

Studio di alcune proprietà di un legante costituito da gesso ed emulsione di acetato di polivinile (*)

Riassunto: Su provini preparati con miscele leganti a base di gesso contenenti il 2, 4, 10 e 20% in peso di emulsione di acetato di polivinile (pva), sono state eseguite, a diverse stagionature, misure di: resistenza a compressione, presa, dilavamento in acqua, microscopia ottica, microscopia elettronica, superficie specifica, analisi termogravimetrica, calorimetria isoterma.

I risultati vengono spiegati in base ad un modello nel quale il pva, in tutte le percentuali, forma delle pellicole attorno ai cristalli di gesso. Queste pellicole, per piccole percentuali di resina, sono molto sottili e discontinue; per percentuali più elevate sono continue e formano delle sacche.

Résumé: Sur des éprouvettes préparées avec des mélanges liants à base de plâtre, contenant 2, 4, 10 et 20% en poids d'une dispersion d'acétate de polyvinyle (pva), on a exécuté à différentes époques, des essais de: résistance à compression, prise, résistance au délavage, microscopie optique, microscopie électronique, surface spécifique, thermogravimétrie, calorimétrie isotherme.

Les résultats obtenus sont expliqués sur la base d'un modèle, selon lequel le pva à tous pourcentages, forme une pellicule autour des cristaux de gypse. Ces pellicules, pour petits pourcentages de résine, sont très minces et discontinues; pour pourcentages supérieurs sont continues et forment des sacs.

Summary: Specimens made with binding mixtures of plaster of Paris and 2, 4, 10 and 20% by weight of polyvinyl acetate emulsion (pva), have been tested at different ages for: compression strength, setting, leaching in water, optical microscopy, electron microscopy, specific surface, thermogravimetric analysis, isothermal calorimetry.

The results are explained on the basis of a model, in which the pva, at all percentages, forms films around the crystals of gypsum. These films, for small percentages of the resin are very thin and discontinuous; for higher percentages are continuous and form sacs.

1. INTRODUZIONE.

Nella moderna tecnologia dei materiali da costruzione si va diffondendo l'uso di prodotti compositi ottenuti mescolando i tradizionali leganti inorganici con resine sintetiche, per lo più in emulsione, allo scopo di migliorare le caratteristiche di

(*) Memoria presentata dall'Accademico DOMENICO MAROTTA.

tali materiali. Le resine vengono aggiunte sia in piccole proporzioni (fino al 2-3% in peso rispetto al legante inorganico), ed in questo caso svolgono la funzione di additivi, modificando una o più proprietà del legante stesso, sia in percentuali piuttosto elevate (fino al 30% circa), partecipando in tal modo come componenti essenziali allo sviluppo delle caratteristiche finali del legante ottenuto.

Parallelamente allo sviluppo delle applicazioni di questi prodotti si è osservato, nella letteratura tecnica, il comparire di numerosi lavori sperimentali tendenti allo studio delle loro proprietà.

2. ESAME DELLA LETTERATURA.

Pochi sono nella letteratura i dati relativi a miscele di gesso ed emulsione di acetato di polivinile; sono invece reperibili lavori su miscele di gesso con altri polimeri. M. A. KORNIENKO (*) ha descritto la preparazione ed alcune proprietà (resistenza a compressione e trazione, impermeabilità) di impasti di gesso e resina melammina-formaldeide; l'Autore, in base all'esame in microscopia ottica di provini stagionati 11 mesi, ritiene che non avvengano reazioni chimiche tra la resina ed il gesso. In alcuni brevetti (2-3) sono inoltre descritte le proprietà di miscele di gesso con: resina melammina-formaldeide, lattice naturale, e polietilennimina.

Numerose sono invece le ricerche riguardanti miscele di emulsione di acetato di polivinile con cemento Portland, in cui viene presa in esame l'influenza dell'aggiunta di diverse quantità di polimero sulla resistenza a compressione e trazione, resistenza all'urto, ritiro, adesione, tempo di presa ed altre proprietà. I risultati ottenuti dai diversi Autori convergono nell'indicare la grandissima influenza dell'umidità dell'ambiente di stagionatura sulle caratteristiche dei prodotti; in presenza di umidità relativa fino al 50% si osserva infatti un generale miglioramento delle proprietà dei materiali per contenuti di resina fino al 20-25%, mentre per stagionature in ambiente ad umidità relativa superiore al 50% o in acqua si osserva un notevole scadimento delle proprietà stesse a tutte le concentrazioni di resina. Secondo un modello dovuto a SCHULZE e LANGE (4) che hanno impiegato per lo studio di questo sistema la microscopia ottica, l'effetto favorevole a bassa U.R. sarebbe dovuto al fatto che nelle paste trattate con acetato di polivinile l'umidità è più uniformemente distribuita tra gli strati interni e quelli esterni, giovando alla idratazione delle zone più vicine alla superficie che nel caso di paste normali perdono acqua più rapidamente.

Ad umidità più elevata gli effetti negativi sarebbero invece dovuti alla scarsa stabilità del polimero in questo ambiente.

Abbiamo da tempo iniziato uno studio sistematico delle proprietà di miscele leganti inorganici e polimeri; in questa nota vengono esaminate le caratteristiche chimico fisiche e tecnologiche di miscele leganti di gesso e acetato di polivinile e vengono messe a punto alcune tecniche di indagine impiegate nelle ricerche su miscele cementi-polimeri.

3. PARTE SPERIMENTALE.

3.1. *Prodotti impiegati.*

L'emulsione poliacetovinilica usata nel presente lavoro, è quella prodotta dalla soc. Rhodiatoc, e denominata: VINAVID MV; risponde alle caratteristiche elencate nella Tabella I.

TABELLA I.
CARATTERISTICHE DELL'EMULSIONE.

| | |
|---|--------|
| Sostanza secca % | 50 |
| pH | 3,5 |
| Viscosità in cP | ~ 5000 |
| Parti di plastificante per 100 di resina | — |
| Resistenza a trazione in Kg/cm ² | ~ 350 |

Il gesso impiegato è costituito da « scagliola » del commercio nel quale è presente una piccola quantità di carbonato di calcio; in tutti i tipi di prove sono stati impiegati provini delle 5 composizioni riportate nella Tabella II.

La scelta della quantità d'acqua per l'impasto (54% rispetto al legante) si è effettuata secondo la norma ASTM relativa alla determinazione della consistenza normale del gesso.

TABELLA II.
COMPOSIZIONE DEI PROVINI.

| SGOLA | % in peso di gesso |
|-----------------|--------------------|
| B ₁ | 0 |
| B ₂ | 2 |
| B ₄ | 4 |
| B ₁₀ | 10 |
| B ₂₀ | 20 |

L'impasto è stato fatto lasciando per 2' la miscela in riposo dopo l'aggiunta di acqua, mescolando poi per 1'.

3.2. *Prove di resistenza a compressione.*

Risultati delle prove di resistenza a compressione effettuate su provini 7 × 7 × 7 cm. sono riportati nella Tabella III e Fig. 1. Per ogni composizione e stagionatura sono stati impiegati 4 cubetti e si è riportato il valore ottenuto come

media dei 3 risultati più vicini fra loro; è risultato che i singoli valori sperimentali non differivano più di ± 4 Kg/cm² dalla media.

TABELLA III.
VALORI DI RESISTENZA A COMPRESIONE IN Kg/cm².

| E ₀ | | E ₁ | | E ₂ | | E ₁₀ | | E ₃₀ | | Giorni di stagionatura |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|------------------------|
| R _c | R _r | R _c | R _r | R _c | R _r | R _c | R _r | R _c | R _r | |
| 190 | | 142 | | 110 | | 73 | | 60 | | 15 |
| 190 | 190 | 138 | 140 | 107 | 110 | 74 | 75 | 61 | 62 | |
| 190 | | 140 | | 113 | | 78 | | 65 | | |
| 199 | | 209 | | 203 | | 187 | | 152 | | 30 |
| 199 | 200 | 208 | 209 | 203 | 204 | 187 | 188 | 149 | 150 | |
| 202 | | 210 | | 205 | | 190 | | 149 | | |
| 226 | | 227 | | 223 | | 203 | | 178 | | 90 |
| 118 | 220 | 220 | 228 | 224 | 225 | 205 | 205 | 180 | 180 | |
| 219 | | 228 | | 228 | | 206 | | 182 | | |

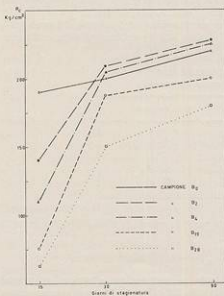


Fig. 1. - Resistenze a compressione.

L'esame del diagramma della resistenza a compressione mostra che l'andamento della resistenza dei provini contenenti polimero, nel primo periodo di stagionatura è molto differenziato da quello dei provini senza resina, mentre successivamente è all'incirca lo stesso (Fig. 1).

Questi risultati sembrano indicare che il polimero, in queste condizioni, richiede per apportare il suo contributo definitivo alla R_c, un tempo compreso tra i 15 e i 30 giorni. Alle brevi stagionature, non essendo esso ancora essiccato, costituisce soltanto una causa di indebolimento del legante rappreso.

Alle stagionature successive invece, le resistenze a compressione dei provini B₂ e B₄

divengono superiori a quella dei provini di riferimento che contengono solo gesso. Si tenga presente che l'aggiunta del 20% di pva comporta un aumento di acqua rispetto al gesso del 10%; questo può giustificare la riduzione delle resistenze a compressione.

Non si è operato a rapporto acqua/gesso costante in quanto, nella pratica, questo significherebbe ridurre eccessivamente la plasticità e quindi la lavorabilità dell'impasto, che dai risultati delle determinazioni di consistenza normale è risultata assai poco influenzata dall'aggiunta di pva.

3.3. Microscopia ottica.

Secondo il procedimento descritto da WAGNER (7), provini stagionati 90 giorni, sono stati posti per un'ora in una soluzione al 25% di HCl allo scopo di solubilizzare la parte del gesso più superficiale e non protetta dal pva.

L'osservazione è stata fatta in luce radente, nella Fig. n. 2 sono riportate due delle foto eseguite; le zone scure delle foto, corrispondono alle parti della superficie da cui è stato asportato il gesso.

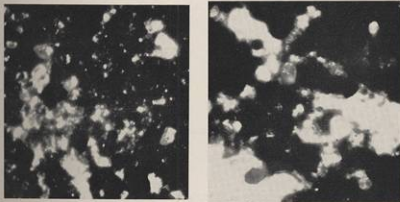


Fig. 2. - a) Campione B₁₀, 50 x; b) Campione B₂₀, 50 x.

L'esame delle foto mostra come all'aumentare del contenuto di resina a partire dal 10%, si formino delle pellicole continue di polimero; in base a questa osservazione si è formulata l'ipotesi, poi confermata dalle altre prove, che per aggiunta di percentuali elevate di emulsioni si formino delle sacche di resina racchiudenti il gesso; le proprietà del prodotto risultano in gran parte determinate da questa particolare distribuzione del polimero.

3.4. Resistenza al dilavamento.

Per le prove di dilavamento abbiamo impiegato una serie di bottiglie, contenenti acqua distillata rinnovata periodicamente, in cui abbiamo sospeso i vari campioni stagionati per un mese.

Le perdite per dilavamento sono state determinate mediante pesate effettuate prima e dopo l'immersione; i provini, prima delle pesate, venivano mantenuti due giorni in ambiente al 53% di U.R.

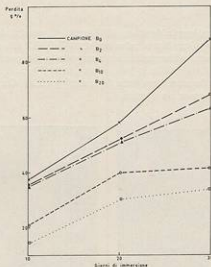


Fig. 3. - Perdite per dilavamento.

I risultati di queste prove sono riportati nel grafico di Fig. 3, dal diagramma risulta come la solubilizzazione si riduce, per effetto della aggiunta di pva, in modo assai sensibile; l'aggiunta del 2% di resina riduce la perdita a 30 giorni da 88 a 68%, per effetto dell'aggiunta del 20% di pva la perdita si riduce al 35%.

Per aggiunte di resina pari al 2-4%, l'azione dilavante sebbene di entità ridotta, prosegue a velocità approssimativamente costante nell'intervallo di tempo considerato; per aggiunte di pva del 10 e 20% si può invece osservare che nel periodo da 10 a 20 giorni si hanno perdite in peso aventi andamento simile a quello degli altri provini, mentre nel periodo da 20 a 30 giorni le perdite si riducono di molto.

Questo risultato è interpretabile sulla base di quanto osservato al microscopio ottico; infatti le sacche di polimero che si formano per le concentrazioni maggiori,

impediscono il procedere della solubilizzazione una volta che il gesso non rivestito da esse sia stato asportato.

3.5. La presa.

I risultati delle misure di presa, eseguite con l'apparecchio di VICAT, sono riportati in Fig. 4, da essi risulta una sensibile influenza del pva su questo fenomeno.

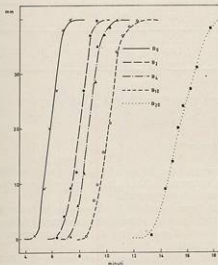


Fig. 4. - Prove di presa.

Si può osservare che per il campione contenente il 20% di resina il tempo di inizio presa è all'incirca triplicato; il tempo di presa per lo stesso campione è circa doppio.

3.6. Superficie specifica.

I campioni su cui abbiamo fatto la misura sono stati preparati macinando i provini, stagionati ad umidità relativa costante pari al 53% per 60 giorni, e facendo passare il macinato fra due setacci aventi luci, rispettivamente, di 120 μ e 90 μ in modo da raccogliere una frazione pressoché omogenea riguardo alle dimensioni e rendere uguale il contributo della superficie esterna dei granuli, calcolata (tenendo conto del peso specifico apparente dei provini) intorno a 0.4 m²/g.

Con tali frazioni sono stati riempiti i tubicini porta campione i quali sono stati mantenuti successivamente per otto ore in una stufa alla temperatura di 85°C sotto un flusso di azoto allo scopo di eliminare l'umidità residua. Ovviamente non è possibile un degasaggio a temperatura più elevata a causa della disidratazione del gesso.

TABELLA IV.
SUPERFICIE SPECIFICA IN m²/g.

| CAMPIONE | B ₀ | B ₂ | B ₄ | B ₁₀ | B ₂₀ |
|-------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| m ² /g | 1.13 | 0.96 | 0.84 | 0.73 | 0.47 |

L'effetto del pva si manifesta in una chiara e regolare diminuzione della superficie specifica.

3.7. Analisi termogravimetrica.

I campioni stagionati per 90 giorni in ambiente ad umidità controllata pari al 33%, sono stati sottoposti a T.G.A. in una termobilancia STANTON, ad una velocità di riscaldamento di 4° C/minuto.

Per confronto si è pure esaminato il comportamento di una miscela pva-quarzo, con il 75% di quarzo. I risultati ottenuti sono riportati nel diag. di Fig. 5; la loro interpretazione conferma il modello che si è andato progressivamente delineando nell'analisi dei nostri risultati.

Esaminiamo innanzitutto il campo di temperature da 100 a 250° C circa, cioè quello in cui non si ha perdita in peso da parte del polimero.

I campioni B₀, B₂, B₄ presentano una perdita continua fino a 160° C dovuta alla trasformazione:



La perdita si riduce passando da 0 a 4% di pva poiché diminuisce il contenuto di gesso, sostituito dal polimero.

I campioni B₁₀ e B₂₀ mostrano un andamento iniziale analogo, però la perdita di peso ad andamento lineare dovuta alla disidratazione termina ad una temperatura più elevata di circa 30° C e si osservano delle ulteriori perdite tra 185 e 250°C. La perdita complessiva nel tratto lineare iniziale della curva della perdita di peso, è superiore a quella dei provini contenenti 0, 2 e 4% di pva, pur essendo inferiore il contenuto di gesso.

Nel campo di temperature superiori a 250°C si osservano perdite crescenti al crescere della percentuale del polimero.

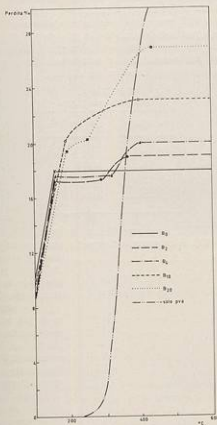


Fig. 5. - Analisi termogravimetrica.

Complessivamente è confermato che, per contenuti di pva elevati (10 e 20%), si ha formazione di sacche che sono in grado di trattenere una certa quantità di umidità anche oltre i 160°C, tale acqua viene persa dal provino in modo graduale fino ai 250°C.

3.8. Calorimetria.

Abbiamo impiegato per queste prove un calorimetro isoteramico, del tipo descritto da MOXFORD e OST (*). Esso permette di determinare la quantità di calore prodotto e di seguirne inoltre l'evoluzione nel tempo.

Per l'esecuzione delle prove, 50 g di gesso e la soluzione d'impasto acqua-pva necessaria, venivano posti nel termostato alla temperatura di $26 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Quando la temperatura nell'interno del termostato, si era stabilizzata, veniva preparato l'impasto che successivamente tramite una siringa anch'essa termostata, in parte era introdotto nel vaso calorimetrico.

TABELLA V.
CALORI DI IDRATAZIONE.

| CAMPIONE | Cal/g |
|-----------------|------------------|
| B ₀ | 25.07 \pm 0.05 |
| B ₁ | 25.02 |
| B ₂ | 23.40 |
| B ₁₀ | 21.80 |
| B ₂₀ | 20.92 |

Nei diagrammi di Fig. 6 che sono derivati da quelli originali facendo però riferimento alla quantità di un grammo di impasto, sono tracciati gli andamenti del flusso di calore solo per le prime due ore di prova dal momento che è solo in questo periodo che si nota un effetto termico.

Al crescere della percentuale di pva nell'impasto c'è uno spostamento del massimo in funzione del tempo e un allargamento del picco dovuto evidentemente all'aumento del tempo di presa.

Nella Tabella V vengono riportate le quantità di calore sviluppate riferite ad un grammo di impasto di ciascuna miscela. La variazione del calore sviluppato nelle diverse prove corrisponde alla diminuzione di gesso negli impasti.

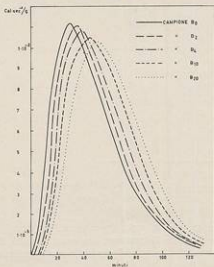


Fig. 6. - Calorimetria isoterma.

3.9. Microscopia elettronica.

Le repliche (carbonio-oro) sono state ricavate da superfici di frattura. Da esse con un microscopio Jeol Superscope sono state ottenute le foto due delle quali sono riportate in Fig. 7.

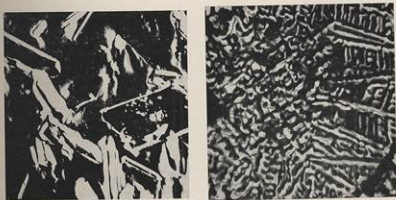


Fig. 7. - a) Campione B₂₀, 6000 x; b) Campione B₃₀, 6000 x.

Dalla osservazione diretta al microscopio e dalle foto si nota una progressiva diminuzione della grana cristallina dei campioni all'aumentare del contenuto di resina.

4. DISCUSSIONE DEI RISULTATI.

4.1. Variazioni del fenomeno di presa in presenza di pra.

Dall'esame dei dati relativi al tempo di presa si può osservare sia un ritardo del momento in cui ha inizio la presa sia un aumento della durata del fenomeno.

Per spiegare il ritardo del momento in cui ha inizio la presa si possono formulare le seguenti ipotesi:

- che esso sia dovuto all'aumento della quantità d'acqua; infatti la resina è aggiunta sotto forma di emulsione e contiene acqua al 50%. Ciò comporterebbe un maggior tempo perché la soluzione possa raggiungere il grado di sovrassaturazione necessaria perché precipiti il solfato di calcio biidrato.
- Le micelle di polimero presenti possono sottrarre ioni alla soluzione con un meccanismo di adsorbimento, rendendo, anche in questo caso, la soluzione stessa meno concentrata a parità di tempo trascorso dall'inizio dell'impasto, con conseguente ritardo della precipitazione del solfato.

- Azione inibitrice della nucleazione dei cristalli di biidrato, causata dal polimero in analogia a quanto osservato nel caso di prodotti colloidali e sostanze ad elevato peso molecolare (gelatina, albumina ed altre).

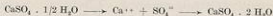
Di questi tre meccanismi, il primo interviene sicuramente (9), resta da stabilire se gli altri coesistono o meno; tuttavia abbiamo effettuato un controllo aggiungendo all'impasto ottenuto con acqua a consistenza normale, una quantità d'acqua pari a quella contenuta nell'emulsione aggiunta nella massima percentuale.

È risultato che il ritardo del momento di inizio presa è minore di circa la metà di quello che si ottiene nel caso in cui è presente il pva; ciò porta a concludere che ci deve essere un effetto dovuto al pva stesso.

L'esame dei preparati in microscopia elettronica mostra una riduzione progressiva delle dimensioni dei cristalli, ciò potrebbe essere dovuto ad un maggior grado di sovrassaturazione rispetto al caso in cui è assente il polivinil-acetato.

Per confermare questa ipotesi ulteriormente abbiamo controllato il grado di sovrassaturazione, dosando il calcio contenuto nella soluzione acquosa filtrata dall'impasto immediatamente prima dell'inizio della presa, di due malte: una contenente solo gesso, l'altra contenente il 20% di pva. È risultato che in presenza di pva esiste una sovrassaturazione notevolmente maggiore.

Quanto all'accresciuta durata del tempo di presa si può pensare che l'aumento del numero di germi cristallini, di cui già abbiamo detto, generi, durante il loro accrescimento, un impoverimento della soluzione in ioni Ca^{++} ed SO_4^{--} alquanto rapido; come è noto, in queste condizioni, la velocità di diffusione degli ioni interessati, è piuttosto elevata e, quindi, il fattore controllante della velocità del processo:



è la velocità (costante a parità di superficie) di dissoluzione dell'emi-idrato.

In altre parole, l'aumento di numero di germi di biidrato, a parità di solfato disponibile nella soluzione nella unità di tempo, sarebbe la causa di una riduzione della velocità di accrescimento dei cristalli, con conseguente aumento della durata della presa (Dati semi-quantitativi relativi alla velocità di dissoluzione dell'emi-idrato, a quella di riprecipitazione del bi-idrato, alla velocità di diffusione del CaSO_4 in soluzione acquosa, sono stati dedotti da un lavoro di SHILLER (9)).

Ad ulteriore conferma di quanto abbiamo detto, i risultati delle prove di calorimetria isoterma mostrano che il calore sviluppato si riduce proporzionalmente alla riduzione di gesso e che lo spostamento dei massimi nelle curve relative è più grande dello spostamento dei tempi di inizio presa; ciò starebbe ad indicare che l'intero fenomeno di formazione del gesso bi-idrato viene spostato verso i tempi più lunghi ed anche protratto, per effetto dell'aggiunta di pva.

4.2. Modello delle paste gesso-pva indurite.

I risultati delle prove di resistenza a compressione, dilavamento, superficie specifica, termogravimetria e microscopia ottica convergono nell'indicare che il pva ag-

giunto al gesso agisce in due modi sostanzialmente diversi a seconda che esso sia aggiunto in piccola percentuale (2-4%) o come costituente essenziale del legante (10-20%).

Nel primo caso si ha un aumento del numero di cristalli e relativo aumento di resistenza meccanica (a patto che il tempo trascorso sia sufficiente all'essiccamento del pva, più di trenta giorni). Disponendo le catene di una quantità di pva corrispondente a quella impiegata nelle prove al 2% di polimero in uno strato monomolecolare affiancandole in modo uniforme, si sviluppa una superficie, la cui area risulta dello stesso ordine di grandezza di quella sviluppata da un numero di cristalli di solfato di calcio pari a quello che dovrebbe esistere nell'unità di peso dei B_0 , B_1 , B_2 , B_3 e aventi la stessa dimensione media.

In questo caso il pva potrebbe fungere da collante, legandosi, con legami idrogeno e VAN DER WAALS ai cristalli adiacenti, aumentando di conseguenza la resistenza agli sforzi tendenti a provocare il distacco dei cristalli stessi e migliorando le caratteristiche meccaniche dei provini.

Nel secondo caso il pva, essendo presente in quantità rilevanti, potrebbe coagularsi in strati polimolecolari che, probabilmente, come risulta da alcune delle prove effettuate, costituiscono delle sacche in grado di racchiudere oltre al gesso anche l'umidità; queste pellicole costituiscono inoltre una discontinuità nell'aggregato policristallino del gesso contribuendo a ridurre i valori della resistenza a compressione.

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

Dicembre 1963.

BIBLIOGRAFIA

- (¹) M. A. KOHNENKO, «Polymergips auf der Basis von Melamin-Formaldehydharz», in *Stroitel'stvo i arhitektura*, 19, 4, 62 (1967).
- (²) A. T. D. GORTON, T. D. FENDLE, BPA, 18311/64.
- (³) M. C. DAILEY, E. W. DUFFY, USP, 2571343/45.
- (⁴) J. K. WISE, USP, 2487026/48.
- (⁵) Badische An- und Kunststoffe, Gm.b.H. Ger.P.825521/34.
- (⁶) W. SCHULZE, H. LANGE, «The effect of bitumen emulsion and synthetic resin additives on the behaviour of concrete in moist condition», Colloque RILEM sur les bétons de résine, Paris 1967.
- (⁷) H. B. WAGNER, «Hydration-limited, polymer-modified hydraulic cements», in: *Industrial and Engineering Chemistry*, 6, 4, 2, 12 (1967).
- (⁸) G. E. MONYOR, B. OET, «An "isothermal" conduction calorimeter for study of the early hydration reactions of Portland cements», in: *Journ. of P.C.A.*, 3, 13 (1966).
- (⁹) K. SCHILLER, «Mechanism of re-crystallisation in calcium sulfate hemihydrate plasters», in: *Journ. of Appl. Chem.*, 3, 12 (1962).