

COMPOSITI POLIMERO-CEMENTO MDF

M. Collepari*, C. Branca*, G. Moriconi*, S. Simoncini*, T. Cerulli*

*Dipartimento di Scienza dei Materiali e della Terra - Università di Ancona
*Centro Ricerche Mapei - Milano

RIASSUNTO

Sono stati esaminati alcuni parametri riguardanti le materie prime ed il processo produttivo dei compositi polimero-cemento MDF (Macro-Defect-Free), la cui indeterminata nella letteratura scientifica e brevettuale esistente non consente di ottenere risultati riproducibili. Attraverso misure di resistenza meccanica a flessione, di analisi ai raggi X e di osservazioni al microscopio elettronico a scansione sono stati individuati i fattori che determinano la produzione di compositi effettivamente privi di macrodifetti: essi riguardano il tipo di cemento (alluminoso) ed il peso molecolare del polimero (PVA). Sono stati, inoltre, individuati alcuni parametri del processo che coinvolgono la laminazione dei provini nel mulino a doppio rullo.

1 - INTRODUZIONE

I compositi polimero-cemento MDF (Macro-Defect-Free) sono fondamentalmente costituiti da un filler inorganico-ceramico distribuito in una matrice polimerica idrosolubile [1-9]. Una tipica miscela per produrre il composto è costituita da 100 parti di cemento, 7 parti di polimero solido idrosolubile e 11 parti di acqua [9]. In conseguenza del bassissimo rapporto acqua/solido, una piccolissima frazione di cemento reagisce con l'acqua in forte difetto stechiometrico, cosicché solo la superficie dei granuli di cemento si idrata. Il risultato finale è quello di aver distribuito dei granuli anidri di cemento in una matrice polimerica con un'interfaccia costituita da un film sottile di cemento idratato parzialmente penetrato dalla fase organica polimerica [8].

Un punto chiave per la produzione di questi materiali è il particolare processo sostanzialmente caratterizzato da: a) una miscelazione mediante applicazione di un alto sforzo di taglio fino ad ottenere un impasto di consistenza plastica; b) pressatura di fogli o estrusione per la rimozione dell'aria occlusa che altrimenti provocherebbe macrodifetti; c) riscaldamento a circa 80-90°C per non più di 24 ore.

Al termine di questo processo si ottiene un materiale caratterizzato da prestazioni fisico-meccaniche straordinarie, fondamentalmente riassumibili in una resistenza meccanica a flessione che può arrivare fino a 250 MPa [7] contro i 5 MPa mediamente raggiungibili in un tradizionale impasto cementizio.

La maggior parte dei dati disponibili, riguardanti sia il processo produttivo che le prestazioni del materiale, provengono da due fonti: la prima, in Gran Bretagna, è di carattere industriale (ICI) e comprende lavori scientifici [1-3] e brevetti [4-6]; la seconda, negli Stati Uniti [7-9], coinvolge organizzazioni pubbliche di ricerca applicata (U.S. Air Force Office of Scientific Research e Advanced Cement-Based Materials dell'Università dell'Illinois). In entrambi i casi le informazioni fornite appaiono incomplete, soprattutto per quanto riguarda i dettagli del processo produttivo, probabilmente per una riservatezza sul know-how del processo in vista delle possibili applicazioni del materiale in nuovi settori, incluso quello militare.

A causa di questa incompleta informazione nei lavori già apparsi nella letteratura scientifica e brevettuale, una preliminare sperimentazione, finalizzata soltanto a

riprodurre i risultati già pubblicati, non ha avuto successo sia per il valore mediamente molto più basso delle prestazioni conseguite, sia per la scarsa riproducibilità dei dati ottenuti. Lo scopo del presente lavoro è stato quello di approfondire lo studio su alcuni dettagli del processo, non ben chiariti nei lavori già pubblicati su questo argomento, al fine di verificare la effettiva riproducibilità dei dati sulle eventuali straordinarie prestazioni del materiale.

2 - PARTE SPERIMENTALE: MATERIALI E METODI

Come si è già detto, le materie prime da impiegare sono state: cemento, polimero idrosolubile ed acqua. Per quanto riguarda il cemento può essere impiegato un qualsiasi legante idraulico inorganico [7], tuttavia la maggior parte dei lavori sono basati sull'impiego di un cemento alluminoso: in questo lavoro sono stati impiegati tre diversi cementi alluminosi ("Ciment fondu", "Secar 71", "Secar 80" tutti della Lafarge) che si differenziano per il loro contenuto di allumina (35-71-80%).

Per il polimero idrosolubile sono stati indicati [7] la poliaccrilammide, l'idrossimetilcellulosa e soprattutto l'alcol polivinilico (PVA). In questo lavoro sono stati impiegati tre tipi di PVA disponibili sul mercato caratterizzati da un diverso peso molecolare (e grado di idrolisi) e/o da una diversa distribuzione granulometrica. Nella Tabella 1 sono riassunte queste caratteristiche chimico-fisiche per i tre campioni di PVA contrassegnati con A (prodotto industriale), B e C (prodotti puri per laboratorio). Si può notare che i campioni A e B sono molto simili granulometricamente ma appaiono diversi per il grado di idrolisi e soprattutto per il peso molecolare (25.000 e 50.000); il campione C, invece, oltre ad essere molto più grosso granulometricamente, presenta anche il maggior peso molecolare (108.000).

Tabella 1
Caratteristiche chimico-fisiche dei tre campioni (A, B, C) di PVA.

Apertura del vaglio (μm)	Passante cumulativo (% in peso)		
	A	B	C
355	98	96	30
250	93	85	18
180	73	64	12
125	29	27	7
90	10	19	5
63	5	10	3
Peso molecolare	25.000	50.000	108.000
Grado di idrolisi (%)	86	100	100

Per quanto riguarda il processo produttivo adottato esso è così schematizzabile:

- miscelazione preliminare dei tre componenti (100 parti di cemento alluminoso, 7 parti di PVA e 11 parti di acqua) in miscelatore tradizionale (Hobart) per 3 minuti;
- miscelazione nel mulino a doppio rullo (Fig.1) secondo i parametri di processo mostrati in Tabella 2 ed ottenimento di un foglio di consistenza plastica e di spessore variabile (da 0,75 a 3 mm);

- taglio del foglio in lamine rettangolari (40 x 160 mm) di spessore variabile (da 0,75 a 3 mm);
- pressatura a caldo (80°C) dei provini laminati (10 min sotto una pressione variabile da 5 a 10 MPa);
- riscaldamento all'aria dei provini laminati a 80°C fino a 24 ore.

I provini laminari sono stati ricavati, tagliando il foglio proveniente dal mulino a doppio rullo, con l'asse principale (160 mm) posizionato longitudinalmente (provini "L") o trasversalmente (provini "T") alla direzione di rotazione dei rulli. In ogni caso il materiale plastico è stato "passato" per 6 volte tra i rulli, piegando ogni volta il foglio a metà e ruotandolo di 90° dopo ogni passata (provini "polistratici"). Eccezionalmente, alcuni provini sono stati ricavati facendo passare il materiale attraverso i rulli una sola volta ed ottenendo un foglio sottile (0,75 mm) "monostratico". In genere il materiale plastico con cui confezionare i provini laminari è stato prelevato casualmente nella zona "centrale" o "laterale" dei rulli. In una particolare serie di prove, tuttavia, si è avuta cura di distinguere i provini a seconda della zona "centrale" o "laterale" dei rulli dalla quale si prelevava il foglio da cui ritagliare i provini stessi.

Al termine del processo produttivo (24 ore) sono state eseguite le seguenti determinazioni:

- misura della resistenza meccanica a flessione;
- osservazione visiva;
- osservazione al microscopio elettronico;
- diffrazione dei raggi X.

Tabella 2
Parametri del processo di miscelazione nel mulino a doppio rullo [9].

Stadio del processo	Distanza tra i rulli (mm)	Osservazioni
Combinazione	0,75	Due passaggi fino ad ottenere un impasto di consistenza plastica (Fig.2).
Miscelazione	0,75	L'impasto aderisce al rullo anteriore formando un foglio (Fig.3): due passaggi da 20 secondi l'uno.
Calandratura	0,75 - 3,00	Sei passaggi per ottenere lo spessore desiderato piegando ogni volta il foglio a metà e quindi ruotandolo di 90°; infine due passaggi tra i rulli senza piegare il foglio.

Nota: Velocità dei rulli = 24,0 e 16,6 cm/s; sforzo di taglio = 767,5 s⁻¹.

3 - RISULTATI E DISCUSSIONE

I risultati nel seguito discussi sono esaminati separatamente in relazione al particolare parametro (materia prima o processo) preso in considerazione.

3.1 - Tipo di cemento alluminoso

Dei tre tipi di cemento alluminoso presi in esame solo il "Secar 80" non ha dato prestazioni rilevanti (Tabella 3). L'elevato contenuto di allumina totale (80%) in questo cemento - destinato quasi esclusivamente alla produzione di calcestruzzi refrattari - rende

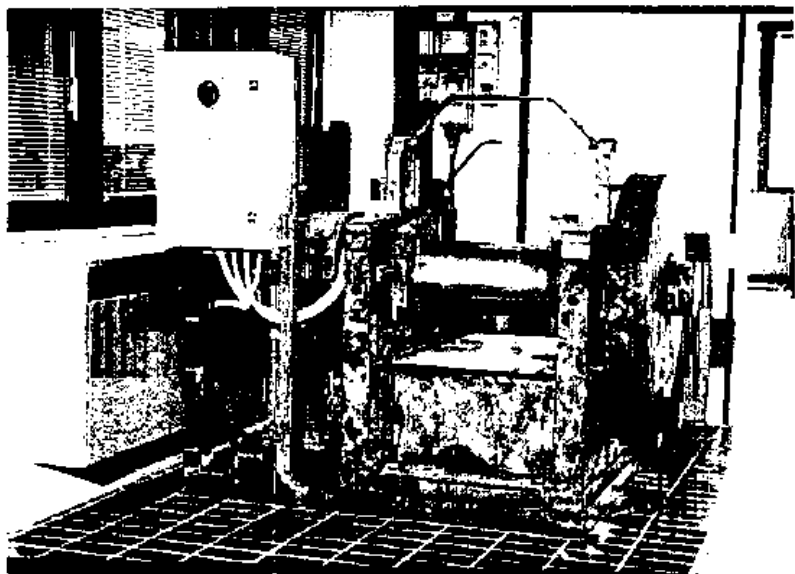


Fig. 1 - Vista d'assieme del mulino a doppio rullo.



Fig. 2 - L'impasto prima della formazione del foglio nel mulino a doppio rullo (Tabella 2).



Fig. 3 - Formazione del foglio sul rullo anteriore del mulino.

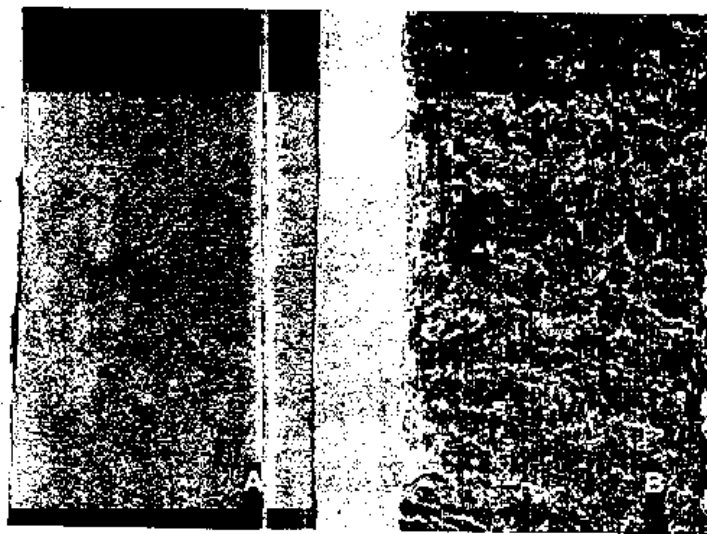


Fig. 4 - Frammenti di provini laminari omogeneo con il campione A di PVA ed eterogeneo (striato) con il campione B di PVA.

Tabella 3

Resistenza meccanica a flessione di provini laminari MDF "polistratici" (3 mm) pressati a 5 MPa, prelevati "longitudinalmente", confezionati con diversi cementi alluminosi e polimero PVA (campione A).

Mix N°	Ciment Fondu	Secar 71	Secar 80
1	111	98	1
2	133	158	<1
3	135	154	<1
4	90	68	2
5	137	64	1

il materiale troppo povero di costituenti idraulici (soprattutto CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 e $\text{Ca}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_{26}$) in quanto una buona parte dell'allumina rimane non combinata sotto forma di Al_2O_3 e quindi inerte nei confronti dell'acqua; manca, inoltre, quasi del tutto il composto CaAl_2O_4 , notoriamente molto reattivo con l'acqua, che è invece predominante negli altri due cementi alluminosi ("Ciment Fondu" e "Secar 71").

3.2 - Tipo di alcol polivinilico

I dati disponibili in letteratura non forniscono alcuna indicazione sul tipo di PVA adatto alla produzione dei composti MDF.

Dei tre campioni di PVA presi in esame nel presente lavoro il campione A (di produzione industriale) si è dimostrato il più efficace non solo per le prestazioni meccaniche ottenute (Tabella 4) ma soprattutto per la omogeneità del materiale. Infatti, solo con il campione A di PVA si sono ottenuti provini laminari visivamente omogenei, mentre con gli altri due campioni di PVA si sono registrate difficoltà nell'omogeneizzare il materiale durante la miscelazione nel mulino: alla fine del processo i provini confezionati con campioni B e C di PVA si presentavano visivamente eterogenei come testimoniavano le numerose striature chiare su fondo scuro (Fig.4). Le striature chiare sono imputabili a zone più ricche di PVA che non si è riuscito ad amalgamare omogeneamente con il resto dell'impasto durante la miscelazione nel mulino a doppio rullo.

Sulla base dei dati ottenuti con i tre campioni di PVA disponibili sembra che il parametro determinante per l'ottenimento dei migliori risultati sia un peso molecolare non troppo elevato (25.000 nel campione A). Un peso molecolare eccessivamente alto (50.000 nel campione B e 108.000 in quello C) comporta una difficoltà di sciogliere il polimero nella fase acquosa (nei limiti di tempo a disposizione per la miscelazione nel mulino a doppio rullo) e conseguentemente una tendenza a formare un impasto granulare con grumi di PVA non omogeneamente distribuito: la mancanza di plasticità di questi impasti vanifica in gran parte il vantaggio derivante dall'applicazione dello sforzo di taglio nel mulino a doppio rullo per la rimozione dei macrodifetti.

Non sembra, invece, che la granulometria del PVA giochi un ruolo determinante giacché i campioni A e B pur simili granulometricamente si comportano in modo molto diverso.

Non è, invece, direttamente analizzabile il ruolo giocato dal parametro "grado di idrolisi" del PVA in mancanza di campioni con diverso grado di idrolisi a parità degli altri due parametri (peso molecolare e granulometria). Tuttavia, è difficile ritenere che i gruppi di estere acetico presenti nel campione A di PVA (14% a fronte di un grado di idrolisi dell'86%) siano in qualche modo responsabili del miglior comportamento di questo campione rispetto ai due campioni (B e C) completamente idrolizzati. Val la pena di precisare che il PVA industriale è in realtà un copolimero (alcol vinilico - acetato di

Tabella 4

Resistenza meccanica a flessione di provini laminari MDF "polistratici" (2 mm) pressati a 5 MPa, prelevati "longitudinalmente" (L) o "trasversalmente" (T), confezionati con cemento "Secar 71" e diversi campioni (A, B, C) di PVA.

Mix N°	Tipo di PVA		
	A	B	C
1	132 (T)	99 (L)	47 (T)
2	102 (T)	87 (T)	41 (T)
3	137 (L)	96 (L)	31 (L)

vinile) il cui grado di idrolisi indica la percentuale di gruppi di alcol vinilico ($-\text{CH}_2-\text{CHOH}-$) presente nel copolimero. Solo il PVA con grado di idrolisi del 100%, come quello dei campioni di laboratorio B e C, è in realtà un alcol polivinilico puro.

3.3 - Tipo di processo

Nella Fig.5 sono riportati i valori di resistenza meccanica a flessione in funzione della pressione di formatura per i provini tutti ottenuti con lo stesso impasto (cemento "Secar 71" e campione A di PVA) e tutti miscelati secondo il processo illustrato in Tabella 2. I punti sperimentali della Fig.5 - per quanto distinti in base allo spessore dei provini ed alla posizione "longitudinale" o "trasversale" rispetto alla direzione di rotazione dei rulli del mulino - sono molto dispersi e non consentono alcuna significativa correlazione tra i parametri del processo (spessore, direzione e pressione di formatura) e la resistenza meccanica. Va segnalato che tutti questi provini sono stati prelevati casualmente nella zona centrale o laterale dei rulli.

L'analisi per diffrazione dei raggi X non ha evidenziato significative variazioni tra provini nominalmente "eguali" ma con prestazioni meccaniche significativamente diverse. In tutti i casi, nei provini di MDF sono stati riscontrati gli stessi picchi registrati nel cemento alluminoso anidro di partenza e cioè quelli appartenenti al CaAl_2O_4 ed al CaAl_4O_7 (Fig.7). Non sono, invece, rilevabili i picchi relativi ai prodotti di idratazione del cemento, probabilmente per la loro scarsa quantità a causa del bassissimo rapporto a/c, per la presenza di materiale organico (PVA) che interferisce con la cristallizzazione dei prodotti idratati, e per la brevità della stagionatura umida.

L'osservazione al microscopio elettronico a scansione (Fig.6) ha evidenziato una microstruttura meno densa, più porosa e quindi più ricca di macrodifetti nei provini di minore resistenza meccanica a flessione (per es. 70 MPa). La maggiore porosità nei composti meccanicamente più deboli è stata attribuita alla incompleta rimozione dell'aria occlusa durante il processo di laminazione nel mulino.

Si è proceduto, quindi, ad una seconda serie di prove distinguendo i provini laminari (tutti di spessore 1,5 mm e prelevati "longitudinalmente") in base alla zona ("centrale" o "laterale") del rullo anteriore sul quale il foglio veniva formato. Inoltre, alcuni provini ("monostratici") non sono stati "calandrat" piegando più volte i fogli dopo ogni passaggio tra i rulli (Tabella 2), ma soltanto con un unico passaggio attraverso la minima distanza (0,75 mm) tra i rulli nella zona "centrale". I risultati di queste prove sono riportati nell'istogramma di Fig.7 e mostrano che: a) i provini laminari "polistratici" sottoposti a ripetute calandrate e prelevati nella zona centrale dei rulli sono più resistenti dei corrispondenti provini prelevati nella zona laterale; b) i provini "monostratici" ottenuti con un solo passaggio e di spessore ridotto (0,75 mm) presentano un'elevatissima

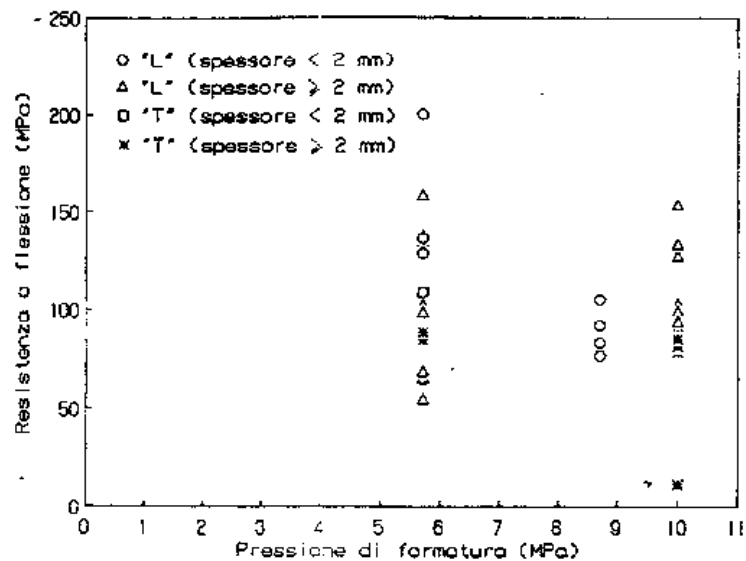


Fig. 5 - Influenza della pressione di formatura sulla resistenza meccanica a flessione.

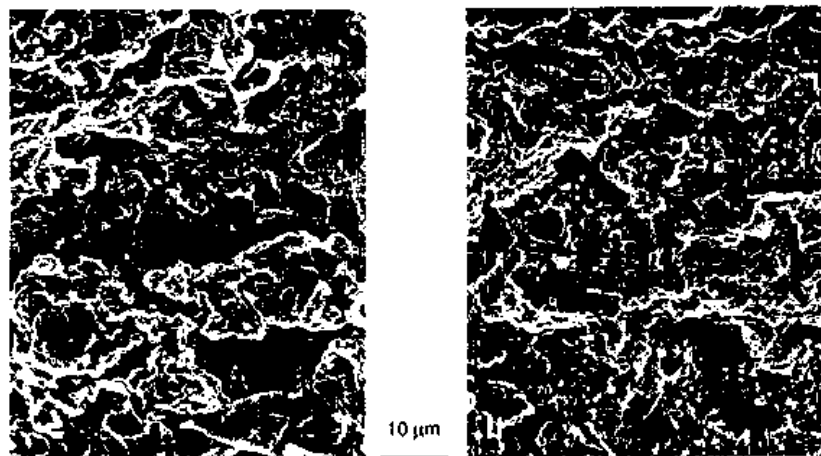


Fig. 6 - Osservazione al microscopio elettronico di un provino laminare (I) meccanicamente più debole (70 MPa), più ricco di macrodifetti di quello (II) più resistente (200 MPa) e meno poroso.

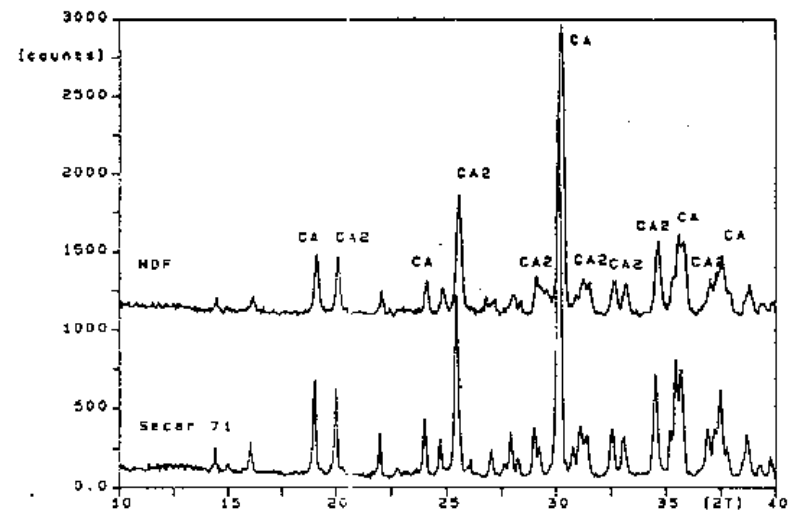


Fig. 7 - Diffratogrammi del cemento alluminoso "Secar 71" e del composto MDF: CA = CaAl_2O_4 ; $\text{CA}_2 = \text{CaAl}_4\text{O}_7$.

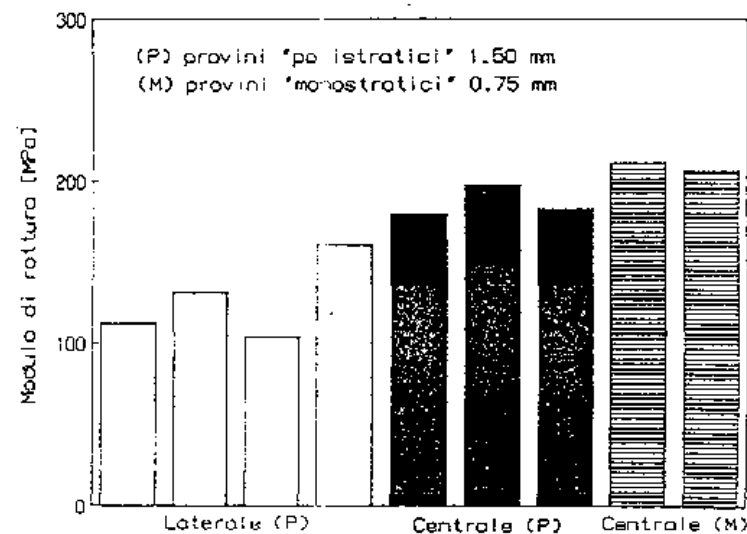


Fig. 8 - Resistenza meccanica a flessione di provini "polistratici" (1,5 mm) prelevati nella zona "centrale" o "laterale" del tullo e provini "monostratici" (0,75 mm) prelevati nella "centrale".

resistenza meccanica paragonabile al massimo valore di resistenza a flessione (250 MPa) finora riportato in letteratura [9].

Questi risultati indicano che le prestazioni dei compositi MDF dipendono fortemente dalle modalità operative del processo di laminazione nel mulino a doppio rullo. Per quanto non sia dato di sapere se il mulino impiegato nel presente lavoro sia diverso da quello utilizzato da altri ricercatori è certo che l'ottenimento di compositi realmente privi di macrodifetti è fortemente condizionato dalla espulsione dell'aria occlusa nell'impasto e che questo evento è più facilmente realizzabile se la laminazione avviene con un unico passaggio del materiale tra i rulli del mulino.

4 - CONCLUSIONI

Le prestazioni meccaniche dei compositi MDF sono fortemente dipendenti da alcuni parametri di processo e dalla scelta delle materie prime impiegate. In particolare, se il peso molecolare del polimero PVA supera un determinato valore (25.000) si ottengono materiali eterogenei e più deboli per la difficoltà di omogeneizzare il polimero idrosolubile con la fase acquosa. Anche il tipo di cemento alluminoso - ed in particolare il contenuto di composti idraulici attivi - condiziona il risultato finale. Infine, nel processo di laminazione con il mulino a doppio rullo è necessario evitare prelievi e procedure che non garantiscano la completa espulsione dell'aria occlusa: provini "monostratici" prelevati dalla zona centrale dei rulli risultano essere realmente privi di macrodifetti e forniscono i massimi valori di resistenza meccanica a flessione (fino a circa 250 MPa).

5 - BIBLIOGRAFIA

- [1] J.D.Birchall, A.J.Howard e K.Kendall, *Nature*, **289**, 388-390, 1981.
- [2] K.Kendall, A.J.Howard e J.D.Birchall, *Phil. Trans. R. Soc. London*, **A310**, 139-153, 1983.
- [3] S.R.Tan, A.J.Howard e J.D.Birchall, *Phil. Trans. R. Soc. London*, **A322**, 479-491, 1987.
- [4] J.D.Birchall, A.J.Howard e K.Kendall, *European Patent Publication* N° 0021682, 1981.
- [5] J.D.Birchall, A.J.Howard e K.Kendall, *European Patent Publication* N° 0038126, 1981.
- [6] J.D.Birchall, A.J.Howard e K.Kendall, *European Patent Publication* N° 0030408, 1981.
- [7] M.Berg e J.F.Young, *Cementing the Future*, **1**, 1, 1989.
- [8] O.Popoola, W.M.Kriven e J.F.Young, *Cementing the Future*, **2**, 5, 1980.
- [9] P.P.Russell, J.Shunkwiler, M.Berg e J.F.Young, "Moisture Resistance of Macro-Defect-Free Cement", in corso di pubblicazione, comunicazione privata, 1990.