



## LA CHIMICA DELLE MALTE PREMISCELATE A SECCO

*Le malte premiscelate a secco sono dei prodotti in polvere, costituiti da una base composta da un legante idraulico ed inerti e modificata da additivi, che impartiscono alla miscela funzionalità specifiche. L'articolo si focalizza su due additivi, gli eteri di cellulosa, che garantiscono la ritenzione d'acqua, e i polimeri, che influenzano le proprietà del materiale indurito, e sui loro effetti chimici sul comportamento della formulazione.*



### Introduzione

Le malte premiscelate a secco sono dei prodotti in polvere formulati, costituiti da una base composta da un legante idraulico ed inerti, sabbia e carbonato, di granulometria controllata, opportunamente modificata tramite l'aggiunta di additivi chimici, che impartiscono alla miscela specifiche funzionalità applicative. In questo modo si ottiene un'enorme varietà di prodotti che, a partire dalla metà del secolo scorso, hanno rivoluzionato le attività nei cantieri edili aumentando la produttività, che sono stati ottimizzati per applicazioni molto specifiche e resi in grado di accogliere materiali innovativi e capaci di rispondere alle richieste di una maggiore sostenibilità degli edifici. Tali polveri formulate possono essere trasportate in silo o in sacchi in cantiere, ove vengono miscelate con acqua ed applicate con grande varietà di mezzi: possono essere miscelate a mano, o con svariate tipologie di agitatori meccanici, ed essere applicate con una spatola o con una pompa. La reazione di idratazione del legante idraulico, perlopiù cemento

Portland, è quella che impartisce le proprietà meccaniche del prodotto che nel tempo indurisce, ma gli additivi chimici giocano un ruolo molto importante, nel modificare le caratteristiche reologiche applicative e le proprietà meccaniche del prodotto indurito. Le modifiche chimiche più sofisticate delle malte premiscelate riguardano prodotti specializzati che costituiscono circa il 30% del totale applicato in Italia, quali ad esempio gli adesivi per piastrelle ceramiche e pietre naturali, riempitivi cementizi delle fughe tra le piastrelle, sistemi compositi termoisolanti da esterno, membrane cementizie, malte da riparazione ed autolivellanti. Per meglio comprenderne il grado di specializzazione, si tenga conto che ogni azienda del settore offre almeno una dozzina di adesivi per piastrelle, ciascuno dei quali progettato per un'applicazione specifica. Come accennato poco sopra, la specificità delle formulazioni viene impartita dagli additivi chimici, che hanno anche un grosso impatto sul costo del prodotto e la cui scelta deve quindi essere effettuata con molta cura. In questo articolo quindi discuteremo il ruolo e la funzione di due degli additivi chimici più importanti, gli eteri di cellulosa, che fungono da ritentori d'acqua della miscela e dei polimeri, che ne modificano le proprietà meccaniche.

### Eteri di cellulosa

Gli eteri di cellulosa sono l'additivo principe di adesivi cementizi ed intonaci, malte che vengono applicate a spessori molto bassi, nell'ordine di qualche millimetro, su un sottofondo più o meno assorbente, tipica-

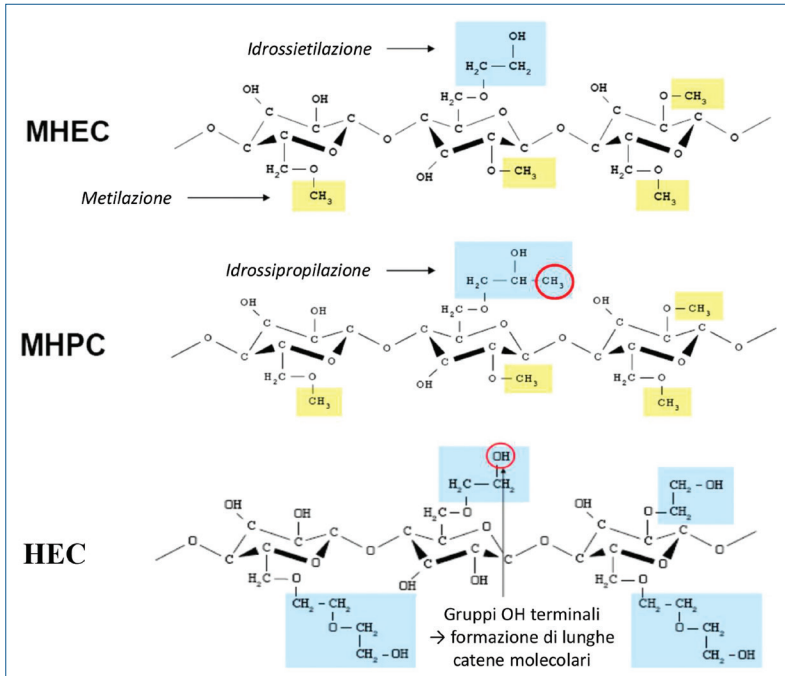
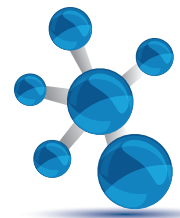


Fig. 1 - Gli eteri di cellulosa più comunemente utilizzati negli impasti cementizi

mente un muro di mattoni o un massetto, e hanno la funzione principale di “ritenere” l’acqua dell’impasto, onde evitare che essa venga istantaneamente consumata dalla reazione di idratazione del cemento e dalla sua perdita per evaporazione o assorbimento da parte del sottofondo. In assenza di etere di cellulosa l’impasto di legante idraulico e inerti “brucerebbe” in pochi minuti, perdendo rapidamente le proprie capacità adesive e non riuscirebbe neanche a sviluppare nel tempo le proprie caratteristiche meccaniche.

Gli eteri di cellulosa più comunemente utilizzati negli impasti cementizi sono la metilidrossietil cellulosa (MHEC), la metilidrossipropil cellulosa (MHPC), e l’idrossietil cellulosa (HEC) (Fig. 1) e si caratterizzano in base al grado di sostituzione (DS), al numero medio dei sostituenti (MS) e al grado di polimerizzazione (DP). Il parametro DS rappresenta il numero medio di gruppi OH per anello di anidroglicosio sostituiti da gruppi eteri: poiché vi sono tre posizioni potenzialmente sostituibili, il valore del DS può variare da zero (cellulosa) a 3. I sostituenti sono, in genere, statisticamente distribuiti su tutto il polimero, ma il gruppo idrossilico in posizione 3 (Fig. 2) risulta protetto dall’ingombro sterico del polimero: ciò rappresenta un ostacolo che determina la presenza di

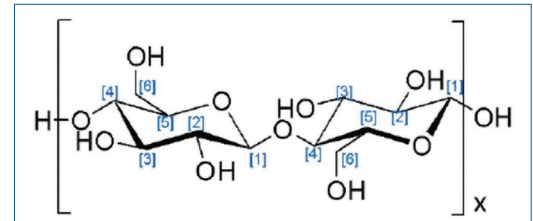


Fig. 2 - Unità glucosidica e numerazione posizioni

meno sostituenti possibili in posizione 3. Il numero medio di sostituenti (MS) per unità monomerica, definisce la frazione molare dei sostituenti per ogni anello anidroglicosidico. Il grado di polimerizzazione DP è il numero di unità anidroglicosidiche per catena polimerica e determina la lunghezza della catena del polimero. La lunghezza della catena degli eteri di cellulosa non può essere superiore a quella della cellulosa impiegata come materia prima. La viscosità di una soluzione acquosa con una determinata concentrazione di etere di cellulosa dipende dal valore di DP. Più lunghe sono

le molecole, più alto sarà il valore della viscosità per quel determinato tipo di etere di cellulosa. In soluzioni acquose all’1-2% di etere di cellulosa, la viscosità può essere valutata sulla base del peso molecolare, in luogo del valore di DP.

L’effetto di ritenzione impartito dalla cellulosa a una malta può essere quantificato utilizzando il metodo ASTM C91 [1], che prevede di mettere la malta in

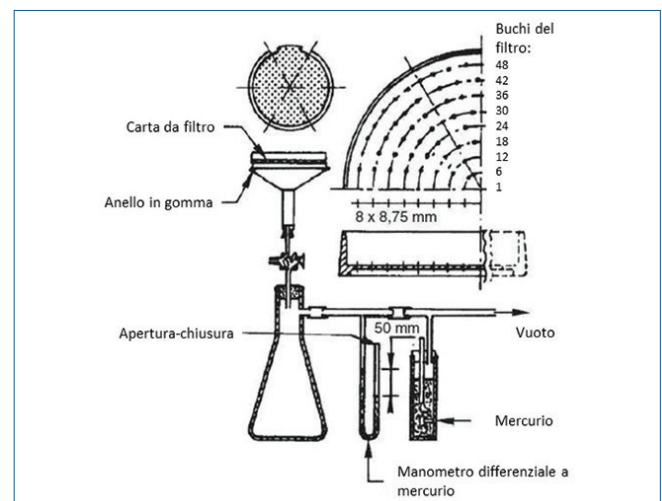


Fig. 3 - Impianto sperimentale per la misura della ritenzione di acqua col metodo ASTM C91

contatto con una carta da filtro e di misurare gravimetricamente la perdita d'acqua (Fig. 3). Si è osservato che la ritenzione è un effetto della chimica degli eteri di cellulosa [2], in particolare cresce al crescere del peso molecolare per le MHEC e le MHPC, mentre incontra un effetto soglia, funzione del grado di sostituzione, per le HEC. Si pensa che il meccanismo che regola la ritenzione sia l'aumento di viscosità dell'acqua interstiziale [3], dato che la perdita d'acqua dalla malta fresca nei capillari è inferiore rispetto a quella dell'acqua a viscosità più bassa. Inoltre, la perdita d'acqua è ridotta dall'adsorbimento sul substrato dei ritentori e di particelle di legante che formano uno strato molto sottile di bassa permeabilità.

Tuttavia, l'effetto degli eteri di cellulosa sulla malta non è meramente fisico: esistono infatti interazioni chimiche tra gli eteri di cellulosa e il legante idraulico e si osservano, di conseguenza, significativi effetti di ritardo nella cinetica di indurimento del cemento. Tali fenomeni devono essere controllati, dato che un indurimento troppo prolungato, specialmente alle basse temperature, può avere effetti negativi sulle prestazioni del prodotto, tipo i tempi di accessibilità di un locale piastrellato. In più, le interazioni tra ritentori d'acqua e cemento possono avere effetti negativi anche sulle caratteristiche meccaniche della malta a medio e lungo termine. Esiste quindi un forte impulso a progettare delle molecole di impatto minimo sulla cinetica di idratazione. Il fenomeno può essere descritto in maniera molto evidente facendo ricorso a una tecnica della calorimetria isoterma, ovvero tramite la misura della potenza termica, calore di reazione prodotto, sviluppato dal campione in ambiente mantenuto a temperatura costante, secondo un metodo che è riconosciuto anche in sede normativa [4] per la caratterizzazione dei materiali cementizi e che generalmente permette di distinguere la sequenza degli stadi seguenti:

- un picco esotermico iniziale corrispondente all'idrolisi superficiale delle fasi più reattive del clinker (idrossido di calcio, solfati di sodio, solfati di potassio ecc., che, idratandosi e dissolvendosi, liberano diverse specie ioniche in soluzione), alla formazione di alluminati idrati di calcio e alla progressiva formazione di ettringite (trizolfo-alluminato di calcio idrato,  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ), prodotto della reazione tra l'alluminato tricalcico, che è uno dei compo-

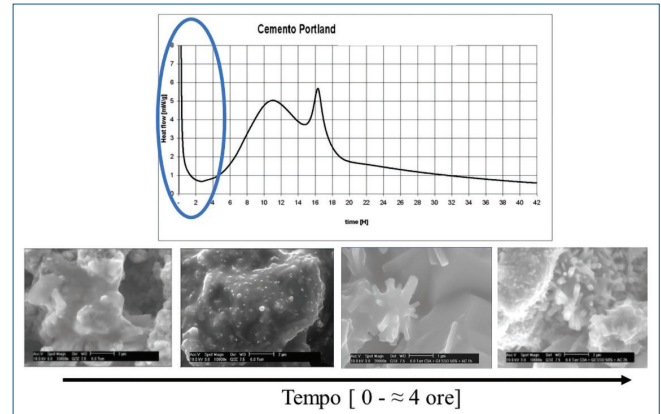


Fig. 4 - Cinetica di idratazione della fase alluminosa di un cemento Portland, seguita per via calorimetrica e con istantanee collezionate con microscopio elettronico ESEM

nenti principali del clinker di Portland, e i solfati di calcio, che vengono comunemente addizionati al clinker nella produzione dei cementi Portland;

- un plateau che ne segue detto “periodo dormiente” o “periodo d’induzione” nel corso del quale si registra un sostanziale bilancio tra reazioni endotermiche ed esotermiche nella fase del processo caratterizzata dalla crescita dei cristalli di ettringite, e quindi da un progressivo aumento della viscosità del sistema (Fig. 4);
- picco principale durante il quale la fase silicatica del clinker (Fig. 5) entra in contatto con l’acqua e si formano le fibre del C-S-H, silicati idrati di calcio, che sono la causa dell’aumento della resistenza meccanica nel tempo. Il picco esotermico che compare

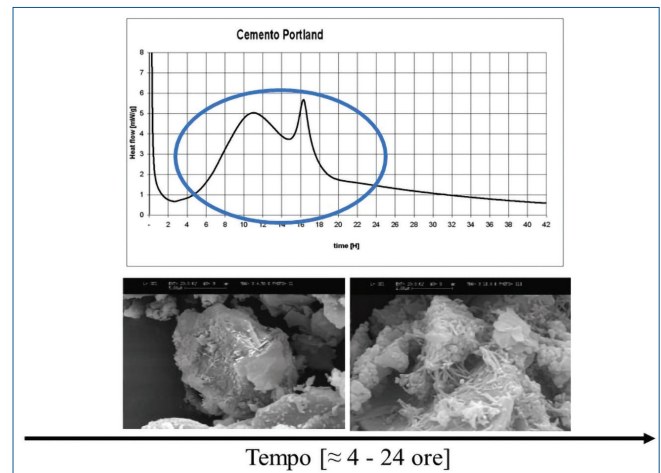


Fig. 5 - Cinetica di idratazione della fase silicatica di un cemento Portland, seguita per via calorimetrica e con istantanee collezionate con microscopio elettronico ESEM

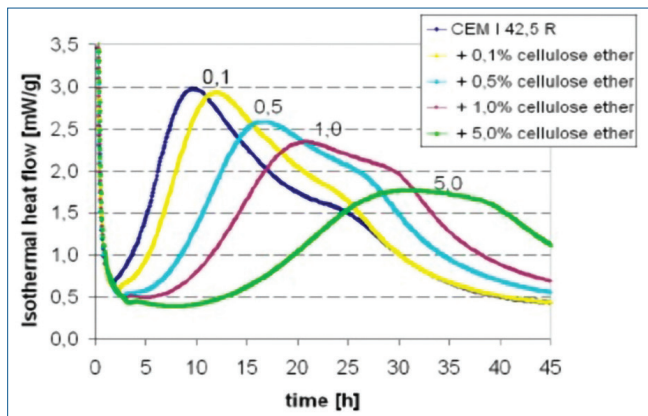
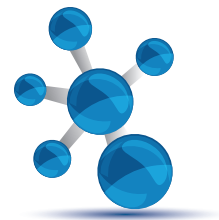


Fig. 6 - Curve calorimetriche di idratazione di un cemento di classe CEM I 42,5 R al crescere della quantità di etere di cellulosa

dopo alcune ore dall'inizio del processo è dato dai processi di nucleazione di C-S-H sui grani di cemento e dall'accrescimento delle fibre di C-S-H. Questi processi possono anche avvenire in tempi diversi: questa è la motivazione per la quale tali picchi possono presentare forme diverse (Fig. 5).

La tecnica calorimetrica permette di valutare l'effetto di aggiunte di un etere di cellulosa in quantità crescenti sulla cinetica di idratazione di un cemento di classe CEM I 42,5 R (Fig. 6).

Queste curve permettono di fare le seguenti osservazioni:

- all'aumentare della concentrazione degli eteri di cellulosa aumenta il ritardo nell'inizio del processo d'idratazione del cemento;
- è necessaria una quantità percentuale di etere di cellulosa almeno dello 0,1% per dare effetti di ritardo pronunciati;
- all'aumentare della concentrazione di etere di cellulosa presente aumenta il periodo inattivo di reazione.

In letteratura sono stati proposti diversi meccanismi per spiegare l'effetto di ritardo indotto dagli eteri di cellulosa. Un lavoro di ricerca svolto nei nostri laboratori [5] tramite approccio chemiometrico ha sviluppato un modello secondo il quale l'etere di cellulosa crea ponti a idrogeno fra i gruppi OH dell'unità glucosidica rimasti non eterificati con le celle cristalline dalla fase alluminosa del cemento. Tale interazione, seppur debole, determina un'inibizione nell'idratazione della C3A che porta ad una modifica della cinetica di formazione di ettringite, indicando l'esistenza de-

gli alluminati idrati come intermedi di reazione piuttosto che come stati di transizione. La variazione ad opera dell'etere di cellulosa delle costanti di velocità delle reazioni che portano alla formazione di ettringite, determina una più lenta evoluzione dell'ettringite da struttura amorfa a struttura cristallina, il cui effetto macroscopico è il ritardo della presa.

### Polimeri

La modifica delle malte cementizie mediante aggiunta di polimeri appartiene alla pratica di cantiere da almeno un secolo e, originariamente, veniva ottenuta esclusivamente mescolando sabbia e cemento con dei lattici, perlopiù a base di copolimeri di cloruro di vinile e di stirene e butadiene. I primi brevetti risalgono agli anni Venti del Novecento. Nel corso dei decenni la tipologia dei polimeri si è enormemente ampliata e comprende macromolecole di natura elastomerica naturale e sintetica, polimeri termoplastici, termoidurenti e bituminosi. Si può dire, d'altra parte, che le formulazioni delle malte miscelate a secco sono nate negli anni Sessanta del secolo scorso, quando è iniziata la produzione industriale delle polveri ridispersibili, via essiccamento in *spray drying* dei lattici, mediante anche aggiunta di un minerale, generalmente caolino, in funzione di agente anti-impaccante, e che, miscelate con acqua, permettono di riottenere i lattici di partenza. La possibilità di avere il polimero disponibile come polvere consente di aggiungerlo direttamente nel formulato, selezionandone la tipologia e la quantità in funzione dell'applicazione, risparmiando nel trasporto dell'acqua nella quale il polimero è disperso quando si presenta sotto forma di lattice ed evitando nel contempo di dover disporre delle taniche di plastica nelle quali il lattice viene trasportato.

Il meccanismo che governa la modifica polimerica delle miscele cementizie è la coalescenza delle particelle, che avviene negli spazi vuoti che si creano via via che il cemento idrata e che forma un film che si intreccia con i cristalli prodotti dall'idratazione generando in questo modo una co-matrice [6]. L'interazione può essere resa più efficiente dalla presenza nelle catene polimeriche di gruppi in grado di reagire con le specie presenti nel cemento, ioni calcio o silicati, rendendo in questo modo più forte la miscela. Le paste di cemento indurite sono fondamentalmente costituite da strutture agglomerate di silicati di calcio,

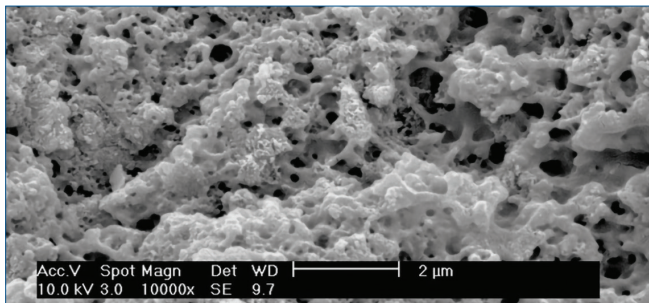


Fig. 7 - Dispersione del polimero in una matrice cementizia indurita con tecnica ESEM

alluminati e idrossidi tenute assieme da forze di van der Waals relativamente deboli, al punto che gli stress generati, ad esempio dall'evaporazione dell'acqua in eccesso, possono provocare delle microfrazioni rispetto alle quali il polimero agisce in due modi diversi, impedendo il trasporto dell'umidità ostruendo i passaggi nei pori e creando ponti costituiti da film di polimero che si oppongono alla propagazione delle fratture (Fig. 7).

Molto importante è il ruolo della componente polimerica negli adesivi per ceramica che permette di ottenere delle buone adesioni anche su piastrelle vetrose dalla superficie molto impervia, laddove invece con piastrelle porose è sufficiente l'adesione meccanica impartita dai cristalli di C-S-H. Inoltre, il polimero consente di diminuire significativamente il modulo elastico del prodotto indurito e ciò è particolarmente importante considerando che l'adesivo cementizio è il componente elastico delle installazioni ceramiche e come tale ha il ruolo di assorbire le sollecitazioni del sistema, in particolare per esempio quelle dovute all'espansione termica delle piastrelle per applicazioni in facciata. È possibile influenzare il modulo elastico dell'adesivo agendo sulla co-matrice polimero-cemento, giocando sulle caratteristiche della fase idraulica indurita e sulle proprietà fisiche del polimero e sulla sua  $T_g$ , come recentemente dimostrato in un lavoro condotto nei laboratori Ricerca e Sviluppo di Mapei [7].

## Conclusioni

La scienza della chimica delle formulazioni delle malte premiscelate a secco, ruota attorno alla scelta degli additivi organici che permettono di impartire alla miscela inerti-legante idraulico le caratteristiche applicative e prestazionali desiderate. Tale scelta può

essere declinata in tantissimi modi, quante sono le tipologie di malte premiscelate per edilizia, focalizzate su applicazioni molto specializzate. L'attenzione dedicata in questo articolo a due tipologie di additivi molto importanti, eteri di cellulosa e polimeri, ha permesso di sottolineare le interazioni chimiche e fisiche che si creano tra gli additivi e il legante idraulico durante e al termine della fase di idratazione e la complessità dei meccanismi che in ultima istanza determinano le proprietà delle malte premiscelate a secco.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] ASTM C91/C91-M18: Standard Specification for Masonry Cement.
- [2] L. Patural, P. Grosseau *et al.*, Water transport in freshly-mixed mortars containing cellulose ethers, *Journal du CEREM*, 2008.
- [3] Y. Ohama, *Cem. Concr. Comp.*, 1998, **20**, 189.
- [4] ASTM C1702-17: Standard Test Method for Measurement of Heat of Hydration of Hydraulic Cementitious Materials Using Isothermal Conduction Calorimetry Determining the heat of hydration.
- [5] M. Monti, Meccanismo di idratazione di un etere di cellulosa con le fasi costituenti il clinker di un cemento Portland 52.5 durante il processo di idratazione, Tesi di Laurea presso Università degli Studi di Milano Bicocca, 2008.
- [6] Y. Omaha, Study on Properties and Mix Proportioning of Polymer-Modified Mortars for Buildings, Report of the Building Research Institute, Tokyo, 1973, 65.
- [7] M. Monti, S. Carrà, Tile Adhesives' Elastic Modulus: its Dependency on Formulation Properties and its Influence on Ceramic Installation Stability, *Drymix Mortar Yearbook*, 2021.

## Drymix Mortars

Drymix mortars are powder products, where a hydraulic binder is mixed with inerts and modified by additives which provide the mix a set of specific characteristics. The article focuses on two additives, cellulose ethers, which grant the mix water retention properties, and polymers, which enhance the hardened material attributes, and on their chemical effects upon the formulation behavior.