

CAM FİBER VE PARÇACIK TAKVİYELİ FENOL VE ÜRE FORMALDEHİT'İN ALEV DİRENCİ VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Çetin ÇAKANYILDIRIM

Hitit Ün. Mühendislik Fakültesi Kimya Müh. Blm. 19030 Çorum, Türkiye
cetincakanyildirim@hitit.edu.tr

(Geliş/Received: 24.09.2013; Kabul/Accepted: 19.12.2013)

ÖZET

Gerçekleştirilen çalışmalarda sentezlenen fenol formaldehit ve ticari üre formaldehit reçineleri kırılmış cam elyaf ve keçiboynuzu (*Ceratonia siliqua*) çekirdeği parçacıkları ile farklı oranlarda desteklenerek MDF (Medium density fiberboard) üretilmiştir. Farklı takviye hacim oranları kullanılarak hazırlanan kompoze malzemenin bir kısmına alev geciktirici özelliğinden dolayı $ZnB_2O_3 \cdot 3,5H_2O$ eklenmiştir. Yapılan mekanik ve yanma testleri ile hazırlanan kompoze malzemenin özellikleri araştırılmıştır. Kompoze malzemenin dış ortamlardaki kullanım imkânının anlaşılabilmesi maksadı ile şişme kalınlığı, su emme miktarı testleri uygulanmıştır. Bulgular elyaf takviyesi ile malzeme mukavemetinin 14.438 kPa, parçacık takviyesinin ise sertlik değerinin 142 VH değerine yükseldiğini göstermiştir. Cam elyaf ile üretilen kompozelerin LOİ değeri %5 oranında $ZnB_2O_3 \cdot 3,5H_2O$ kullanımı ile %39 den %52 oksijen konsantrasyonuna yükselmiştir.

Anahtar kelimeler: Cam elyaf, keçiboynuzu, MDF, alev direnci

IMPROVEMENT OF THE FIRE RESISTANCE AND PHYSICAL PROPERTIES OF GLASS FIBER AND PARTICLE REINFORCED PHENOL AND UREA FORMALDEHYDE

ABSTRACT

Synthesized phenol formaldehyde and commercial urea formaldehyde were mixed with glass fiber and *Ceratonia siliqua* seed particles to produce MDF (Medium density fiberboard). Various reinforcement and matrix ratios were applied and $ZnB_2O_3 \cdot 3,5H_2O$ was used as additives due to its fire retardant property. By means of mechanical and burning tests produced composites were investigated. Outdoor usage possibility of the composites was checked by swelling thickness and water absorption experiments. Results indicate that glass fiber increase composite strength up to 14,438 kPa, whereas particle reinforcement enhances hardness to 142 VH. Addition of 5% of $ZnB_2O_3 \cdot 3,5H_2O$ increase LOI value from 39% to %52 oxygen concentration.

Key words: Glass fiber, *ceratonia siliqua*, MDF, fire resistance

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Kompoze malzemelerin, üretim yöntemlerinin kolay ve üretim için kullanılan malzemelerin karşılanabilir ekonomik değerlere sahip olması bu malzemelerin hayatımızda yaygın bir şekilde kullanılabilmesinin en temel şartıdır. Buna ek olarak, kompoze malzemelerin bünyesini oluşturan birçok farklı bileşenin istenen özelliklerini kullanım sırasında sergilemesi ticari ürün niteliğini arttırmaktadır.

Fenol formaldehit (FF) ve üre formaldehit (UF) matrisi ile üretilen kompozeler dekorasyon, mobilya üretimi, çalışma alanlarının bölünmesi, iç ortamların yalıtımı, akustik gibi çeşitli amaçlar ile yaşam alanlarında ekolojik olarak kullanılmaktadır. Bunun yanında melamin formaldehit, polietilen ve polivinilidene gibi matris malzemelerinden de yararlanılabilmektedir [1-3]. Yaşam alanlarında kullanılacak kompoze malzemelerin fiziksel özelliklerinin belirli limitlerin üzerinde olmasının yanı sıra su adsorplama ve alevlenmeye karşı dirençlerinin

de yüksek olması istenir [1, 4]. Dolayısıyla, modern ürünlerin yapılarındaki malzemelerin ek özellikler taşınması tercih sebebidir. Bu beklentileri karşılayabilmek için hafif, uzun ömürlü, imalişmesi kolay ve alev direnci yüksek malzemelerin geliştirilmesi gereklidir [5].

FF matris ile imal edilen malzemeler ekonomik ve ekolojik alanda üstünlüklere sahiptir. Bununla beraber bu kompoze alev, nem ve haşereler için cazip özellikler sergilemektedir. Dolayısı ile FF matrisli kompozit malzemelerin alev, su çekme direncini arttıran ve böcekler tarafından besin olarak algılanmasını engelleyici takviyelerinde kompozitin bünyesine eklenmesi ve uygun üretim yöntemlerinin seçilmesi gerekmektedir. Takviyelerin kompozite üretim sırasında veya son işlem olarak eklenmesi mümkündür. Kompozitin bünyesine ek malzemelerin katılmasını yanı sıra yüzey kaplanarak da alev, nem absorpsiyonu ve haşerelere karşı tedbir alınabilir. FF matrisli kompoze malzemenin alev karşı direncini arttırmak için yapıya kül eklenmesinin fayda sağladığı bilinmektedir [1]. Borik asit, amonyumun fosfat, borat, sülfat ve klorlu bileşikler, çinko klorür ve borat, fosforik asit, disiyanamid, sodyum borat, antimon oksit, magnezyum hidroksit ve halojen içeren bileşikler alev geciktirici olarak kullanılabilir. Bu bileşenlerde bir kısmı yangın sırasında zehirli gazlar oluşturmaları sebebi ile Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (US-EPA) tarafından yasaklanmıştır. Diğer taraftan vermikülit, perlit, alçı ve çimento da alev geciktirici olarak kullanılabilir [3, 6].

Odun temelli malzemeler ile elde edilen panellerin boyutlarının kararlı tutulabilmesi gereklidir. Özellikle kullanım ortamındaki nem sebebi ile kompoze malzeme şişmemelidir [7,8]. Bu durumun engellenebilmesi için uygulanabilecek dört yöntem mevcuttur: İlk olarak yapıya kütleli olarak % 0,5-1 oranında parafin eklenebilir [9,10]. İkinci yöntemde, panel yoğunluğu düşürülerek iç gerilmeler azaltılabilir ve presleme sonrasındaki şişmeler kısıtlanabilir. Yoğunluğun düşürülmesi genel dayanımı etkileyeceğinden çoğunlukla tercih edilen bir yöntem olamaz, benzer şekilde yapıya parafin eklenmesi de mekanik özelliklerde bir miktar azalmaya sebep olacaktır. Üçüncü yöntem olarak parçacıkların asetillenmesi sayılabilir [11]. Son yöntem ise nano boyutta parafin bulamacı gibi yeni nano üretim yöntemlerinin kullanılmasıdır [8]. FF matris ile içeren kompozelerin su emme kapasitesi %12 civarındadır [12]. Kompozitin su ile şişmesinde iki parametre önem taşımaktadır. Bunlardan birincisi kompozitenin yoğunluğu, ikincisi ise matris etkinliğidir. Kullanılan polimer malzemenin bağlanma (yapışma) gücü nemin yapıya sızmasını engelleyerek su emilimini azaltacak [13] ve nem miktarının aşırı değişimler sergilediği dış ortamlarda da kompoze malzemenin kullanımına imkân sağlayacaktır [14].

Gerçekleştirilen bu çalışmada; FF ve UF reçineleri ile cam elyaf ve keçiboynuzu çekirdeği parçacıkları farklı oranlarda harmanlanarak MDF paneller üretilmiş, fiziksel ve neme karşı olan dayanımları araştırılmıştır. Ayrıca, kompozelerin alev dirençleri yapıya $ZnB_2O_3 \cdot 3,5H_2O$ eklenerek yükseltilmiştir.

2. DENEYSEL (EXPERIMENTAL)

Kullanılan elyaf takviye, Cam Elyaf San. A.Ş.'nin BMC6 kod numaralı ticari ürünüdür. Parçacık takviyesi ise *Ceratoniasiliqua* kabuklarının Retsch marka bitki değirmeninde öğütülmesiyle elde edilmiştir. Kompozitin üretiminde iki tür matris kullanılmıştır. Üre formaldehit (E1) Yıldız Entegre firmasından temin edilmiş, fenol formaldehit ise sentezlenmiştir. İşlem için gerekli %89'luk sıvı fenol, %37'lik aldehit ve NaOH Merck firmasından temin edilmiştir.

2.1. Fenol-formaldehit sentezi (Synthesis of phenol-formaldehyde)

Fenol, NaOH ve formaldehit stokiometrik oranda (1:0,0025:3) harmanlanmış ve yeterli miktarda saf su ile çözülerek üç boyunlu cam reaktöre yerleştirilmiştir. Tepkime su ile beslenen geri soğutucu alında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonun ilk 10 dakikası oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş, sonrasındaki 20 dakikada ise sıcaklık 70°C'ye yükseltilmiş ve reaksiyonun tamamlanması için 90 dakika beklenmiştir. Reaksiyon süresince reaktör içeriği mekanik olarak karıştırılmıştır. Reaktör içeriğinin pH değerini 6-7 aralığında sabitlemek maksadıyla %10'luk H_2SO_4 kullanılmıştır.

2.2. Kompoze hamurunun hazırlanması ve preslenmesi (Preparation of composite material and pressing)

Cam elyaf ve öğütülmüş *Ceratoniasiliqua* kabukları UF ve FF reçine ile farklı oranlarda kullanılmıştır. Kompozit hamuru en fazla %80 takviye kalını ise reçine (UF₂₀ veya FF₂₀) olacak şekilde hazırlanmıştır (Tablo 1). Hamur hazırlanması öncesinde, parçacık şeklindeki takviyeler elenmiş ve 12 mesh (1,68 mm) alında kalan kısım kullanılmıştır. Cam elyafının ipliklerine ayrılması maksadı ile ise atritör tipi bilyeli değirmende kütleli olarak 1/100 elyaf-bilye oranı sağlanarak 20 dakika ön işlem uygulanmıştır. Alev direncinin artırılması maksadı ile yapıya eklenen $ZnB_2O_3 \cdot 3,5H_2O$ üretimi önceki çalışmalarımızda verilmektedir [5, 15]. $ZnB_2O_3 \cdot 3,5H_2O$ kütleli olarak %5 oranında kompoze hamuruna karıştırılmış ve mekanik karıştırıcı ile homojen karışım oluşturulmuştur. Çelik kalıba dökülen hamur 120°C sıcaklıktaki kalıpta 3,03 MPa basınç altında 30 dakika preslenmiştir.

Tablo 1. Kompoze hamuru reçine ve takviye miktarları (Matrix and reinforcement ratios of composite material)

	UF veya FF, g	Takviye, g	Takviye oranı
Reçine ₂₀ Takviye ₈₀	17,0	68,0	%80
Reçine ₃₀ Takviye ₇₀	25,0	60,0	%70
Reçine ₄₀ Takviye ₆₀	34,0	51,0	%60
Reçine ₅₀ Takviye ₅₀	42,5	42,5	%50

2.3. Testler (Tests)

Üretilen kompozelerin mekanik dayanımı hakkında fikir edinebilmek için üç noktadan basma testi uygulanmıştır. 60x17x8 mm boyundaki numuneler aralarında 40 mm boşluk bulunan destekler üzerinde basma kuvvetine maruz bırakılmıştır. Birçok kere tekrarlanan deneysel sonuçların en düşük ve yüksek değerleri elenerek aritmetik ortalaması alınmıştır.

Su emmesi testleri, farklı süreler boyunca (1, 2, 24 saat) 20°C sıcaklıkta destile su içerisinde kendi yüksek yoğunluğu ile batan numunelerin son ve ilk kütleleri ile yapılan hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Şişme kalınlığı ve su emme miktarı testlerinde ise su içerisinde bırakılan numunelerin kalınlıklarında ve kütlelerinde meydana gelen değişimler dikkate alınmıştır.

Numunelerin yanmazlık ve duman yoğunluğu testleri Dynisco marka LOI (limiting oxygen index) cihazında ASTM D2863 ve ISO 4589 standartlarına uygun olarak farklı O₂ ve N₂ akış hızlarında çalışılmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Üretimi yapılan kompoze malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kavranmasını sağlayacak üç noktadan basma, sertlik, şişme kalınlığı, su emme miktarı ve yanma direnci gibi testler gerçekleştirilmiştir. Derlenen sonuçlar Tablo 2, 3 ve Şekil 1-8'de verilmektedir.

Tablo 2. Elyaf veya parçacık takviyeli UF reçine dayanım ve setlik değerleri (Strength and hardness values of fiber and particle reinforced UF matrix)

	UF ₂₀ E ₈₀	UF ₃₀ E ₇₀	UF ₄₀ E ₆₀	UF ₅₀ E ₅₀	UF ₂₀ P ₈₀	UF ₃₀ P ₇₀	UF ₄₀ P ₆₀	UF ₅₀ P ₅₀
3 nokta basma, kPa	13.673	14.235	12.547	9.132	8.856	8.942	7.675	7.142
Sertlik, VH	106	110	111	101	137	129	115	103

Tablo 3. Elyaf veya parçacık takviyeli FF reçine dayanım ve setlik değerleri (Strength and hardness values of fiber and particle reinforced FF matrix)

	FF ₂₀ E ₈₀	FF ₃₀ E ₇₀	FF ₄₀ E ₆₀	FF ₅₀ E ₅₀	FF ₂₀ P ₈₀	FF ₃₀ P ₇₀	FF ₄₀ P ₆₀	FF ₅₀ P ₅₀
3 nokta basma, kPa	16.253	17.438	15.298	12.471	12.367	13.104	12.874	11.736
Sertlik, VH	107	113	112	105	142	139	121	119

Kompoze yoğunlukları (Composite densities):

Üretilen kompoze plakaların yoğunlukları literatür değerlerinin üzerinde bulunmuştur. %30 reçine içeren numunelerin (UF₃₀E₇₀, UF₃₀P₇₀, FF₃₀E₇₀, FF₃₀P₇₀) yoğunlukları sırasıyla 1,284; 1,332; 1,114 ve 1,163 kg/m³ olarak ölçülmüştür. Cam fiber kompozelerin daha hafif olmasının nedeni keçiyoynuzu kabuğuna oranla daha düşük yoğunluğa (2,580 kg/m³) sahip olmasıdır. Reçinelerin yoğunlukları ise kullanılan çözücü türüne göre farklılıklar gösterebilmektedir. Diğer taraftan kompozelerin yoğunlukları genel olarak hamur karışım oranı, uygulanan basınç ve sıcaklık ile yakından ilgilidir.

Kompozelerin fiziksel dayanımları (Physical strength of the composites):

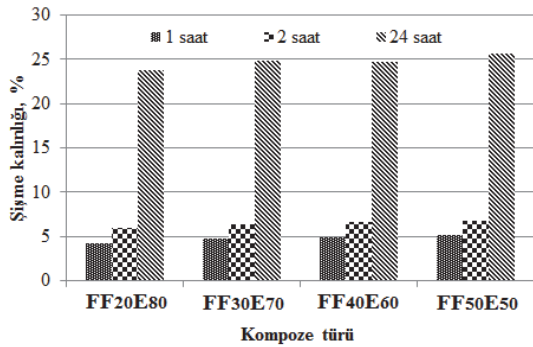
Üç noktadan basma ve sertlik testleri sonuçları Tablo 2 ve 3'de sunulmaktadır. Sonuçlar %30 reçine kullanımının en iyi fiziksel dayanım değerini (FF₃₀E₇₀ için 17.438 kPa) sağladığını göstermektedir. Testler FF kullanılması ile daha mukavim malzemelerin oluştuğunu göstermektedir. %20 reçine içeren elyaf destekli kompoze bünyesinde UF yerine FF kullanımı ile dayanım %18,9 artış gösterirken bu oran %40 reçine içeren parçacık takviyeli numunede %67,7'ye erişmektedir. UF yerine FF reçine kullanılması ile üretilen her bir parçacık takviyeli kompozelerdeki dayanım yükselmesi elyaf takviyelilere oranla daha yüksektir. Bu durum FF reçinenin daha iyi dayanım sağlamasına rağmen cam elyaf ile iyi uyum sağlayamadığını göstermektedir. Diğer taraftan cam elyaf eklenmesi ile kompoze mukavemeti her iki reçine kullanımında da artmıştır. UF reçine içeren kompozelerde parçacık yerine elyaf takviye kullanımında mukavemetin %27-64 aralığında, FF reçine içeren kompozelerde ise %6-33 aralığında artışı görülmüştür. Dolayısı ile cam elyaf ve FF'i yeteri kadar iyi bir çift olmadığı tekrar belirmiştir.

Sertlik ölçümlerinde elmas piramit vasıtasıyla *Vickers* sertlik değerleri tespit edilmiştir. Tablo 2 ve 3'de görüldüğü gibi keçiyoynuzu çekirdeği parçacıkları ile

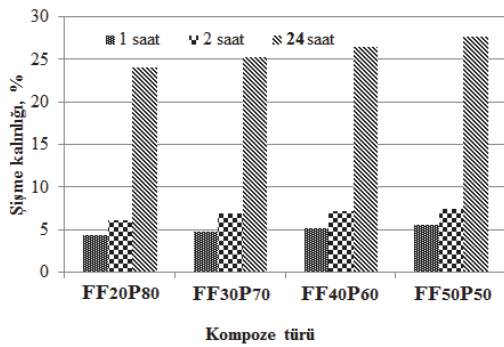
üretile malzemelerin sertlik değerleri cam elyafa oranla daha yüksek bulunmuştur. Keçiyoynuzu çekirdeği parçacıklarının belirgin yüksek sertlik değeri sebebi ile yüksek oranda parçacık kullanılan kompozeler en sert olanlardır. FF kullanımının da sertlik üzerinde olumlu etkisi olduğu görülmektedir. Diğer taraftan cam elyaf miktarının sertlik üzerine belirgin bir tesirinin olmadığı tespit edilmiştir.

Şişme kalınlığı ve su emme miktarı (Swelling thickness and water absorption amounts):

Kompoze panellerin nemli veya dış ortamlarda kullanılabilirliğinin tespit edilebilmesi için nem ile oluşan şişme miktarının ve kompozenin emdiği su miktarının belirlenmesi gerekir. Farklı süreler boyunca su içerisine batırılan numunelerin şişme kalınlığı sonuçları Şekil 1-4'de, su emme miktarları ise Şekil 5-8'de verilmektedir. FF reçine ile imal edilen kompozeler su içerisinde 1 saat içerisinde %4,3-5,7 arasında şişerken, ikinci saatte bu değer %7,5'e erişmektedir. 24 saat süresince su içerisinde bırakılan kompozelerin kalınlığı %23,9-27,7 kadar artmaktadır. FF miktarının artması ile şişme miktarının hafifçe yükseldiği görülmektedir (Şekil 1,2). Bunun sebebi, FF bünyesinde bulunan -CH₂OCH₂- ve -CH₂OH benzeri birçok hidrofilik grup bulunmasıdır [16].

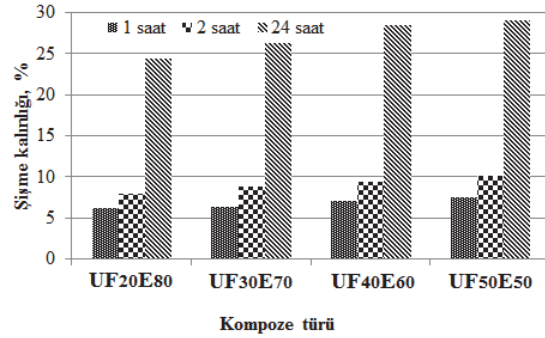


Şekil 1. Farklı oranlarda elyaf destekli FF reçinenin boyutsal kararlılığına su etkisi (Water effect on dimensional stability of the FF matrix reinforced with different fiber ratios)

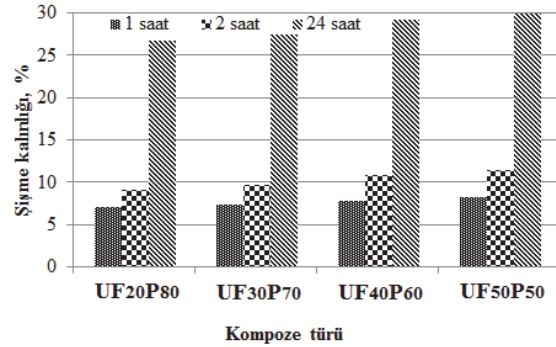


Şekil 2. Farklı oranlarda parçacık destekli FF reçinenin boyutsal kararlılığına su etkisi (Water effect on dimensional stability of the FF matrix reinforced with different particle ratios)

Şekil 3 ve 4'de verildiği gibi, UF kullanılarak üretilen kompozelerde reçine miktarının artması ile şişme kalınlığı belirgin şekilde artmaktadır. UF reçinenin hidrofilik özellikler taşımaktadır [14,17]. Ayrıca cam elyaf da hidrofilik özellik sergilediği bilinmektedir. Çekirdek parçacıklarının ise iç ve dış yüzeyleri farklı özellikler sergilemesi kesin bir yargıya varmamızı engellemektedir. Kullanılan reçineler elyaf ve parçacıkları tamamen çevrelediği ve dış ortamdan yalıtıldığı için, ilk saatlerde meydana gelen şişmenin reçine sebebi ile oluştuğu, ilerleyen süreçte ise takviyenin de şişmeye başladığı düşünülebilir.

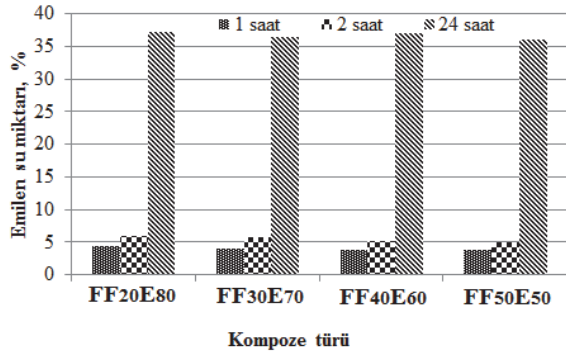


Şekil 3. Farklı oranlarda elyaf destekli UF reçinenin boyutsal kararlılığına su etkisi (Water effect on dimensional stability of the UF matrix reinforced with different fiber ratios)

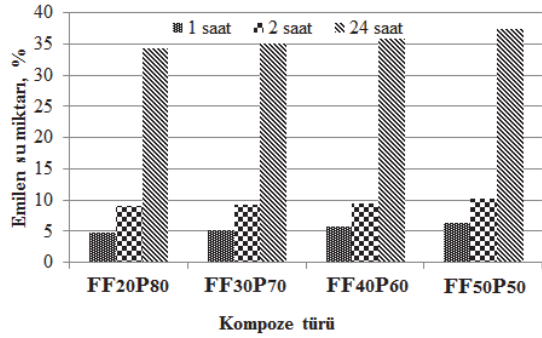


Şekil 4. Farklı oranlarda parçacık destekli UF reçinenin boyutsal kararlılığına su etkisi (Water effect on dimensional stability of the UF matrix reinforced with different particle ratios)

Kompozelerin yapılarına su alması istenmeyen bir durumdur. Yapıya alınan su ile birlikte reçine ve takviye arasındaki yapışma azalır, malzeme bütünlüğünü zamanla yitirir. FF reçine ve cam elyaf ile üretilen malzemelerde reçine miktarının artması ile emilen suyun azaldığı Şekil 5'de görülmektedir. Bu davranışın sebebi azalan elyaf oranı ile FF-elyaf temas alanının da azalması ve suyun daha az FF-elyaf aralığından sızabilmesi (adhesive bozulma) olabilir. FF-parçacık kullanımı esnasında ise farklı bir eğilim gözlenmektedir (Şekil 6). Elyafın düzgün çubuksu, parçacıkların ise düzensiz yapısından dolayı bu farklılık meydana gelmiş olabilir.



Şekil 5. Farklı oranlarda elyaf destekli FF reçinenin su emme miktarı değişimi (Water absorption behavior of the FF matrix reinforced with different fiber ratios)



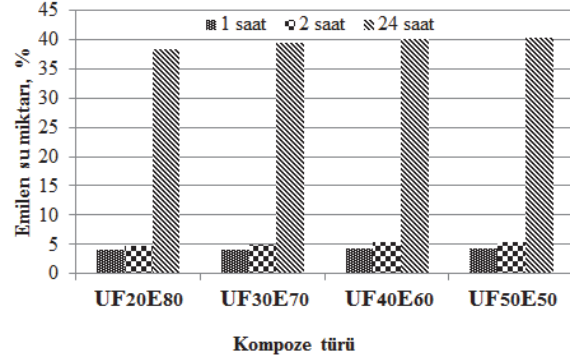
Şekil 6. Farklı oranlarda parçacık destekli FF reçinenin su emme miktarı değişimi (Water absorption behavior of the FF matrix reinforced with different particle ratios)

Şekil 7 ve 8'de verilen UF ile yapılan çalışmalarda ise reçine miktarının artması ile emilen su miktarının arttığı görülmektedir. Parçacık içeren kompozelerdeki emilen su miktarı FF reçinedekine benzer şekilde özellikle ilk saatlerde oldukça yüksektir. Şekil 1-8'deki veriler üretilen kompoze malzemelerin nemli veya dış ortamlarda kullanılmasının kolay olmayacağını göstermektedir. Kompozelerin yüzeylerinin kaplanması veya boyanması durumunda ise bu dezavantajın telafisi mümkün olabilecektir. Bu konuda ilave araştırmalara ihtiyaç vardır.

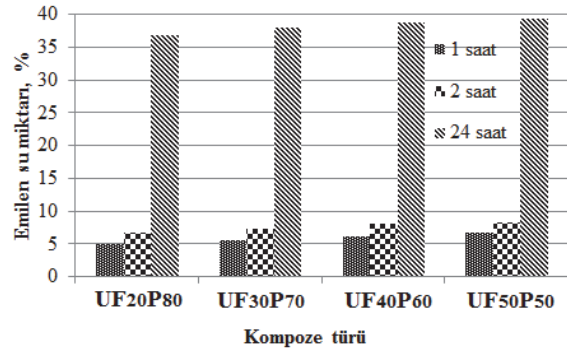
Alev direnci (Fire resistance):

Malzemelerin kullanım alanlarının yaygınlaşabilmesi taşıdıkları üstün özelliklere bağlıdır. Dolayısı ile üretilen kompozelere yanmazlık özelliğinin kazandırılması malzemenin değerini yükseltecektir. Malzemenin alev direncinin artırılması amacıyla kompoze yapısına %5 oranında $ZnB_2O_3 \cdot 3,5H_2O$ eklenmiştir. Yakma deneyleri neticesince katkısız kompozelerin ($FF_{20}E_{80}$) %39 oksijen konsantrasyonunda yandığı fakat $ZnB_2O_3 \cdot 3,5H_2O$ katkılı kompozelerin alev direncinin %52 oksijen konsantrasyonuna kadar yükseldiği tespit edilmiştir. Cam elyafın %52-75 oranında SiO_2 içermesi bu takviyeyi içeren kompozelerin alev direncini artırmaktadır. Diğer taraftan %28 oksijen konsantrasyonu üzerinde yanabilen malzemeler yanmaz olarak tanımlanmaktadır. Denemeler

sonucunda tüm kompozeler %28'in üzerindeki oksijen konsantrasyonlarında alev almıştır. Dolayısı ile üretilen kompozelerin tamamı yanmaz niteliktedir ve $ZnB_2O_3 \cdot 3,5H_2O$ eklenmesi ile yapılan işlem kompozelerin yanmazlığının artırılması şeklinde adlandırılmalıdır.



Şekil 7. Farklı oranlarda elyaf destekli UF reçinenin su emme miktarı değişimi (Water absorption behavior of the UF matrix reinforced with different fiber ratios)



Şekil 8. Farklı oranlarda parçacık destekli UF reçinenin su emme miktarı değişimi (Water absorption behavior of the UF matrix reinforced with different particle ratios)

4. SONUÇLAR (CONCLUSION)

Cam elyaf ve keçi boyunuzu çekirdeği parçacıklarının FF ve UF reçineler ile harmanlanması yoluyla üretilen kompoze malzemeler üzerinde yapılan testler sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Elyaf takviyeli kompozelerin 3 noktadan basma dayanımları, parçacık takviyeli malzemelerin ise sertlik değerlerinde iyileşme görülmüştür.
- Şişme kalınlığı sonuçlarına göre FF kullanımı daha uygun olsa da emilen su miktarı değerleri üzerinde FF veya UF kullanımı baskın bir etkiye sahip değildir.
- Üretilen kompozelerin tamamı yanmaz nitelikte olup, bu özellik $ZnB_2O_3 \cdot 3,5H_2O$ eklenmesi ile artmıştır.
- Kompoze malzemelerin boyutsal değişime yatkınlığı sebebi ile nem oranı yüksek dış ortam yerine iç mekânda kullanımı uygun olacaktır.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Gürü, M., Aruntaş, Y., Tüzün, F.N., ve Bilici, İ., "Processing of urea-formaldehyde-based particle board from hazel nut Shell and improvement of its fire and water resistance", **Fire and materials**, 33, 413-419, 2009.
2. Gürü, M., Atar, M., ve Yıldırım, R., "Production of polymer matrix composite particleboard from walnut shell and improvement of its requirements", **Material and Design**, 29, 284-287, 2008.
3. Gürü, M., Şahin, M., Tekeli, S., ve Tokgöz, H., "Production of Polymer Matrix Composite Particleboard from Pistachio Shells and Improvement of Its Fire Resistance by Fly Ash", **High Temperature Materials and Processes**, 28, 3, 191-195, 2009.
4. Chang, C.P., ve Hung, S.C., "Manufacture of flame retardant foaming board from waste papers reinforced with phenol-formaldehyde resin", **Bioresource Technology**, 83, 201-202, 2003.
5. Gürü, M., Tekeli, S., Çakanyıldırım, Ç., ve Cabbar C., "Processing of Cer-Met Composite Material from Zn and B₂O₃", **High Temperature Materials and Processes**, 27, 4, 243-248, 2008.
6. Kozłowski, R., Helwig, M., ve Przepiera, A., "Light-weight, environmentally friendly, fire retardant composite boards for panelling and construction", **Inorganic Bonded Wood and Fiber Composite Materials**, U.S.A., 6-11, 1995.
7. Murathan, A., Murathan, A.S., Gürü, M. ve Balbaşı, M., "Manufacturing low density boards from waste cardboard containing aluminium", **Material and Design**, 28, 7, 2215-2217, 2007.
8. Tabarsa, T., Jahanshahi, S., ve Ashori, A., "Mechanical and physical properties of wheat straw boards bonded with a tannin modified phenol-formaldehyde adhesive", **Composites: Part B**, 42, 176-180, 2011.
9. Halvarsson, S., Edlund, H., ve Norgren M., "Properties of medium-density fibreboard (MDF) based on wheat straw and melamine modified urea formaldehyde (UMF) resin", **Industrial Crops and Products**, 28, 1, 37-46, 2008.
10. Boran, S., Usta, M., ve Gümüşkaya, E., "Decreasing formaldehyde emission from medium density fiber board panel produced by adding different amine compounds to urea formaldehyde resin", **International Journal of Adhesion and Adhesives**, 31, 7, 674-678, 2011.
11. Zheng, Y., Pan, Z., Zhang, R., Jenkins, B.M., ve Blunk, S., "Properties of medium-density particle board from saline Athelwood", **Industrial Crops and Products**, 23, 3, 318-326, 2006.
12. Yang, T.H., Lin, C.J., Wang, S.Y., ve Tsai, M.J., "Characteristics of particle board made from recycled wood-waste chips impregnated with phenol formaldehyde resin", **Building and Environment**, 42, 189-195, 2007.
13. Halligan, A.F., "A review of thickness swelling in particle board", **Wood Science and Technology**, 4, 4, 301-312, 1970.
14. Biswas, D., Bose, S.K., ve Hossain, M.M., "Physical and mechanical properties of urea formaldehyde bonded particle board made from bamboo waste", **International Journal of Adhesion & Adhesives**, 31, 84-87, 2011.
15. Gürü, M., Ayar, B., Çakanyıldırım, Ç., ve Bilen, M., "Synthesis and Characterization of Zinc Borate Pigment Resistant to Corrosion and Stable at High Temperatures", **17th International Congress of Chemical and Process Engineering**, , Prague-Czech Republic, 27-31 August 2006.
16. Qu, R., Ji, C., Sun, Y., Li, Z., Cheng, G., ve Song, R., "Syntheses and adsorption properties of phenol formaldehyde type chelating resins bearing the functional group of tartaric acid", **Chinese J. Of Polymer Science**, 22, 5, 469-475, 2004.
17. Kim, J.W., Carlborn, K., Matuana, L., ve Heiden, P.A., "Thermoplastic modification of urea-formaldehyde wood adhesives to improve moisture resistance", **Journal of Applied Polymer Sciences**, 101, 4222-4229, 2006