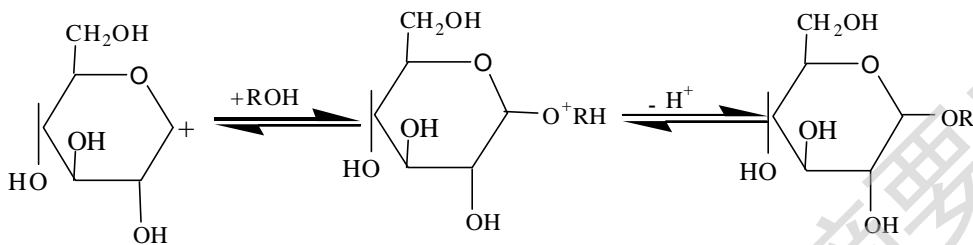
直接法具有路线最短，原料成本较低，产品中不含低级糖苷，产品的应用范围限制较少等优点，是国外烷基糖苷开发生产的主要方法，该方法的国产化具有良好的社会和经济效益。

葡萄糖和十二醇的在酸催化剂作用下，经缩醛反应生成烷基糖苷，其反应机理如下：

第一步：糖的苷羟基氧原子受催化剂（ $H^+$ ）进攻而迅速质子化，带正电后的氧电负性更大，从而增大了异头碳的正电性，为了自身的稳定，迅速脱一分子水形成异头碳正离子。



第二步：脂肪醇对异头碳的亲核过程，由于亲核试剂 ROH 进攻能力很弱，该步骤是一慢过程，决定了苷化反应的速度。



章亚东<sup>[13]</sup>等研究了正十二烷基葡萄糖苷合成的反应机理，并且根据不同温度下葡萄糖在十二醇中反应的浓度数据，求出了葡萄糖和十二醇直接法合成正十二烷基糖苷的糖苷化反应的表观活化能为 243.3kJ/mol。糖苷化反应要生成水，葡萄糖吸收水分之后在高碳链醇中极易成团，影响反应相间的接触，降低反应速度，且导致糖环之间缩合生成多糖。因此反应需要在高真空下进行，连续不断的脱掉反应生成的水分。否则将得到聚合物含量高和色泽深的产品。刘双培<sup>[14]</sup>等认为在以单糖为原料的反应体系中加入一些其它物质可以改善产物的色泽，比如加入一些能溶解反应体系中各物质的溶剂（如丙酮）。另外，催化剂的活性太高也会使产品的颜色加深。

由于脂肪醇与葡萄糖的极性差异大，葡萄糖在脂肪醇中的溶解度较小，因此催化剂的选择及工艺控制十分重要。一般都采用酸催化剂，已经有报道<sup>[15-20]</sup>的有硫酸、盐酸、硝酸、磷酸、连二磷酸、次磷酸、连二硫酸、亚硝酸、硫酸型甜菜碱和磺酸型甜菜碱、烷基苯磺酸、烷基磺酸、杂多酸、固体酸催化剂及离子交换树脂等。一般的酸催化剂对反应器有腐蚀且产品的色泽较深，现在一般采用受阻烷基苯磺酸。杂多酸和固体酸催化剂也得到了越来越多的重视，林强等<sup>[21]</sup>使用  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  催化剂进行了辛烷基糖苷的合成研究，发现在同一条件下制备的催化剂  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  的酸度虽然比其复合型催化剂低，但是活性却远远高于其它催化剂。有一篇中国专利采用了 EDTA—硫酸或 EDTA—磷酸—次磷酸<sup>[10]</sup>体系作为催化剂得到了浅色的丁基糖苷。关于液体超强酸的报道很多，但其作为有机反应的催化剂，存在着一系列与现有工业液体硫酸催化过程相同的弊端，比如腐蚀设备，副反应多，分离

难，而且所得产品颜色深，产率也较低。

葡萄糖在醇中溶解度很小，因此合成烷基糖苷的反应是固液两相的反应，受到葡萄糖的粒径影响。在其它反应条件相同的情况下，随着葡萄糖粒度的减小，反应速度加快。这是因为研细的葡萄糖比表面积增大，有利于糖醇之间的接触，从而加快了反应速度。Henkel 公司的两篇专利介绍葡萄糖的平均粒径在 1—30  $\mu\text{m}$  反应的转化率最高，反应速度快，烷基单苷的含量也较高<sup>[22, 23]</sup>。

由于采用酸催化剂，在反应结束后反应体系需进行中和，常用有机或无机碱金属和碱土金属的化合物，比如氢氧化钠、氢氧化镁、碳酸氢钠、氧化镁以及醇钠等。

直接法采用醇过量，糖醇物质比一般都在 1:3 以上，所以反应完毕后需要脱除过量的醇。高温会使烷基糖苷受热不稳定，颜色变深，脱醇应尽量在较低温度下进行。大多数都采用薄膜蒸发器减压脱醇，能够把醇含量控制在 1% 以下，产品色泽较深。Henkel 公司使用二步脱醇法，先在薄膜蒸发器上使醇含量降低到 20~40%，第二步使用短程蒸发器来使醇含量降低至 1%<sup>[24]</sup>。蓝仁华采用乙醚来进行萃取脱醇，发现在乙醚和水的比例在 3:1 时萃取效率最高，转移到下层水相的醇含量在 0.9% 左右。但是该方法存在着单级萃取效率太低，乙醚易挥发且对操作工人具有较强的麻醉作用等问题，而且由于烷基糖苷的强乳化作用导致操作困难<sup>[25]</sup>。还有人提出了吸附解吸法，采用丙酮来洗脱吸附在硅胶或氧化铝上的醇，再用甲醇洗脱烷基糖苷，但尚未见到有应用报道<sup>[26, 27]</sup>。

在反应过程中发生的一些副反应如分解和焦化，使产品色泽加深，影响产品的外观和应用范围，要对产品进行脱色。脱色又分还原脱色和氧化脱色，传统上使用双氧水进行氧化脱色，较为简便易行，费用低廉。多余的双氧水可以加入一些碱性物质，比如  $\text{MnO}_2$  来除去。也有报道使用硼氢化钠、铂、镍、氢、氯化铝锂等还原剂，在减压脱醇前将体系中的着色成分除去，从而避免颜色加深<sup>[28, 29]</sup>。近来还有专利报道说采用光脱色，比如日本专利<sup>[30]</sup>介绍糖与醇反应时，照射紫外线 ( $\lambda = 100 \sim 800\text{nm}$ , 1~10h)，也有一定的脱色效果。德国专利<sup>[31]</sup>也介绍了类似的方法，把反应好的 30% 的糖苷水溶液在 30℃ 下用 100~1000W 汞灯照射也能得到品质良好的烷基糖苷产品。

由于烷基糖苷的生产过程中会生成多苷，所以需要平均聚合度来表征组成。平均聚

合度可以通过控制反应参数来调节。Henkel 公司生产的烷基糖苷产品所标示的平均聚合度是在分析产品后得到的各种成分在产品混合物中的重量百分比来计算的。如果葡萄糖的转化率是 100%，那么烷基糖苷的平均聚合度主要受醇、糖的摩尔比控制。随着醇、糖摩尔比增大，平均聚合度变小。此外，催化剂的种类和用量也会影响烷基糖苷的平均聚合度。

国内的孙波<sup>[32]</sup>等人采用受阻烷基苯磺酸作为催化剂，采用部分正辛醇和葡萄糖预先混合配成悬浮液分批加料，制备了辛烷基糖苷；荆国林<sup>[33]</sup>选择了浓硫酸等几种催化剂进行了十二烷基糖苷的合成，证明了受阻烷基苯磺酸催化剂是一种比较优秀的催化剂，并对所得的产品进行了表面性能的测试；林强<sup>[21]</sup>等采用固体超强酸  $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$  系为催化剂得到了辛基多苷；德国 Henkel<sup>[34]</sup>使用对甲苯磺酸催化剂制得了  $\text{C}_{8-10}$  烷基糖苷。目前采用的催化剂大多存在着腐蚀设备，副反应多等缺点。

总之，一步法直接生产烷基糖苷还存在着催化剂的选择以及工艺条件的优化等问题。国内对小试结果的放大也存在着很多问题。

### 1. 3 烷基糖苷的应用

在日用工业上，传统的各种洗涤剂以 AES, LAS, AEO, 6501 等表面活性剂为主要组分，APG 既可代替它们，也可与其复配，产生很好的协同效应。在制成的洗衣粉中，用 APG 替代 AEO 或部分 LAS，制成的洗衣粉的性能温和，抗硬水性，去污性等均有明显的改善；以 APG 为表面活性物配制成的洗发香波，泡沫洁白细腻，对体温温和，无刺激，有良好的调理和养护作用。在医药工业上 APG 药理学毒理学安全，由于具有优良的独特性能，因此，可用作医药工业中的皂化剂、分散剂或活性组分的增效剂。在农药工业上由于 APG 易于生物降解，在植物毒理学上安全，不污染农作物和土壤，适宜作农药乳化剂或是农药增效剂。在塑料、建材工业上，在塑料制品中加入 APG 作助剂，可起到稳定和阻燃作用。在建筑制模时，APG 可用作破乳剂增稠剂、分散剂、防尘剂<sup>[35]</sup>。在生化领域，“绿色产品” APG 与其他非离子表面活性剂相比，具有临界胶束浓度高，可用透析法除去，蛋白质不易变形，紫外光穿透性高等优点。因此，APG 可用于细胞色素 C、RNA 聚合酶、脂肪酸等的精制<sup>[9]</sup>。此外，烷基多苷糖环上还有三个游离羟基，可以和许多化学基团反应，形成许多

新的衍生物，比如非离子型的烷基多苷酯、烷基醚和乙氧基化物；阴离子型的羟乙基磺酸盐和羧酸盐；阳离子型的烷基多苷季铵盐等。

#### 1. 4 本文研究的意义：

随着全球性环保意识的加强，对环境友好的可持续发展的表面活性剂的品种及其制备工艺得到人类的热切关注。而由天然淀粉和植物油衍生物合成的烷基糖苷（APG）就是新开发的表面活性剂的重要品种。本文进行了烷基糖苷一步法生产技术的研究工作，旨在使其能在国内实行大规模工业化生产，顺应了“绿色”潮流，即以十二醇和葡萄糖为原料，在一定条件下（不同的催化剂、剂糖比、醇糖比、温度）直接合成。对合成的烷基糖苷进行残醇量、含水量、糖苷得率、残糖含量、多糖含量等进行测定分析，找出合成烷基糖苷的较适合的生产条件。同时对所得样品的表面张力和发泡力等进行了测定，证明了 APG 拥有比较出色的表面活性。APG 有较大的潜在市场，发展前景良好。我国拥有丰富的淀粉资源和糖资源，近年已建成数套大型脂肪醇生产装置，生产 APG 的主要原料充足，因此国内已经具备了发展 APG 的条件和要求，发展 APG 的生产技术具有良好的社会和经济效益。

## 第二章 实验部分

### 2. 1 实验试剂

名称	规格	来源	备注
十二醇(月桂醇)	分析 纯	天津天泰精细化学品有限公司	熔点: 22.0-25.0;
葡萄糖	分 析纯	上海光华化学试剂厂	分子式: $C_6H_{12}O_6$
.对甲苯磺酸	分 析纯	中国五联化工厂	含量 $\geq$ 98%,
十二烷基苯磺酸钠	化 学纯	中国医药集团上海化学试剂公司	分子量: 348.48
硅藻土	化 学纯	中国医药(集团)上海化学试剂公司	
石油醚	分 析纯	中国医药(集团)上海化学试剂公司	沸点:30--60℃
二氯甲烷	分析 纯	中国医药(集团)上海化学试剂公司	
无水乙醇	分析 纯	上海振兴化工一厂	
酒石酸甲钠	化学 纯	上海化学试剂一厂	

无水硫酸铜	化学 纯	上海试剂四厂	
氢氧化钠	分析 纯	广州化学试剂分公司	
浓硫酸	分析 纯	上海试剂四厂昆山分厂	
分子筛		中国医药(集团)上海化学试剂公司	13X 型,球状 3-5mm
乙二醇甲醚	化学纯	上海化学试剂总厂	
碘	分析纯	中国医药(集团)上海化学试剂公司	
无水亚硫酸钠	化学纯	中国上海大丰化工厂	
变色硅胶		浙江省兰溪市硅胶厂	
吡啶	分析纯	广东汕头西陇化工厂	
亚铁氰化钾	分析纯	上海试剂一厂	
次甲基蓝		上海试剂三厂	
盐酸	分析纯	三明市三元化工厂	
三氯甲烷	分析纯	浙江迪耳医药有限公司	
甲醇	分析纯	中国医药(集团)上海化学试剂公司	
硅胶板	HSGF254 型	烟台市芝罘黄务硅胶开发 试验厂	

## 2. 2 实验装置

装置名称	型 号	生 产 地 址
循环水式多用真空泵	SHB-III A 型	郑州长城科工贸有限公司
电磁搅拌机	CL-I 型	郑州长城科工贸有限公司
干燥箱	101-1 型	中华人民共和国上海市实验仪



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库