

ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DE LA SÍNTESIS DE RESINAS DE UREA-FORMALDEHÍDO

M. A. CAULA⁽¹⁾, V.V. NICOLAU^(1,2), D.A. ESTENOZ⁽²⁾

¹ Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral (3000) Santa Fe, Argentina

² INTEC (UNL-CONICET), Güemes 3450 (3000) Santa Fe, Argentina

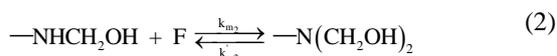
andrea_caula@hotmail.com ; vnicolau@santafe-conicet.gov.ar ; destenoz@santafe-conicet.gov.ar

Resumen. Se estudió teórica y experimentalmente la hidroximetilación-condensación de la urea a pH=9 y temperaturas 38°C, 48 °C, 60 °C, 70 °C y 90 °C para sistemas diluidos homogéneos. Para el seguimiento de la reacción se usaron técnicas volumétricas, cromatográficas, y espectroscópicas. Se desarrolló un modelo matemático que permite simular la hidroximetilación-condensación de la urea considerando las siguientes reacciones secundarias del formaldehído: hidratación/deshidratación y formación de poli(oximetilenglicol). El modelo fue ajustado y validado a partir de las mediciones. Los resultados teóricos mostraron muy buena concordancia con las mediciones.

Palabras clave. Resina de urea-formaldehído – Hidroximetilación – Condensación – Modelado Matemático

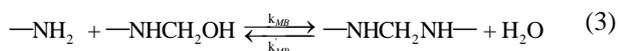
INTRODUCCIÓN

Las resinas base de urea-formaldehído (U-F) se obtienen por hidroximetilación-condensación de la urea (U) y el formaldehído (F) y se emplean principalmente como adhesivos en la fabricación de paneles de madera conglomerada. Desde el punto de vista cinético, el sistema es complejo. Durante la etapa de hidroximetilación, el F (CH₂O) reacciona con las aminas primarias y secundarias para producir las correspondientes mono- y di-hidroximetilaminas (De Jong y De Jonge, 1952):



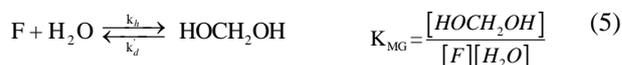
donde k_{m1} y k_{m2} , k'_{m1} y k'_{m2} corresponden a las constantes de metilolación/demetilolación primarias y secundarias. Las síntesis con diversas relaciones molares iniciales F/U permitieron aislar e identificar mediante el uso de resonancia magnética nuclear (RMN) a la mono-hidroximetilurea, dos isómeros de la di-hidroximetilurea, y la tri-hidroximetilurea. Sin embargo, no existe en la literatura evidencia de la generación de la tetra-hidroximetilurea (Minopoulo *et al.* 2003; Steinhof *et al.*, 2014).

Las reacciones de condensación involucran la formación de puentes metileno (–CH₂–) y metilén éter (–CH₂OCH₂–) (De Jong y De Jonge, 1953):



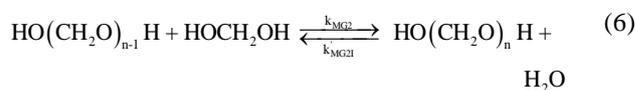
A pH > 7 predomina la formación de puentes éter (Minopoulo *et al.* 2003).

Sin embargo, el sistema es más complejo ya que el F sufre hidratación/deshidratación y se encuentra principalmente como metilenglicol (HOCH₂OH) (Walker, 1964):



donde K_{MG} es la constante de equilibrio de hidratación/deshidratación del F (Siling y Akselrod, 1968).

El metilenglicol parcialmente polimeriza como poli(oximetilenglicol) y su solubilidad disminuye con el aumento del peso molecular precipitando como “paraformaldehído” (Walker, 1964):



En este trabajo se desarrolló un modelo global de la hidroximetilación-condensación de la U para sistemas diluidos homogéneos a pH=9 y T= 38-90 °C que tiene en cuenta las reacciones secundarias del F. El modelo se ajustó y validó a partir de mediciones volumétricas, cromatográficas y espectroscópicas.

TRABAJO EXPERIMENTAL

Reactivos: urea (Anedra), paraformaldehído 85% p/p (Cicarelli). A partir del paraformaldehído se preparó una solución de F (17% p/p) por depolimerización a pH=10 y T=70 °C.

Se llevaron a cabo 5 experimentos cuyas condiciones de síntesis se muestran en la Tabla 1.

Tabla1. Exps. 1-5. $[F_T]^\circ / [M_T]^\circ = 2$, pH = 9 ± 0.5 y $[H_2O]^\circ = 54.25$ [mol/L]. Recetas (concentraciones en mol/L) y temperaturas de reacción.

	Exp.1	Exp.2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5
$[U_T]^\circ$	0.204	0.200	0.201	0.204	0.200
$[F_T]^\circ$	0.401	0.403	0.401	0.403	0.408
T, °C	38	48	60	70	90

A lo largo de las reacciones se midió la concentración de F libre total $[F_T]$ [Figs. 1a), b), 2 a), b) y 3 a)] y la suma de F_T y metiloles $[-CH_2OH]$ (Tabla 2) mediante el método del sulfito y el método del yodo, respectivamente (Walker, 1964). Nótese que el método del sulfito mide $[F_T]$ y para las condiciones estudiadas resulta:

$$[F_T] = [F] + [HOCH_2OH] + [HO(CH_2)_nH] \quad (7)$$

Tabla2. Exps. 1-5: $[F_T] + [-CH_2OH]$ en mol/L. Los valores entre paréntesis corresponden al tiempo en min.

Exp.1	Exp.2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5
0.410	0,390	0.395	0.400	0.370
(120)	(60)	(60)	(30)	(60)
0.400	0.410	0.355	0.415	0.365
(600)	(570)	(300)	(120)	(120)
0.390	0.400	0.395	0.410	—
(1320)	(1530)	(540)	(300)	

Las muestras para ser analizadas por cromatografía de exclusión por tamaño (CLE) y resonancia magnética nuclear (RMN) se secaron a T=40 °C en estufa de vacío.

Para las mediciones cromatográficas se empleó un cromatógrafo Waters Modelo Breeze con refractómetro diferencial Modelo W 2414 con columna Shodex KD 302.5 operada a 50°C y dimetilformamida como solvente.

A partir de los cromatogramas (Fig. 4) se obtuvieron las áreas bajo los picos correspondientes a monómeros (M1), dímeros (M2) y trímeros y oligómeros superiores (M3) y se calcularon las fracciones másicas w_1 , w_2 y w_3 ; respectivamente.

Para la estimación de los pesos moleculares medios (\bar{M}_n) se combinaron las mediciones volumétricas y las cromatográficas. Se asumieron las siguientes hipótesis: 1) la concentración de moléculas con más de 3 unidades repetitivas es despreciable, 2) los Hs de los puentes (metileno y éter) no son reactivos, 3) las relaciones medias de puentes metileno y éter son iguales en dímeros

y trímeros, y 4) el número medio de metiloles por molécula es proporcional al número de Hs reactivos por molécula (4 en los M1, M2 y M3).

La hipótesis 3) puede escribirse como: $\frac{\bar{f}_{MB_2}}{\bar{f}_{EB_2}} = \frac{\bar{f}_{MB_3}}{\bar{f}_{EB_3}}$ donde \bar{f}_{EB_2} , \bar{f}_{MB_2} , \bar{f}_{EB_3} y \bar{f}_{MB_3} son el número medio de puentes metileno y éter en M2 y M3, respectivamente.

La hipótesis 4 implica:

$$\bar{f}_{met_i} [R_i] = [-CH_2OH] \frac{1}{([\bar{R}_1] + [\bar{R}_2] + [\bar{R}_3])} \quad (8)$$

donde \bar{f}_{met_i} y $[R_i]$ ($i=1, 2$ y 3) son las funcionalidades de metiloles (número medio de metiloles por molécula) y las concentraciones molares de M1, M2, y M3, respectivamente. Estas concentraciones se obtienen a partir de:

$$[R_i] = \frac{Lw_i}{M_{n_i} V_L} \quad (9)$$

donde $L \cong 12$ g es la masa total de reacción y $V_L \cong 0.499$ L es el correspondiente volumen de reacción.

Llamando \bar{M}_{n_i} y \bar{f}_{H_i} ($i=1, 2, 3$) a los pesos moleculares medios y a las funcionalidades de hidrógenos en M1, M2, y M3, se puede escribir:

$$\bar{M}_{n_1} = 56 + 31\bar{f}_{met_1} + \bar{f}_{H_1} \quad (10)$$

$$\bar{M}_{n_2} = 112 + 31\bar{f}_{met_2} + \bar{f}_{H_2} + 16(1 - \bar{f}_{EB_2}) + 46\bar{f}_{EB_2} \quad (11)$$

$$\bar{M}_{n_3} = 168 + 31\bar{f}_{met_3} + \bar{f}_{H_3} + 32(1 - \bar{f}_{EB_2}) + 92\bar{f}_{EB_2} \quad (12)$$

$$\bar{f}_{met_2} = 2\bar{f}_{met_1} - (1 - \bar{f}_{EB_2}) \quad (13)$$

$$\bar{f}_{met_3} = 3\bar{f}_{met_1} - 2(1 - \bar{f}_{EB_2}) \quad (14)$$

$$\bar{f}_{H_1} = \bar{f}_{H_2} = \bar{f}_{H_3} = 4 - \bar{f}_{met_1}; (i=1, 2, 3) \quad (15)$$

donde 31, 16, 46 y 56 son los pesos moleculares de $-CH_2OH$, $-HCH_2H-$, $-HCH_2OCH_2H-$, y $-NCON-$, respectivamente. Reemplazando las ecs. (13)-(15) en las ecs. (10)-(12) se obtiene:

$$\bar{M}_{n_1} = 60 + 30\bar{f}_{met_1} \quad (16)$$

$$\bar{M}_{n_2} = 102 + 60\bar{f}_{met_1} \quad (17)$$

$$\bar{M}_{n_3} = 144 + 90\bar{f}_{met_1} \quad (18)$$

A partir de las mediciones de $[-CH_2OH]$ [Tabla 2, Fig. 1 a) y b), Fig. 2 a) y b), y Fig. 3 a)], w_1 (Fig. 4) y las ecs. (8), (9), y (13)-(18) se pueden estimar \bar{M}_{n_i} , \bar{f}_{met_i} , \bar{f}_{H_i} , $[R_i]$ ($i=1, 2, 3$) y \bar{f}_{EB_2} . Finalmente, el peso molecular medio resulta:

$$\bar{M}_n = w_1\bar{M}_{n_1} + w_2\bar{M}_{n_2} + w_3\bar{M}_{n_3} \quad (19)$$

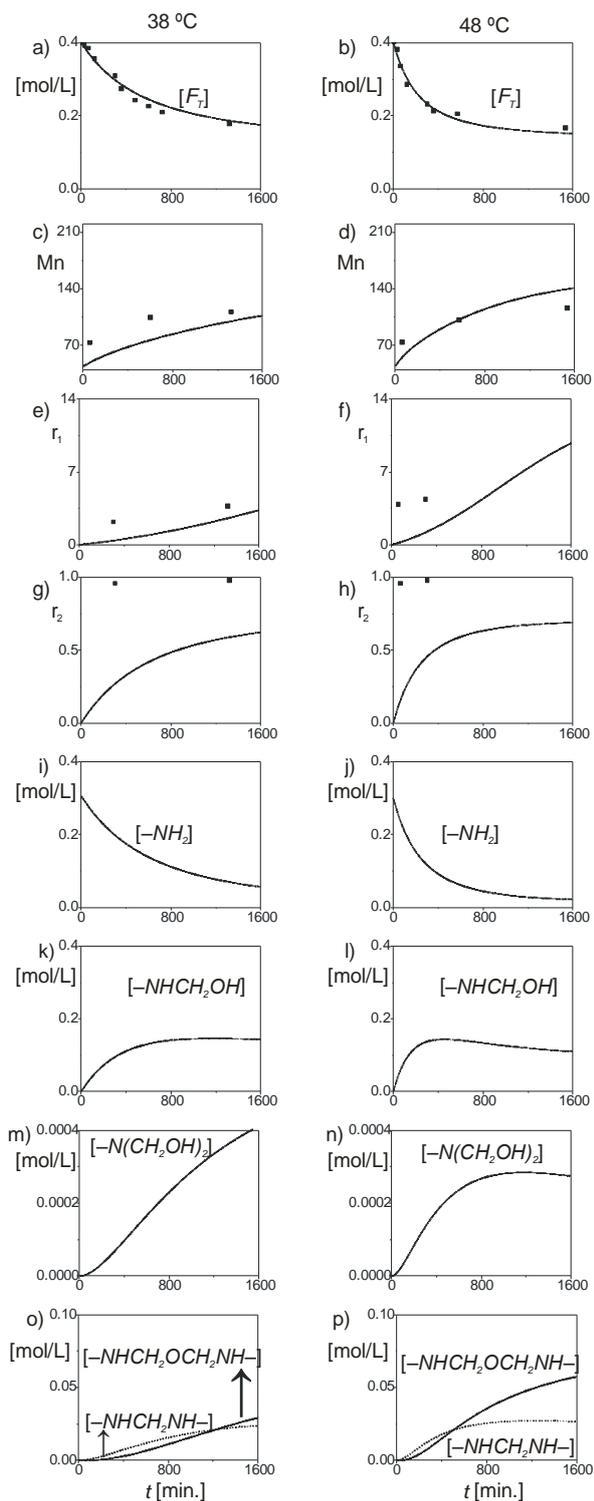


Figura 1. Exps 1 y 2. Evoluciones de: a) y b) F_T ; c) y d) Peso molecular medio; e) y f) Relación molar de grupos amino secundario/amino primario; g) y h) Relación molar de grupos amino secundario/metileno; i) y j) Grupo amino sin sustituir; k) y l) Grupo mono-hidroximetilamino; m) y n) Grupo dihidroxilamino; o) y p) Puente metileno y puente éter. Los puntos corresponden a las mediciones y las líneas a las simulaciones.

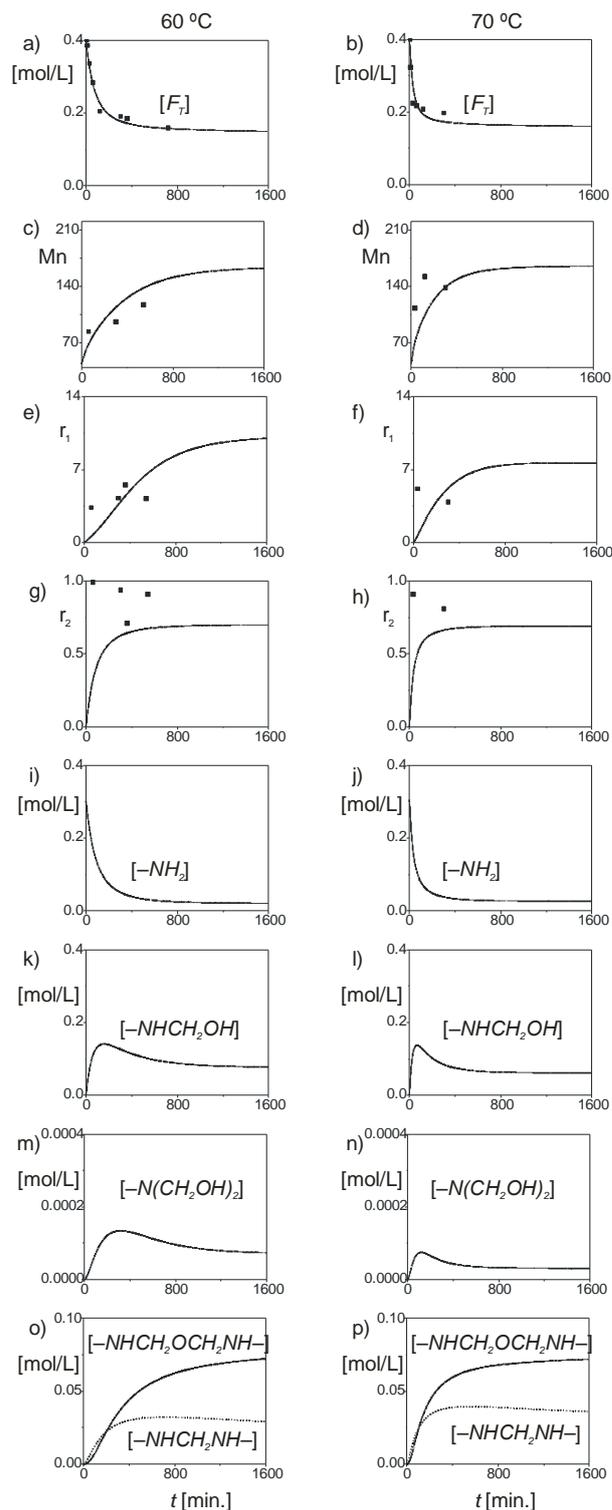


Figura 2. Exps 3 y 4. - Evoluciones de: a) y b) F_T ; c) y d) Peso molecular medio; e) y f) Relación molar de grupos amino secundario/amino primario; g) y h) Relación molar de grupos amino secundario/metileno; i) y j) Grupo amino sin sustituir; k) y l) Grupo mono-hidroximetilamino; m) y n) Grupo dihidroxilamino; o) y p) Puente metileno y puente éter. Los puntos corresponden a las mediciones y las líneas a las simulaciones.

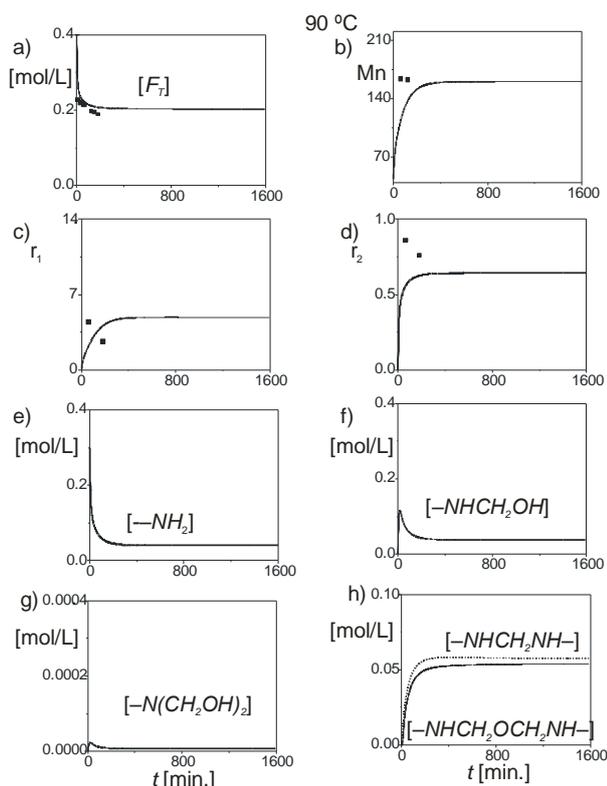


Figura 3. Exp. 5. Evoluciones de: a) F_T ; b) Peso molecular medio; c) Relación molar de grupos amino secundario/amino primario; d) Relación molar de grupos amino secundario/metileno; e) Grupo amino sin sustituir; f) Grupo mono-hidroximetilamino; g) Grupo di-hidroximetilamino; h) Puente metileno y puente éter. Los puntos corresponden a las mediciones y las líneas a las simulaciones.

Para el análisis espectroscópico, las muestras se disolvieron en dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6). Los espectros de resonancia magnética nuclear de protones y carbono ($\text{RMN } ^1\text{H}$ y ^{13}C) y de correlaciones nucleares $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$ (HSQC y HMBC) se adquirieron en un espectrómetro Bruker Avance II 300 MHz provisto de sonda multinuclear de gradiente.

En la Figura 5 se muestra el espectro de $\text{RMN } ^1\text{H}$ para el Exp. 4 a 60 min. Las asignaciones de los picos se muestran en las Tablas 3 y 4 (Minopoulo *et al.*, 2003 y Christjanson *et al.*, 2006).

A partir del área bajo los picos *a*, *c* y *d* se calcularon las relaciones molares de grupos amino secundario/amino primario, $r_1 = 2d/c$ [Figs. 1 e), f), 2 e), f) y 3 c)] y de grupos amino secundario/ metileno, $r_2 = 2d/a$ [Figs. 1 g), h), 2 g), h) y 3 d)].

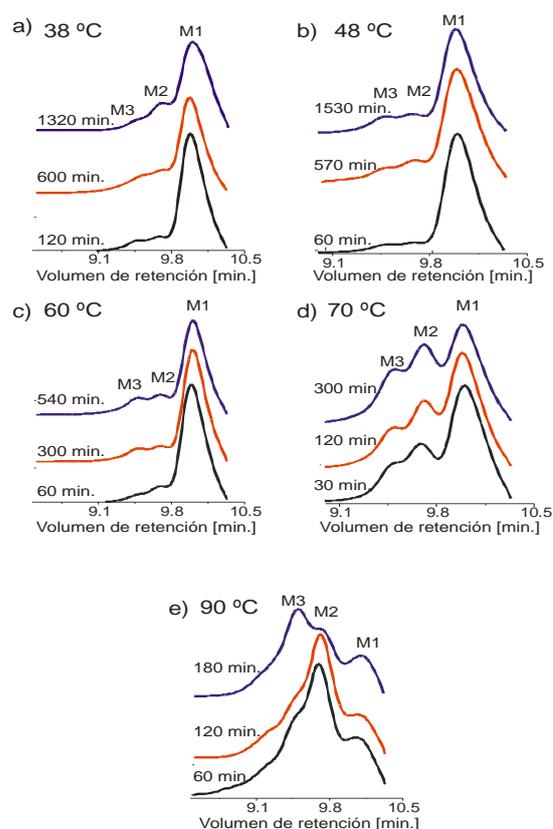


Figura 4. Exps 1-5: Cromatogramas obtenidos por CLE.

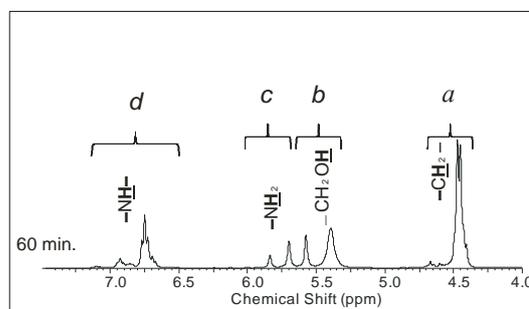


Figura 5. Exp. 4: $\text{RMN } ^1\text{H}$.

MODELADO MATEMÁTICO

Se desarrolló un modelo de la hidroximetilación-condensación de la U-F para sistemas diluidos homogéneos a pH 9 basado en la cinética de las ecs (1)-(6). Se consideraron las siguientes hipótesis: *i*) volumen de reacción constante; *ii*) la U posee 3 (de 4) H reactivos (Minopoulo *et al.*, 2003; Steinhof *et al.*, 2014); *iii*) $k_{\text{MB}} = k_{\text{EB}}$ y $k'_{\text{MB}} = k'_{\text{EB}}$; *iv*) equilibrio instantáneo en la hidratación/deshidratación del F (Ec. 5); y *v*) longitud de cadena $n=2$ del poli(oximetilenglicol) (Ec. 6).

De la hipótesis *ii*) resulta:

$$[-\text{NH}_2] = 1.5[U] \quad (20)$$

Tabla 3 – RMN ¹H: Asignación de estructuras en DMSO-d₆.

Estructura	δ (ppm)	Observaciones
–NHCH ₂ OH	6.5 – 7.4	Sin correlación en HSQC
–NHCH ₂ NH–		
–NHCH ₂ OCH ₂ NH–		
–NH ₂		
–NHCH ₂ OH	5.6 – 6.5	
–N(CH ₂ OH) ₂	5.25 – 5.6	
–NHCH ₂ OH, –N(CH ₂ OH) ₂ –NHCH ₂ NH– –NHCH ₂ OCH ₂ NH–	4.1 – 5.25	Correlación con carbonos a 63.84 – 64.55, 67.94 – 68.55, 81.86 y 85.61 ppm en HSQC

Tabla 4 – RMN ¹³C: Asignación de estructuras en DMSO-d₆.

Estructura:	δ (ppm)
–NHCH ₂ OH	63.84 – 64.55
–N(CH ₂ OH) ₂	67.94 – 68.55
–NHCH ₂ NH–	47
–NHCH ₂ OCH ₂ NH–	70
O=C–	160.63 – 161.06
	159.11 – 159.55
	157.82 – 158.50
HOCH ₂ OH	81.86
HOCH ₂ OCH ₂ OH	85.61

El modelo matemático resultante consiste en los siguientes balances de masa:

$$\frac{d[F]}{dt} = k_{m1}[-NHCH_2OH] - k_{m1}[F][-NH_2] + k_{m2}[-N(CH_2OH)_2] - k_{m2}[F][-NHCH_2OH] \quad (21)$$

$$\frac{d[U]}{dt} = \frac{1}{1.5}(k_{m1}[-NHCH_2OH] - k_{m1}[F][-NH_2]) + k_{MB}[-NHCH_2NH-][H_2O] - k_{MB}[-NHCH_2OH][-NH_2] \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[-NHCH_2OH]}{dt} = & k_{m1}[-NH_2][F] - k_{m1}[-NHCH_2OH] \\ & + k_{m2}[-N(CH_2OH)_2] \\ & - k_{m2}[-NHCH_2OH][F] \\ & + 2(k_{EB}[-NHCH_2OCH_2NH-][H_2O] \\ & - k_{EB}(-NHCH_2OH)^2) \\ & + k_{MB}[-NHCH_2NH-][H_2O] \\ & - k_{MB}[-NH_2][-NHCH_2OH] \end{aligned} \quad (23)$$

$$\frac{d[-N(CH_2OH)_2]}{dt} = k_{m2}[-NHCH_2OH][F] - k_{m2}[-N(CH_2OH)_2] \quad (24)$$

$$\frac{d[-NHCH_2NH-]}{dt} = k_{MB}[-NH_2][-NHCH_2OH] - k_{MB}[-NHCH_2NH-][H_2O] \quad (25)$$

$$\frac{d[-NHCH_2OCH_2NH-]}{dt} = k_{EB}[-NHCH_2OH]^2 - k_{EB}[-NHCH_2OCH_2NH-][H_2O] \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[H_2O]}{dt} = & k_{EB}[-NHCH_2OH]^2 \\ & - k_{EB}[-NHCH_2OCH_2NH-][H_2O] \\ & + k_{MB}[-NH_2][-NHCH_2OH] \\ & - k_{MB}[-NHCH_2NH-][H_2O] + k_{MG2}[HOCH_2OH]^2 \\ & - k_{MG2}[HOCH_2OCH_2OH][H_2O] \end{aligned} \quad (27)$$

$$\frac{d[HOCH_2OCH_2OH]}{dt} = k_{MG2}[HOCH_2OH]^2 - k_{MG2}[HOCH_2OCH_2OH][H_2O] \quad (28)$$

Las relaciones de grupos amino secundario/amino primario y amino primario/metileno resultan:

$$r_1 = \frac{[-NHCH_2OH] + [-NHCH_2NH-] + [-NHCH_2OCH_2NH-]}{[-NH_2]} \quad (29)$$

$$r_2 = \frac{[-NHCH_2OH] + [-NHCH_2NH-] + [-NHCH_2OCH_2NH-]}{[-CH_2-]} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} [-CH_2-] = & [-NHCH_2OH] + [-N(CH_2OH)_2] \\ & + [-NHCH_2NH-] + [-NHCH_2OCH_2NH-] \\ & + [HOCH_2OH] + [HOCH_2OCH_2OH] \end{aligned} \quad (31)$$

Finalmente, el peso molecular medio es:

$$M_n = \frac{[Polímero]}{[U]^0 - [-NHCH_2OCH_2NH-] - [-NHCH_2NH-]} \quad (32)$$

$$\begin{aligned} [Polímero] = & 28[U]^0 + 18[-NH_2] + 46[-NHCH_2OH] \\ & + 76[-N(CH_2OH)_2] + 74[-NHCH_2OCH_2NH-] \\ & + 44[-NHCH_2NH-] \end{aligned} \quad (33)$$

donde 28, 18, 46, 76, 74 y 44 son los pesos moleculares de –CO–, –NH₂, –NHCH₂OH, –N(CH₂OH)₂, –NHCH₂OCH₂NH– y –NHCH₂NH–, respectivamente.

El programa de computación fue escrito en Matlab R2011a y el sistema de ecuaciones (5), (7), (20)-(33) se resolvió mediante rutinas para sistemas no lineales (ode 15s). Los resultados de simulación se muestran en las Figuras 1, 2 y 3.

Los parámetros del modelo se muestran en la Tabla 5. Las constantes de hidroximetilación y condensación se ajustaron en forma iterativa, empleando las mediciones de F_T, r₁ y M_n de los Exps. 1-4 [Figs. 1 a)-f), Figs. 2 a)-f) y Figs. 3 a)-c)]. Nótese que las mediciones de r₂ [Figs. 1 g)-h), Figs. 2 g)-h) y Figs. 3 d)] no fueron empleadas para el ajuste ya que al involucrar a los polímeros del F [Ecs. (30)

y (31)] resultan más imprecisas que r_1 . El resto de los parámetros fueron tomados directamente de la literatura.

Además, el modelo predice las evoluciones de grupos $[-NH_2]$, $[-NHCH_2OH]$, $[-N(CH_2OH)_2]$, $[-NHCH_2NH-]$, y $[-NHCH_2OCH_2NH-]$ [Figs. 1 i)-p), Fig. 2 i)-p), y Fig. 3 e)-h)],

Tabla 5 – Parámetros del modelo.

	Arrhenius	Ref.
K_{MG} , L/mol	$e^{-2.325+2579/T}$	Silling y Asselrod (1968)
k_{MG2} , L/mol s ⁻¹	$1+247.3*10^{pH+}$ $e^{(-0.838-3102/T)*10^{pH}} * e^{(23.12-8.551*10^3/T)}$	Hahnenstein et al. (1995)
k_{MG2I} , L/mol s ⁻¹	$\frac{k_{MG2}}{e^{(0.01449+560.9/T)}}$	
k_{m1} , L/mol s ⁻¹	$1.76*10^9 e^{(-6490/T)}$	
k'_{m1} , s ⁻¹	$1.43*10^{16} e^{(-16020/T)}$	
k_{m2} , L/mol s ⁻¹	$10.38 e^{(-2400/T)}$	
k'_{m2} , s ⁻¹	$5.49*10^{12} e^{(-12840/T)}$	Este trabajo
k_{EB} , k_{MB} , L/mol s ⁻¹	$1.86*10^7 e^{(-8543/T)}$	
k'_{EB} , k'_{MB} , s ⁻¹	$0.1 e^{(-4400/T)}$	

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En todos los Exps. 1-5 se observa la presencia de M1, M2, M3 (Fig. 4). A mayores tiempos y temperaturas se observa un incremento de M3 a expensas de una disminución de M2 y M1.

Se observa una muy buena concordancia entre las simulaciones y las mediciones empleadas para ajustar el modelo [Figs. 1 a)-f) y Figs. 2 a)-f)] y las correspondientes a r_2 [Figs. 1 g)-h) y Fig 2 g)-h)] y al Exp.5 [Fig. 3 a)-c)] empleadas para su validación.

La velocidad de consumo del F_T y $-NH_2$ aumentan con la temperatura [Figs. 1 a) y b), 2 a) y b), y 3 a) y [Figs. 1 i) y j), 2 i) y j), y 3 e)], respectivamente.

Las concentraciones de grupos mono-hidroximetilamino [Figs. 1 k)-l), Figs. 2 k)-l) y Fig 3 f)] son aproximadamente 100 veces mayor a las correspondientes a grupos di-hidroximetilamino [Figs 1 m)-n), Figs 2 m)-n) y Fig 3 g)]. Los grupos mono-hidroximetilamino y di-hidroximetilamino aumentan durante la hidroximetilación y luego disminuyen durante la condensación. Nótese que la disminución de grupos di-hidroximetilamino es debida a la reversibilidad de la Ec. (2) y este efecto aumenta con la temperatura. Al inicio de los Exps. 1-5 $[-NH_2] > [-NHCH_2OH]$ y de la hipótesis iii) resulta $[-NHCH_2NH-] > [-NHCH_2OCH_2NH-]$. A lo largo del tiempo $[-NH_2]$ disminuye y $[-NHCH_2OH]$ aumenta. Cuando $[-NH_2] < [-NHCH_2OH]$ (excepto para el Exp. 5) $[-NHCH_2NH-] < [-NHCH_2OCH_2NH-]$.

CONCLUSIONES

Se estudió teórica y experimentalmente la hidroximetilación-condensación de la U para sistemas diluidos homogéneos a pH=9 y temperaturas 38, 48, 60, 70 y 90 °C. Se desarrolló un nuevo modelo matemático que permite predecir la hidroximetilación-condensación de la U y se estimaron las expresiones de Arrhenius. Las predicciones teóricas muestran una aceptable concordancia con las mediciones volumétricas, cromatográficas y espectroscópicas.

En futuros trabajos, se desarrollará un modelo de la hidroximetilación-condensación de la U que tiene en cuenta los cambios de pH.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Santiago Vaillard por las mediciones espectroscópicas. A CONICET, U.N.L., U.T.N, y SeCYT, por el financiamiento.

REFERENCIAS

- Christjanson, P.; Pehk, T.; Siimer, K. (2006). Structure formation in urea-formaldehyde resin synthesis. *Proc.Estonian Acad. Sci. Chem.*, 55, 212-225.
- De Jong, J. y De Jonge, J. (1952). The reaction of urea with formaldehyde. *Rec. Trav. Chim.*, 71, 643-660.
- De Jong, J. y De Jonge, J.(1953). Kinetics of the formation of methylene linkages in solutions of urea and formaldehyde. *Rec. Trav. Chim.*, 72, 139-155.
- Hahnenstein, I.; Albert, M.; Hasse, H.; Kreiter, C.; Maurer, C. (1995). ¹H and ¹³C- NMR Spectroscopic Study of Chemical Equilibria in Solutions of Formaldehyde in Water, Deuterium Oxide and Methanol. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 440-450.
- Minopoulo, E.; Dessipri, E.; Chryssikos, G.; Gionis, V.; Paipetis, A.; Panayioti, C. (2003). Use of NIR for structural characterization of urea-formaldehyde resins. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 23, 473-484.
- Rudnev, A.; Kalyazin, E.; Kalugin K.; Kovalev, S.; Russ., J. (1977). Formaldehyde II. Kinetics of the Desolvation of Formaldehyde in Aqueous and Methanolic Solutions. *Russ. J. Phys. Chem.* 51, 1519-1521.
- Siling, M. & Akselrod, B.(1968). Spectrophotometric Determination of Equilibrium Constants of the Hydration and Protonatio of Formaldehyde. *Russ. J. Phys. Chem.*, 42, 1479-1482.
- Steinhof, O.; Kibrik, E.; Scherr, G.; Hasse, H. (2014) Quantitative and qualitative ¹H, ¹³C, and ¹⁵N NMR spectroscopic investigation of the urea-formaldehyde resin synthesis. *Magn. Reson. Chem.*, 52,138-162.
- Walker, J. (1964) Formaldehyde. 3rd edition. R. E. Krieger Publising Company Huntington, New York.