

磺甲基酚醛树脂高温交联影响因素及控制方法

孙明波¹, 张敬春²

(1. 中国石油大学石油工程学院, 山东青岛 266580; 2. 山东大学胶体与界面化学教育部重点实验室, 山东济南 250100)

摘要:考察磺甲基酚醛树脂高温交联的机制及影响因素, 提出两种控制磺甲基酚醛树脂高温交联的方法。结果表明:体系的 pH 值越高, 矿化度越大, 反应温度越高, 时间越长, 磺甲基酚醛树脂交联越剧烈; 磺甲基酚醛树脂分子间的交联反应主要是酚环上羟甲基(苄羟基)与活泼氢发生脱水缩合生成亚甲基桥的反应; 氧化剂和磺化剂可以减少酚环上的羟甲基的数量, 在聚磺钻井液中可以有效控制磺甲基酚醛树脂的高温交联, 提高钻井液的高温稳定性。

关键词:磺甲基酚醛树脂; 交联; 钻井液; 羟甲基; 固体核磁共振

中图分类号:TQ 323.1 **文献标志码:**A

引用格式:孙明波, 张敬春. 磺甲基酚醛树脂高温交联影响因素及控制方法[J]. 中国石油大学学报:自然科学版, 2014, 38(6):173-178.

SUN Mingbo, ZHANG Jingchun. Influence factors and control methods of high-temperature crosslinking for sulphonated methyl phenolic resin[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2014, 38(6):173-178.

Influence factors and control methods of high-temperature crosslinking for sulphonated methyl phenolic resin

SUN Mingbo¹, ZHANG Jingchun²

(1. School of Petroleum Engineering in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2. Key Laboratory for Colloid and Interface Chemistry of the Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: The crosslinking mechanism and the associated influence factors of sulphonated methyl phenolic resin (SMP) at high temperatures were investigated. And two control methods of high-temperature crosslinking for SMP were proposed. It is found that the crosslinking is promoted with higher pH value, bigger salinity, higher reaction temperature and longer time. The solid nuclear magnetic resonance (NMR) and infrared results indicate that the crosslinking is a dehydration condensation reaction between the hydroxymethyl and active hydrogen on the phenol ring, which forms methylene bridge. Hence, oxidant and sulfonating agent can be utilized to reduce the hydroxymethyl amount on the phenol ring. In this way, the crosslinking reaction of SMP at high temperature could be controlled, through which the stability of polysulfonate drilling fluid at high temperature is improved.

Key words: sulphonated methyl phenolic resin; crosslinking; drilling fluids; hydroxymethyl; solid NMR

磺甲基酚醛树脂(SMP)在钻井液中发生适度交联,可以降低钻井液滤失量,改善钻井液性能^[1]。此交联反应若过度进行,会影响钻井液性能,表现为高温老化后黏度、切力上升(即钻井液的高温稠化),随着时间的延长或温度的进一步升高甚至出现高温胶凝及高温固化现象。这种由聚合物的过度交联而引起的稠化,通过加入降黏剂达不到降黏的

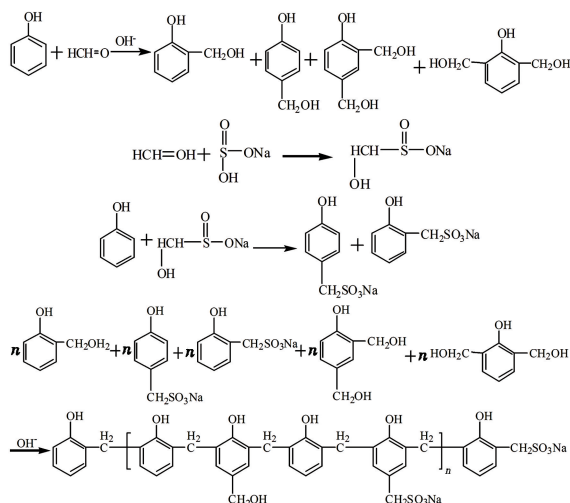
效果^[2-3],笔者对此进行研究。

1 磺甲基酚醛树脂高温交联机制

1.1 生产工艺及分子结构

磺甲基酚醛树脂的生产工艺分为 2 种:一种是在酸性条件下缩聚合成酚醛树脂,再用磺化剂磺化(SMP-I),产物相对分子质量较大,磺化度较低;另

一种是用一锅法生产,即将苯酚、甲醛、焦亚硫酸钠及无水亚硫酸钠一次投料,在碱催化条件下,缩合和磺化反应同时进行,最后生成磺甲基酚醛树脂(SMP-II),产物相对分子质量较小,磺化度较大。目前生产工艺路线一般采用一锅法^[4]。磺化酚醛树脂的聚合过程及产物的分子结构^[5]如下:

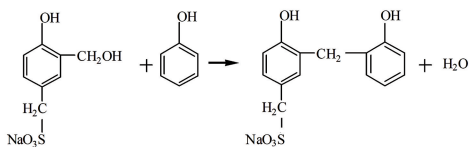


根据磺甲基酚醛树脂的生产方式和反应机制,当磺甲基酚醛树脂在碱性条件下生产时,其分子结构中必然含有一定量的羟甲基^[6]。

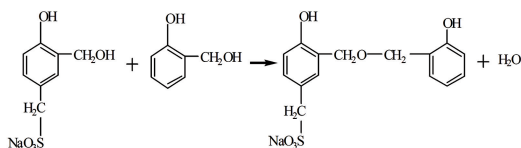
1.2 高温交联机制

磺甲基酚醛树脂的分子结构与酚醛树脂的分子结构基本相似,只是酚环上连有一定数量的磺甲基。磺甲基酚醛树脂的高温交联机制^[7-9]由以下 5 部分组成。

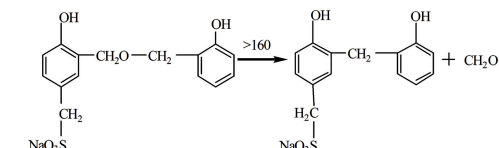
(1)磺甲基酚醛树脂上的羟甲基与酚环上的活泼氢通过分子间脱水缩合形成亚甲基:



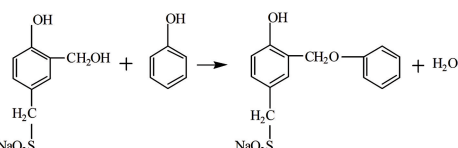
(2)羟甲基之间脱水形成二苳基醚主要发生在 160 ℃ 以下;高于 160 ℃ 后二苳基醚分解成亚甲基,并放出甲醛。



(3)酚羟基与羟甲基的缩合:



(4)亚甲基与羟甲基的缩合:



(5)磺甲基酚醛树脂产品中可能存在原料未反应的甲醛、醚键热解产生的甲醛,由甲醛引起的缩合,反应机制同酚醛树脂的生产反应:甲醛先与酚环上的活泼氢生成羟甲基,进而发生交联反应。

上述 5 部分中,(1)是最主要的交联反应,其产物也是最稳定的。

为了进一步证实上述磺甲基酚醛树脂在高温(180 ℃)、高盐条件下的交联机制,分别采用红外和固体核磁共振测定了磺甲基酚醛树脂高温交联前后的分子结构的变化。图 1、2 分别为磺甲基酚醛树脂交联前、后的红外谱图。

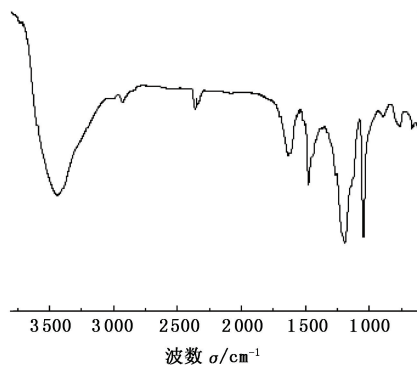


图 1 磺甲基酚醛树脂原始样品的红外光谱图

Fig. 1 IR spectrum of original SMP

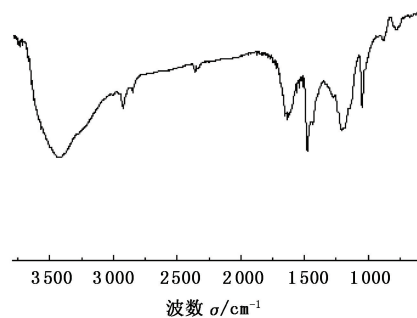


图 2 高温交联后的磺甲基酚醛树脂的红外光谱图

Fig. 2 IR spectrum of crosslinked SMP

对比图 1、2 中的吸收峰可以发现,交联后的样品在 2921、1475 cm^{-1} 处的亚甲基($-\text{CH}_2-$)的吸收峰要明显强于未处理的原始样品的吸收峰,同时图 2 中的 1027 cm^{-1} 处的羟甲基(苳羟基)的吸收峰要明显弱于图 1 中的对应的吸收峰,即交联后的磺甲基酚醛树脂与原始样品相比羟甲基含量明显减少,亚甲基含量显著增多,由此认为磺甲基酚醛树脂的

交联为羟甲基与酚环的脱水缩合生成亚甲基的反应。

图 3 为磺甲基酚醛树脂高温交联后的固体¹³C 核磁共振谱图。可以看出,化学位移为 53 处的羟甲基¹³C 的信号峰在高温交联后明显降低。这一结果说明磺甲基酚醛树脂高温交联后羟甲基含量明显降低,即羟甲基在交联反应过程中被消耗。综合红外和核磁共振的结果,可以判定磺甲基酚醛树脂高温交联反应主要为分子中的羟甲基与酚环上的活泼氢发生脱水缩合生成亚甲基桥的反应。

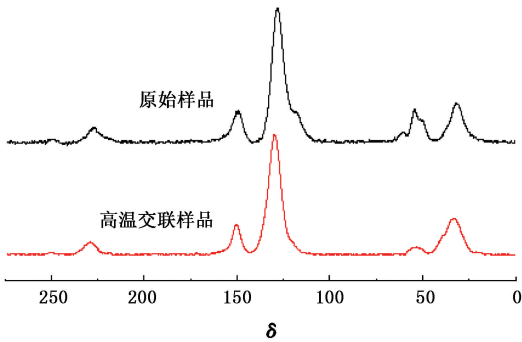


图 3 磺甲基酚醛树脂高温交联前后的¹³C 核磁共振谱

Fig. 3 ¹³C NMR of SMP before and after crosslinking

2 交联反应的影响因素

2.1 矿化度

在 8.0% 的磺甲基酚醛树脂 (SMP-Ⅱ) 水溶液中分别加入一定量的氯化钠,于 200 ℃ 热滚 16 h 后,高速搅拌 10 min,测定表观黏度,实验结果见图 4。

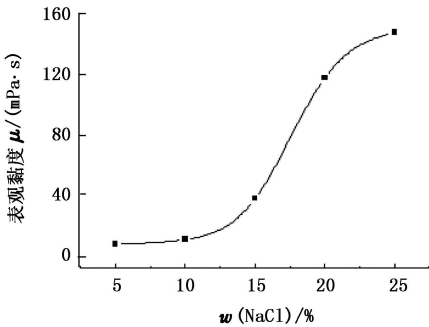


图 4 矿化度对磺化树脂交联反应的影响

Fig. 4 Effect of salinity on crosslinking of SMP

由图 4 看出,随着 $w(\text{NaCl})$ 增加,高温后磺甲基酚醛树脂溶液的黏度不断增大,并且在氯化钠质量分数超过一定值后,磺甲基酚醛树脂溶液高温老化后显著增稠。这是由于磺甲基酚醛树脂在水溶液中

解离为带负电的聚合物,相互之间有较强的静电斥力,只有当矿化度达到一定值后,树脂分子的水化膜被大大压缩,分子间静电斥力减小,或是树脂分子的亲水性(水溶性)降低,从而使反应容易进行^[11]。

2.2 pH 值

在 8.0% 的磺甲基酚醛树脂 (SMP-Ⅱ) 水溶液中加入 20% 的氯化钠,再分别加入一定量的氢氧化钠,于 200 ℃ 热滚 16 h 后,高速搅拌 10 min,测定表观黏度,实验结果见图 5。

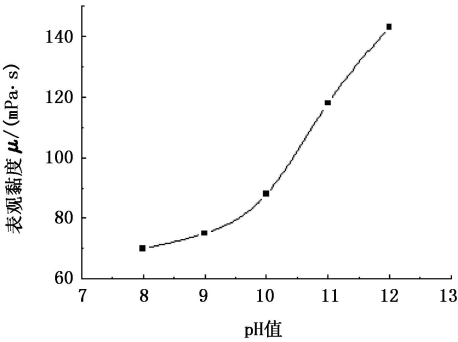


图 5 pH 值对磺甲基酚醛树脂交联反应的影响

Fig. 5 Effect of pH on crosslinking of SMP

由图 5 看出,随着 pH 值的增大,高温后磺甲基酚醛树脂溶液的黏度不断增大。这是由于在较高 pH 值条件下,磺甲基酚醛树脂中的酚逐渐转化为以酚氧负离子的形式存在,即酚生成酚钠。由于酚氧负离子的定位效应强于酚羟基^[10],所以碱的加入有利于苯环上亲电反应的进行,即促进交联。

2.3 温度和时间

考察不同的老化温度和时间对磺甲基酚醛树脂交联反应的影响。为了便于分析,选择聚磺盐水钻井液为研究对象。实验结果见表 1,其中测试温度为 20 ℃。

实验浆的配制: 5.0% 土浆 + 0.1% Na_2CO_3 + 1.0% NaOH + 6.0% SMP-Ⅱ + 7.0% KCL + 30.0% NaCL 。

由表 1 看出,聚磺盐水钻井液经 150 ℃ 老化后,体系黏度和切力略有上升,而高温高压滤失量显著降低,说明磺甲基酚醛树脂的适度交联有助于改善钻井液的性能。随着老化温度的提高和老化时间的延长,钻井液的黏度、切力显著上升,高温高压滤失量显著增大,说明磺甲基酚醛树脂的高温交联程度随老化时间的延长而增大,随老化温度的升高而增大,并且磺甲基酚醛树脂的过度交联导致钻井液性能恶化。

表 1 温度和时间对磺甲基酚醛树脂交联反应的影响

Table 1 Effects of temperature and time on crosslinking of SMP

老化温度 <i>T</i> /℃	时间 <i>t</i> /h	表观黏度 $\mu_{AV}/(\text{mPa} \cdot \text{s})$	塑性黏度 $\mu_{PV}/(\text{mPa} \cdot \text{s})$	动切力 ρ_{YP}/Pa	初切力 G_{10s}/Pa	终切力 G_{10min}/Pa	滤失量 FL_{API}/mL	pH 值
20	24	14.5	11	3.5	0.5	2.5	39.0	10.0
	16	15.0	7	8.0	1.0	3.0	9.0	9.0
	48	15.0	5	10.0	1.5	5.0	8.5	9.0
	72	15.5	4	11.5	2.0	6.0	9.0	9.0
150	16	31.0	21	9.5	8.0	10.0	10.0	9.0
	48	54.5	24	30.5	14.0	21.0	21.0	8.5
	72	84.0	28	56.0	15.0	23.0	45.0	8.0
180	16	62.0	20	42.0	25.0	28.0	21.0	9.0
	48	超量程					—	—
	72	超量程					—	—
200	16	钻井液固化成型						

3 交联反应的控制方法

根据对磺甲基酚醛树脂交联机制和影响因素的分析,可以认为阻止酚环上的羟甲基与酚环上的活泼氢发生脱水缩合生成亚甲基桥的反应是控制磺甲基酚醛树脂交联的重要手段,并且得出 2 种控制磺甲基酚醛树脂交联的方法:一是通过适当氧化降低磺甲基酚醛树脂上的羟甲基的含量;二是通过向体系中加入适量的亚硫酸盐和甲醛(三聚甲醛),使其与羟甲基和酚环上的活泼氢发生反应,从而抑制交联反应的发生。

3.1 控制方法机制

3.1.1 氧化法

由于磺甲基酚醛树脂酚环上所连的羟甲基具有很高的化学活性,易被氧化生成羧酸,从而减少磺甲基酚醛树脂的高温交联程度。生成的羧酸基是良好的亲水基团,增强了磺甲基酚醛树脂的亲水性,从而提高了磺甲基酚醛树脂在近饱和、饱和盐水钻井液中的应用性能:控制高温交联的同时,增强降失水性能。酚环上有活泼氢,氧化处理会在该位置上引入羟基,即一元酚被氧化成多元酚^[10]。磺甲基酚醛树脂可能部分通过醚键(二苄基醚)相连,氧化处理会使其部分断裂,所以相对分子质量会有一定的降低。

(1)氧化法对磺甲基酚醛树脂相对分子质量的影响。用凝胶色谱测定氧化处理前后磺甲基酚醛树脂的相对分子质量,相对分子质量测定结果见表 2。结果表明,氧化前后其相对分子质量没有发生明显变化,说明氧化法不会对磺甲基酚醛树脂分子主链造成破坏。

仪器:waters 公司 Alliance 2695 液相色谱仪。
条件:Ultrastyrigel 250 凝胶渗透色谱柱。
填料:羟基化的聚甲基丙烯酸甲酯。

流动相:0.1 mol/L NaNO₃ 水溶液,校准样品(标样)为 PEG。

测试温度(柱温)为 40 ℃。

样品准备:配制 5% SMP-II 水溶液,加入一定量的双氧水(30%),与 180 ℃ 高温老化 16 h,烘干粉碎。

测试样品:SMP-II、SMP-II+10% 双氧水和 SMP+20% 双氧水。

表 2 氧化前后 SMP 相对分子质量测定结果

Table 2 Molecular weight of SMP before and after oxidation

样品	数均相对 分子质量	重均相对 分子质量	Z 均相对 分子质量	分散度
SMP-II	1 917	2 423	2 765	1.263 825
SMP-II+10% 双氧水	1 829	2 400	2 844	1.312 744
SMP+20% 双氧水	1 817	2 715	4 270	1.494 347

(2)氧化法对磺甲基酚醛树脂分子结构的影响。对高温双氧水氧化后的磺甲基酚醛树脂样品进行红外分析,结果见图 6。通过对比氧化前后的磺

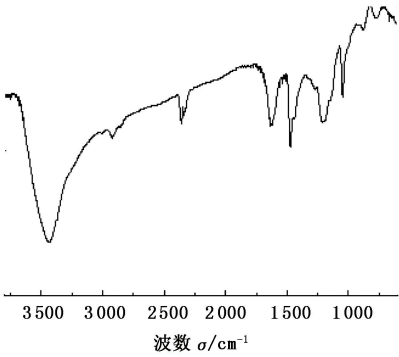


图 6 氧化后 SMP 的红外图谱

Fig. 6 IR spectrum of oxidated SMP

甲基酚醛树脂的红外谱图(图 1 和图 6),可见氧化处理后的磺甲基酚醛树脂的羧酸(羧酸盐, $\lambda = 1\ 610$

~1 550,1 400)对应的吸收峰的相对峰强显著增强,并且羟甲基的吸收峰明显减弱,其他特征吸收峰无明显变化,可以认为是由磺甲基酚醛树脂分子结构中活性剂较高的羟甲基或醚键被氧化成为羧酸羧酸引起的,而羟甲基是引起磺甲基酚醛树脂高温交联的最主要的原因。这一结果说明通过氧化处理,可有效地减少磺甲基酚醛树脂分子结构中的交联基团。

3.1.2 磺化法

亚硫酸根具有很高的亲核常数^[12],焦亚硫酸钠或亚硫酸钠在一定的温度下与磺甲基酚醛树脂分子上的羟甲基发生取代反应生成磺甲基^[13],可以增加磺甲基酚醛树脂分子上的亲水基团的数量,适度提高其抗盐能力;发生取代反应后磺甲基酚醛树脂分子上羟甲基的数量相应减少,发生交联反应的可能性降低。另一方面,亚硫酸盐与甲醛发生反应生成磺甲基,然后与磺甲基酚醛树脂中的酚环进行接枝,从而减少酚环上活泼氢的含量,抑制交联反应的发生。

为了验证这一机制,分别测定采用磺化法处理前后磺甲基酚醛树脂的磺化度。样品准备:SMP-II、5% SMP-II 水溶液(150 ℃ 老化 16 h 后,烘干粉

碎)、5% SMP-II 水溶液+0.15% 亚硫酸钠+0.15% 焦亚硫酸钠+0.05% 三聚甲醛(室温下老化 16 h 后,烘干粉碎)、5% SMP-II 水溶液+0.15% 亚硫酸钠+0.15% 焦亚硫酸钠+0.05% 三聚甲醛(150 ℃ 老化 16 h 后,烘干粉碎)。按文献[29]方法测定以上样品的磺化度,结果表明,4 种样品的磺化度分别为 2.02、2.07、2.01、2.56 mmol/g。可以看出,不加磺化剂时,高温老化对样品的磺化度影响不大。室温下加入磺化剂也不会改变样品的磺化度,加入磺化剂并高温老化后,样品的磺化度显著增加,表明磺化剂与磺甲基酚醛树脂发生了磺甲基化反应。

3.2 控制方法在聚磺钻井液中的作用效果

3.2.1 氧化法

研究双氧水在高密度聚磺盐水钻井液中的作用效果。

基浆配方:2.0% 土浆+0.1% Na₂CO₃+1.0% NaOH+6.0% SMP-II+3.0% SPNH+2% PSC-2+2% MHR-86D+0.2% SP-80+7.0% KCl+22.0% NaCl+3.0% T_B180+加重剂铁矿石粉/重晶石粉=2:1 至密度为 2.30 g/cm³。

在基浆中分别加入不同量的双氧水,180 ℃ 老化 16 h 后测钻井液性能,结果见表 3。

表 3 双氧水在高密度聚磺盐水钻井液中的作用效果
Table 3 Effects of H₂O₂ in high density brine drilling fluids

配方	密度 ρ/ (g·cm ⁻³)	表观黏度 μ _{AV} / (mPa·s)	塑性黏度 μ _{PV} / (mPa·s)	动切力 p _{YP} /Pa	初切力 G _{10s} /Pa	终切力 G _{10min} /Pa	高温高压滤失量 FL _{HT/HP} /(mL·mm ⁻¹)
基浆	2.30	67	53	14	6.5	30	10
基浆+0.2% 双氧水	2.30	50	41	9	5.5	22.5	10
基浆+0.4% 双氧水	2.30	51.5	41	10.5	6.5	23.5	10
基浆+0.8% 双氧水	2.30	49	39	10	3.5	19	10
基浆+1.0% 双氧水	2.30	48	40	8	3.5	15.5	9.0
基浆+1.5% 双氧水	2.30	41.5	34	7.5	6	13	10.4
基浆+2.0% 双氧水	2.30	40.5	33	7.5	6	13	9.6

由表 3 看出,与基浆相比,加氧化剂的钻井液在高温老化后,高温高压滤失量基本不变,甚至略有下降。加氧化剂的钻井液老化后的黏度和切力都低于基浆,尤其是终切明显小于基浆,说明氧化剂可以有效控制磺甲基酚醛树脂的交联反应,改善聚磺钻井液的高温稳定性。

3.2.2 磺化法

研究磺化剂在高密度盐水聚磺钻井液中的作用效果。

基浆 1 配方:2.0% 土浆+0.1% Na₂CO₃+1.0% NaOH+6.0% SMP-II+2.0% SPNH+3.0% PSC-2+2.0% SPC+3.0% Tf-160+2.0% SY-A07+25.0% NaCl+5.0% KCl+重晶石粉。

基浆 2 配方:2.0% 土浆+0.1% Na₂CO₃+1.0% NaOH+6.0% SMP-II+2.0% SPNC+2.0% SPC+2.0% SPC+3.0% Tf-160+2.0% SY-A07+25.0% NaCl+5.0% KCl+重晶石粉。

在基浆中加入磺化剂(+0.15% 亚硫酸钠+0.15% 焦亚硫酸钠+0.05% 三聚甲醛),于 180 ℃ 滚动 16、72 h 后,测量钻井液性能。实验结果见表 4。

由表 4 看出,高密度聚磺盐水钻井液在高温老化后,体系黏度和切力均大幅度上升,高温高压滤失量也显著增大。加入磺化剂后,体系的黏度和切力明显降低,高温高压滤失量也略有降低。说明磺化剂可以有效控制磺甲基酚醛树脂的交联反应,明显改善聚磺钻井液的高温稳定性。

表 4 磺化剂在 高密度聚磺盐水钻井液中的作用效果

Table 4 Effects of sulfonating agent in high density brine drilling fluids

配方	实验条件	密度 ρ / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	表观黏度 $\mu_{\text{AV}} / (\text{mPa} \cdot \text{s})$	塑性黏度 $\mu_{\text{PV}} / (\text{mPa} \cdot \text{s})$	动切力 $\tau_{\text{YP}} / \text{Pa}$	$G_{10\text{ s}} /$ $G_{10\text{ min}}$	$FL_{\text{HT/HP}} /$ ($\text{mL} \cdot \text{mm}^{-1}$)	pH 值
基浆 1	180 ℃, 16 h	2.30	93.0	71.0	22.0	8.0/35.5	9.0/2.0	9.0
	180 ℃, 72 h	2.30		超量程			36.0/15.0	8.5
基浆 1+ 磺化剂	180 ℃, 16 h	2.30	48.5	45.5	4.5	1.0/6.0	7.2/2.0	9.0
	180 ℃, 72 h	2.30	90.0	72.0	18.0	6.0/33.0	13.0/4.0	8.5
基浆 2	180 ℃, 16 h	2.30	75.0	57.0	18.0	7.0/28.0	5.0/1.0	9.0
	180 ℃, 72 h	2.30		超量程			28.0/15.0	9.0
基浆 2+ 磺化剂	180 ℃, 16 h	2.30	54.0	47.0	7.0	1.5/10.0	13.0/3.0	9.0
	180 ℃, 72 h	2.30	85.0	63.0	22.0	8.0/34.0	11.0/5.0	9.0

4 结 论

- (1)磺甲基酚醛树脂分子间的交联反应主要是酚环上的羟甲基与活泼氢发生脱水缩合生成亚甲基桥的反应。
- (2)体系的 pH 值越高,矿化度越大,反应温度越高、时间越长,磺甲基酚醛树脂交联越剧烈。
- (3)氧化剂或磺化剂可以减少磺甲基酚醛树脂分子上羟甲基和活泼氢的数量,从而抑制交联反应的进行。
- (4)氧化剂和磺化剂在聚磺钻井液中可以有效控制磺甲基酚醛树脂的高温交联,提高钻井液的高温稳定性。

参考文献:

[1] 罗平亚. 抗高温水基泥浆作用原理[J]. 石油学报, 1981,2(4):81-92.
LUO Pingya. Mechanism of high-temperatuer resistant water-base mud[J]. Acta Petrolei Sinica, 1981,2(4): 81-92.

[2] 黄维安. 深井高温水基钻井液作用机制研究[D]. 青岛:中国石油大学石油工程学院,2007.
HUANG Weian. Study on high-temperature stabilization mechanisms and application of ultra-deep well drilling fluid[D]. Qingdao: College of Petroleum Engineering in China University of Petroleum, 2007.

[3] 王平全. 三磺处理剂的高温交联及影响因素[J]. 钻井液与完井液,1991,8(4):26-32.
WANG Pingquan. High-temperature cross-link and effect factors of three-sulfonated-polymer additives[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid,1991,8(4):26-32.

[4] 连经社,刘景三,赵强,等. 油田化学应用技术[M]. 东营:中国石油大学出版社,2007.

[5] 许和允,田瑞亭,陈艳丽. 磺甲基酚醛树脂的合成研究

[J]. 山东化工,2001,31(6):7-8,39.
XU Huoyun, TIAN Reiting, CHEN Yanli. Studies on the synthesis of sulfomethyl phenol formaldehyde resin[J]. Shandong Chemical Industry,2002,31(6):7-8,39.

[6] 陈祥宝. 塑料工业手册[M]. 北京:化学工业出版社, 2001.

[7] 唐路林,李乃宁,吴培熙. 高性能酚醛树脂及其应用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2007.

[8] 董建娜,陈立新,梁滨,等. 水溶性酚醛树脂的研究及其应用进展[J]. 中国胶黏剂,2009,18(10):37-39.
DONG Jianna, CHEN Lixin, LIANG Bin, et al. Research and application progress of water-soluble PF[J]. China Adiiesives, 2009,18(10):37-39.

[9] 刘胜平,方兰,陈平,等. 酚醛树脂增稠和储存稳定性研究[J]. 纤维复合材料,1999(4):17-18.
LIU Shengping, FANG Lan, CHEN Ping, et al. Research on the thickening and storage stability of PF[J]. Fibercomposites, 1999(4):17-18.

[10] 袁履冰. 有机化学[M]. 北京:高等教育出版社,1999.

[11] 孙立梅,李明远,彭勃,等. 水溶性酚醛树脂的合成与结构表征[J]. 石油学报:石油加工,2008,24(1):63-65.
SUN Limei, LI Mingyuan, PENG Bo, et al. Synthesis and characterization of a novel water soluble phenol-formaldehyde resin[J]. Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section), 2008,24(1):63-65.

[12] 魏荣宝. 高等有机化学[M]. 北京:高等教育出版社, 2007.

[13] 王庆,刘福胜,于世涛. 磺甲基酚醛树脂的制备[J]. 精细石油化工,2008,25(2):21-23.
WANG Qing, LIU Fusheng, YU Shitao. Preparation of sulfomethylated phenol formaldehyde resin[J]. Speciality PetroChemicals, 2008,25(2):21-23.

(编辑 刘为清)