

Polimerizzazione *in situ* di terpolimeri fluorurati

Il consolidamento della malta cementizia

di Enrico Pedemonte, Elisabetta Princi, Silvia Vicini

La polimerizzazione *in situ* è una tecnica alternativa all'applicazione del polimero preformato per il consolidamento di substrati porosi. Nel presente lavoro viene mostrata l'applicazione sul cemento e come l'aggiunta di una minima quantità di monomero fluorurato, permette di migliorare ulteriormente le proprietà protettive fino ad ottenere un prodotto che soddisfi entrambe le esigenze di consolidamento e protezione.



L'ipotesi di consolidare i manufatti lapidei degradati, gli intonaci e le malte cementizie con materiali polimerici ha preso corpo negli ultimi decenni con la possibilità di disporre di composti macromolecolari sempre più adatti al fine proposto [1]. È noto infatti che i polimeri presentano alcuni incontestabili vantaggi rispetto ai consolidanti inorganici, vantaggi che compensano ampiamente alcuni aspetti negativi.

Essi, infatti, funzionano non semplicemente riempiendo le cavità dei pori del manufatto, come fanno i consolidanti inorganici, ma formando un film continuo che aderisce alla loro pareti interne; se la temperatura di transizione vetrosa del polimero è scelta opportunamente, prossima alla temperatura ambiente, la capacità adesiva compensa la diversa natura chimica del consolidante rispetto al supporto, consentendo al polimero di seguire elasticamente il materiale lapideo nella sua diversa dilatazione termica. Analogamente la mancanza di sottoprodotti dannosi per il substrato in fase di applicazione rende accettabile la necessità di veicolare il polimero con un solvente organico, che può essere moderatamente tossico.

Per quanto concerne il problema della stabilità all'invecchiamento, da questo punto di vista i polimeri sono stati da sempre giudicati meno affidabili dei composti inorganici. Tuttavia la disponibilità sul mercato di alcuni prodotti speciali, essenzialmente fluorurati [2], ed i numerosi studi sul degrado dei sistemi macromolecolari [3, 4] hanno consentito di superare anche questa fondamentale riserva. Rimane ancora il problema della reversibilità. Con tutte le cautele del caso e cioè se sia effettivamente necessario, nella pratica di cantiere, che un consolidante sia reversibile, è un dato di fatto che i consolidanti polimerici sono potenzialmente reversibili in quanto, a meno di marcati effetti di invecchiamento, rimangono solubili nello stesso solvente che è stato utilizzato per la loro applicazione al substrato. Non è così per i consolidanti inorganici i quali, una volta precipitati all'interno dei pori, risultano insolubili in qualsiasi mezzo. Si può osservare infine che i composti polimerici, se opportunamente scelti, consentono anche di realizzare un'efficace protezione dei ma-

nufatti a cui sono applicati, dal momento che alcuni di essi sono fortemente idrorepellenti, il che non accade per i consolidanti inorganici. In questo modo un unico prodotto consente di conseguire due obiettivi diversi, il consolidamento e la protezione, con rilevanti risparmi di tempo e di spese di cantiere.

Polimerizzazione *in situ*

Il più grave problema dei consolidanti macromolecolari è la loro scarsa profondità di penetrazione. L'applicazione del consolidante avviene a pennello o a spruzzo, facendo assorbire dal substrato la soluzione polimerica per semplice capillarità; è noto [5] che i pori del materiale da consolidare sono distribuiti in un ampio intervallo di valori che, passando per i mesopori, va dai micropori (diametro $\varnothing < 20 \text{ \AA}$) ai macropori (diametro $\varnothing > 500 \text{ \AA}$) ed è ovvio che le grandi dimensioni delle macromolecole ($\varnothing > 150 \text{ \AA}$) impediscono la loro penetrazione nei pori più piccoli [6]. Ciò, unitamente all'alta viscosità delle soluzioni, fa sì che il polimero si concentri negli strati più esterni del substrato, penetrando poco e dando luogo ad una pellicola superficiale; il che è accettabile per un prodotto che esplicitamente una funzione protettiva, ma non per un materiale che debba altresì consolidare il substrato. Partendo da queste considerazioni è stata sperimentata la polimerizzazione *in situ* [6, 7] che consiste nel far assorbire al substrato non un polimero preformato in soluzione, ma un monomero o una miscela di monomeri, in presenza o meno di una piccola percentuale di solvente, e nel fare successivamente polimerizzare il tutto in presenza di un iniziatore, preventivamente addizionato al sistema reagente. Il monomero, che è una molecola di piccole dimensioni, riempie anche i pori più piccoli e raggiunge senza difficoltà gli strati più profondi del substrato.

Questa tecnica è stata sperimentata con successo sintetizzando un copolimero acrilico tradizionalmente impiegato nel settore del restauro (etilmetacrilato/metilacrilato) ed è stata applicata ad alcuni substrati lapidei di interesse storico-artistico, quali la pietra di Finale [8] e la pietra di Lecce [9]. Sono stati ottimizzati alcuni importanti parametri quali la temperatura di transizione vetrosa e le proprietà idrorepellenti del polimero. Nel primo caso si

E. Pedemonte, E. Princi, S. Vicini, Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale - Università di Genova. pede@chimica.unige.it

è fatto ricorso sia alla sintesi di un copolimero innovativo (butilmetacrilato/etilacrilato) con Tg di circa 7 °C [10], sia all'aggiunta alla miscela di reazione di un plastificante interno (poliossietilenglicoldiacrilato) [7]. Nel secondo caso si sono aggiunte al sistema reagente piccole percentuali di un monomero acrilico fluorurato (2,2,2-trifluoroetilmetacrilato) [11]: la presenza del fluoro nella catena polimerica conferisce un'elevata resistenza alle alte temperature, alle radiazioni UV, agli agenti chimici ed un'ottima idrorepellenza. In definitiva le proprietà consolidanti e protettive del materiale possono essere migliorate e dunque questa tecnica si dimostra interessante. Nel presente lavoro la polimerizzazione *in situ* viene applicata per la prima volta ad una malta cementizia, allo scopo di migliorarne la coesione e la resistenza all'acqua, veicolo di tutti gli agenti di degrado.

Scelta dei monomeri

Sono stati sintetizzati dei polimeri etilmetacrilato (EMA)/metilacrilato (MA), aggiungendo ai due monomeri acrilici una piccola percentuale di un terzo monomero acrilico (2,2,2-trifluoroetilmetacrilato, TFEMA) contenente un gruppo fluorurato. Il rapporto quantitativo tra i due monomeri acrilici di base (70/30) è stato mantenuto identico a quello del Paraloid B72, un copolimero commerciale largamente impiegato nel settore del restauro. Per quanto riguarda la scelta del monomero acrilico fluorurato, è stato impiegato un prodotto facilmente reperibile in commercio, con caratteristiche tali da ottimizzare il rapporto prestazioni/costi.

La scelta è caduta sul TFEMA, un monomero con buone percentuali di conversioni in polimero ed in grado di dare buoni risultati nella copolimerizzazione con monomeri acrilici non fluorurati; inoltre l'omopolimero corrispondente mostra un'ottima stabilità chimica, termica e fotochimica ed ha eccellente idrorepellenza. Sono stati sintetizzati due terpolimeri contenenti rispettivamente il 2,5% ed il 10% di TFEMA, di seguito indicati come Ter 2.5 e Ter 10. I monomeri sono stati utilizzati previo allontanamento dello stabilizzante termico (idrochinone monometilietere) realizzato con una colonna *Inhibitor Removers* della Aldrich. Le polimerizzazioni sono state effettuate in presenza di un iniziatore (AIBN: 2,2 azobisisobutirronitrile, 2% wt rispetto ai monomeri) ed alla temperatura di 50 °C, pressoché ottimale per l'azione dell'iniziatore. Il tempo di polimerizzazione è stato standardizzato a 24 h. Si è operato in soluzione di acetone (20% vol. rispetto ai monomeri) al fine di evitare possibili fratture nel materiale, che possono verificarsi polimerizzando in massa a seguito della notevole contrazione di volume che si ha nel corso della reazione *in situ*. La tecnica di polimerizzazione è già stata descritta altrove [6, 7]. Come termine di confronto tra le tecniche classiche e la polimerizzazione *in situ*, è stata utilizzata una soluzione al 3% in acetone del prodotto commerciale Paraloid B72.

Scelta della malta

Nel presente lavoro la preparazione della malta cementizia è stata eseguita mescolando a secco 350 kg di cemento d'altofor-
no (ottenuto da scorie granulate d'altofor-
no, sottoprodotti della fabbricazione della
ghisa e il 35-64% di clinker Portland) con
un metro cubo di sabbia viva (e cioè
estratta dal letto dei fiumi, delle spiagge
dei laghi o del mare), di granulometria me-
dia (quelle i cui granuli passano per i fori di

un setaccio di 2 mm e non per quelli di 1/2 mm), ed aggiungendo il 40% d'acqua, rispetto al peso del cemento. Le varie prove sono state eseguite utilizzando provini di dimensioni 5x5x2 cm, fatta eccezione per le misure della profondità di penetrazione e di permeabilità al vapore, che sono state condotte su provini di dimensioni 15x15x2 cm e 5x5x1 cm rispettivamente.

Caratteristiche dei polimeri sintetizzati

I due terpolimeri sintetizzati *in situ* risultano, all'analisi ¹H NMR, costituiti come segue:

- TER 2.5: EMA/MA/TFEMA 68/30/2 in moli;
- TER 10: EMA/MA/TFEMA 61/30/9 in moli.

Essi hanno temperature di transizione vetrosa non troppo superiori a quella del Paraloid B72 (vedi Tabella 1). La presenza del monomero fluorurato, il cui omopolimero ha una Tg di 62 °C, non influisce sulla Tg del terpolimero. Come prima analisi, su ogni provino è stata valutata la quantità di prodotto assorbito, pesando prima e dopo la polimerizzazione, in modo da calcolare la quantità di polimero presente nella pietra a fine trattamento ($\Delta\%$):

$$\Delta\% = [(M_f - M_i) / M_i] \times 100$$

dove M_f e M_i sono rispettivamente il peso del campione dopo il trattamento e il peso iniziale (in grammi).

Tabella 1 - Temperature di transizione vetrosa dei polimeri impiegati

Polimero	Tg, °C
Paraloid B72	41
Copolimero EMA/MA	40
Terpolimero Ter 2.5	42
Terpolimero Ter 10	43

Tabella 2 - Quantità di prodotto assorbito con i diversi polimeri

Polimero	$\Delta\%$
Paraloid B72	0,26
Copolimero EMA/MA	1,83
Terpolimero Ter 2.5	2,01
Terpolimero Ter 10	2,16

In Tabella 2 sono riportati i risultati ottenuti e, come si vede, con la polimerizzazione *in situ*, la quantità di prodotto assorbito dalla malta cementizia è notevolmente superiore a quella che si ha trattando con il polimero preformato. L'incremento di $\Delta\%$ osservato con l'aggiunta al sistema del monomero fluorurato è tanto maggiore quanto più è alta la percentuale di quest'ultimo; questo può essere dovuto ad un aumento delle velocità di polimerizzazione, per cui è maggiore la resa in polimero dopo il tempo standard di 24 ore. La quantità di prodotto assorbito dai provini dipende dalla porosità del materiale e dalla profondità di penetrazione della miscela consolidante all'interno della malta. La polimerizzazione *in situ* porta ad una profondità di penetrazione di circa 10 cm, che è due volte e mezzo superiore rispetto a quella osservata con il polimero preformato (Paraloid B72: 4 cm). Per quanto concerne la porosità percentuale $n\%$, in Tabella 3 sono riportati i risultati ottenuti dai valori del peso specifico P_s e del peso di volume V_d [12] dei diversi campioni:

$$n\% = [1 - (V_d/P_s)] \times 100$$

Passando dalla malta cementizia non trattata alla malta trattata, si ha una minima diminuzione di porosità: quindi si può ipotizzare che il polimero ricopra in gran parte le pareti laterali dei pori senza occluderli

Tabella 3 - Valori di porosità

Polimero	$n\%$
Malta non trattata	26
Paraloid B72	25
Copolimero EMA/MA	24
Copolimero Ter 2.5	23

completamente e che la più alta quantità di materiale assorbito dalla malta sia dovuta eminentemente alla maggiore profondità di penetrazione. Le proprietà consolidanti dei materiali sono state valutate misurando attraverso una prova di abrasione [10] l'efficacia aggregativa EA%, data dall'espressione:

$$EA\% = [(\Delta P_0 - \Delta P_t) / \Delta P_0] \times 100$$

dove ΔP_0 è il valore medio della perdita percentuale di peso della serie di provini non trattati dopo 30 passate su carta abrasiva e ΔP_t è il valore medio della perdita percentuale di peso della serie di provini trattati dopo 30 passate su carta abrasiva. In Tabella 4 sono riportati i risultati sperimentali; il Paraloid B72 ha un'azione aggregante modesta, in quanto si concentra sulla sola superficie esterna del provino. Significativamente supe-

Tabella 4 - Valori dell'efficacia aggregativa

Polimero	EA%
Paraloid B72	40
Copolimero EMA/MA	56
Copolimero Ter 2.5	72
Copolimero Ter 10	81

Tabella 5 - Valori di coefficiente di assorbimento capillare e rapporto di protezione

Campione	CA [g/ (cm ² t ^{1/2})]	RP %
Non trattato	0,0061	-
Trattato con Paraloid B72	0,0016	10
Trattato con EMA/MA	0,0035	21
Trattato con Ter 2.5	0,0019	50
Trattato con Ter 10	0,0014	53

rispetto da migliori caratteristiche applicative del prodotto. Tutto ciò è rispecchiato dai valori riportati in Tabella 5 del coefficiente di assorbimento capillare CA, dato dal coefficiente angolare del tratto rettilineo della curva di assorbimento, e del rapporto di protezione percentuale RP%, dato dalla relazione:

$$RP\% = [(Q_{pt} - Q_{dt}) / Q_{pt}] \times 100$$

dove Q_{pt} è la quantità d'acqua assorbita prima del trattamento (in mg/cm²) dopo 24 ore e Q_{dt} è la quantità d'acqua assorbita dopo il trattamento (in mg/cm²) dopo 24 ore. Questi risultati sono confermati dalle misure di assorbimento d'acqua per immersione totale [14] e dal calcolo della capacità di imbibizione percentuale CI%:

$$CI\% = [(M_{max} - M_t) / M_t] \times 100$$

dove M_{max} è la massa del campione imbibito alla fine della prova e M_t è la massa del campione essiccato. I risultati sono riportati in Tabella 6 e si può nuovamente notare come il trattamento della malta con il terpolimero contenente il monomero fluorurato comporti un significativo decremento della capacità di imbibizione, esaltando la buona azione protettiva ottenuta con la polimerizzazione *in situ* dell'EMA/MA. È importante osservare che mentre il copolimero e il terpolimero polimerizzati *in situ* si distribuiscono su tutte le facce della pietra, impedendo la penetrazione dell'acqua, il Paraloid B72 arriva poco in profondità e la protezione è limitata alla faccia inizialmente trattata. Quindi al contrario dell'assorbimento capillare, dove l'entrata

dell'acqua è ostacolata dal protettivo presente proprio sulla faccia a contatto con la carta da filtro, nell'assorbimento per immersione totale l'acqua penetra dalle rimanenti cinque facce del campione e si ottiene un alto assorbimento d'acqua.

Parallelamente all'azione consolidante e protettiva, è stata valutata la permeabilità al vapor d'acqua [15] che la malta cementizia presenta dopo i diversi trattamenti. I risultati, in termini di permeabilità e di riduzione di permeabilità percentuale Rp%, sono riportati in Tabella 7, dalla quale emerge che la maggior quantità di polimero assorbito dalla malta e la migliore profondità di penetrazione del prodotto polimerizzato *in situ* si traducono inevitabilmente in una maggiore riduzione della permeabilità.

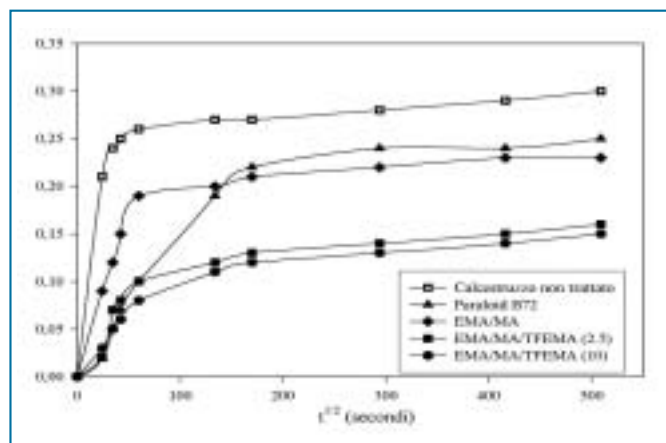


Figura 1 - Curve di assorbimento d'acqua per capillarità

riori sono le EA% dei prodotti polimerizzati *in situ* (EMA/MA, Ter 2.5, Ter 10), in quanto, come si è visto in precedenza, è maggiore la quantità di polimero assorbito dalla malta e, soprattutto, è maggiore la profondità di penetrazione all'interno di essa: il polimero consolida la malta anche negli strati più interni. Alla maggiore quantità di polimero assorbito sono dovute le notevoli differenze di efficacia aggregativa tra l'EMA/MA ed i terpolimeri; dal confronto tra questi ultimi si può concludere che la maggior percentuale di monomero fluorurato (Ter 10) non giustifica sul piano dei costi il modesto guadagno in efficacia aggregativa. Le capacità protettive dei materiali sono state valutate attraverso misure di assorbimento d'acqua per capillarità [13], riportando in grafico in funzione di $t^{1/2}$ (dove t è il tempo in secondi) i valori medi Q^* di Q :

$$Q = (M_t - M_0) / S$$

dove M_t è il peso del campione al tempo t , M_0 è il peso iniziale del campione e S è la superficie del campione a contatto con l'acqua (in cm²). I risultati di Figura 1 dimostrano che la malta cementizia assorbe molto rapidamente grandi quantità di acqua e

Tabella 6 - Capacità di imbibizione

Campione	CI%
Non trattato	9,37
Paraloid B72	7,78
Copolimero EMA/MA	5,71
Copolimero Ter 2.5	4,60

Reversibilità del trattamento

Non è possibile trascurare il problema della reversibilità dei prodotti utilizzati per il consolidamento e la protezione dei manufatti lapidei in genere, intendendo per reversibilità la possibilità di rimuovere la sostanza applicata nell'ambito di successivi interventi di restauro. Quasi sempre risulta molto difficoltoso o non conveniente eliminare completamente un prodotto senza provocare effetti dannosi. Ad esempio, nel caso di un consolidante è praticamente impossibile estrarre dall'interno di una struttura porosa un prodotto a suo tempo fattovi penetrare con la funzione di ristabilire la coesione tra le parti più o meno distaccate, senza provocare al tempo stesso la perdita di tali parti. Pertanto per reversibilità di un consolidante o di un protettivo si deve intendere la possibilità di mantenerlo solubile nello strato superficiale quel tanto che basta a rendere possibili altre operazioni di restauro. Nel nostro caso la reversibilità assoluta è stata valutata sul Ter 2.5 sfruttando l'estrazione in

Tabella 7 - Valori di permeabilità al vapor d'acqua

Campione	Permeabilità [g/cm ²]	Rp %
Non trattato	37	-
Trattato con Paraloid B72	30	19
Trattato con EMA/MA	26	30
Trattato con Ter 2.5	20	45

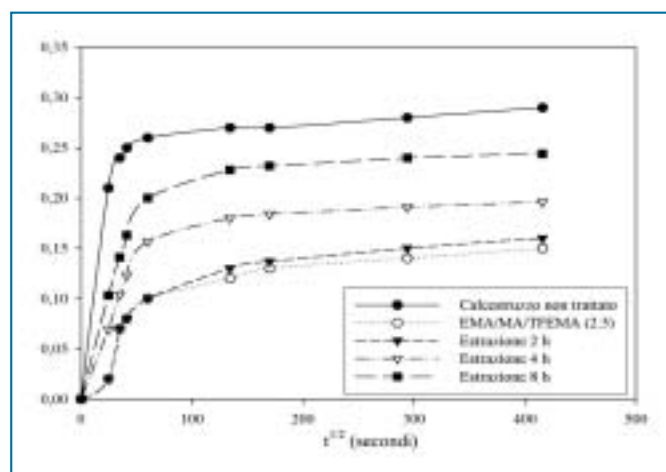


Figura 2 - Reversibilità del trattamento valutata dalle curve di assorbimento d'acqua per capillarità

continuo su un campione macinato con acetone effettuata in soxhlet; questa procedura è realizzabile ovviamente solo in laboratorio. In questo modo si dimostra che si riesce ad estrarre il 45% del polimero presente all'interno della malta. Ciò è perfettamente spiegabile se si tiene conto del meccanismo attraverso il quale la polimerizzazione *in situ* si realizza nella malta cementizia. Si è detto che le macromolecole di un polimero preformato non sono in grado di penetrare nei pori più piccoli della malta e che, viceversa, le molecole di monomero, date le loro dimensioni ridotte, penetrano facilmente e possono polimerizzare anche all'interno dei micropori ($\phi < 25 \text{ \AA}$). È ovvio che le macromolecole così formatesi all'interno dei micropori avranno una notevole difficoltà ad uscire qualora vengano estratte con un solvente, rimanendo intrappolate in modo irreversibile. D'altra parte se si effettuano delle estrazioni non in soxhlet, ma con impacchi superficiali di solvente, si riesce ad estrarre una quantità progressivamente crescente di polimero, che rende possibile un qualunque intervento di restauro. Questo è dimostrato dalle curve di assorbimento d'acqua per capillarità (vedi Figura 2) ottenute su provini trattati con Ter 2.5, estratti per tempi progressivamente crescenti con impacchi superficiali di acetone.

Conclusioni

I risultati di alcuni lavori precedenti avevano già messo in evidenza la migliore azione consolidante del polimero EMA/MA quando viene polimerizzato *in situ*, rispetto all'utilizzo della soluzione del corrispondente polimero preformato. Questo studio ha previsto l'inserimento all'interno della catena polimerica di alcune unità fluorurate e la presenza del fluoro ha apportato al terpolimero un notevole potere idrorepellente, aumentando l'efficacia protettiva del trattamento.

I dati relativi ai due terpolimeri sintetizzati indicano che anche utilizzando una percentuale minima di unità fluorurate (2,5%) si ottengono ottime prestazioni sia consolidanti sia protettive, per cui non è opportuno preparare, con costi maggiori, prodotti con un numero maggiore di tali unità. Dallo studio della porosità si può osservare che la malta in esame è poco porosa e che la polimerizzazione *in situ* ha determinato una riduzione minima di tale

proprietà; pertanto si può ipotizzare che il polimero ricopra le superfici laterali dei pori senza occluderli completamente, lasciando così il manufatto in grado di respirare. La permeabilità al vapore acqueo risulta infatti ridotta solamente del 45%. Infine la reversibilità del trattamento, pur essendo parziale, consente una buona rimozione del materiale, sufficiente a consentire ulteriori interventi. I risultati ottenuti confermano, in definitiva, che la polimerizzazione *in situ* è un ottimo metodo di consolidamento e protezione, in particolare quando il copolimero contiene unità fluorurate. In prospettiva futura si pone il problema di individuare sistemi più ecologicamente compatibili.

Bibliografia

- [1] M.J. Melo *et al.*, *Polymer Degradation and Stability*, 1999, **66**, 23.
- [2] A. Pasetti *et al.*, *Edilizia*, 6, 1990.
- [3] M. Lazzari, O. Chiantore, *Polymer*, 2000, **41**, 6447.
- [4] O. Chiantore *et al.*, *Polymer*, 2000, **41**, 1657.
- [5] L. Lazzarini, M.L. Tabasso, *Il restauro della pietra*, Ed. Cedit, 1996.
- [6] S. Vicini S., E. Princi *et al.*, *Chimica e Industria*, 1999, **81**, 1013.
- [7] S. Vicini, S. Margutti *et al.*, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2002, **203**, 1413.
- [8] F. Carpenè, *Le meraviglie della Pietra di Finale*, Ed. Bacchetta, 1997.
- [9] P. Nicotera, *La pietra Leccese, L'industria Mineraria*, anno IV, fasc. 15, 1952.
- [10] S. Vicini, E. Princi *et al.*, *Journal of Applied Polymer Science*, in press.
- [11] E. Pedemonte, S. Pincin *et al.*, *Atti del XXI Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana (Vol. 2)*, Torino, 22-27 giugno 2003.
- [12] S. Vicini, E. Princi *et al.*, *Atti del XIX Convegno Internazionale Scienza e Beni Culturali "La reversibilità nel restauro"*, Bressanone, 1-4 luglio 2003.
- [13] Norma Uni - Beni Culturali 10859.
- [14] Normal Test 7/81: Assorbimento d'acqua per immersione totale - Capacità di imbibizione, Cnr-Icr Ed., Roma, 1981.
- [15] Normal Test 21/85: Permeabilità al vapor d'acqua, Cnr-Icr Ed., Roma, 1986.