

Miscela di leganti inorganici con resine sintetiche - Nota II Cemento Portland - acetato di polivinile (*)

Riassunto: Nell'ambito di una ricerca su miscele legante inorganico-polimero, sono state preparate malte e paste di cemento contenenti il 2, il 5, il 10, ed il 20% in peso rispetto al cemento di emulsione polivinilacetica al 50%.

Su provini di queste miscele sono stati determinati tempo di presa, resistenza a compressione, peso specifico e ritiro; inoltre sono stati eseguiti: dilavamento in acido, penetrazione di cloruri, microscopia ottica, analisi termogravimetrica, spettroscopia IR, diffrattometria a raggi X, saggio Anstett, ritiro.

I risultati ottenuti hanno mostrato che le variazioni principali nelle proprietà dei prodotti dipendono dalla quantità di aria inglobata all'atto dell'impasto e che il polimero, almeno per le percentuali minori, non forma films ma si trova sotto forma di grumi isolati.

I prodotti contenenti polimero sono molto sensibili all'umidità dell'ambiente di stagionatura.

Résumé: Au cours d'une étude sur l'addition de matières plastiques en mélange au ciment on a mis en oeuvre des mortiers et des pâtes additionnés de 2, 5, 10 et 20% d'émulsion d'acétate de polyvinyle par rapport au poids de ciment; l'émulsion avait le 50% environ de matières sèches.

On a effectuée des essais de: évolution de la prise, ouvrabilité, résistance à la compression, densité, résistance aux solutions acides et aux chlorures, microscopie, analyse avec balance thermique, spectroscopie I.R., X.R.D., essai Anstett, retrait.

On a vu ainsi que les propriétés des mortiers de ciment-résine sont influencées de la pourcentage d'air retenue et que le polymère n'est pas sous forme de film, mais sous forme de grumeaux isolés.

L'eau et l'air très humide ont une influence défavorable sur les mortiers additionnés de résine.

Summary: During a research work on mixtures of polymeric materials and inorganic binders, mortars and pastes of Portland cement containing 0, 2, 5, 10 and 20% of polyvinylacetate emulsion were prepared; the emulsion contained 50% of dry substance.

These compositions were tested for: setting time, compressive strength, specific weight, shrinkage, microscopy, thermogravimetry, X.R.D., I.R. spectroscopy, leaching in acids, chlorides penetration, Anstett test.

The study shows that the properties of mortars containing polyvinylacetate are related with the air entrainment and the resin does not form films, but it is coagulated as isolated lumps.

(*) Memoria presentata dall'Accademico DOMENICO MAROTTA.

1. INTRODUZIONE

Malte e calcestruzzi di cemento, pur essendo tra i materiali da costruzione più usati, presentano alcune caratteristiche non del tutto soddisfacenti, come: sensibilità ad alcuni tipi di acque, resistenza a trazione, resilienza, comportamento in caso di ripresa dei getti, conduttività elettrica, permeabilità, riduzione di lavorabilità per diminuzione del rapporto acqua/cemento.

Per ovviare, almeno in certe applicazioni, ad uno o più di questi inconvenienti, è da alcuni anni allo studio l'impiego di prodotti compositi, ottenuti mescolando i tradizionali leganti inorganici con polimeri sintetici; l'acetato di polivinile (PVA) è il più usato di tali polimeri.

La prima citazione di questi leganti misti è contenuta, per quanto ci consta, in un brevetto britannico del 1944 (1), mentre è del 1956 il primo lavoro sperimentale dovuto a J. M. Geist e coll. (2).

Tutti gli Autori che se ne sono occupati sono concordi nell'ammettere che i manufatti costituiti da cemento e PVA sono molto sensibili all'umidità dell'ambiente di stagionatura: umidità relativa (U.R.) superiori all'80% portano a valori scadenti delle resistenze meccaniche (3,4).

Non esiste invece accordo circa l'andamento di tali resistenze dopo conservazione in ambienti più secchi; in ciò sembra giocare un ruolo importante la costituzione della emulsione poliacetovinilica impiegata (5,6).

I prodotti migliori sono comunque stati ottenuti con aggiunte del 10-20% di PVA in peso rispetto al cemento (7, 8, 9); in tali percentuali il polimero riempirebbe i vuoti esistenti nelle paste e malte di cemento indurite, rinforzando la struttura del legante; quantità superiori formerebbero invece una struttura continua di polimero che, sostituendosi a quella del gelo di cemento, porterebbe ad uno scadimento delle proprietà meccaniche (2).

L'idratazione del cemento risulterebbe secondo alcuni migliorata (2), mentre secondo altri ciò non avviene (2,8).

In ogni caso il polimero migliora la lavorabilità e le proprietà di adesione delle paste e delle malte.

Per ulteriori citazioni bibliografiche rimandiamo alle pubblicazioni di G. J. HAMER (10), C. F. DERRINGTON (11) e soprattutto di H. PIEZCHALA (4). Ricordiamo inoltre il bollettino Rilem n. 28 del 1965 (12) ed il contributo apportato dal Simposio Rilem tenuto a Parigi nel 1967, che costituisce una rassegna abbastanza recente delle possibilità di impiego delle resine sintetiche nei materiali da costruzione (13); i risultati di questo simposio sono stati commentati e chiaramente correlati da P. C. KREJBERG (14).

Nell'ambito di una ricerca (16,17) tendente ad apportare un contributo alla conoscenza delle proprietà e delle possibilità di impiego di prodotti compositi costituiti da leganti inorganici e resine sintetiche, vengono prese in considerazione nel presente studio le miscele cemento Portland-resina poliacetovinilica.

2. PARTE SPERIMENTALE

2.1. Preparazione dei campioni e materiali impiegati

Sono stati impiegati un cemento Portland 425 della produzione corrente ed una sabbia rispondenti alle Norme Italiane (12).

Le proprietà dell'emulsione poliacetovinilica impiegata sono riportate nella tabella I; trattandosi di un prodotto commerciale essa conteneva anche, oltre alla resina di base, altri costituenti (plastificante, emulsionante, catalizzatore, ecc.); l'influenza di questi componenti secondari è stata studiata, come sopra detto, da M. MATTIOTTI (3) e da ZIVICA (4).

TABELLA I
CARATTERISTICHE DELL'EMULSIONE POLIACETOVINILICA USATA

Peso specifico	1,07
pH	4
Viscosità a 20°C Brookfield RVE 20 gir/min., cP	20.000-40.000
Diametro medio delle particelle in micron	2
Sostanza secca %	53
Plastificante (ftalato di butile), parti per 100 parti di resina	20
Emulsionante	tensioattivo non ionico

Le paste e le malte di cemento impiegate avevano la composizione indicata nella tabella II.

TABELLA II
COMPOSIZIONE DELLE MISCELE CEMENTO-PVA

Sigla	Contenuto di emul- sione PVA (% in peso rispetto al ce- mento)	Contenuto di so- stanza secca (% in peso rispetto al ce- mento)
C ₀	0	0
C ₁	2	1,06
C ₅	5	2,65
C ₁₀	10	5,30
C ₂₀	20	10,60

Prove eseguite secondo le norme (18) hanno mostrato che il rapporto a/c necessario per raggiungere la consistenza normale passava da 0,31 per la pasta di solo cemento al valore di 0,29 per il campione C_{20} , mentre per le altre miscele si ottenevano valori intermedi.

Il polimero presenta quindi una certa azione fluidificante, anche se molto minore di quella della resina epossidica (17).

Dovendo scegliere tra mantenere costante il rapporto acqua/cemento o la consistenza, si è preferita la prima soluzione così da variare nella composizione dell'impasto solo la percentuale di resina, senza introdurre le importanti variazioni di proprietà derivanti da diversi rapporti a/c; le malte sono state preparate con un rapporto cemento/sabbia = 1,3 ed un rapporto a/c = 0,5.

Quando per le prove si sono impiegati frammenti o polveri, i prelievi venivano effettuati nella parte centrale dei provini rotti appositamente. I campioni sono stati conservati, salvo indicazione contraria, in ambiente ad U.R. del 60%; tale valore era in grado di dare informazioni estendibili almeno in prima approssimazione a malte o calcestruzzi nelle effettive condizioni di impiego.

2.2. Presa

La fig. 1 riporta la penetrazione dell'ago di Vicat nelle paste in funzione del tempo; da essa risulta una sensibile influenza della resina sulla presa. Più precisamente l'aggiunta del polimero comporta un ritardo nell'inizio della presa che ar-

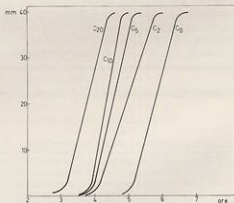


Fig. 1. - Andamento della presa.

riva ad un massimo di due ore (campione C_{20}); questo fenomeno, già riscontrato in altri Autori (2, 4, 7, 8) non è di grande entità ed è compatibile con la messa in opera dei manufatti: per determinate applicazioni può anzi risultare vantaggioso.

L'aumento dei tempi di inizio della presa può derivare dall'adsorbimento delle particelle di polimero sulla superficie dei granuli di cemento e dalla conseguente riduzione della superficie reattiva del cemento stesso.

Si potrebbe anche supporre che il polimero, disperso in acqua, mandi in soluzione quantità anche minime di sostanze (impurezze, monomeri, stabilizzanti, additivi di vario genere) in grado di inibire o di ritardare la formazione dei composti idrati cui è dovuto il fenomeno della presa, o di ridurre la velocità di solubilizzazione dei granuli anidri.

Il primo meccanismo sembra essere il più probabile in quanto è quello comunemente invocato per spiegare l'azione ritardante di sostanze ad elevato peso molecolare contenute in alcuni additivi.

2.3. Resistenze a compressione

Le resistenze a compressione sono state misurate su provini di malta $7 \times 7 \times 7$ cm; tre serie di provini $C_0 - C_{28}$ sono state conservate tre giorni in acqua e poi sette, ventotto, e novanta giorni in ambiente ad U.R. del 60%; una quarta serie è stata mantenuta ventotto giorni in acqua.

La Fig. 2 si riferisce alla stagionatura in acqua: in ordinate sono riportate le resistenze percentuali riferite al campione C_0 , cui è stato attribuito il valore 100.

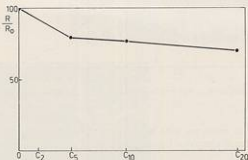


Fig. 2. - Resistenze a compressione: Stagionatura di 28 giorni in acqua ($C_0 = 100$).

Aumentando il contenuto di PVA nelle malte si osserva uno scadimento delle resistenze; ciò è dovuto al fatto che a contatto con l'acqua si ha assorbimento di umidità, rigonfiamento e parziale saponificazione del PVA con formazione di alcool polivinilico, favorita dall'ambiente basico.

In Fig. 3 sono riportati i risultati delle misure eseguite sui provini conservati in aria. Si nota che a 7 giorni le resistenze, tutte inferiori a quelle di riferimento, sono tanto minori quanto maggiore è il contenuto di PVA; J. HOSEK (2) ha attribuito un risultato analogo alla ridotta velocità di indurimento dovuta alla presenza del polimero. A nostro avviso, anche in base a quanto osservato per le miscele gesso-PVA (14), il polimero, che nell'ambiente umido della malta non è ancora essiccato ed ha quindi una resistenza molto modesta, è la principale causa dell'indebolimento alle brevi stagionature.

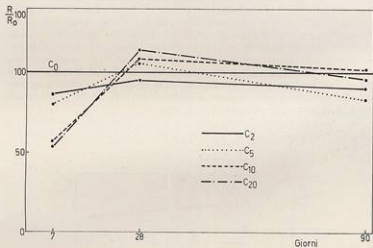


Fig. 3. - Resistenze a compressione: Stagionatura AD UR = 66% ($C_0 = 100$).

A 28 giorni le resistenze sono in genere maggiori di quelle del riferimento, se si fa eccezione per il campione C_2 : si arriva ad un miglioramento di circa il 15% con il C_{20} .

Secondo quanto visto in dettaglio da SHULZE e LANGE (13) il PVA riduce l'evaporazione dell'acqua dalle paste: si hanno pertanto condizioni favorevoli ad una migliore idratazione del cemento, con sviluppo di resistenza più elevate nei campioni additivati; e inoltre il polimero indurendo apporta un certo contributo alla resistenza del materiale, come dimostrano i risultati ottenuti da J. HOSEK (2) che ha misurato le resistenze a compressione di provini costituiti da PVA e quarzo.

A 90 giorni le resistenze relative diminuiscono ed assumono valori generalmente inferiori a quelle di riferimento: questo fenomeno è da attribuire alla degradazione del polimero.

2.4. Microscopia ottica

Dopo 90 giorni di stagionatura alcuni provini sono stati spezzati e trattati secondo un procedimento suggerito da H. B. WAGNER (20), mettendo a contatto le superfici di frattura con una soluzione contenente HF e HCl; il polimero restava così inalterato mentre veniva solubilizzato il cemento.

In Fig. 4 sono riprodotte le fotografie relative ai campioni C₂ e C₂₀. Nelle paste contenenti PVA, particolarmente nel C₁₀ e nel C₂₀ si è notata la presenza di granuli

C₂



C₂₀

Fig. 4. - Microscopia ottica.

traslucidi non evidenziabili in C^o, costituiti con molta probabilità da granuli di polimero. Il polimero quindi non forma films più o meno continui ma rimane isolato e disperso nella pasta di cemento.

Il diametro medio dei granuli è di circa 30 μ m: essi cioè sono stati originati dall'agglomerazione di alcune migliaia di particelle dell'emulsione originaria.

Nei campioni additivati, specie in C₁₈ e C₂₈, sono presenti inoltre pori di dimensioni notevoli (50-250 μ m), paragonabili con quelli che si formano per aggiunta di agenti aeranti.

L'effetto aerante deriva dall'aggiunta del polimero sotto forma di emulsione, la quale contiene un tensioattivo. Considerando le proporzioni di emulsionanti generalmente contenute nei prodotti di questo tipo, si può calcolare che nei campioni C₁₈ e C₂₈ è stata introdotta una quantità di agente emulsionante paragonabile con quella impiegata nella produzione corrente dei calcestruzzi aerati.

2.5. Peso specifico

Le misure di peso specifico sono state effettuate su campioni stagionati 6 mesi; i risultati ottenuti sono riportati in Fig. 5.

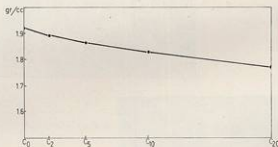


Fig. 5. - Peso specifico.

All'aumentare del contenuto di resina si ha una riduzione del peso specifico, come già osservato per le miscele cemento-resina epossidica (17); ciò è dovuto sia alla sostituzione del cemento con il polimero, avente peso specifico inferiore, sia all'aumentare della porosità delle paste.

2.6. Ritiro

Il diagramma di Fig. 6 riporta il ritiro in funzione del contenuto di resina, misurato su provini di pasta dopo 28 giorni di stagionatura in aria.

I dati ottenuti sono in discreto accordo, in questo campo di concentrazione, con quelli ZIVICA (7), uno dei pochi autori che ha misurato il ritiro su provini di pasta e non di malta. Il ritiro inferiore mostrato dal campione C_{28} a 28 giorni può venire

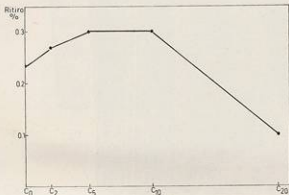


Fig. 6. - Ritiro percentuale a 28 giorni.

attribuito oltre che alla minor quantità di cemento nella miscela, alla più piccola perdita di acqua da parte della pasta (si veda anche la resistenza a compressione).

2.7. Prova Anstett

Questo saggio studiato per valutare la resistenza di un cemento alle acque solfatiche, ed impiegato nel presente caso per individuare una eventuale azione protettiva della resina sulla pasta di cemento; è stato eseguito secondo le modalità descritte da Anstett (8).

La foto di Fig. 7 mostra l'aspetto dei provini dopo il saggio; si può osservare una espansione degli stessi crescente col contenuto di PVA. Il polimero facilita l'attacco solfatico in quanto rende le paste più porose, ed inoltre contribuisce direttamente all'espansione rigonfiandosi. Secondo C. PERENYI (9) invece la permeabilità delle paste non è influenzata dalle aggiunte del polimero.

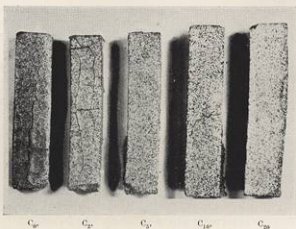


Fig. 7 - Aspetto dei provini dopo il saggio Anstett.

2.8. Dilatazione in ambiente acido

Campioni di tre serie sono stati mantenuti in soluzione di HCl N/100 rispettivamente per 7, per 14 e per 28 giorni, rinnovando periodicamente le soluzioni.

In Fig. 8 sono riportate le perdite in peso determinate alle diverse stagionature; tali perdite crescono con l'aumentare del polimero e diventano particolarmente sensibili per il campione C¹⁹.

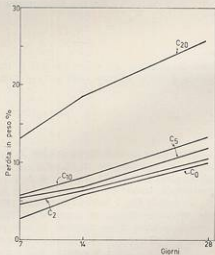


Fig. 8. - Perdite percentuali in peso per immersione in HCl.

I provini sono stati successivamente sezionati ed osservati al microscopio in luce radente. Si è visto (Fig. 9) che lo strato su cui ha agito l'acido aumentava di spessore con il contenuto di polimero.



Fig. 9. - Microscopia dopo dilavamento acido (40 X).

Mentre nel sistema gesso-PVA precedentemente studiato (14) i films di polimero formati impedivano il progredire della solubilizzazione, nel caso presente non solo

è mancato questo effetto di protezione ma anzi in presenza della resina l'attacco è risultato accentuato. Analoghi comportamenti hanno presentato le paste addittivate con resina epossidica (11).

2.9. Resistenza ad NaCl e penetrazione dei cloruri

Una serie di provini cilindrici contenenti percentuali diverse di resina è stata mantenuta in una soluzione di NaCl al 5% per 8 mesi, con il duplice scopo di osservare qualitativamente il comportamento dei campioni in queste condizioni e di valutare la penetrazione dei cloruri.

Si è osservato un deterioramento evidente (con rigonfiamento e fessurazione) dei provini contenenti PVA, in particolare del C₁₀ e C₁₂; in condizioni analoghe le resine epossidiche non avevano alcuna influenza sulla resistenza dei provini (11).

La penetrazione dello ione cloruro determinata colorimetricamente (12) è maggiore per i provini contenenti la resina: questo risultato conferma la presenza di una maggiore porosità nei campioni addittivati.

2.10. Analisi termogravimetrica

Le prove sono state condotte in atmosfera di azoto con velocità di riscaldamento di 6°C al minuto su campioni stagionati per 90 giorni. In Fig. 10 sono ripor-

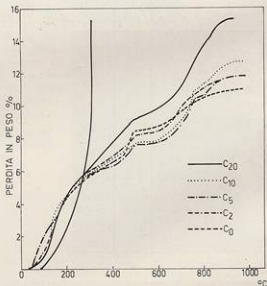


Fig. 10. - Analisi termogravimetrica.

tate le perdite percentuali in peso in funzione della temperatura. Il campione di riferimento C₄ mostra, fino a 250°C circa, una perdita continua di acqua; in tale regione viene persa l'acqua capillare, la maggior parte dell'acqua adsorbita e parte dell'acqua di cristallizzazione degli alluminati e dell'attringite.

La perdita di acqua prosegue con andamento regolare, anche se più lento, fino a 450°C, temperatura alla quale il Ca(OH)₂ cristallino per de la propria acqua in un ristretto intervallo (450-500°C).

A temperature superiori si registra una ulteriore perdita tra 650 e 800°C circa (che può continuare fino a 900°C) dovuta alla decomposizione dei carbonati; oltre i 900°C il suo resta costante.

La curva relativa la PVA secco presenta una perdita sensibile e continua tra 130 e 300°C circa, temperatura alla quale la decomposizione, completa rapidamente.

Le curve delle miscele hanno nella parte iniziale andamento analogo; la perdita tra 450 e 500°C si riduce di entità passando dal campione C₆ al C₂₄, mentre aumenta la perdita dovuta al C₂, derivante dal carbonato.

Da ciò si deduce che l'aumento della porosità riscontrato nei provini a maggior contenuto di resina ha favorito la carbonatazione della calce di idrolisi.

2.11. Spettroscopia I.R. e diffrattometria a raggi X

Pur non essendo di uso generale l'analisi I.R. può essere un utile strumento per lo studio del cemento⁽¹³⁻¹⁴⁾. Nel nostro caso essa mirava soprattutto a mostrare lo stato del polimero nelle paste stagionate e l'eventuale presenza di acetato di calcio derivante dalla sua decomposizione. L'analisi, eseguita su campioni stagionati 5 mesi e dispersi in KBr al 5% nel campo compreso tra 400-4.000 cm⁻¹ (apparecchio Beckmann I.R. 9), ha mostrato la presenza delle bande caratteristiche del PVA e l'assenza di quelle dell'acetato di calcio.

Ciò conferma quanto rilevato anche nell'analisi dei raggi X: se si ha decomposizione del polimero l'eventuale acetato di calcio formatosi non è, almeno a queste stagionature, in quantità rilevabile con i mezzi suddetti.

3. CONCLUSIONI

I risultati ottenuti permettono di rilevare quanto segue:

- il PVA aggiunto al cemento esercita una modesta azione fluidificante che, a parità di consistenza permette una piccola riduzione del rapporto a/c; minore tuttavia di quella ottenuta con la resina epossidica⁽¹⁷⁾;
- si osserva un rallentamento della presa ma non particolarmente sensibile;
- la resistenza a compressione delle malte additive, se si fa eccezione per la stagionatura in aria di 28 giorni, è inferiore a quella delle malte di solo cemento; alcuni Autori hanno ottenuto, per i provini contenenti PVA, resistenze superiori alle lunghe stagionature in aria^(6, 7);

- l'umidità è dannosa per le miscele studiate: nei provini additivati, mantenuti in acqua, si sviluppano rapidamente rigonfiamenti e crepe;
- la resina, aggiunta nel modo indicato, è responsabile di una sensibile azione aerante: la pasta contenente il 20% di emulsione presenta un contenuto di aria pari all'8% circa;
- il polimero non è in grado di formare films continui nell'interno dell'impasto: si formano piuttosto dei grumi che, con le concentrazioni impiegate, risultano isolati. Questo fenomeno, unitamente all'accresciuta porosità della pasta causa una minor resistenza alla azione dello ione solfato ed una accresciuta permeabilità nei confronti dello ione cloruro.

Sulla base dei dati da noi raccolti e di quelli riportati in letteratura è lecito asserire che il legante cemento-PVA (aggiunto quest'ultimo sotto forma di emulsione al momento dell'impasto) risulta sufficientemente caratterizzato. Alcuni risultati discordanti sono facilmente giustificabili considerando che i vari Autori hanno usato emulsioni inevitabilmente diverse.

Questo legante mostra una certa resistenza all'abrasione tale da renderlo adatto a pavimentazioni interne. La sua scarsa resistenza all'acqua e l'accresciuta permeabilità rispetto al cemento Portland, oltre al fatto di essere molto sensibile all'ambiente basico, ne rendono sconsigliabile l'impiego non solo in esterni ma anche in ambienti ad umidità elevata. È da escludere comunque ogni impiego strutturale.

Queste conclusioni forniscono indicazioni utili al proseguimento delle ricerche sui leganti-resina, analogamente a quanto verificatosi durante lo studio del sistema cemento-resina epossidica.

In particolare è necessario raggiungere i seguenti obiettivi:

- evitare l'effetto aerante prendendo opportune precauzioni durante la preparazione degli impasti.
- realizzare sistemi in cui sia il legante inorganico che il polimero non siano presenti come grumi isolati ma costituiscano fasi continue, così da contribuire nel modo migliore sia allo sviluppo delle resistenze meccaniche che alla impermeabilizzazione del manufatto.

Roma - Istituto di Chimica Applicata ed Industriale dell'Università.

Marzo, 1971.

BIBLIOGRAFIA

- (1) W. H. BODGER: « Self-hardening compositions » Brev. Brit. 562859, 19 luglio 1944.
- (2) J. M. GRIST, S. V. AMAGNA, B. B. MELLOR: « Improved Portland Cement Mortars with Polyvinyl Acetate Emulsions », Ind. Eng. Chem., Vol. 45, n. 4, 760, Apr. 1953.
- (3) H. PIETRZCHALA: « Physical and strength characteristics of cement mortars with an admixture of polyvinyl acetate emulsion », Bollettino Rilem n. 28, 130, sett. 1965.
- (4) H. PIETRZCHALA: « The effect of polyvinyl acetate emulsion on the physical and strength characteristics of cement mortars », Acc. Min. Met. Cracow Sci. Bull. n. 156 - Transactions Bull. 77-1966.
- (5) J. HOSEK: « Properties of cement Mortars Modified by Polymer Emulsion » J. Amer. Concr. Inst. 63, 12, 1411, dic. 1966.
- (6) R. T. HOWE: « Polyvinyl Acetate and Portland Cement Mortars » Proc. Am. Soc. Civ. Eng. (J. Constr. Div.) Vol. 86, CO 1, 31, febr. 1960.
- (7) V. ZAVICA: « The properties of cement paste with admixture of polyvinyl acetate emulsion » Bollettino Rilem n° 28, 121, sett. 1965.
- (8) P. DUTRON, Y. COLLET: « L'étude des propriétés physiques et mécaniques des mortiers et bétons de ciment-résine ». RR CRIC - 19-1-1969.
- (9) P. MATTIOTTI: « Etudes complémentaires sur l'emploi des dérivés vinyliques dans les mortiers » Bull. Rilem., 4-7 sett. 1967.
- (10) C. PERENTI: « Polymer modified mortars » - Rilem: Matériaux et Constr., Vol. 1, n. 3, 13 gennaio 1968.
- (11) G. J. HAMER: « Met Kunstof gelegerd beton ». Cement (Amsterdam), Vol. 8, n° 13-14, 327 febr. 1956.
- (12) C. P. DERINGTON, L. PEPPER: Technical Report n. 6-486, US Army Eng. Waterways Exp. St., Vicksburg Miss., luglio 1958.
- (13) BOLLETTINO RILEM n. 28, sett. 1967.
- (14) RILEM: « Les résines de synthèse dans la construction » Rapports du colloque international de Paris, 4-6 sett. 1967.
- (15) P. C. KREJCIER: « Résins for concrete ». Rilem Matériaux et construct. Vol. 1, n. 3, 187, maggio 1968.
- (16) V. ALUNNO ROSSETTI: « Studio di alcune proprietà di un legante costituito da gesso ed emulsione di acetato di polivinile ». Rend. Accad. Naz. dei XL - Vol. 20-21, 153, 1969-70.
- (17) V. ALUNNO ROSSETTI, C. GIAYARINI: « Miscela di leganti inorganici con resine sintetiche. Nota III: cemento Portland-resine epossidiche ». Il Cemento, 1, 19, 1971.
- (18) NORME SUI REQUISITI DI ACCETTAZIONE E MODALITÀ DI PROVA DEI CEMENTI, Gazz. Uff. N. 180, 17 luglio 1968.
- (19) W. SHULEK, H. LANGE: « The effect of bitumen emulsion and synthetic resin additives on the behaviour of concrete in moist conditions » Coll. Rilem 4, 7 sett. 1967.
- (20) M. B. WAGNER: « Hydration-limited, polymer-modified hydraulic cements ». Ind. Eng. Chem. (Prod. Res. Dev.), Vol. 6, n. 4, 223, dic. 1967.
- (21) M. J. M. JASPERS: « Contribution à l'étude expérimentale de la mesure par l'essai Le Chatelier-Anstett de la résistance des ciments aux sulfates et chlorures » Rev. Mat. Constr. 633-634, 244 giugno-luglio 1968.
- (22) M. COLLEPARDI, A. MARCIALES, E. TUCERZIANI: « La cinetica di penetrazione degli ioni cloruro nel calcestruzzo » - IL CEMENTO, 4, 157 (1970).
- (23) H. F. TAYLOR: « The Chemistry of Cements » Acad. Press. London - N.Y. - Vol. 2, 289-309, 1964.
- (24) T. VAZQUEZ: « Espectroscopia infraroja de algunos compuestos de interés en la química del cemento ». Cuadernos de investigación Instituto E. Torroja, n. 22 - luglio 1969.