



SESTAVA, LASTNOSTI, UPORABA IN RECIKLAŽA KERROCKA

COMPOSITION, PROPERTIES AND APPLICATION OF KERROCK

Matej Vovk¹, Andrej Beličič², Milan Šernek^{3*}

UDK 678.86

Izvleček / Abstract

Pregledni znanstveni članek / Review scientific article

Izvleček: Kerrock je trd kompozitni material, sestavljen iz 40 ut. % polimetil metakrilata (PMMA) in 60 ut. % alumini-jevega hidroksida (ATH), vezni člen med njima pa je silan. V tuji strokovni literaturi podobne materiale poimenujejo kot PMMA/ATH kompozit, Kerrock pa je eno od komercialnih imen za ta material. Lastnosti PMMA so odvisne od stopnje in načina polimerizacije, na splošno pa velja, da je trd, voodoporen in UV odporen ter se ga lahko obdeluje. ATH je bel, netoksičen material, relativno mehak in neabraziven ter eden izmed najbolj razširjenih samougasljivih dodatkov v polimernih kompozitih. Zaradi takšne sestave je Kerrock možno obdelovati kot les in ga termoformirati kot plastomerne materiale. Uporablja se za opremo notranjih prostorov in v gradbeništvu kot fasadni element. Na mehanske lastnosti vplivajo morfologija stičnih površin polnila, adhezija na stični površini med polnilom in polimerno matrico, porazdelitev delcev ATH in vsebnost silana oziroma drugih dodatkov. Kerrock je možno kemično reciklirati, vendar takšni postopki zahtevajo velik energijski vložek. Druga možnost recikliranja je povezovanje prašnih delcev Kerrocka z vročim stiskanjem in tudi možnim predhodnim dodajanjem MMA ali poliestrske smole. V zadnjih letih so se raziskave in razvoj reciklaže odpadnih produktov Kerrocka preusmerile v povezovanje le-teh z lesom, kar je privedlo do novih rešitev. Recikliranju tega kompozita bo v prihodnje potrebno posvetiti več pozornosti.

Gljučne besede: Kerrock, kompozit, ATH, PMMA, PMMA/ATH, silan, reciklaža

Abstract: Kerrock is a solid surface composite material, which is composed of 40 wt.% of polymethylmethacrylate (PMMA) and 60 wt.% of aluminium trihydroxide (ATH) filler with silane as a coupling agent. Similar material is also called PMMA/ATH composite in the academic literature, while Kerrock is one of its commercial names. PMMA is a hard material that is water- and UV-resistant and easy to work with, although its characteristics depend on the degree and process of polymerization that occurs. ATH is a white, nontoxic material that is relatively soft and non-abrasive. It is widely used as an effective fire-retardant filler in polymer composites. Because of its composition, the machining of Kerrock is similar to the machining of wood. Moreover, it can also be thermoformed, like thermoplastics. Kerrock is widely used for work surfaces and cladding, with both indoor and outdoor applications. The material's interfacial morphology, interfacial adhesion between the filler and polymer matrix, dispersion of ATH particles and concentration of adhesion promoting agent have the biggest impacts on the mechanical characteristics of Kerrock. While it is possible to chemically recycle Kerrock, the energy required for this is too high for this process to be practical. Another option for recycling this composite is to combine its particles in a hot press or to add MMA or polyester resin before pressing. However, there remains much work to be done with regard to effectively recycling Kerrock.

Keywords: Kerrock, composite, ATH, PMMA, PMMA/ATH, silane, recycling

1 UVOD

1 INTRODUCTION

Kerrock je tržno ime za trd kompozitni material (*»Solid surface material«*, ISO 19712:2007), ki ga proizvaja Kolpa, d.d. iz Metlike (Slovenija). Uvrščamo

ga lahko med hibridne, organsko-anorganske materiale, saj vsebuje 40 ut. % polimetil metakrilata (PMMA, organska komponenta) in 60 ut. % alumini-jevega hidroksida (ATH, anorganska komponenta) ter dodatke za doseganje posebnih lastnosti. Med organsko in anorgansko komponento je vzpostavljena kemijska vez preko silana z metakrilno funkcionalno skupino. Osnove za izdelavo tovrstnega materiala opisujejo že Duggins in sodelavci (1974a; 1974b). Kerrock proizvajajo v obliki kompozitnih plošč (KP) različnih dimenzij, barv in struktur, ki jih

¹ Slovenska vas 30, 8261 Jesenice na Dolenjskem, Slovenija

² Kolpa d.d., Rosalnice 5, 8330 Metlika, Slovenija

³ Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Jamnikarjeva 101, 1000 Ljubljana, Slovenija

* e-pošta: milan.sernek@bf.uni-lj.si

je možno uporabljati za opremljanje notranjih prostorov ter kot fasadne elemente. Takšen material je možno kombinirati s številnimi drugimi, tudi z lesom. V članku predstavljamo lastnosti posameznih sestavin Kerrocka, njihovo medsebojno interakcijo ter kemijske osnove izdelave Kerrocka. Dodani so opisi lastnosti in uporabe tega kompozitnega materiala, možnosti recikliranja in ponovne uporabe stranskih in odpadnih produktov ter opisi združljivosti Kerrocka z lesom.

2 POLIMETIL METAKRILAT (PMMA)

2 POLYMETHYLMETHACRYLATE (PMMA)

Makromolekulo PMMA so prvič sintetizirali leta 1931 (Fahlman, 2007), uvrščamo jo v skupino poliacetatskih smol in temelji na monomeru metilmetakrilatu (MMA). Slednji ustreza molekuli etilena z metilno skupino (CH_3 -) namesto enega vodikovega atoma, medtem ko drugi vodikov atom na istem ogljiku nadomešča acetilna skupina (CH_3COO -). Tako dobimo osnovno enoto monomera: $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-]_n$. Surovina za sintezo PMMA je 2-hidroksi-2-metilpropanitril, ki nastane z reakcijo med acetonom in vodikovim cianidom (Enačba ... (1) (Cardarelli, 2008).



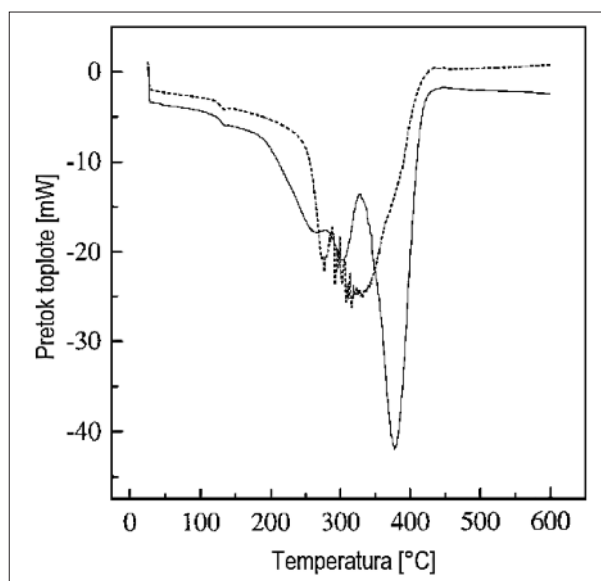
Pozneje 2-hidroksi-2-metilpropanenitril reagira z metanolom (CH_3OH), s katerim tvorita metakrilatni ester. Sledi izjemno eksotermna radikalska polimerizacija, ki jo spodbudijo organski peroksidi (Deanin & Mead, 2007) ali azo iniciatorji, končni produkt pa je makromolekula PMMA (Cardarelli, 2008). Polimerizacija nastopi v treh korakih: iniciacija (ali aktivacija), propagacija verige in terminacija (zaključevanje - oblikovanje končne makromolekule).

PMMA je prozoren in tog ter trden plastomer, dobro odporen na atmosferske vplive in UV sevanje (Deanin & Mead, 2007). Zgornja temperatura, pri kateri je PMMA uporaben za obdelavo, je $90\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura steklastega prehoda (T_g) pa približno $105\text{ }^\circ\text{C}$ (Navodnik & Kopčič, 1998; Cardarelli, 2008). PMMA je dobro obstojen v alifatskih ogljikovodikih, nepolarnih topilih, vodnih raztopinah kislin in baz, maščobah in alkoholih (do 30 %). Neobstojen je v polarnih topilih (klorirani ogljikovodiki), alkoholih (nad 30 %), benzol vsebujočem bencinu, špiritu, ni-

trolakih in nitrorazredčilih, koncentriranih kislinah in določenih mehčalnih. Gori s svetlečim in prasketajočim plamenom, pri tem pa ne kaplja in gori praktično brez ostankov. PMMA je fiziološko nenevaren, oziroma nestrupen. Možno ga je brizgati, ekstrudirati, termoformirati (Jagger & Okdeh, 1995), lepiti, variti, brusiti in vrtati (Navodnik & Kopčič, 1998).

Površina trdnega PMMA je monopolarna, oziroma izraža le elektron-donorske interakcije (γ^-), medtem ko elektron-akceptorskega parametra ni moč zaznati (Chibowski et al., 2002; Radelczuk et al., 2002). Vrednost proste površinske energije PMMA je med $40,6$ in $41,9\text{ mJ/m}^2$ (Radelczuk et al., 2002), obstajajo pa razlike pri izmerjeni prosti površinski energiji v odvisnosti od vlažnosti okolja (Holysz et al., 2008).

Glede odpora na ogenj in visoke temperature je potrebno poudariti, da se zamrežen PMMA ne topi, modul elastičnosti (E') pa ne pade značilno,



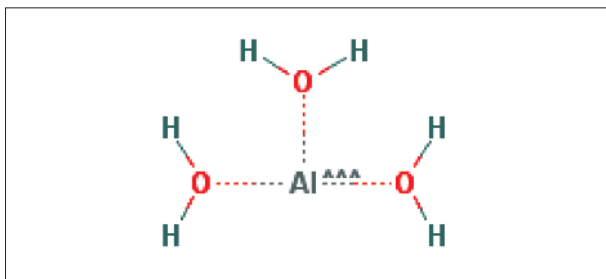
Slika 1. Graf analize razpada PMMA (polimetil metakrilat) z diferencialno dinamično kalorimetrijo (DSC) ob prisotnosti zraka (prekinjena črta) in dušika (polna črta). Masa PMMA je znašala 15,5 oziroma 9,8 mg, stopnja segrevanja pa $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (Peterson et al., 1999)

Figure 1. Overlay of differential dynamic calorimetry (DSC) scans collected under air (dashed line) and nitrogen (solid line). The masses of PMMA (polymethylmethacrylate) samples are 9,8 and 15,5 mg for scans under N_2 and air, respectively. The heating rate is $20\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ (Peterson et al., 1999)

dokler se ne pojavi termični razpad (Forrest, 2002). Slednji je odvisen od stopnje polimerizacije polimera, prisotnosti oziroma koncentracije kisika in dušika v eksperimentalnem okolju (Slika 1), velikosti vzorcev ter tudi od načina polimerizacije. Tako je na primer PMMA, ki je polimeriziran z iniciatorjem benzoil peroksidom, manj stabilen od termično polimeriziranega PMMA brez prisotnosti iniciatorjev (Pielichowski & Njuguna, 2005). Termični razpad PMMA je seveda odvisen tudi od eksperimentalnih pogojev, zato se ugotovitve raziskovalcev v literaturi tudi razlikujejo (Kashiwagi et al., 1986; Peterson et al., 1999; Forrest, 2002; Ferriol et al., 2003; Pielichowski & Njuguna, 2005).

V gradbeništvu se PMMA uporablja za zasteklitve streh, pregradne stene za rastlinjake in zimske vrtove, sanitarne instalacije, kopalne kadi, tuš kadi, bazene, kabine za tuširanje, sanitarne celice, prozorne cevovode itd. Možno ga je uporabiti v optiki, pri izdelavi gospodinskih aparatov, v elektrotehniki, avtomobilski in letalski industriji, v pisarniški opreми, reklamnih panojih in razni signalizacijski opreми ter v medicini (Navodnik & Kopčič, 1998).

3 ALUMINIJEV HIDROKSID (ATH) 3 ALUMINUM TRIHYDROXIDE (ATH)



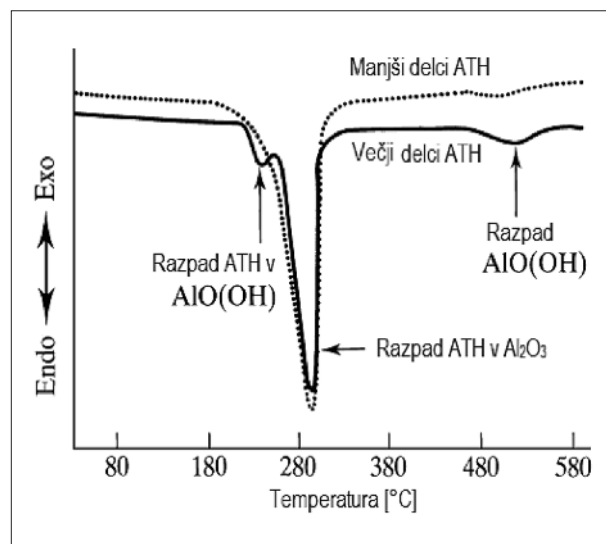
Slika 2. Strukturna formula ATH.
Figure 2. Structure formula of ATH.

ATH ($\text{Al}(\text{OH})_3$) je krhek, bel, netoksičen material, topen v močnih kislinah in bazah, relativno mehek (trdnost po Mohsu je približno 3) in neabraziven. Je aktivni antipiretik in eden izmed najbolj razširjenih samougasljivih (protivžignih) dodatkov oz. polnil polimerov in polimernih kompozitov. Obstaja več kristalnih oblik aluminijevega hidroksida, a le gibsit se uporablja kot protivžigni dodatek (Rothon, 2003). Priljubljen je zaradi nizke cene, dobre sposobnosti dušenja ognja in netoksičnega dima (Mouritz & Gib-

son, 2006), dostopnosti v širokem spektru velikosti in oblik ter možnosti površinske obdelave. Pogosto je potrebno dodati 50 % ali več polnila, ki naj bi bilo enakomerno razporejeno v polimerni matrici, da bi zagotovili dober odpor proti ognju (Rothon, 2003; Mouritz & Gibson, 2006). Pri gorenju je ATH aktiven tako v trdnem kot prašnatem stanju, zato je izjemno učinkovit pri dušenju ognja in dima. Glavni mehanizem v trdnem stanju pri dušenju ognja je absorpcija toplote (Mouritz & Gibson, 2006). Začetek termičnega razpada ATH je med 180 in 200 °C (Camino et al., 2001; Laoutid et al., 2009; Hull et al., 2011), ko se začne sproščati voda in nastajati aluminijev oksid (Enačba ... (2)), nadaljnji razpad pa poteka med 220 in 440 °C (Camino et al., 2001; Mouritz & Gibson, 2006). Pri popolnem razpadu izgubi 34,6 % vode (Rothon, 2003), temperatura rekristalizacije pa je 2000 °C (Basaran et al., 2008).



Reakcija razpada se pojavi v dveh stopnjah, ki sta odziv endotermnih tranzicij. Vmesni produkt, znan kot boehmit (AlOOH), ima veliko manjšo endotermno energijo. Sicer pa to tranzicijo bolje zaznamo pri večji velikosti delcev ATH (Rothon, 2003; Laoutid et al., 2009), kar je razvidno na sliki (Slika 3). ATH je zelo



Slika 3. Vpliv velikosti delcev ATH (aluminijevega hidroksida) na njegov razpad (Rothon, 2003)
Figure 3. The effect of particle size on the decomposition pathway of ATH (aluminium trihydroxide) (Rothon, 2003)

učinkovit pri zmanjševanju stopnje sproščanja toplote, zaradi česar upočasnjuje pirolizo. Njegova prisotnost v kompozitih zmanjša oddano toploto za 15 do 40 %, odvisno od dovajane energije (Kaminsky et al., 2004). Pri endotermnem razpadu polnilo v polimerni matrici absorbira nekaj več kot polovico energije, ki se sprošča pri gorenju, vendar pa obstaja razlika med absorpcijo energije pri trdni in plinasti fazi mineralnih polnil (Hull et al., 2011).

Reakcija razpada ATH ima več različnih vplivov na gorenje polimera v katerem se nahaja (Mouritz & Gibson, 2006):

- absorbira 1050 kJ/kg ATH, zaradi česar se polimer ohlaja,
- nastali Al_2O_3 pri razpadu ATH oblikuje toplotno izolacijo polimera,
- sproščena vodna para redči koncentracijo vnetljivih plinov in oblikuje nastanek plinske zaščitne plasti.

ATH je učinkovit protivžigni dodatek za različne polimere: poliester, epoksi smole, etilen-propilendien-terpolimer (EPDM) (Mouritz & Gibson, 2006; Balachandran et al., 2012; Shi et al., 2012). Vendar pa z dodajanjem ATH ne dosežemo nujno enake stopnje odpora proti ognju, ki ga izkazujejo že po naravi odporni polimeri, kot so fenolne smole (Mouritz & Gibson, 2006). Uporaba ATH kot polnila in zaviralca ognja je možna tudi v tako imenovanih lesno-plastičnih kompozitih (WPC) (Garcia et al., 2009).

Tudi v Kerrocku ima ATH nalogo polnila in protivžignega dodatka (izboljša toplotno stabilnost in prevodnost), hkrati pa zmanjša porabo polimera PMMA ter izboljša dielektrične lastnosti (Duggins, 1974b). Običajno velja, da imajo polnila v obliki drobnih delcev (prahu, kristalov) pomembno vlogo pri mehanskih lastnostih kompozita, saj izboljšajo tlačno in strižno trdnost kompozitov, zmanjšajo pa natezno trdnost in povečajo utrudljivost materiala. Poleg velikosti delcev, oblike, dimenzijskega razmerja, porazdelitve v polimerni matrici in elastičnega modula vseh sestavin lahko na obnašanje sistema (kompozita) s praškastimi polnili vplivajo tudi: moč adhezivne vezi med polimerno matrico in polnilom ter porazdelitev in aglomeracija delcev. Na splošno velja, da se zaradi polnila voljnost matrice zmanjša in postane bolj krhka ter odvisna od velikosti delcev (Basaran et al., 2008).

Pri uporabi aluminijevega hidroksida kot polnila je potrebno zagotoviti njegovo kompatibilnost s po-

limerom. Rešitev je v uporabi organo-silanov, na katere se ATH dobro odziva in so dober izbor za modifikacijo njegove polarne površine (Rothon, 2003). Prosta površinska energija ATH znaša $215,22 \text{ MJ/m}^2$, od tega znaša disperzni del $42,59 \text{ MJ/m}^2$, polarni pa $172,63 \text{ MJ/m}^2$ (Bunker et al., 2008). Bunker in sodelavci (2008) so izračunali delo adhezije v sistemu PMMA+ATH, ki je znašalo 140 MJ/m^2 , vendar pa je pri tem potrebno poudariti, da niso uporabili oprijemalnega sredstva, čigar vlogo opisujemo v naslednjem poglavju.

4 SILAN

4 SILANE

Silani z nizko molekularno maso, ki vsebujejo organske funkcionalne skupine z afiniteto za določen polimer, so oprijemalna sredstva, ki se jih uporablja za ojačanje plastomerov in duromerov s steklenimi vlakni ali drugimi mineralnimi polnili (Saechtling, 1995). Uporabo silanov pri izdelavi Kerrocku podobnih kompozitnih plošč opisuje že Osborn s sodelavci (1981). V kompozitnih ploščah Kerrock je silan vezni člen med ATH in PMMA. Pri tem je potrebno zagotoviti, da se organska funkcionalna skupina silana ujema z matrico polimera, saj le tako lahko vzpostavimo kemijsko vez med tema dvema elementoma (Rothon, 2003). Hidrolizirana silanol skupina reagira s hidroksilnimi skupinami na površini anorganske komponente in tako nastanejo vodikove vezi. Sledi kondenzacija, pri kateri se tvorijo oksanske vezi. Nastanek oksanskih in vodikovih vezi je reverzibilna reakcija (Walker, 2003).

Substrat ima lahko na molekularno strukturo deponiranega silana (MEMO) ključen vpliv. Plasti deponiranih molekul silana so lahko kemijsko ali fizikalno vezane (angl. »chemisorbed and physisorbed«) na površini mineralnih substratov. Količina kemijsko in fizikalno vezanih molekul je odvisna od: (i) kemijske funkcionalnosti površine substrata, (ii) količine deponiranega silana in (iii) pH okolja, ki je odvisen od kisl/bazičnih lastnosti substrata. Stopnja kemisorpcije je pri silanu MEMO najvišja na nevtralnih substratih, pri kisljih ali bazičnih substratih pa je bolj odvisna od kemijske funkcionalnosti površine.

Komercialno dostopni silani imajo običajno alkoksi osnovo in vsebujejo le eno organsko skupino (OR), ki je vezana na silicij: R-Si-(OR)_3 . R predstavlja hidrolizirajočo skupino, ki reagira s hidroksilnimi

skupinami na površini polnila. Skupina OR je povezana preko hidrolitično stabilne vezi med silicijem in ogljikom. Lahko je inertna ali pa vsebuje reaktivne funkcionalne organske skupine, kot so vinilna, amino, akrilna in tako naprej (Rothon, 2003).

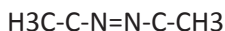
Silani so lahko učinkoviti tako, da jih predhodno naneseemo na substrat, ali pa jih dodajamo kot aditive raznim premazom. Dobra lastnost silanov je, da preprečujejo aglomeracijo delcev, izboljšajo omočenje, povečajo hidrofobnost, izboljšajo korozijsko odpornost, električno prevodnost v prevodnih sistemih in odpornost na kisline, z medsebojno povezavo pa tvorijo kompleksne tridimenzionalne mreže (Rothon, 2003; Walker, 2003). Pri uporabi silanov v sistemih s polnili se lahko spremeni tudi reologija. Silani (predvsem amino-silani) lahko delujejo kot utrjevalci ali pospeševalci utrjevanja v epoksidnih in uretanskih lepilih, s tem pa tudi zmanjšajo uporabni čas mešanice (Walker, 2003).

5 KEMIJSKE OSNOVE SINTEZE KERROCKA

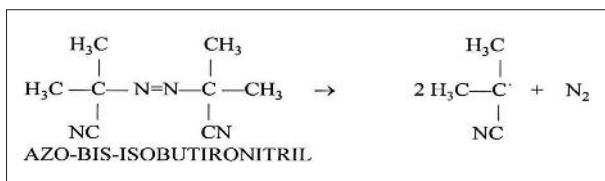
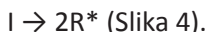
5 CHEMICAL BASIS OF KERROCK SYNTHESIS

Glavni mehanizem pri sintezi Kerrocka je radikalna polimerizacija MMA v PMMA. Polimerizacija s prostimi radikali vključuje nestabilne kemijske vrste (R – prosti radikali) s prostimi elektroni. Prosti radikali lahko nastanejo s kemijsko reakcijo, npr. z razpadom organskih peroksidov, kot je benzoil-peroksid (Cardarelli, 2008). Radikalna polimerizacija PMMA pri proizvodnji Kerrocka sledi trem korakom:

1. Faza iniciacije



Molekula iniciatorja razpade v radikalsko obliko:

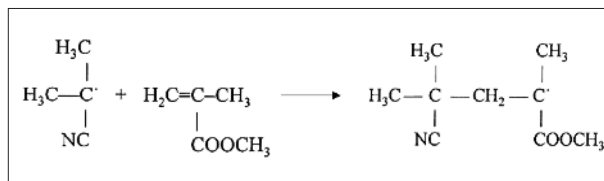


Slika 4. Faza iniciacije: molekula iniciatorja azo-bis-isobutironitril razpade v radikalsko obliko

Figure 4. Initiation phase: disintegration of initiator molecule azo-bis-isobutyronitrile

2. Faza propagacije (rast verig)

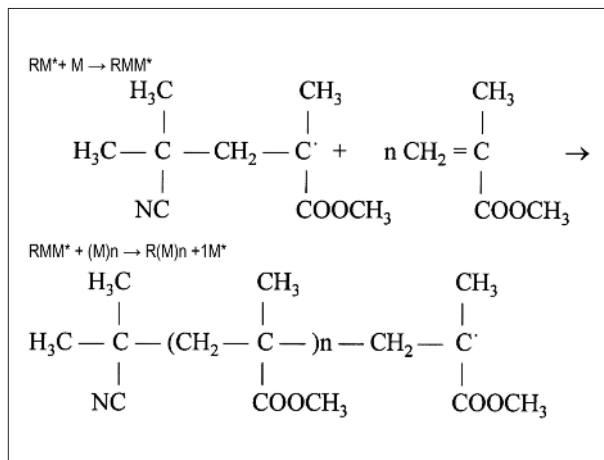
Radikali iniciatorja aktivirajo molekulo monomera v radikalsko obliko: $\text{R}^* + \text{M} \rightarrow \text{RM}^*$ (Slika 5).



Slika 5: Faza propagacije: radikali iniciatorja aktivirajo molekulo monomera v radikalsko obliko

Figure 5: Propagation phase: initiator radicals activating the monomer molecule into the radical form

Po aktivaciji se s hitro verižno reakcijo veliko število ostalih monomernih enot »pripne« na aktivne molekule (adicija), kar sproži rast verig (Slika 6).



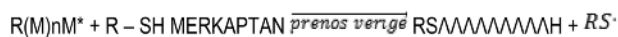
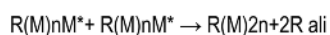
Slika 6. Adicija monomernih enot na aktivne molekule

Figure 6. Addition of monomer units on active molecules

3. Faza terminacije

(prekinitev oz. zaključek reakcije)

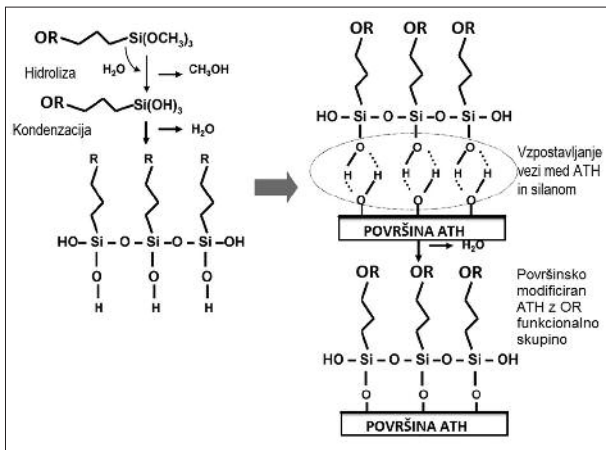
Reakcija se zaključi, ko aktivnostni radikal izgine. To se lahko zgodi z vezavo dveh radikalskih verig ali prenosom radikalskega mesta na neko drugo molekulo.



5.1 REAKCIJE SILANA Z ATH IN MMA

5.1 REACTION OF SILANE WITH ATH AND MMA

Najprej je potrebno hidrolizirati silansko skupino, sledi vezava vodika na površino (Slika 7), nato kondenzacija in polimerizacija ter reakcija s polimerom. Hidroliza se lahko odvija na površini delcev ATH ob prisotnosti vode ali v raztopini pred uporabo. V nevtralnih in rahlo kislih vodnih raztopinah hidroliza poteka hitro, v ogljikovodikovih topilih pa počasi (Walker, 2003). Po hidrolizi silana se vzpostavi kemijska vez med njim in ATH, na drugi strani molekule silana pa imamo akrilno vinilno skupino (OR), ki



Slika 7. Hidroliza in kondenzacija silana ter njegova vezava na površino ATH (prirejeno po Joni et al., 2010)

Figure 7. Hydrolysis and condensation of silane and its reaction with ATH surface (adapted from Joni et al., 2010)

vstopa v radikalsko reakcijo med polimerizacijo MMA. Pri tem se tvori primarna kemijska vez med silanom in PMMA (Joni et al., 2010).

5.2 DODATKI

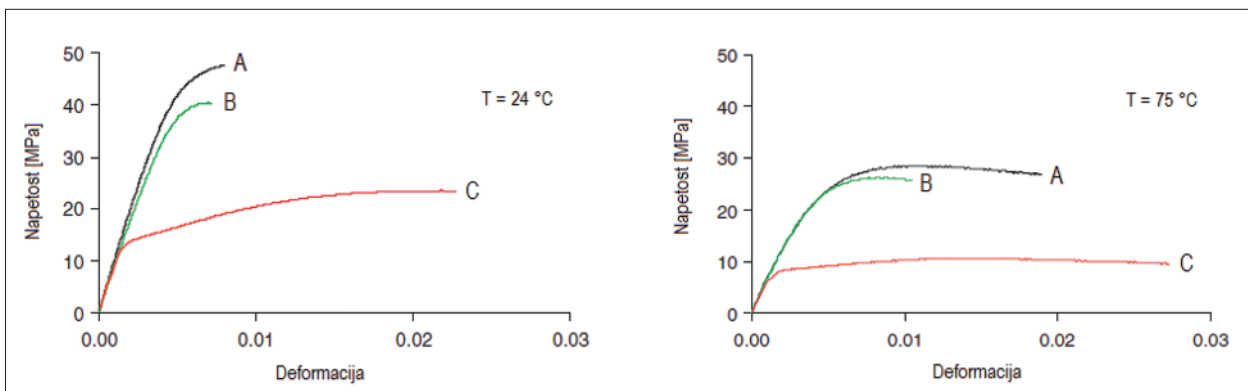
5.2 ADDITIVES

V disperzijo Kerrocka se dodajajo še zamreževalci, razni dodatki, mehčala, tiksotropna sredstva, pigmenti, ločilna sredstva, inhibitorji in katalizatorji. Uporaba dodatkov in njihov vpliv na lastnosti PMMA/ATH kompozitov je opisana tudi v nekaterih patentih, kot so na primer US 4 251 576 (Osborn et al., 1981), US 4 916 172 (Hayashi & Kameda, 1990), US 5 079 279 (Hayashi & Kameda, 1992) in US 5 708 066 (Otremba et al., 1998).

6 LASTNOSTI IN UPORABA KERROCKA

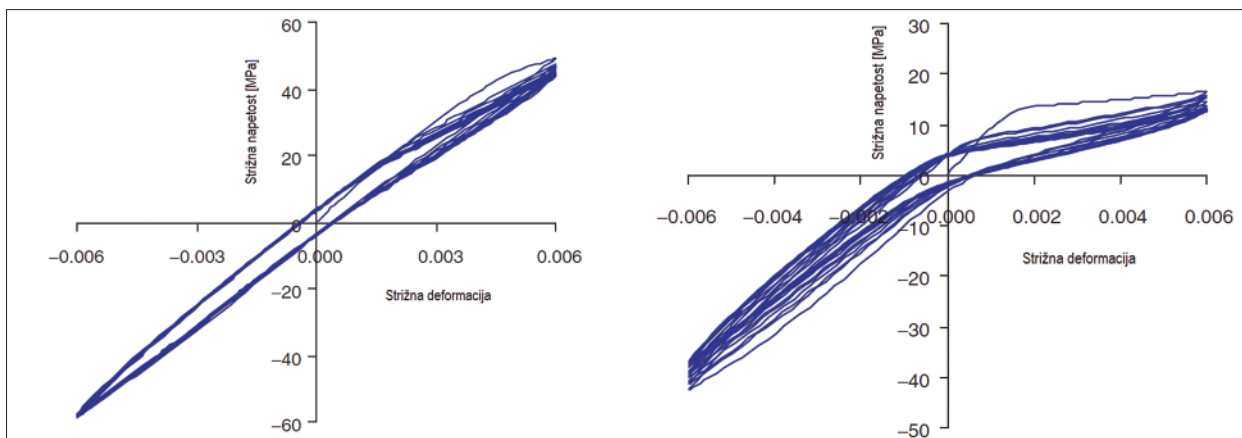
6 CHARACTERISTICS AND APPLICATIONS OF KERROCK

Na splošno so mehanske lastnosti polimernih kompozitov z anorganskimi polnili močno odvisne od morfologije stične površine (oblika delcev polnila, njihova velikost in porazdelitev) (Joni et al., 2010) in stopnje adhezije med polimerno matrico in polnilom. Močnejša adhezijska vez povzroča večjo končno natezno trdnost materiala, a zmanjša njegovo voljnost v primerjavi z voljnostjo polimerne matrice same (Slika 8). Na drugi strani slabitev adhezijske vezi med polnilom in matrico zmanjša končno moč materiala, a poveča njegovo voljnost (Basaran et al., 2008).



Slika 8. Enoosne natezne napetostno-deformacijske krivulje kompozitov: A (s promotorjem adhezije), B (brez dodatkov) in C (z odbojnim promotorjem) pri temperaturah 24 in 75 °C (prirejeno po Basaran et al., 2008)

Figure 8. Uniaxial tension stress-strain curves for composites: A (with adhesion promoting additive), B (without additives) and C (with debonding promoting additive) at 24 and 75 °C (Basaran et al., 2008)



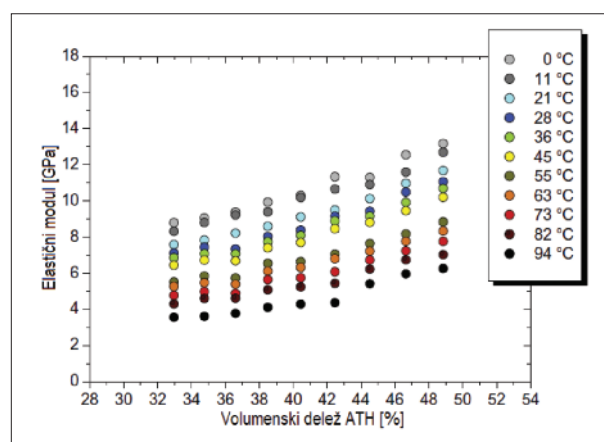
Slika 9. Histerezne zanke strižne napetosti v odvisnosti od strižne deformacije za kompozit s promotorjem adhezije (levo) in odbojnim promotorjem (desno) pri 24 °C in amplitudi strižne deformacije 0,6 % (Basaran et al., 2008)
 Figure 9. Stress-strain hysteresis loops for composite with adhesion promoting additive (left) and composite with debonding promoting additive (right) at different temperatures (Basaran et al., 2008)

Pri kompozitih z dodanim promotorjem adhezije v tlačnem območju ni opaziti degradacije trdnosti, medtem ko se pri kompozitu brez promotorjev kaže degradacija tako v nateznem kot v tlačnem območju. To je verjetno posledica dejstva, da je v območju natega PMMA matrica prevzela vse obremenitve (in s tem tudi lastnosti materiala), saj se ATH odlepi od matrice ali pa se prelomi na intergranularni ravni in nastanejo razpoke. V tlačnem območju se te razpoke zaprejo, vsi sestavni elementi zopet delujejo kot kompozit, v polnilu pa nastane tudi deformacija. Posledica tega je nesimetrična histerezna zanka (Slika 9 desno), ki prikazuje obnašanje kompozita z odbojnim promotorjem (Basaran et al., 2008).

Mehanske lastnosti PMMA/ATH kompozita so tudi odraz disperzije ATH delcev, ki pa je ravno tako odvisna od interakcije na stični površini med ATH in PMMA. Joni in sodelavci (2010) so proučevali vpliv količine silana na mehanske lastnosti kompozita in ugotovili, da se je pri večjih koncentracijah silana (npr. 5 in 25 ut. %) T_g premaknila v nižje temperaturno območje v primerjavi s čistim PMMA in ostalimi PMMA/ATH kompoziti z različno vsebnostjo silana. Zaradi odvečnega silana se struktura stične površine namreč ni izboljšala. Pri 0,5 ut. % deležu silana pa se je T_g kompozita premaknila v rahlo višje temperaturno območje, struktura in adhezija na stični površini pa se je izboljšala. Vpliv silana na Rockwellovo trdnost in Youngov modul je bil podoben vplivu na dinamične mehanske lastnosti. Pri optimalni količini silana (1 ut. % pri 10 ut. % ATH v kompozitu) sta Rock-

wellova trdnost in Youngov modul kazala najboljše vrednosti, kar je posledica interakcije na stični površini med ATH in PMMA. Youngov modul in Rockwellova trdnost PMMA/ATH kompozita sta torej najbolj odvisna od disperzije in ločenosti ATH delcev v polimerni matrici PMMA (Joni et al., 2010).

Elastični modul materiala kot je Kerrock je odvisen od prostorninske vsebnosti ATH in temperature (Slika 10). Z naraščajočo vsebnostjo ATH od 33 do 49 volumenskih % se elastični modul izboljša za 35 %, ob naraščajoči temperaturi od 0 do 94 °C pa se zmanjša za 60 % (Stapountzi et al., 2009).



Slika 10. Elastični modul ATH-PMMA kompozita v odvisnosti od vsebnosti ATH in temperature (Stapountzi et al., 2009)
 Figure 10. Flexural modulus vs. filler volume fraction for ATH-PMMA composites (Stapountzi et al., 2009)

Utrudljivost, oziroma življenjska doba kompozita je ravno tako odraz jakosti površinske vezi med polnilom in matrico. Prispevek delcev ATH polnila k mehanizmu prenašanja sil v kompozitu brez promotorja je manjši kot pri kompozitu z dodanim promotorjem adhezije. Ta mehanizem pa je odvisen tudi od jakosti vezi na stični površini med polnilom in matrico. Prisotnost delcev polnila očitno zmanjša življenjsko dobo in poveča utrudljivost kompozita. Ključna razpoka v kompozitu, ki povzroči njegovo pretrganje, nastane šele takrat, ko razpade polimerna matrica, zato je življenjska doba kompozita odvisna od stopnje napetosti v sami polimerni matrici (Basaran et al., 2008).

6.1 OBDELAVA KERROCKA

6.1 PROCESSING OF KERROCK

Kerrock je material z zelo raznovrstno uporabo. Možno ga je uporabljati za kuhinjske pulte, kopalniške elemente (Duggins, 1974a in 1974b), pomivalna korita (Peters & Young, 2003), fasadne elemente (Mihelič, 2011), reklamne panoje, opremo javnih in tako imenovanih čistih prostorov (bolnic, farmacevtskih, medicinskih ter ostalih laboratorijev). Njegovo estetsko vrednost povečajo razni barvni in granitni učinki (Buser et al., 1978; Buser et al., 1979). Lahko ga skobljamo, brusimo, rezkamo, stružimo, vrtamo, termično oblikujemo in lepimo. Vsi postopki obdelave so natančno opisani v navodilih proizvajalca, zato bi se v tem članku posvetili le termičnemu oblikovanju, oziroma tako imenovanemu »termoformiranju«.

Termično oblikovanje Kerrocka omogoča njegova vsebnost PMMA. Termoformiranje poteka tako, da material segrevamo in nato preoblikujemo. Na ta način je mogoče izdelati trajne tridimenzionalne sklede (umivalniki, pomivalna korita, tuš kadi ipd.). Pred termoformiranjem moramo zagotoviti enakomerno segrevanje površine Kerrock plošče, da zmanjšamo oziroma izločimo vpliv temperaturnih gradientov, ki lahko povzročijo pojav gub in razpok (Peters & Young, 2003). Segrevamo jih lahko v toplotračnih pečeh ali vročih stiskalnicah z električnimi grelci na temperaturi 160 ± 10 °C. Peters in Young (2003) priporočata temperaturni razpon med 135 in 170 °C, vendar poudarjata, da je temperatura odvisna od barve KP in deleža ATH v njej. Pri segrevanju je treba paziti, da temperatura ne preseže meje 170 °C, saj lahko poškoduje površino plošče, pri prenizki temperaturi pa se lahko material ob termo-

formiranju zlomi ali pa na mestu krivljenja zbledi (Peters & Young, 2003). Beljenje materiala med termoformiranjem je posledica lomljenja in dezintegracije delcev polnila. Pri vseh temperaturah in stopnjah termoformiranja se stopnja beljenja večja z vsakim naslednjim ciklom termoformiranja zaradi večje gostote entitet, ki lomijo svetlobo. Pri termoformiranju pri nižjih temperaturah je lomljenje delcev polnila glavni mehanizem deformacije, kar povzroča višjo intenziteto beljenja materiala kot pri termoformiranju pri višjih temperaturah. Nad T_g PMMA je deformacija v polimeru zmerna. Velika mikro-deformacijska območja okoli aglomeratov ATH nad 100 °C pa povzročajo dezintegracijo delcev in ne njihov lom (Günel & Basaran, 2009).

7 RECIKLIRANJE KERROCKA

7 RECYCLING OF KERROCK

Kerrock lahko recikliramo z depolimerizacijo ali pirolizo, vendar oboje zahteva velik energijski vložek. Druga možnost reciklaže je predelava odpadnih produktov z dodajanjem PMMA smole, oziroma drugega plastomera in predelavo zamreženih polimerov s posebnimi dodatki ter ponovnim taljenjem odpadka in preoblikovanjem (Kočevar & Beličič, 2009). Piroliza PMMA je sicer že ustaljen način pridobivanja monomera metilmetakrilata (MMA), saj je pri 450 °C možno pridobiti kar 97,2 % MMA. S pirolizo kompozita PMMA/ATH pa je možno pridobiti le 58 % monomera MMA. Z znižanjem temperature na 400 °C se rahlo poveča delež pridobljenega MMA na 65 %. Tako nizek delež pridobljenega MMA je posledica vpliva vode, ki se sprošča pri pirolizi ATH in kemičnih stabilizatorjev v kompozitu (Kaminsky et al., 2004).

Kočevar in Beličič (2009) sta razvila drugačen postopek recikliranja kompozita. Ta temelji na povezovanju uprašenega kompozitnega odpadka PMMA/ATH. Primerno količino odpadnih prašnih delcev ali delcev do velikosti 1 cm x 1 cm je možno stiskati pri povišani temperaturi (med 120 in 250 °C). Pri takšnih pogojih se delci povežejo v dimenzijsko stabilen, trden končni izdelek s trdno in gladko površino. Glavna prednost tega postopka je, da omogoča cenovno sprejemljivo recikliranje velikih količin prašnega kompozitnega odpadka (Kočevar & Beličič, 2009), vendar je zaradi estetskih in nekaterih mehanskih ter fizikalnih lastnosti neprimeren za uporabo v komercialne namene. Tušar in sodelavci (2011) so za odpadne

produkte Kerrocka v obliki prašnih delcev našli popolnoma drugačno rešitev in jih uporabili kot polnilo za asfalt. Kerrock prah po zrnivosti namreč ustreza polnilu, ki je najmanjša kamnita frakcija v asfalti zmesi, zato so z dodajanjem prahu izboljšali odpornost asfaltne zmesi na tvorjenje kolesnic in na pokanje pri nizkih temperaturah.

V preteklih nekaj letih so potekale raziskave in razvoj novih načinov reciklaže, oziroma ponovne uporabe odpadnih in stranskih produktov Kerrocka. Skupni imenovalac teh raziskav je bila povezava med Kerrockom in lesom ter ideja o izboljšanju lastnosti lesno-plastičnih kompozitov, oziroma pridobitev novega kompozitnega sistema, ki vključuje Kerrock in les. Avtorji so pri tem proučevali kompatibilnost Kerrocka in lesa, oziroma vzpostavljane adhezije med Kerrockom in lesom. Ugotovljeno je bilo, da je z lepili, ki se najpogosteje uporabljajo v lesni industriji (urea-formaldehid (UF), melamin-urea-formaldehid (MUF) in fenol-formaldehid (FF)), Kerrock mogoče lepiti z lesom in pri tem doseči relativno visoke vrednosti strižne trdnosti lepilnega spoja (Vovk & Šernek, 2015). V teh raziskavah se je najbolje obneslo MUF lepilo, pri katerem je povprečna strižna trdnost lepilnega spoja dosegla $14,72 \text{ N/mm}^2$. V drugem članku avtorji ponudijo rešitev za izboljšanje strižne trdnosti lepilnega spoja med Kerrockom (PMMA/ATH kompozit) in lesom z uporabo lepila za les in silanov (Vovk et al., 2014). Predvideli so, da je na površini Kerrocka dovolj odprtih površin ATH delcev, kjer se nahajajo proste $-OH$ skupine, na katere je možno vezati silane s primernimi funkcionalnimi skupinami in tako modificirati površino Kerrocka. Povprečna strižna trdnost kontrolnih preizkušancev pri tej raziskavi je bila višja kot v prejšnji, in sicer $16,5 \text{ N/mm}^2$, medtem ko so preizkušanci z modificirano površino PMMA/ATH dosegali kar $20,6 \text{ N/mm}^2$ povprečne strižne trdnosti lepilnih spojev (Vovk et al., 2014). Z željo po povečanju strižne trdnosti lepilnega spoja med PMMA/ATH kompozitom in lesom je skupina raziskovalcev proučevala vpliv modifikacije površine PMMA/ATH plošč z zračno plazmo pred lepljenjem z MUF lepilom (Vovk et al., 2017). Rezultati preizkusov strižne trdnosti v teh raziskavah niso pokazali značilnih razlik med vzorci modificiranimi s plazmo in tistimi brez površinske modifikacije. Na podlagi teh raziskav je tudi nastal patent, v katerem avtorji predstavljajo postopek za pridobivanje kompozitnega materiala iz odpadnih produktov PMMA/ATH kompozita, vezanih z amino-

plastičnimi ali fenolnimi lepili, kjer delež lesa, oziroma lignoceluloznih materialov, lahko dosega 89 ut. % (Vovk et al., 2015). V nadaljnjih raziskavah je skupina raziskovalcev izvedla poskuse nanašanja odpadnega PMMA/ATH prahu na lesno površino s pomočjo plazme (Wallenhorst et al., 2015). Avtorjem v tem delu ni uspelo pridobiti homogenega sloja, ugotovili pa so, da je pri procesu nanašanja prahu na lesno površino prišlo do jedkanja PMMA na delcih PMMA/ATH prahu. Posledično so se odkrile nove površine ATH delcev, zaradi česar se je površinska energija PMMA/ATH prahu povišala. Z idejo o pridobitvi homogenega sloja PMMA/ATH prahu na lesni površini so raziskovalci v podobnem postopku nanašanja prahu na površino dodali uprašeno fenol-formaldehidno smolo (Wallenhorst et al., 2017). Ti rezultati so pokazali, da takšen »premaz« oziroma film PMMA/ATH prahu na lesni površini vzdrži približno 2000 abrazijskih ciklov, kar pomeni, da so znatno izboljšali lastnosti nanosa. Takšen »premaz« ima tudi praktični potencial, saj je vodoodporen in ognjeodporen, s čimer zagotovo lahko razširi uporabnost lesa.

8 ZAKLJUČEK

8 CONCLUSION

Kerrock je trd kompozitni material, uporaben v gradbeništvu in notranjem opremljanju. Sinergija PMMA in ATH, ki sta glavni sestavini tega kompozita, omogoča enostavno obdelavo in termoformiranje Kerrocka. Njegove mehanske lastnosti so zelo odvisne od morfologije stične površine in adhezije na stični površini med polnilom in polimerno matrico ter od disperzije ATH delcev. Na strukturo stične površine je možno vplivati z različnimi koncentracijami silana, zato je pomembno, da je le-ta optimalna. Na elastični modul kompozita najbolj vplivata vsebnost ATH in temperatura.

Kerrock je zaradi svojih dobrih mehanskih lastnosti, trajnosti in enostavne obdelave ter široke palete različnih barv in barvnih učinkov zelo uporaben material. Vendar pa je na njegovo uporabnost smiselno gledati tudi iz drugega zornega kota: ponovne uporabe, oziroma recikliranja industrijskih odpadkov in gradbenih elementov. Kompozitni prah, ki je najobilnejši ostanek pri proizvodnji Kerrocka in nastane pri brušenju kompozitnih plošč, je možno dodajati asfaltu ali pa iz njega narediti nov kompozitni material z dodatkom PMMA smole, a so stroški pri sled-

njem previsoki za smotrno izdelavo uporabnega materiala. Zaradi posebnosti tega kompozita so znani načini recikliranja povezani s previsokimi stroški ali premajhnim izkoristkom materiala. Recikliranje Kerrocka in njemu podobnih materialov zato ostaja velik izziv, s katerim se je potrebno spopasti. Gre namreč za kvaliteten produkt z veliko dodano vrednostjo, ki ga je smiselno v popolnosti izkoristiti. S tem namenom so raziskovalci v zadnjih letih iskali rešitve v povezovanju odpadnih produktov Kerrocka oz. PMMA/ATH kompozita z lesom in prišli do koristnih rezultatov: od nanosa prahu na leseno površino do kompozita Kerrock-les (oz. PMMA/ATH-les).

9 POVZETEK

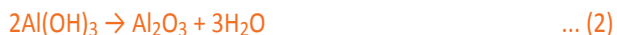
9 SUMMARY

Kerrock is the commercial name for the hard composite material produced by Kolpa, d.d. From Metlika (Slovenia). It can be classified as a hybrid, organic-inorganic material, as it contains 40% by weight of polymethyl methacrylate (PMMA, organic component) and 60% by weight of aluminium hydroxide (ATH, an inorganic component), along with additives for achieving specific properties. A chemical bond via silane with a methacrylic functional group is established between the organic and inorganic components. Kerrock is manufactured in the form of composite panels of various dimensions, colours and structures that can be used for indoor equipment and façade elements. Such a material can be combined with many others, including wood, as it has many properties similar to it. In the article we present the properties of Kerrock constituents, their mutual interactions and the chemical basis of its production. Descriptions of the properties and uses of this composite material, the possibility of recycling and reuse of waste products, and a description of Kerrock's compatibility with wood have also been presented.

The PMMA macromolecule was synthesized for the first time in 1931, and is classified as a polyaddition resin based on a methyl methacrylate monomer (MMA). PMMA is a transparent, rigid and solid thermoplast, resistant to atmospheric influences and UV radiation. The upper temperature at which the PMMA is used for processing is 90 °C, while the glass transition temperature (T_g) is about 105 °C. PMMA is well tolerated in aliphatic hydrocarbons,

non-polar solvents, aqueous solutions of acids and bases, fats and alcohols (up to 30%). However, it is not resistant to polar solvents (chlorinated hydrocarbons), alcohols (over 30%), benzene-containing gasoline, spirits, nitroacids and nitrosilicates, concentrated acids and certain plasticizers. PMMA is physiologically non-hazardous or non-toxic. It can be sprayed, extruded, thermoformed, glued, welded, sanded and drilled. In the construction industry, PMMA is used for glazing roofs, partition walls for greenhouses and winter gardens, sanitary installations, bath tubs, shower tubs, swimming pools, shower stalls, sanitary cells, transparent pipelines, and so on.

ATH ($Al(OH)_3$) is a fragile, white, non-toxic material soluble in strong acids and bases, relatively soft (Mohs strength is about 3) and non-abrasive. It is an active antipyretic and one of the most widely used self-extinguishing fillers for polymers and polymer composites. It is popular due to its low price, good damping ability and non-toxic smoke, availability in a wide range of sizes and shapes and the possibility of surface treatment. It is often necessary to add 50% or more of the filler, which should be evenly distributed in the polymer matrix to provide a good resistance to fire. At combustion, ATH is active both in solid and powder form and is therefore very effective in suppressing fire and smoke. The onset of thermal decomposition of ATH is between 180 and 200 °C when water starts to form and the alumina is formed (Equation 2). Further decomposition continues between 220 and 440 °C. In complete decomposition ATH loses 34.6% of water and its recrystallization temperature is 2000 °C.



The decomposition reaction ATH has several different effects on the burning of the polymer in which it is located, as follows:

- It absorbs 1050 kJ/kg of ATH, which makes the polymer cool down,
- the resulting Al_2O_3 in the decomposition of ATH forms the thermal insulation of the polymer,
- relaxed water vapor dilutes the concentration of flammable gases and forms a gas protective layer.

When using aluminium hydroxide as filler it is necessary to ensure its compatibility with the polymer. The solution is to use organo-silanes, to which ATH responds well, and these are a good choice for modifying its polar surface. Low molecular weight silanes containing organic functional groups with affinity for a particular polymer are coupling agents used to strengthen thermoplasts and thermosets with glass fibres or other mineral fillers. In Kerrock, silane is a strong link between ATH and PMMA because the organic functional group of the silane matches the matrix of the polymer and establishes a chemical bond between these two elements. Commercially available silanes usually have an alkoxy base and contain one organic group (OR) which is bonded to silicon: $R - Si - (OR)_3$. R represents a hydrolysing group that reacts with hydroxyl groups on the surface of the filler. The OR group is linked through a hydrolytically stable bond between silicon and carbon. It may be inert or it contains reactive functional organic groups such as vinyl, amino, acrylic and so on.

The main mechanism for the Kerrock synthesis is the radical polymerization of MMA to PMMA. Free radical polymerization includes unstable chemical types (R - free radicals) with free electrons. Free radicals can be formed by a chemical reaction, e.g. with the breakdown of organic peroxides. The radical polymerization of PMMA in Kerrock production follows three steps: an initiation phase, propagation phase (chain growth) and termination phase (interruption or completion of the reaction).

The mechanical properties of polymeric composites with inorganic fillers strongly depend on the morphology of the contact surface (the shape of the filler particles, their size and distribution) and the adhesion rate between the polymer matrix and the filler. A stronger adhesion bond produces a higher final tensile strength of the material, but reduces its elasticity compared to the polymer matrix itself. On the other hand, the weakening of the adhesive bond between the filler and matrix reduces the final strength of the material, but increases its flexibility. The mechanical properties of the PMMA/ATH composite are also a reflection of the dispersion of ATH particles, which is also dependent on the interaction on the contact surface between ATH and PMMA. The amount of silane also affects mechanical properties. Thus, at a higher silane content (e.g., 5 and

25% by weight), T_g can move to a lower temperature range compared to pure PMMA and PMMA/ATH composites with a lower silane content. The Young's modulus and the Rockwell strength of the PMMA/ATH composite are most dependent on the distribution of the ATH particles in the polymer matrix. The elastic modulus of materials such as Kerrock depends on the volume content of ATH and the temperature. With an increasing volume of ATH from 33 to 49%, the elastic modulus is improved by 35% and decreases by 60% as the temperature from 0 to 94 °C.

Kerrock is a material with a very diverse range of applications. It is possible to use it for kitchen worktops, bathroom elements, sinks, façade elements, billboards, public equipment and so-called clean rooms (as seen in hospitals, pharmaceutical, medical and other laboratories). Its aesthetic value is enhanced by various colour and granite effects that can be achieved. It can also be planed, sanded, milled, turned, drilled, thermoformed and glued.

Kerrock can be recycled by depolymerization or pyrolysis, but both require a large energy input. PMMA pyrolysis is already a conventional method for the production of methyl methacrylate (MMA), as it is possible to obtain as much as 97.2% MMA at 450 °C. With the pyrolysis of the PMMA / ATH composite, only 58% of the MMA monomer can be obtained. By lowering the temperature to 400 °C, the proportion of MMA obtained is increased to 65% by weight. Another possibility for recycling is based on the connection of powdered composite waste PMMA/ATH at an elevated temperature (between 120 and 250 °C), whereby the particles connect in a dimensionally stable, solid end product with a solid and smooth surface. Other researchers found a completely different application for powdered PMMA/ATH, and used it as a filler for asphalt, which improved the resistance of the asphalt mixture to damage due to wheels and cracks at low temperatures.

In the past few years the research and development of new methods of recycling or re-use of Kerrock waste and by-products have been carried out. The common denominator of these studies is the connection between Kerrock and wood, and the idea of improving the properties of so-called wood-plastic composites, or the acquisition of a new composite system that combines Kerrock and wood. The authors studied the compatibility of Kerrock and wood

by studying the adhesion between them. It has been found that the adhesives that are most commonly used in the wood industry (urea-formaldehyde (UF), melamine urea-formaldehyde (MUF) and phenol-formaldehyde (FF)) can provide good bond strength (approximately 15 N/mm²) between Kerrock and wood. This adhesive bond can be improved using silanes (average shear strength of the adhesive system reached 20 N/mm²), while the results of attempts to improve the adhesive compound by pre-treatment of the PMMA/ATH composite with air plasma are not significantly different from those of control tests. On the basis of these investigations, a patent was created in which the authors presented a process for the production of a composite material from waste products of the PMMA/ATH composite bonded with aminoplastic or phenolic adhesives, where the proportion of wood or lignocellulosic materials can reach 89 weight%. In further research, a team of researchers carried out experiments on the application of waste PMMA/ATH powder onto a wood surface using plasma. The authors did not manage to obtain a homogeneous layer, but in further studies they added a powdered FF resin, which significantly improved the coating.

ZAHVALA

ACKNOWLEDGEMENTS

Prispevek je nastal v okviru projekta KROP Kolpa d.d. - 000477, ki ga sofinancirajo Ministrstvo za gospodarski razvoj in tehnologijo (MGRT), Evropska unija ter podjetje Kolpa, proizvodnja in predelava plastičnih mas, d.d., Metlika in v okviru raziskovalnega programa »Les in lignocelulozni kompoziti«. Raziskovalni program št. P4-0015 je sofinancirala Javna agencija za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije iz državnega proračuna.

LITERATURA IN VIRI

LITERATURE

- Balachandran, N. A., Kurian, P., & Joseph, R. (2012). Effect of aluminium hydroxide, chlorinated polyethylene, decabromo biphenyl oxide and expanded graphite on thermal, mechanical and sorption properties of oil-extended ethylene-propylene-diene terpolymer rubber. *Materials and design*, 40: 80 – 89.
- Basaran, C., Nie, S., Hutchins, C. S., & Ergun, H. (2008). Influence of interfacial bond strength on fatigue life and thermo-mechanical behavior of a particulate composites: an experimental study. *International journal of damage mechanics*, 17: 123 – 147.
- Bunker, S. P., Alsina, M. F., Mundra, M. K., & Guerra, S. (2008). Investigation of cracking behavior of halogen free flame retardant systems. *International wire & cable symposium: proceedings of the 57th IWCS*. http://iwcs.omnibooksonline.com/data/papers/2008/4_2.pdf (Oktober 2012).
- Buser, K. R., Roedel, M. J., & Vassiliou, E. (1978). Simulated granite and its preparation. *United states patent US 4 085 246*: 18 str.
- Buser, K. R., Roedel, M. J., & Vassiliou, E. (1979). Simulated granite and its preparation. *United states patent US 4 159 301*: 17 str.
- Camino, G., Maffezzoli, A., Braglia, M., de Lazzaro, M., & Zammarrano, M. (2001). Effect of hydroxides and hydroxycarbonate structure on fire retardant effectiveness and mechanical properties in ethylene-vinyl acetate copolymer. *Polymer degradation and stability*, 74: 457 – 464.
- Cardarelli, F. (2008). *Polymers and elastomers. V: Materials handbook*. London, Springer: 691 – 750.
- Chibowski, E., Ontiveros-Ortega, A., & Perea Carpio, R. (2002). On the interpretation of contact angle hysteresis. *Journal of adhesion science and technology*, 16: 1367 – 1404.
- Duggins, R. B., Ford, C., & Miller, H. C. (1974 a). Filled polymethyl methacrylate article and a process for its manufacture. *United states patent US 3 827 933*: 5 str.
- Duggins, R. B., & Ford, C. (1974 b). Use of alumina trihydrate in a polymethyl methacrylate article. *United states patent US 3 847 865*: 6 str.
- Ferriol, M., Gentilhomme, A., Cochez, M., Oget, N., & Mieloszynski, J. L. (2003). Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): modelling of DTG and TG curves. *Polymer degradation and stability*, 79: 271 – 281.
- Forrest, M. J. (2002). *Analysis of plastics*. Shrewsbury, Smithers Rapra: 158 str.
- Garcia, M., Hidalgo, J., Garmendia, I., & Garcia-Jaca, J. (2009). Wood-plastic composites with better fire retardancy and durability performance. *Composites: Part A*, 40: 1772 – 1776.
- Gunel, E. M., & Basaran, C. (2009). Micro-deformation mechanisms in thermoformed alumina trihydrate reinforced poly(methyl methacrylate). *Materials science and engineering A*, 523: 160 – 172.
- Hayashi, T., & Kaameda, K. (1990). Reaction curable composition and artificial marble. *United states patent US 4 916 172*: 7 str.
- Hayashi, T., & Kaameda, K. (1992). Reaction curable resin composition and artificial marble. *United states patent US 5 079 279*: 8 str.
- Holysz, L., Chibowski, E., & Terpilowski, K. (2008). Influence of ambient humidity on the apparent surface free energy of poly(methyl methacrylate) (PMMA). V: Contact angle, wettability and adhesion, vol. 5. Mittal, K. L. (ed). Zeist, VST: 95 – 111.
- ISO 19712. (2007). *Plastics - decorative solid surfacing materials – determination of properties-sheet goods*: 42 str.
- Jagger, R. G., & Okdeh, A. (1995). Thermoforming polymethyl methacrylate. *The journal of prosthetic dentistry*, 74: 542 – 545.

- Joni, I. M., Nishiwaki, T., Okuyama, K., Isoi, S., & Kuribayashi, R. (2010). Enhancement of the thermal stability and mechanical properties of PMMA/aluminum trihydroxide composite synthesized via bead milling. *Powder technology*, 204: 145 – 153.
- Kaminsky, W., Predel, M., & Sadiki, A. (2004). Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed. *Polymer degradation and stability*, 85: 1045 – 1050.
- Kashiwagi, T., Inaba, A., Brown, J. E., Hatada, K., Kitayama, T., & Masuda, E. (1986). Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylates). *Macromolecules*, 19: 2160 – 2168.
- Deanin, R. D., & Mead, J. L. (2007). *Synthetic resins and plastics*. V: Kent and Riegel's handbook of industrial chemistry and biotechnology. Kent, J. A. (ed.). New York, Springer: 623 – 688.
- Kočevar, G., & Beličič, A. (2009). Postopek za izdelavo stisnjene plošče iz prahu kompozita polimetilmetakrilata in aluminijevega hidroksida. Patent SI 22995: 10 str.
- Laoutid, F., Bonnaud, L., Alexandre, M., Lopez-Cuesta, J. M., & Dubois, P. (2009). New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials science and engineering R*, 63: 100 – 125.
- Mihelič, M. (2011). Umetni kompozitni material kerrock in njegova uporaba v gradbeništvu. Diplomsko naloga. Ljubljana, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Oddelek za gradbeništvo, Operativna smer: 73 str.
- Mouritz, A. P., & Gibson, A. G. (2006). *Flame retardant composites*. V: Fire properties of polymer composite materials. Dordrecht, Springer: 237 – 286.
- Navodnik, J., & Kopčič, M. (1998). *Plastik-orodjar*. Velenje, Navodnik: 574 str.
- Osborn, P. G., Osmond, D. W. J., & Thorpe, B. J. (1981). Inorganic reinforcing phase dispersed and bonded to polymer matrix. United states patent US 4 251 576: 23 str.
- Otremba, E. D., Friscia, R. M., & McBride, E. F. (1998). Reaction curable composition and solid surface material. United states patent US 5 708 066: 4 str.
- Peters, C. R., & Young, J. E. (2003). Process for making bowls comprising acrylic plastic filled with alumina trihydrate. United states patent US 6 554 944 b1: 17 str.
- Peterson, J. D., Vyazovkin, S., & Wight, C. A. (1999). Stabilizing effect of oxygen on thermal degradation of poly(methyl methacrylate). *Macromolecular rapid communications*, 20: 480 – 483.
- Pielichowski, K., & Njuguna, J. (2005). Thermal degradation of polymeric materials. *Shrewsbury, Smithers Rapra*: 320 str.
- Radelczuk, H., Holysz, L., & Chibowski, E. (2002). Comparison of the Lifshitz-Van der Waals/acid-base and contact angle hysteresis approaches for determination of solid surface free energy. *Journal of adhesion science & technology*, 16: 1547 – 1568.
- Rothon, R. (2003). *Particulate-filled polymer composites* (2nd edition). Shrewsbury, Smithers Rapra: 560 str.
- Saechtling, H. (1995). *International plastics handbook for the technologist, engineer and user*. 3rd edition. New York, Hanser Gardner publications: 595 str.
- Shi, Z., Fu, R., Agathopoulos, S., Gu, X., & Zhao, W. (2012). Thermal conductivity and fire resistance of epoxy molding compounds filled with Si₃N₄ and Al(OH)₃. *Materials and design*, 34: 820 – 824.
- Stapountzi, O. A., Charalambides, M. N., & Williams, J. G. (2009). Micromechanical models for stiffness prediction of alumina trihydrate (ATH) reinforced poly (methyl methacrylate) (PMMA): Effect of filler volume fraction and temperature. *Composites science and technology*, 69: 2015 – 2023.
- Tušar, M., Beličič, A., & Prešeren, M. (2011). Asfalt z dodanim PMMA/ATH: Patentna prijava: P-201100092. Ljubljana, Urad republike Slovenije za intelektualno lastnino. 6 str.
- Vovk, M., Beličič, A., & Šernek, M. (2014). Zdržljivost lesa s kompozitom iz polimetilmetakrilata in aluminijevega hidroksida. *Znanstveno srečanje Gozd in les*.
- Vovk, M., & Šernek, M. (2015). Lepljenje lesa in Kerrocka. *Pedagoška obzorja* 2 (4): 58.
- Vovk, M., Šernek, M., & Beličič, A. (2015). Postopek za pridobivanje kompozitnega materiala iz odpadnih produktov PMMA/ATH kompozita, vezanih z aminoplastičnimi ali fenolnimi lepili. Patent SI 24705 A: 10 str.
- Wallenhorst, L. M., Dahle, S., Vovk, M., Wurlitzer, L., Loewenthal, L., Mainusch, N., ... & Viöl, W. (2015). Characterisation of PMMA/ATH layers by means of atmospheric pressure plasma powder deposition. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2015, 12 str.
- Wallenhorst, L. M., Rerich, R., Vovk, M., Dahle, S., Militz, H., Ohms, G., & Viöl, W. (2017). Enhancing the abrasion resistance of PMMA/ATH layers realised by means of atmospheric pressure plasma powder deposition on wood. Predstavitev plakata na 11. Mednarodni konferenci Wood science and engineering in the third millennium, ICWSE 2017 2.-4. November 2017, Brasov, Romunija.
- Walker, P. (2003). Silane and other adhesion promoters in adhesive technology. V: *handbook of adhesive technology*. Second edition. Pizzi, A., & Mittal, K. L. (eds.). New York, Marcel Dekker, inc.: 209-225.