

# Scienze chimiche per la conservazione e il restauro

Tesi di Laurea Magistrale

## **Sintesi e caratterizzazione di protettivi ibridi organico-inorganici rimovibili con la tecnica del plasma atmosferico**

**Relatore**

Prof. Renzo Ganzerla

**Laureando**

Sara Compagnin  
Matricola 812656

**Anno Accademico**

2011 / 2012



# Indice

<b>INTRODUZIONE</b>	7
<b>CAPITOLO 1: Protezione e rimozione</b>	
1.1 Protezione	9
1.2 Rimozione	10
1.2.1 Metodi di pulitura classici	11
<b>CAPITOLO 2: Protettivi e substrati</b>	
2.1 Protettivi: per materiali lapidei	14
2.1.1 Protettivi: per metalli	20
2.2 Composti del silicio	22
2.2.1 Sol-gel	25
2.2.2 Sol-gel ibridi	31
2.2.3 Silani utilizzati	33
2.3 Substrati	
2.3.1 Vetrini soda-lime	38
2.3.2 Wafer di silicio	39
2.3.3 Pietra d'Istria	39
2.3.4 Biancone	40
2.3.5 Pietra serena	40
2.3.6 Intonaco con pitture murali	41
2.3.7 Q-panel in acciaio	43
2.3.8 Leghe di rame	44
<b>CAPITOLO 3: Strumentazione</b>	
3.1 Dip coater	46
3.2 Spin coater	48
3.3 Microscopia ottica	49
3.4 SEM	51
3.5 EDX	54
3.6 Spettroscopia infrarossa	55
3.7 Profilometria a contatto	58

3.8 Angolo di contatto	59
3.9 Water drop absorption test	60
3.10 La percezione del colore	61
3.11 Colorimetria	62
3.12 Durezza alla matita	64
3.13 Adesione	66
<b>CAPITOLO 4: Plasma atmosferico</b>	<b>67</b>
<b>CAPITOLO 5: Parte sperimentale</b>	
5.1 Introduzione	76
5.2 Schede delle formulazioni	
5.2.1 Sol-gel inorganico	78
5.2.2 Sol-gel ibridi organico-inorganici	83
SGM_1	83
SGM_2	95
GTA	102
Deposizioni a doppio strato su Paraloid B72	107
GTAF	116
GTA_HD	117
GTEt	118
GTEt_HD	120
Deposizione a doppio strato su Elvacite 2016	148
5.3 Applicazione del protettivo a campioni lapidei e metallici	175
5.3.1 Trattamento con plasma atmosferico	181
<b>CONCLUSIONI</b>	<b>194</b>
<b>RINGRAZIAMENTI</b>	<b>197</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>198</b>





## INTRODUZIONE

Il presente lavoro di tesi, svolto presso i laboratori CIVEN (Coordinamento Interuniversitario Veneto per le Nanotecnologie di Venezia) ha lo scopo di studiare la formulazione di film protettivi per materiali lapidei e metallici, e la loro rimovibilità attraverso una tecnica innovativa, il plasma atmosferico.

Tale strumentazione, nata per l'utilizzo industriale, è in fase di studio per l'utilizzo nell'ambito dei beni culturali.

Nella conservazione e nel restauro, la reversibilità dei trattamenti è un concetto che acquista sempre maggiore importanza.

Il principio della reversibilità è stato recentemente sostituito dai concetti di compatibilità e ritrattabilità, concetti considerati più sostenibili in quanto più realistici.

Esiste un'ampia gamma di prodotti organici ed inorganici per il restauro che possono essere impiegati per la deposizione di film protettivi.

Sfortunatamente molti di questi, dopo invecchiamento, sono difficilmente rimovibili con tecniche tradizionali (ad esempio rimozione con solventi) o strumentali (ad esempio mediante laser).

Obiettivo di questo lavoro è quello di creare un protocollo per la deposizione di film protettivi rimovibili mediante plasma atmosferico.

Questa tecnica innovativa è già stata utilizzata con successo nel campo della conservazione per rimuovere rivestimenti di Paraloid B72. L'impiego di questa tecnologia potrebbe quindi permettere di effettuare anche la rimozione di rivestimenti dotati di migliori proprietà meccaniche, fisiche e ottiche, non rimovibili con le tecniche tradizionali.

Per cominciare si è pensato di focalizzare l'attenzione su rivestimenti ibridi organici-inorganici ottenuti mediante tecnica sol-gel. Con questa tecnologia è infatti possibile ottenere rivestimenti le cui proprietà (ad esempio durezza, idrofobicità, trasparenza, ecc...) possono essere modulate in funzione delle esigenze, ma che non sono rimovibili mediante le tradizionali tecniche impiegate nel campo del restauro.

Le caratteristiche ricercate per questi film sono trasparenza, durezza (resistenza al graffio), adesione al substrato. L'idrofobicità è una caratteristica richiesta principalmente nel caso di protettivi da

applicare a pietra, mentre se l'applicazione avviene su metalli, questa risulta essere meno indispensabile.

Ma ciò che più interessa a questo progetto è la possibilità di rimuovere lo strato protettivo dal supporto sfruttando il plasma atmosferico.

La prima parte del lavoro è stata dedicata alla formulazione di diversi sol-gel, alla ricerca del protettivo con le migliori caratteristiche estetiche (trasparenza), di durezza ed idrofobicità.

I substrati utilizzati per queste prime prove sono stati wafer di silicio e vetrini soda-lime.

Le prove su questi substrati sono state fatte a scopo puramente sperimentale.

I sol-gel con le migliori caratteristiche sono passati alla fase della rimozione tramite plasma atmosferico per testare la reversibilità del trattamento.

Solo i protettivi che hanno risposto meglio a questa parte della sperimentazione, sono poi passati all'applicazione su substrati lapidei e metallici per la prova finale di deposizione e rimozione.

È comunque da tenere in considerazione il fatto che tale lavoro è stato fatto su substrati e film protettivi non invecchiati.

Nella realtà del restauro, i protettivi che si cerca di rimuovere spesso sono invecchiati, hanno subito modifiche chimico-fisiche a causa del tempo, di restauri e trattamenti precedenti, di particolari situazioni ambientali ed antropiche.

# CAPITOLO 1: Protezione e rimozione

## 1.1 Protezione

I materiali del nostro patrimonio artistico, esposti all'ambiente, subiscono diversi tipi di degrado condizionati da molti fattori, fra i quali i più importanti sono:

- composizione e porosità del materiale stesso;
- precedenti restauri, manomissioni, incidenti;
- tipo di esposizione (condizioni climatiche e micro-climatiche, inquinanti);
- colonizzazioni biologiche o microbiologiche.

La protezione delle opere d'arte è necessaria per allungare la loro vita, andando a rallentare la cinetica del degrado. È possibile agire direttamente sul manufatto o sull'ambiente circostante.

Uno dei principali agenti dai quali si cerca di proteggere i manufatti è l'acqua. Questa è, infatti, una delle principali fonti di degrado, direttamente o semplicemente come veicolo di soluti da essa trasportati.

Fra le caratteristiche di un protettivo troviamo:

- inerzia chimica nei confronti del substrato;
- idrofobicità;
- traspirabilità al vapore acqueo;
- resistenza agli agenti chimici (inquinanti);
- resistenza alle radiazioni UV;
- minima alterazione dell'estetica del materiale;
- reversibilità o almeno ritrattabilità.

Solitamente le concentrazioni delle soluzioni applicate ai materiali per creare i film protettivi sono abbastanza basse (fra il 5 e il 10%) per non andare ad ostruire completamente le porosità del substrato, in modo da lasciare una certa traspirabilità al vapore acqueo e anche per non andare a modificare troppo l'aspetto estetico dell'opera, soprattutto in termini di brillantezza (che varia con l'indice di rifrazione del film protettivo).

È anche necessario tener presente il fatto che studi e tecnologie hanno portato allo sviluppo di tecniche sempre più affidabili e di protettivi con caratteristiche migliori e che il progresso

continuerà ancora. Di conseguenza, la rimovibilità è un concetto che acquisisce sempre maggior importanza nel mondo del restauro e della conservazione dei beni culturali.

Questo per non ostacolare futuri interventi su di una superficie con prodotti dalle migliori caratteristiche, ma anche per permettere la rimozione di eventuali strati protettivi degradati, cretati, non più ben adesi al supporto, o che hanno subito alterazioni cromatiche.

Nel corso della storia si sono susseguiti diversi prodotti per la protezione del patrimonio artistico. Esempi sono olii, cere, paraffina, idrocarburi, resine naturali, caseine e caseinati. Ma oggi sono più utilizzati protettivi sintetici di natura polimerica.

I polimeri utilizzati sono spesso gli stessi utilizzati come consolidanti. Quelli più diffusi sono i polimeri acrilici, ad esempio il Paraloid B72.

## **1.2 Rimozione**

La reversibilità è una delle proprietà alle quali devono rispondere i prodotti utilizzati nel mondo del restauro secondo una normativa del Ministero per i Beni Culturali. Ma questa era già considerata un'importante caratteristica negli insegnamenti di Cesare Brandi (1906-1988).

Nonostante ciò molti prodotti non sono reversibili o lo sono solo parzialmente.

L'invecchiamento può portare ad ulteriori difficoltà nella rimozione di queste sostanze. Fattori esterni (come cicli gelo-disgelo, salini e termici, esposizione a radiazioni UV ed inquinanti atmosferici) possono, infatti, causare la perdita delle proprietà meccaniche e della capacità di protezione del substrato, variazioni cromatiche e modifiche chimico-fisiche che influenzano la possibilità di rimuovere il trattamento o anche la semplice possibilità di intervenire sullo stesso manufatto con successivi trattamenti conservativi o di manutenzione.

La pulitura interessa patine di particellato ed altri tipi di sporco, inquinanti, patine di degrado del materiale stesso che hanno tolto leggibilità all'opera, o trattamenti applicati precedentemente e che hanno perso completamente o in parte la loro funzione protettiva o adesiva.

Lo scopo è, quindi, allontanare sostanze estranee o non compatibili con il manufatto per ridare a questo leggibilità, prestando attenzione ad evitare ulteriori processi di degrado.

Si tratta di un'azione da non affrontare con superficialità in quanto irreversibile.

È necessario decidere cosa togliere, che livello di pulitura raggiungere, dove togliere e con che tecnica.

Lo scopo della pulitura non è quello di raggiungere la superficie vergine del substrato pulendolo completamente, ma è l'esecuzione di un processo che deve essere graduale e selettivo, cioè controllabile, e che permetta di arrivare a rimuovere agenti che possano favorire il degrado del materiale.

I materiali da costruzione subiscono un naturale processo di degrado che li porta ad un equilibrio con l'ambiente. Si possono, ad esempio, formare patine passivanti, le quali non danneggiano il substrato, anzi lo proteggono. Nel caso di un materiale con una patina passivante protettiva al di sopra della quale si sia depositato dello sporco, la rimozione può fermarsi alla rimozione dello strato più esterno, che può intrappolare ulteriori inquinanti, acqua e favorire attacchi biotici o microbici. La gradualità va quindi considerata come una prerogativa fondamentale della rimozione. Ad ogni livello l'operatore dovrebbe avere la possibilità di decidere se procedere con le stesse modalità di rimozione, se cambiare metodo di pulitura in modo tale da ottenere sotto-livelli di rimozione, o se fermarsi in quanto si è giunti in prossimità del substrato, o per effettuare ulteriori indagini prima di proseguire con la rimozione.

I metodi classici di rimozione di film invecchiati spesso prevedono l'utilizzo di solventi, se necessario tramite impacchi per allungare i tempi di esposizione, che però sono spesso dannosi sia per l'operatore che per l'ambiente, rendono possibile la veicolazione di parte del soluto in strati più profondi di un materiale poroso e necessitano, a fine lavoro, di spese per lo smaltimento.

### **1.2.1 Metodi di pulitura classici**

In questo capitolo vengono esposti i metodi di pulitura classici.

Sono diversi e si possono suddividere in meccanici, chimici e fisici.

I metodi meccanici sono metodi passivi, cioè non dipendono dalla natura del materiale trattato, ma dall'energia meccanica applicata per la pulitura. Gli strumenti utilizzati a tale scopo sono molteplici: spazzole di diversa durezza, bisturi, microattrezzature elettriche e sistemi abrasivi a secco o con acqua (sabbatura, microsabbatura, sistema jos, cioè una sabbatura elicoidale con acqua).

Fra i metodi fisici i principali sono:

- ruscellamento: sfrutta una imponente quantità d'acqua fatta scorrere sulla superficie, ma proprio la grande quantità d'acqua utilizzata e la sua azione meccanica rendono questo metodo utilizzabile solo su superfici che non presentino particolari pregi artistici;
- acqua nebulizzata: dei nebulizzatori creano uno spray e lo indirizzano sulla superficie interessata per asportare lo sporco tramite solubilizzazione. La solubilizzazione dello sporco può portare a delle controindicazioni come il trasporto di soluti dannosi negli strati più interni del manufatto;
- vapore a bassa pressione: segue lo stesso principio della tecnica precedentemente illustrata, ma con una temperatura leggermente superiore del solvente. Questo aumenta l'efficacia della solubilizzazione;
- impacchi: vengono sfruttati materiali assorbenti, imbevuti della soluzione utile alla pulizia, con lo scopo di allungare il tempo di contatto fra soluzione e superficie da pulire e di evitare un'eccessiva penetrazione del solvente nel materiale trattato;
- ultrasuoni: l'energia vibrazionale può essere sfruttata per provocare rottura e distacco degli strati da rimuovere, che devono differire per composizione e densità dal substrato;
- laser: si tratta di un metodo di pulitura fisico-chimico in cui una radiazione altamente coerente, strettamente direzionale e focalizzata viene indirizzata sul materiale da rimuovere. Tale radiazione verrà in parte riflessa ed in parte assorbita. L'interazione fra laser e matrice dipende da: lunghezza d'onda, energia, durata dell'impulso e modalità di lavoro. Gli effetti che si possono ottenere sono diversi e vengono qui elencati in relazione ad una temperatura via via crescente: effetti fotochimici (fotoattivazione: catalizzazione di reazioni chimiche), fototermici (fotoriscaldamento, fotocarbonizzazione e fotovaporizzazione crescendo rispettivamente di temperatura fino ai 300°C) ed effetti di fotodecomposizione (fotoablazione: esplosione termica che porta ad effetti anche meccanici). Il risultato è l'ablazione dello sporco in modo selettivo. Nel restauro vengono utilizzate due diverse modalità di lavoro con laser impulsati: il Normal-Mode sfrutta impulsi lunghi (portando un aumento di pressione e temperatura sul materiale, che abla lo sporco per "spallazione", quindi con la formazione di onde d'urto) e il Q-Switch che sfrutta impulsi di breve durata (l'impulso ha il tempo di essere assorbito dal materiale, ma se i parametri non sono ben calibrati in relazione al materiale da salvaguardare, si corre il rischio di creare delle microfratture). Questa tecnica è applicabile solo su substrati di colore bianco, o comunque riflettenti, con strati da rimuovere scuri. Il colore scuro fa sì che la radiazione visibile venga assorbita provocando l'ablazione del materiale.

L'ultima classe di metodi di pulitura è quella dei metodi chimici. Hanno lo scopo di rendere maggiormente solubile lo strato che si vuole rimuovere. È necessario scegliere reagenti che non intacchino il substrato e che non portino a prodotti aggressivi. Le tecniche più utilizzate sono:

- soluzioni debolmente basiche: ad esempio soluzioni con bicarbonato di ammonio, il quale forma sali di ammonio solubili e non lascia ioni liberi nel materiale;
- sistemi complessanti: tali soluzioni hanno un effetto selettivo sul materiale da asportare andando a formare dei complessi stabili con i metalli. Il complessante più utilizzato è l'EDTA;
- resine a scambio ionico: si tratta di polimeri ricchi di  $H^+$  (resine acide) o  $OH^-$  (resine basiche) sulle catene terminali che vanno a reagire con il materiale trattato. Vengono solitamente utilizzate ad impacco e necessitano della presenza di acqua per poter attuare lo scambio ionico;
- impacchi biologici: vengono talvolta sfruttate colonie batteriche in grado di rimuovere lo sporco. È indispensabile la presenza di acqua e i tempi di contatto sono abbastanza lunghi;
- enzimi: si tratta di proteine che vanno a catalizzare determinate reazioni. Hanno un'azione selettiva, così da poter essere mirati al solo strato da rimuovere. Ne bastano quantità ridotte in quanto non subiscono alterazioni permanenti durante la reazione, quindi sono riutilizzabili e non creano sottoprodotti.

## CAPITOLO 2: Protettivi e substrati

### 2.1 Protettivi: per materiali lapidei

I materiali polimerici hanno cominciato ad essere impiegati in modo importante nel restauro dalla metà degli anni Sessanta come consolidanti, adesivi, protettivi e vernici.

Lo stesso prodotto, spesso, è utilizzato per più scopi, in quanto non esiste una vera linea di confine fra, ad esempio, consolidanti e protettivi. Un esempio è il Paraloid B72, una resina acrilica utilizzata, appunto, sia come consolidante che come protettivo.

Come precedentemente esposto, nella protezione della pietra uno degli scopi dei protettivi è diminuire la bagnabilità del materiale e i polimeri maggiormente impiegati sono gli acrilici ed i silossanici.

Nella seguente tabella è esposta la cronologia dell'uso dei polimeri di sintesi per la conservazione dei materiali lapidei:

<b>Polimero</b>	<b>Commercializzazione</b>	<b>Utilizzo nel restauro</b>
Nitrocellulosa	1877	1899
Polivinilacetato	1917	1932
Acilici	1927	1932
Poliuretani	Anni '30	Anni '50
Poliestere	1946	1950
Resine epossidiche	1947	1952
Resine siliconiche	Anni '40	Anni '50
Cianoacrilati	1960	1976
Perfluoropolieteri	Fine anni '60	1976
Elastomeri fluorurati	Anni '70	1985

Tab.1: cronologia dell'uso dei polimeri di sintesi per la conservazione dei materiali lapidei

#### **Polimeri acrilici**

I polimeri acrilici hanno buona capacità adesiva, buona stabilità alla luce, modesta idrorepellenza e traspirabilità al vapore acqueo, trasparenza e buone proprietà isolanti. La polimerizzazione è una reazione esotermica e può creare tensioni all'interno della pietra sulla quale il prodotto è stato applicato.

I monomeri di partenza sono gli acidi acrilico e metacrilico o i loro esteri, i quali polimerizzano fra loro per via radicalica. Più piccoli sono i gruppi funzionali, R, più rigido è il polimero, più elevata è la sua temperatura di transizione vetrosa,  $T_g$ .

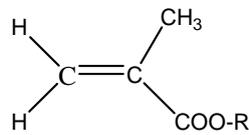


Fig.1: esempio di monomero.

I polimeri risultanti sono:

- poliacrilato di metile (PMA);
- polimetilmetacrilato (PMMA);
- polietilmetacrilato (PEMA);
- copolimero PEMA/PMA.

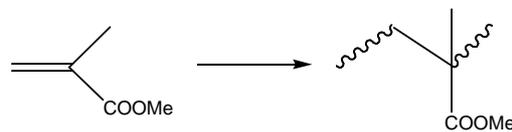


Fig.2: reazione di sintesi del PMMA.

Esempi di polimeri acrilici utilizzati nel campo del restauro sono Paraloid B72, Paraloid B66, Elvacite 2016, Primal AC33.

Paraloid B72 è un copolimero MA/EMA. Il rapporto fra metilacrilato e etilmetacrilato è 30/70. Ha un peso molecolare di circa 100000. La sua  $T_g$  è 40°C. Il polimero è solubile in solventi polari ed aromatici. È commercializzato solido, in pellet. Tale polimero riduce le microporosità del materiale trattato, lo rende quindi maggiormente compatto, meno friabile ed aumenta l'idrofobicità del substrato.

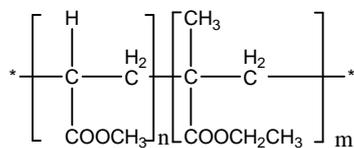


Fig.3: formula del Paraloid B72

Paraloid B66 è un copolimero MMA/n-BMA. Il rapporto fra i due monomeri è 50/50. La sua  $T_g$  è 50°C. Fra i Paraloid è il più resistente.

Elvacite 2016 è un copolimero MMA/nBMA. La sua  $T_g$  è 59°C. L'Elvacite 2016 è solubile in diversi solventi: chetoni, esteri, eteri ciclici, alcuni acidi organici e solventi aromatici a basso punto

d'ebollizione (ad esempio lo xilene è un buon solvente per il nBMA, ma non per l'altro componente della resina).

Primal AC33 è un copolimero EA/MMA. Il rapporto fra i due monomeri è 67/33. È commercializzato come emulsione acquosa. La viscosità dell'emulsione rende spesso necessaria una ulteriore diluizione in acqua per l'utilizzo. Non avendo proprietà idrorepellenti, viene utilizzato per trattamenti di materiali lapidei non esposti all'ambiente esterno.

## Poliuretani

Si tratta di polimeri termoindurenti che formano film trasparenti, con buona capacità adesiva, antipolvere, con buona durezza e resistenza all'abrasione. Si tratta di vernici monocomponenti, lucide che induriscono per effetto dell'umidità.

Nascono dalla reazione fra un gruppo isocianato e un alcool:

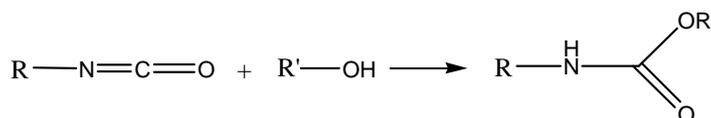


Fig.4: reazione di formazione dei poliuretani.

La reazione è termodinamicamente favorita. Non è indispensabile l'aggiunta di catalizzatori, anche se nella realtà industriale si usano ammine terziarie come catalizzatori, le quali vanno a legarsi al carbonio del gruppo isocianato.

Si possono ottenere poliuretani lineari o reticolati a seconda dei reagenti utilizzati. Se il diisocianato reagisce con un diolo si ottiene un polimero lineare (fibre ed elastomeri), se reagisce con un poliolo si ottiene un polimero reticolato (schiume e vernici).

## Poliesteri

Si tratta di polimeri termoplastici che combinano un basso costo ad un'elevata versatilità e a buone proprietà. Dopo reticolazione sono insolubili, infusibili, hanno capacità isolanti, buona resistenza agli acidi. Come dice il nome stesso, sono polimeri nei quali le unità ripetitive sono unite da legami esterei:

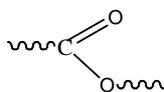


Fig.5: legame estereo.

Si formano partendo da una miscela di alcoli ed acidi bifunzionali.

Viene di seguito riportato l'esempio di sintesi di un poliestere insaturo. Vengono utilizzati un acido bicarbossilico insaturo ed uno saturo per non creare una struttura troppo rigida. Ai tre reagenti base (i due acidi e l'alcool) viene aggiunto un catalizzatore acido in piccola percentuale. A questo punto è stato ottenuto il prepolimero.

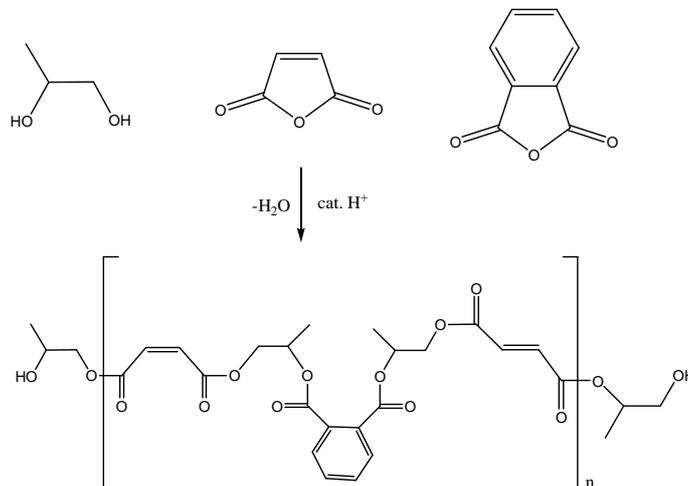


Fig.6: esempio di formazione del prepolimero partendo da glicole propilenico, anidride maleica e anidride ftalica.

Per arrivare al poliestere finale si devono aggiungere stirene e catalizzatore (un iniziatore di polimerizzazione radicalica). Lo stirene serve a formare ponti di stirene (fra le catene di prepolimero).

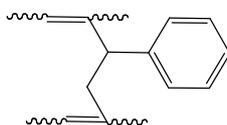


Fig.7: ponte di stirene fra due catene polimeriche.

Un esempio di poliestere saturo è il PET (PoliEtilenTereftalato), il quale viene sintetizzato a partire da glicole etilenico e acido tereftalico o il suo dimetil estere:

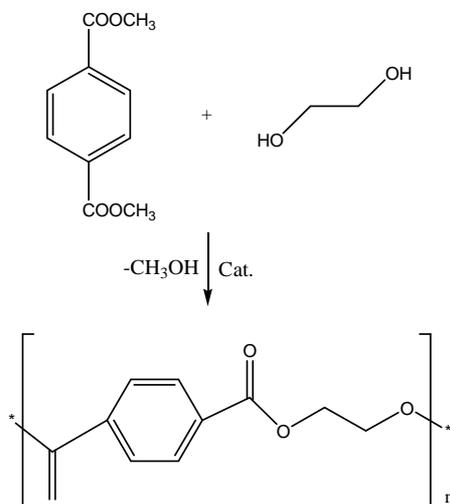


Fig.8: sintesi del PET a partire da glicole etilenico e dimetiletere dell'acido tereftalico.

## Resine epossidiche

Si tratta di resine con ottimo potere adesivo e proprietà meccaniche, buona stabilità chimica, ma bassa stabilità alla luce e sono caratterizzate da un buon potere isolante. Sono resine termoindurenti. Una volta indurite, tali resine non sono solubili in solventi, ma possono essere rigonfiate. I solventi che possono produrre questo rigonfiamento sono, ad esempio, la dimetil-formammide (DMF) e il dimetil-solfossido (DMSO).

Sono commercializzate in due componenti: la resina vera e propria e l'indurente. La resina ha un peso molecolare compreso fra 300 e 10000. L'indurente è un'ammina polifunzionale che va a formare legami fra le molecole epossidiche per formare una struttura tridimensionale.

Le reticolazione avviene, perciò, al momento dell'uso.

Viene di seguito riportato un esempio di sintesi della resina.

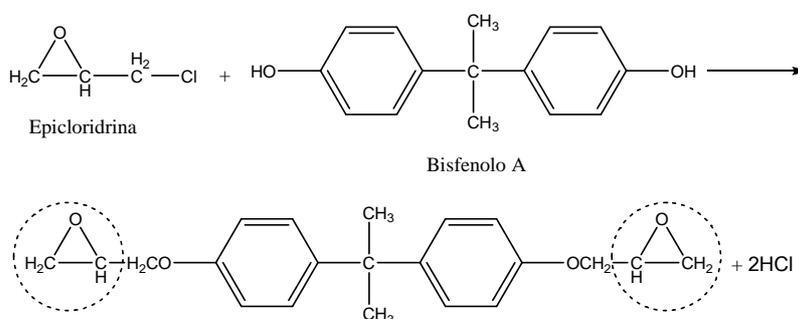


Fig.9: esempio di sintesi di una resina epossidica.

Il primo passo per la reticolazione è l'apertura dell'anello epossidico, che porta ad una serie di reazioni a catena:

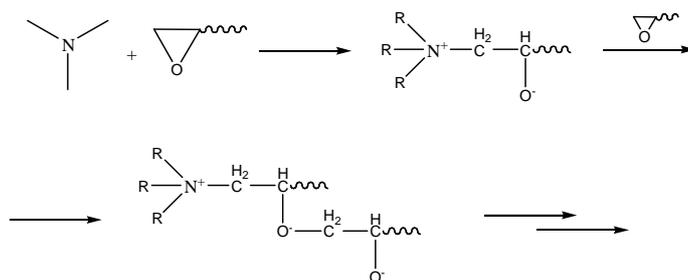


Fig.10: esempio di reticolazione con ammina terziaria ed epicloridrina.

## Resine silconiche

Si tratta di resine termoindurenti con buona capacità termica, buon isolamento termico, alta permeabilità ai gas e idrorepellenza.

I polimeri di silicio sono composti da catene Si-O-Si-O-Si. Sono sintetizzate a partire da intermedi organosiliconici con formula  $\text{SiR}_n\text{X}_{4-n}$ , dove R è un gruppo alchilico o arilico ed X è un gruppo che può essere idrolizzato per formare un -OH.

Nelle catene gli atomi di silicio formano due legami con l'ossigeno e due con altri gruppi funzionali che possono essere gruppi alchilici o arilici a seconda delle caratteristiche finali che si vogliono ottenere dal polimero.

## Polimeri fluorurati

Sono polimeri con atomi di fluoro. Tale elemento viene aggiunto ai polimeri per migliorarne stabilità chimica, alla luce, alla temperatura. Sono polimeri reversibili, trasparenti, con bassa tensione superficiale. Si sciolgono in solventi fluorurati.

Ne esistono diversi, fra i quali:

- perfluoro-polieteri: hanno un peso molecolare compreso fra 5000 e 7000. Il composto resta oleoso, non dando prodotti solidi. Non vengono più utilizzati. Un esempio è il Fomblin M:

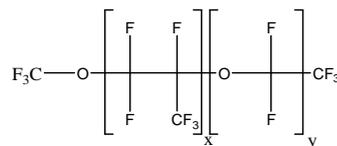


Fig.11: formula del Fomblin M;

- fluoro-elastomeri: hanno un peso molecolare pari a 360000-400000. Sono solubili in acetone, metiletilchetone ed esteri. Sono stabili alle radiazioni UV e agli agenti chimici, hanno ottima idrorepellenza ed elasticità e scarsa forza di penetrazione nella roccia porosa. Un esempio è il copolimero di esafluoropropene e fluoruro di vinile:

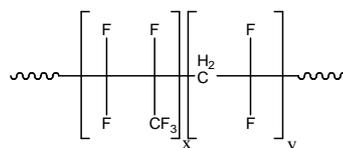


Fig.12: formula del copolimero di esafluoropropene e fluoruro di vinile.

## Degrado dei polimeri

Spesso molti prodotti sono solo parzialmente reversibili. E l'invecchiamento può portare ad ulteriori difficoltà nella rimozione di queste sostanze. Fattori esterni (come ossigeno, acqua, cicli gelo-disgelo, salini, termici ed esposizione a radiazioni UV ed inquinanti atmosferici) possono, infatti, causare la perdita delle proprietà meccaniche e della capacità di protezione del substrato, variazioni cromatiche e modifiche chimico-fisiche (ad esempio la formazione di perossidi o idroperossidi) che

influenzano la possibilità di rimuovere il trattamento o anche la semplice possibilità di intervenire sullo stesso manufatto con successivi trattamenti conservativi o di manutenzione.

I polimeri acrilici, ad esempio, possono subire reazioni foto-ossidative che portano a scissioni delle catene del materiale o reticolazione.

I prodotti silossanici sono più facilmente degradati da reazioni di idrolisi e condensazione.

### **2.1.1 Protettivi: per metalli**

Anche i metalli sono materiali largamente sfruttati nel mondo dell'arte e spesso i manufatti metallici sono esposti all'ambiente esterno e ne risentono in modo selettivo.

Prendendo ad esempio i bronzi, fino ad alcuni anni fa la principale forma di degrado era la formazione di malachite  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$  ed azzurrite  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ . Oggi, a causa delle piogge acide, si forma acido solforico che trasforma i carbonati passivanti in solfati basici (antlerite  $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$  e brochantite  $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ ) di colore verde, duri e poco solubili.

Questo tipo di degrado porta alla necessità di una pulizia più invasiva, cioè si tende a rimuovere precedenti protettivi non più funzionanti e prodotti del degrado, fino ad arrivare al materiale sano, il quale potrà quindi essere ritrattato.

I metodi di protezione per i metalli sono diversi. Comprendono sia metodi elettrochimici, che metodi che puntano ad isolare il metallo dall'ambiente esterno:

- Protezione catodica galvanica: sfrutta un metallo "protettore" con potenziale minore del metallo da proteggere, che quindi funge da "anodo di sacrificio" ossidandosi al posto del metallo del manufatto;
- Protezione catodica forzata: si basa sull'applicazione al metallo di una pila che gli conferisca un potenziale catodico, così da lasciarlo allo stato ridotto e non far avvenire l'ossidazione;
- Film protettivi: proteggono il metallo dall'ambiente esterno. Il film deve essere omogeneo e non deve avere cretture o altre imperfezioni che permettano all'aria o all'acqua di passarvi attraverso tornando a contatto diretto con l'opera. Non devono dare alterazione cromatica;
- Ricoprimento metallico: si tratta di una via di mezzo fra protezione catodica e protezione da parte di film. Si tratta di metalli poco nobili utilizzati come "vernici" da sfruttare come inibitori di corrosione, in quanto si ossidano al posto del metallo da proteggere. Il vantaggio rispetto al semplice film protettivo è che, nonostante cretture ed imperfezioni, lo strato che si ossida resta quello di sacrificio, la vernice appunto, grazie al suo potenziale minore. Resta, però, il problema estetico.

Per quanto riguarda i film utilizzati per la protezione dei metalli, i più comuni sono gli stessi utilizzati per i materiali lapidei, in prevalenza:

- resine acriliche: producono un film trasparente, brillante, elastico, stabile termicamente ed igrometricamente. Fra le più utilizzate troviamo il Paraloid B72 e il Metacril commerciale con l'aggiunta di benzotriazolo (soprattutto per i bronzi). Il benzotriazolo funge da inibitore di corrosione grazie alla sua azione passivante;
- resine poliuretatiche: induriscono grazie all'umidità (non servono componenti indurenti).

Inoltre possono essere utilizzati dei convertitori di ruggine: si tratta di soluzioni con polimeri chelanti, che hanno la funzione di stabilizzare i prodotti di ossidazione dei metalli. Ad esempio se stesi su ferro formano un complesso ferro-tannico insolubile di colore nero opaco.

La tecnica sol-gel applicata alla protezione dei metalli sembra essere ancora ai suoi primi passi, come verrà illustrato nei prossimi capitoli.

## 2.2 Composti del silicio

Il silicio è fra gli elementi più abbondanti nella crosta terrestre (27,7%), secondo solo all'ossigeno. I composti del silicio cominciano ad essere utilizzati nell'arte solo attorno alla metà del 1800 (1842: prime pitture ai silicati; 1861: consolidante per pietra). Processi di sintesi delle resine siliconiche vengono messi a punto negli anni quaranta ed entrano nel campo del restauro verso la fine degli anni sessanta.

L'uso si fa importante soprattutto negli anni settanta.

Il silicio va a formare molti composti diversi fra loro.

### Silani

Il più semplice è il monosilano ( $\text{SiH}_4$ ), per poi andare a silani con più atomi di silicio legati fra loro. Il legame Si-Si è più debole rispetto al legame C-C e di conseguenza la catenazione (la creazione di legami tra più atomi dello stesso elemento) è meno marcata nel silicio rispetto al carbonio. I silani sono molto più sensibili all'ossigeno rispetto agli alcani e tutti i silani sono spontaneamente infiammabili in aria. Questa maggiore reattività dei silani può essere dovuta a più fattori come ad esempio il più facile avvicinamento di una molecola di ossigeno (che può inizialmente attaccarsi al silano utilizzando gli orbitali *d* liberi dell'atomo di silicio) e la formazione del forte legame Si-O (più forte del corrispettivo C-O).

### Silicati

In natura i silicati costituiscono molti minerali. I più semplici sono gli ortosilicati, nei quali l'anione  $\text{SiO}_4^{4-}$  è associato a cationi metallici. I silicati vengono solitamente distinti in base al numero di tetraedri legati fra loro. Si hanno quindi: nesosilicati (tetraedro isolato), sorosilicati (coppie di tetraedri legati fra loro), ciclosilicati (tetraedri legati ad anello), inosilicati (tetraedri legati a formare catene singole e doppie), fillosilicati (tetraedri legati in catene multiple a formare piani) e tettosilicati (piani di fillosilicati legati in modo da formare un reticolo tridimensionale).

### Alchil-alcossisilani

Sono alcossidi del silicio con uno o più gruppi alchilici legati direttamente all'atomo di silicio. Il più utilizzato è il TEOS:  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ . È possibile non esterificare tutte e quattro le funzioni, ma effettuare un'alchilazione sul silicio, così da ottenere un alchil-alcossisilano (ad es il metiltrietossi silano:  $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ). Nel corso della polimerizzazione fra questi monomeri (approfondita nei seguenti capitoli), la parte alchilica della molecola resta invariata e va a costituire una zona idrofobica che si orienta verso l'esterno rispetto alla superficie lapidea. Tali prodotti hanno bassi

pesi molecolari e danno soluzioni in solvente a bassa viscosità, permettendo una buona penetrazione nel supporto.

## **Resine siliconiche o siliconi**

Sono polimeri caratterizzati da una catena –Si-O-Si-O-Si-, nella quale il silicio fa due legami con l'ossigeno e gli altri due con altri gruppi funzionali che andranno a determinare le caratteristiche del polimero stesso. Solitamente questi due gruppi funzionali sono gruppi alchilici a catena più o meno lunga che conferiscono idrofobicità al materiale finale.

## **Fluorosilicati**

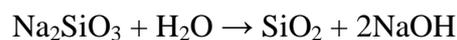
Come consolidanti sono stati utilizzati soprattutto negli anni Settanta e i più utilizzati sono i fluosilicati di magnesio e di calcio. La reazione che li rende consolidanti è la seguente:



La silice formata ha funzione consolidante. Mentre il fluoruro di calcio (alogenuro di silicio) è un solido insolubile e molto duro, che quindi ha funzione di inerte.

## **Consolidamento**

Silicati di sodio e potassio, in passato, sono stati utilizzati come consolidanti per pietra grazie alla reazione:



Il problema qui è la formazione di idrossidi che restano nella pietra stessa (NaOH o KOH).

È questo il motivo che ha portato all'utilizzo di silicato di etile: il sottoprodotto risultante dalla reazione è alcool etilico, il quale evapora allontanandosi dalla superficie a fine reazione.

Oggi i silicati sono usati come leganti per pitture ed intonaci.

I silossani utilizzati come consolidanti devono avere molti gruppi metossi (-OCH<sub>3</sub>) o etossi (-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) perché è importante che avvenga la reticolazione del prodotto.

I silossani vengono largamente utilizzati grazie alle loro caratteristiche. Sono:

- idrorepellenti;
- permeabili ai gas;
- incolori;
- termodinamicamente e chimicamente stabili;
- stabili agli agenti atmosferici (stabili alla foto-ossidazione);
- ottimi isolanti elettrici;

- non tossici;
- facili da applicare.

Ma hanno anche aspetti negativi, ad esempio la possibilità di attacco biologico e la limitata durata nel tempo. Nonostante la stabilità appena elogiata, infatti, molti esperimenti e schede tecniche parlano di una durabilità che si aggira attorno ai 10 anni (alcuni studi la prolungherebbero ad oltre 20 anni, mentre altri la riducono a 5 anni). Le emulsioni siliconiche, comunque, sembrano durare meno dei prodotti a solvente.

Anche le condizioni ambientali influenzano le proprietà del film finale, infatti temperature elevate possono limitare la penetrazione del composto, formando un film superficiale che abbassa molto la permeabilità del substrato.

## 2.2.1 Processo sol-gel

Il processo sol-gel è un metodo di sintesi inizialmente sfruttato per la produzione di materiali inorganici come vetri e ceramiche.

In modo particolare grazie alla possibilità di ottenere materiali con le desiderate caratteristiche chimico-fisiche lavorando a temperature di molto inferiori alle normali temperature di produzione di ceramiche e vetri. È possibile, infatti, lavorare a temperatura ambiente.

Tale processo prevede la formazione di network inorganici attraverso la formazione di una sospensione colloidale (sol) e la sua successiva gelificazione, la quale porta alla formazione di un reticolo continuo inorganico contenente una fase interconnessa liquida, grazie a reazioni di idrolisi e condensazione. La fase liquida viene rimossa dal gel nelle fasi di essiccamento e solidificazione, processi che comportano anche la condensazione e l'incremento delle proprietà meccaniche.

La sospensione colloidale del solido nel liquido è composta da particelle con diametro compreso fra 1 e 1000nm ed è ottenuta a partire da precursori come alcossidi metallici (ad esempio alcossi-silani)  $M(OR)_n$  o  $R'-M(OR)_{n-1}$ . M rappresenta il centro metallico (fra i più utilizzati Si, Ti, Zn, Al, Zr), mentre -OR sono i gruppi uscenti ed -R' è un eventuale gruppo organico legato covalentemente al metallo.

Le strutture che si vengono a creare possono essere molto diverse fra loro a seconda di caratteristiche intrinseche dei materiali e per le condizioni di reazione (coordinazione del metallo, acidità, concentrazione, rapporto  $H_2O/Si$ , solventi, pH, temperatura, catalizzatori, tempi di reazione,...). La conoscenza dei reagenti e la scelta di opportune condizioni di reazione permette di creare materiali con precise forme e proprietà.

Per la formazione del gel le strutture micrometriche crescono e/o si aggregano fra loro.

Durante l'invecchiamento si possono ancora presentare reazioni di condensazione, ma anche dissoluzione o riprecipitazione di monomeri od oligomeri.

Il ritiro spontaneo del gel durante l'invecchiamento è detto "sineresi" e comporta l'avvicinamento fra le particelle, la creazione di legami fra queste e la conseguente espulsione della fase liquida dai pori.

L'essiccamento influenza il prodotto finale in quanto, trattamenti a basse temperature (25-100°C) portano alla formazione di xerogel (durante l'essiccazione si ha una contrazione a causa della pressione capillare, che porta la matrice solida e porosa finale ad essere 5-10 volte meno ingombrante rispetto alla sostanza ancora umida), mentre essiccazioni in condizioni supercritiche

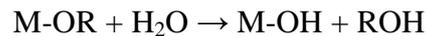
portano alla formazione di aerogel (ha una contrazione moderata, che lascia un materiale altamente poroso e a bassa densità perchè non c'è pressione capillare).

## Meccanismo

### Idrolisi

La prima reazione del processo sol-gel è l'idrolisi.

I gruppi alcossido vengono idrolizzati per formare un idrossido:



La velocità della reazione dipende dal rapporto H<sub>2</sub>O/alcossido e dall'ingombro dei sostituenti degli stessi alcossidi (sostituenti più ingombrati ritardano maggiormente la reazione). Può avvenire in ambiente acido o basico. La velocità di idrolisi in ambiente acido decresce all'aumentare delle sostituzioni alcossido-idrossido, mentre in ambiente alcalino la velocità cresce al crescere di tali sostituzioni (in ambiente neutro la reazione è molto lenta).

Effetti induttivi: l'effetto induttivo è molto importante nella stabilizzazione degli stati di transizione che portano alla formazione di cariche negative o positive. La sostituzione di gruppi alcossido con gruppi alchilici aumenta la densità elettronica del silicio, la sostituzione di gruppi alcossido con ossidrilici la riduce.

Idrolisi in catalisi acida: un atomo di ossigeno di un gruppo alcossido viene protonato. Ciò rende il silicio maggiormente elettrofilo e quindi più sensibile ad un attacco nucleofilo da parte dell'acqua.

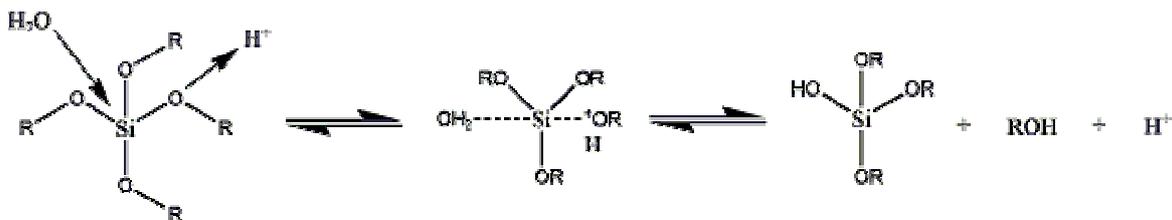


Fig.13: idrolisi in catalisi acida.

La reazione passa per un composto intermedio penta-coordinato, per poi arrivare al prodotto finale idrolizzato tramite la formazione di un alcool, ROH. Sostituenti elettrondonatori, oltre ad aumentare la velocità di idrolisi, stabilizzano la formazione di cariche positive. Solitamente si lavora a pH attorno a valori di 1-3.

Idrolisi in catalisi basica: a parità di concentrazione del catalizzatore, questo tipo di idrolisi avviene più lentamente rispetto alla reazione in ambiente acido. Questo perchè gli ossigeni basici dei gruppi alcossido tendono a respingere i gruppi -OH<sup>-</sup>.

Il passaggio più lento è la sostituzione del primo gruppo alcossido, poi la velocità aumenta all'aumentare dei gruppi sostituiti. Si tratta ancora di una sostituzione nucleofila, nella quale l'attacco da parte del gruppo  $\text{OH}^-$  avviene sull'atomo di silicio:

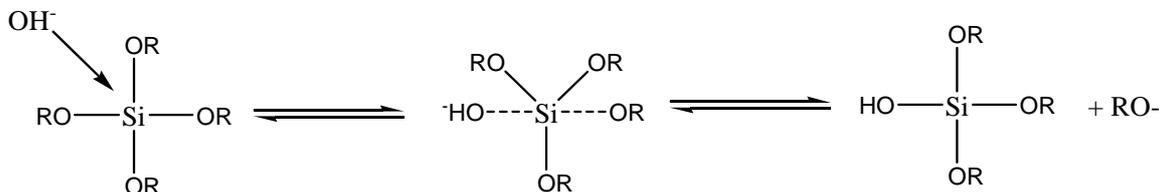


Fig.14: idrolisi in catalisi basica.

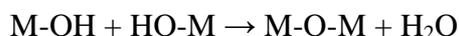
La velocità aumenta anche grazie al fatto che meno gruppi alcossido ci sono, minore è l'ingombro della molecola.

Solitamente si lavora a pH attorno a valori di 8-10.

Entrambi i meccanismi di idrolisi sono reazioni di equilibrio, quindi è possibile una riesterificazione, la quale procede più velocemente in ambiente acido. Ciò spiega perché l'idrolisi basica è più lenta, ma completa e pressochè irreversibile.

## Condensazione

L'idrossido formato va a reagire con altri centri metallici tramite reazioni di condensazione:



Nella realtà si possono avere due differenti meccanismi di reazione: la condensazione fra gruppi silanoliche con l'espulsione di una molecola d'acqua, o la condensazione con espulsione di una molecola di alcool nel caso in cui la reazione coinvolga un monomero non completamente idrolizzato.

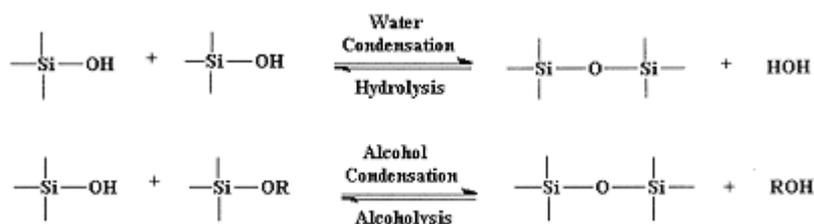


Fig.15: possibili condensazioni.

Spesso la sequenza di prodotti ottenuti dalla condensazione è monomero, dimero, trimero lineare, trimero ciclico e anelli di ordini superiori. Tale sequenza prevede la necessità di apertura dell'anello (depolimerizzazione) e la disponibilità di altri monomeri in soluzione. Il pH ha un ruolo fondamentale.

Condensazione in catalisi acida: si basa sulla protonazione del silanolo, attacco che rende il silicio più elettrofilico e quindi più sensibile all'attacco nucleofilo. La protonazione avviene più facilmente

su monomeri ed oligomeri poco ramificati, più basici. Anche durante queste reazioni, come per l'idrolisi, ho la formazione di intermedi di reazione penta- o esa-coordinati.

La cinetica rallenta con l'avanzare della reazione. Si tratta principalmente di reazioni di specie neutre con gruppi Si-OH protonati che porta alla formazione di catene poco ramificate.

A pH inferiori a 2 il grado di condensazione è proporzionale alla concentrazione di H<sup>+</sup>: la silice è poco solubile a questo livello di acidità e quindi si ha formazione ed aggregazione di particelle di silice che non superano di molto i 2nm di diametro.

Fra pH 2 e 6, invece, il grado di condensazione dipende dalla concentrazione degli -OH. La condensazione avviene fra specie ad alto peso molecolare a cui si legano specie a peso minore. Anche in questo range di pH la solubilità della silice è abbastanza bassa, infatti la dimensione delle particelle si ferma a 2-4nm.

Condensazione in catalisi basica: il tempo di gel cresce al crescere della basicità dell'ambiente di reazione. La condensazione in catalisi basica si basa sull'attacco nucleofilo di un gruppo silanico deprotonato sull'atomo di silicio di un gruppo silanico neutro. L'acidità dei gruppi silanolo non ancora sostituiti aumenta man mano che i gruppi -OR ed -OH vengono sostituiti da -O-Si perché diminuisce la densità elettronica sul silicio.

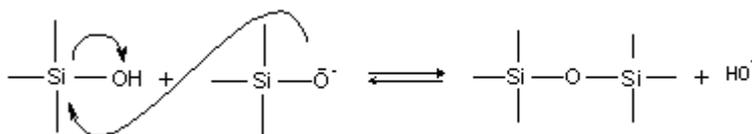


Fig.16: condensazione in catalisi basica.

Al di sopra del pH 7 le specie condensate sono ionizzate e quindi si respingono. L'aggregazione è sempre favorita per monomeri che vanno ad unirsi a particelle più grandi, piuttosto che alla condensazione fra monomeri. Vista la maggior solubilità della silice a questi pH, le particelle più piccole, e quindi più solubili, si sciolgono andando a riprecipitare su particelle più grandi, facendo accrescere la dimensione finale delle particelle del reticolo. La crescita si ferma solo quando non c'è più differenza fra la solubilità delle particelle più piccole e più grandi (processo di Ostwald).

La dimensione della particelle finali dipende anche, in modo direttamente proporzionale, dalla temperatura, la solubilità della struttura silicica in ambiente basico aumenta all'aumentare della temperatura. Ciò riguarda soprattutto le particelle più piccole (le quali si sciolgono liberando monomero che va ad aggiungersi alle particelle più grandi e quindi meno solubili), quindi aumentare la temperatura aiuta ad ottenere particelle di dimensioni maggiori.

## Gelificazione

L'avanzare della condensazione porta ad un aumento della viscosità della soluzione.

Un parametro importante è il tempo di gel: questo coincide con un determinato valore di viscosità o si identifica come il punto in cui il gel ha viscosità ed elasticità tali da poter essere tagliato. Il tempo di gel diminuisce con: aumento della temperatura, della concentrazione dell'alcolossido, del rapporto acqua/alcolossido e con la diminuzione delle dimensioni dei gruppi alcolossido.

Il punto di gelo è, quindi, il momento in cui un unico cluster si estende attraverso tutto il sol.

Quando la reazione arriva a tale punto, comunque, non si arresta. La condensazione continua e le proprietà del materiale, come il modulo elastico, continuano a svilupparsi e dipendono, quindi, dal tempo di invecchiamento.

Si può perciò considerare la gelificazione un susseguirsi di fasi: gli aggregati crescono, collidono fra loro ed infine si uniscono a formare un'unica macromolecola: il gel.



Fig.17: struttura del gel ottenuto in ambiente acido (a) e basico (b).

### **Invecchiamento**

Il gel ottenuto viene quindi lasciato invecchiare. L'invecchiamento porta ad una riorganizzazione strutturale del network, alla variazione del diametro dei pori, alla precipitazione di cristalli e all'irrigidimento dato dal numero crescente di legami.

Durante questa fase si hanno: polimerizzazione e *coarsening*.

Polimerizzazione: aumento di connettività dello scheletro solido del gel, che porta ad un irrigidimento del gel stesso ed alla contrazione della sua struttura, con conseguente espulsione di liquido dai pori (sineresi). Avviene grazie ad ulteriori reazioni di condensazione (avvengono inoltre reazioni di idrolisi e riesterificazione).

Coarsening: dissoluzione e riprecipitazione date dalla differenza di solubilità fra le superfici con differenti raggi di curvatura. Quindi le particelle di dimensioni minori si scioglieranno per riprecipitare come particelle più grandi ed andranno a riempire gli spazi vuoti di crepe, spazi fra le altre molecole e pori più piccoli. Ciò porta ad una riduzione della curvatura netta della fase solida, di conseguenza ad una riduzione dell'area superficiale ed all'aumento della dimensione media dei pori.

## Asciugatura

L'asciugatura del gel passa attraverso più stadi.

Inizialmente si ha una diminuzione del volume, la quale è direttamente proporzionale alla porzione di liquido che evapora. La contrazione dello scheletro solido è causata soprattutto da tensioni capillari. Questo ritiro ha lo scopo di evitare la formazione di un'interfaccia solido-vapore, la quale avrebbe un contenuto energetico maggiore rispetto all'interfaccia solido-liquido.

Durante questa fase, la velocità di evaporazione del liquido è costante.

Quando il solido è abbastanza rigido da resistere alla pressione, il menisco del liquido arretra, andando verso l'interno del poro e la velocità di evaporazione comincia a diminuire, ma nonostante ciò l'evaporazione interessa ancora la superficie del gel perchè una pellicola di solvente resta a ricoprire le pareti del poro, portando il liquido stesso verso l'esterno.

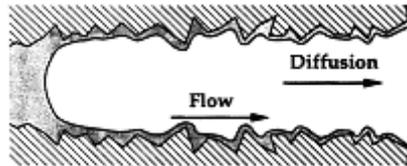


Fig.18: il menisco del liquido arretra verso l'interno dei pori durante l'asciugatura.

La bassa permeabilità del gel produce sforzi differenziali e crea la possibilità che si verifichino delle rotture nello scheletro. Queste sono spesso dovute alle differenti pressioni. Infatti, la tensione è maggiore per il liquido vicino alla superficie. Le tensioni vengono ridotte da fattori in grado di aumentare la permeabilità del gel o che riducano la pressione capillare (ad esempio una tensione superficiale minore o dei pori di dimensioni maggiori).

Infine l'evaporazione continua ad avvenire, ma all'interno della struttura solida e il trasporto verso l'esterno avviene in fase vapore.

## Densificazione

Questa è l'ultima fase del processo sol-gel. Quella che porta il gel asciutto a diventare un solido compatto. Avviene riscaldando il materiale ad un'opportuna temperatura. Porta ad una diminuzione dell'area superficiale, alla riduzione delle dimensioni dei pori, all'eliminazione dei gruppi silanolicci e all'abbassamento dell'energia libera.

La perdita, durante questa fase, di acqua e residui organici può portare ad altre fratture nella struttura.

## 2.2.2. Sol-gel ibridi organico-inorganici

Il sol-gel più semplice, quello sintetizzato a partire dal TEOS, produce un materiale finale inorganico.

Ma i sol-gel possono contenere anche parti organiche: sol-gel ibridi organico-inorganici. Questo tipo di materiale ibrido, negli ultimi decenni, sta acquisendo sempre maggior interesse. In particolare dagli anni Cinquanta si studia lo sviluppo di silani modificati con sostituenti organici. Il motivo è che permette di creare film con specifiche proprietà (ad esempio proprietà ottiche, strutturali, elettriche, elastiche,...) unendo le potenzialità dei materiali inorganici ed organici, e sfruttando anche le dimensioni nanometriche del materiale ottenuto. Le caratteristiche finali, infatti, variano a seconda della struttura della parte organica e del rapporto organico/inorganico.

La parte organica del materiale può avere funzionalità anche solo durante la preparazione del prodotto, andandone a controllare il grado di reazione fra i monomeri, la reologia del sol, l'omogeneità e la microstruttura del gel derivante. In questo caso la parte organica può poi essere rimossa per calcinazione per ottenere un prodotto finale completamente inorganico.

La parte organica permette di migliorare idrofobicità, flessibilità, duttilità e lavorabilità, mentre la parte inorganica conferisce durezza, stabilità termica e chimica ed una bassa espansione termica.

Tali composti ibridi possono essere creati secondo vari metodi. Ad esempio:

- partendo da organoalcossilani a basso peso molecolare;
- da condensazione fra oligomeri o polimeri funzionalizzati con alcossidi metallici;
- immettendo la sostanza inorganica in una matrice organica preventivamente rigonfiata;
- impregnando gel inorganici preformati, con una soluzione polimerica;
- miscelando polimeri ed alcossidi metallici in un solvente comune;
- partendo da precursori di formula generale  $R'-Si(OR)_3$ , in cui  $R'$  sia un gruppo polimerizzabile (ad esempio un gruppo epossido).

Durante questo lavoro di tesi sono stati utilizzati come precursori alcossidi modificati con parti organiche  $R'Si(OR)_3$ . Alcuni di questi contengono anche gruppi polimerizzabili. Le reazioni di polimerizzazione dei gruppi organici possono essere indotte da sollecitazioni termiche o fotochimiche.

L'immagine di seguito riporta un esempio di polimerizzazione per induzione fotochimica di gruppi funzionali metacrilici facenti parte di organo-alcossi silani e monomeri organici eventualmente prepolimerizzati.

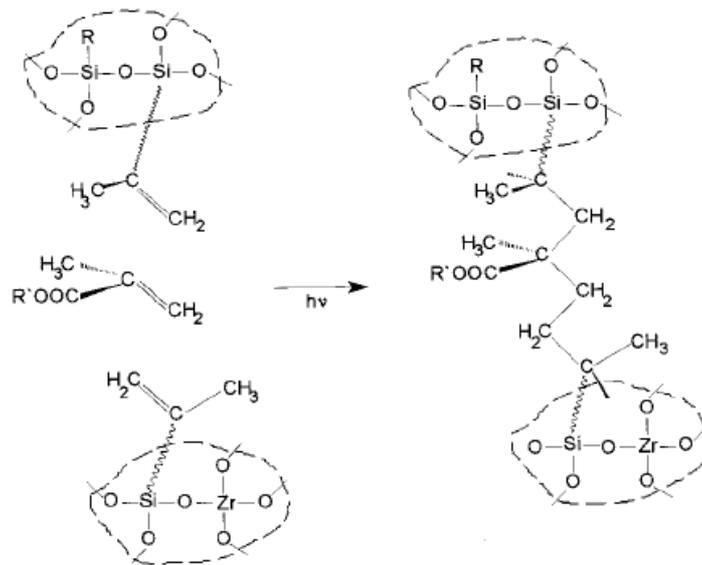


Fig.19: le parti all'interno delle linee tratteggiate sono le parti inorganiche.

Esiste un enorme numero di possibili diverse composizioni, strade di sintesi e potenziali applicazioni.

I materiali ibridi organico-inorganici possono essere divisi in due classi:

- 1- molecole organiche, prepolimeri o polimeri incorporati in una matrice inorganica. In questi materiali avviene idrolisi e condensazione della matrice organica e la polimerizzazione della parte organica all'interno delle porosità della matrice. Fra le due componenti organica ed inorganica esistono solo legami deboli. È un ottimo metodo per combinare le caratteristiche ottiche o catalitiche della parte organica con l'inerzia e la trasparenza della matrice inorganica;
- 2- le componenti organica ed inorganica sono unite da legami covalenti, quindi per la sintesi si parte da precursori che hanno sia la parte organica che quella inorganica, come i precedentemente nominati, organo-alcossi silani.

I precursori vengono fatti reagire in acqua, in ambiente acido o basico, come per i sol-gel inorganici, per avere idrolisi dei gruppi alcossido e condensazione. Più la reazione avanza, più la condensazione andrà verso completezza, formando cluster di maggiori dimensioni. Le parti organiche degli organo-alcossi silani restano verso l'esterno rispetto alla matrice inorganica, in modo da poter polimerizzare per legare fra loro le parti inorganiche.

L'alta reticolazione fornisce la durezza al materiale, lo rende resistente a graffio ed abrasione.

Nel campo della protezione sono già utilizzati materiali prodotti tramite processo sol-gel. In modo particolare sono già in commercio pitture sol-gel a base di zinco per l'acciaio. Si tratta di pitture anticorrosione e resistenti ad alte temperature. Troviamo anche alcossidi di titanio utilizzati, ad esempio, nella protezione dall'abrasione per carta e cuoio.

Per quanto riguarda i sol-gel ibridi sia di silicio che di titanio, sono stati inizialmente utilizzati come additivi in inchiostri a base di poliammide per migliorare compatibilità ed omogeneizzazione fra inchiostro e polimero e la resistenza termica, a solventi e all'umidità del prodotto finale.

### 2.2.3 Silani utilizzati

I gruppi metossi o etossi idrolizzano e i silani condensano per dare il network inorganico. Ad eccezione del TEOS, che ha quattro gruppi etossi, nei silani utilizzati, i gruppi idrolizzabili sono tre, quindi si verrà a creare comunque un network inorganico tridimensionale.

Il quarto gruppo è un gruppo organico, quello che conferisce una parte organica al prodotto protettivo finale.

#### Tetraetossi silano (TEOS)

Il tetraetossi silano, TEOS, è un composto costituito dallo ione  $\text{SiO}_4^-$ , al quale sono legati quattro gruppi etilici. Si tratta del composto base utilizzato nei processi sol-gel. Ha peso molecolare di 208,33. A temperatura ambiente è liquido.

Per formare un film solido le reazioni che devono avvenire sono le seguenti sui gruppi idrolizzabili (per il TEOS, come per gli altri composti su gruppi non sostituiti): idrolisi

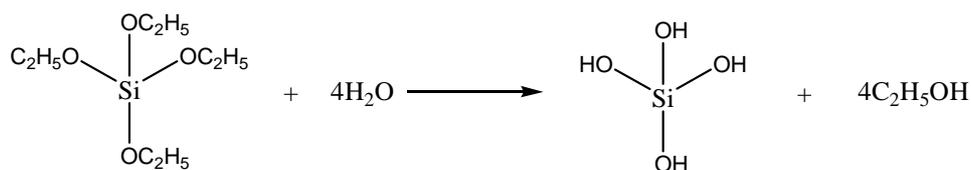


Fig.20: idrolisi del TEOS, completa perché hanno reagito tutti e quattro i gruppi etossi.

Nella reazione illustrata l'idrolisi è completa, in quanto tutti e quattro i gruppi etossi hanno reagito.

Ed in seguito avviene la condensazione:

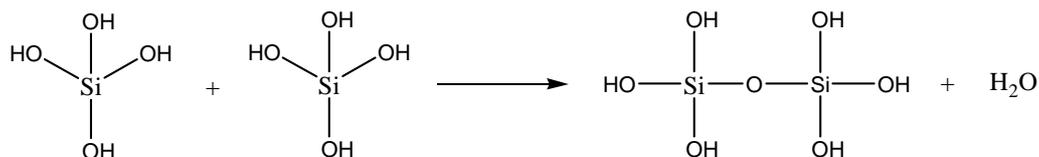


Fig.21: condensazione del TEOS.

La condensazione è completa quando tutti i gruppi OH hanno reagito per dar legami Si-O-Si.

Ciò che ottengo è silice.

## Metil-trietossi silano (MeTES)

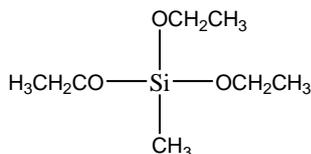


Fig.22: formula del metil-trietossi silano.

Il metil-trietossi silano è un composto dotato di tre gruppo idrolizzabili ed un gruppo metilico. Ha peso molecolare di 178,30.

## Fenil-trietossi silano (PhTES)

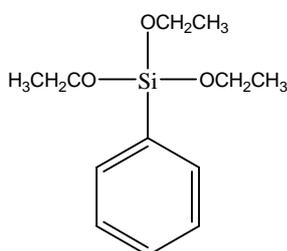


Fig.23: formula del fenil-trietossi silano.

Il fenil-trietossi silano è dotato di tre gruppo idrolizzabili ed un gruppo sostituito da un anello aromatico. Ha peso molecolare di 240,37.

Esa(metossimetil)melammina, 3-Glicidossipropiltrimetossisilano (illustrati più avanti in questo capitolo), metil-trietossi silano e fenil-trietossi silano sono stati utilizzati assieme nella stessa formulazione per creare un film ibrido organico-inorganico come illustrato dalla seguente figura, dove il gruppo R identifica un gruppo metilico o un anello aromatico.

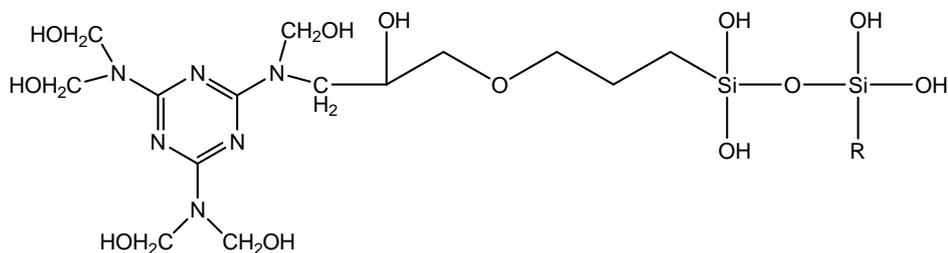


Fig.24: film ibrido organico-inorganico ottenuto dalla reazione fra esa(metossimetil)melammina, 3-Glicidossipropiltrimetossisilano, metil-trietossi silano e fenil-trietossi silano.

### 1H,1H,2H,2H-perfluorooctiltrietossilano (FTES)

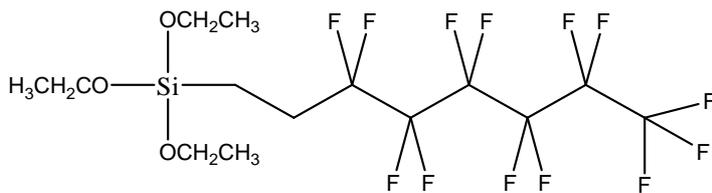


Fig.25: formula del 1H,1H,2H,2H-perfluorooctiltrietossilano.

Il 1H,1H,2H,2H-perfluorooctiltrietossilano ha peso molecolare di 510,36. In questo lavoro di tesi è stato utilizzato per aumentare l'idrofobicità del film protettivo.

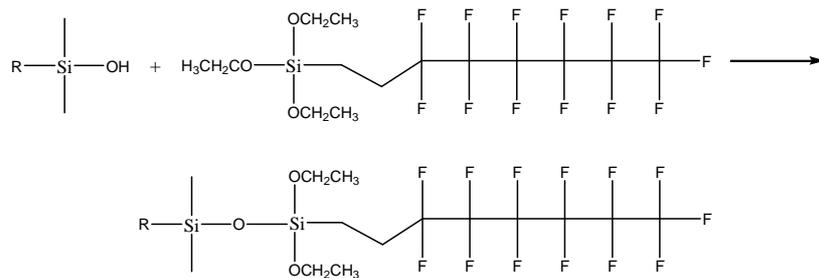


Fig.26: rappresentazione teorica del film idrofobico risultante.

### 3-Glicidossipropiltrimetossilano (GLYMO)

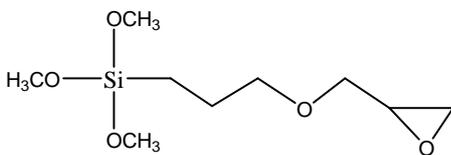


Fig.27: formula del 3-Glicidossipropiltrimetossilano.

Il 3-Glicidossipropiltrimetossilano è un epossialcossilano: epossipropiltrimetossilano. Ha peso molecolare di 236,34.

Nei film di rivestimento è sfruttato per migliorare l'adesione fra la parte inorganica e i polimeri organici o i substrati come pietra, pigmenti, vetri e metalli. Agisce, perciò, da agente reticolante e va a migliorare l'adesione del film al materiale trattato.

Tale composto subisce reticolazione legandosi agli altri componenti del film e al substrato stesso.

Il gruppo epossidi può subire diverse reazioni:

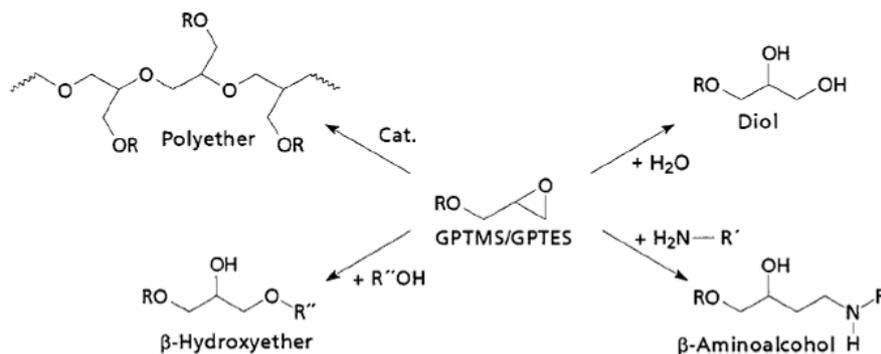


Fig.28: possibili reazioni del gruppo epossidi.

Questo reagente è già utilizzato per rivestimenti resistenti all'abrasione per la protezione di polimeri e metalli. Il legame fra la parte inorganica e quella organica nel film finale nasce in parte dai legami all'interno del precursore GLYMO e in parte dalla condensazione di altri silanoli con i gruppi OH di anelli epossidici aperti.

L'apertura dell'anello avviene senza catalizzatori solo a temperature elevate. Per catalizzare la reazione a temperatura ambiente sono stati sfruttati composti amminici.

### 3-amminopropiltriethossisilano (APTES)

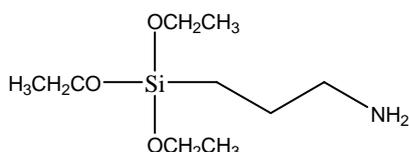


Fig.29: formula del 3-amminopropiltriethossisilano.

Il 3-amminopropiltriethossisilano ha peso molecolare di 221,37. Questo silano è stato utilizzato come agente reticolante. È molto reattivo, i gruppi etossi idrolizzano facilmente.

I suoi scopi sono aprire l'anello epossidico del GLYMO per la formazione del network inorganico e, vista la sua basicità, catalizzare la condensazione fra silanoli che va a formare il reticolo inorganico.

L'apertura dell'anello epossidico non ha bisogno di catalizzatori solo se la reazione avviene a caldo. Ma lavorando a temperatura ambiente si è dovuti ricorrere all'uso di un agente reticolante, un composto amminico. Inizialmente ogni idrogeno attivo del gruppo amminico è in grado di aprire e creare un legame con il gruppo epossidico. L'azoto entra a far parte del network organico. Il livello di ramificazione dipende dal numero di gruppi NH<sub>2</sub> ed NH della molecola.

### Esadeciltrimetossisilano (HDTMS)

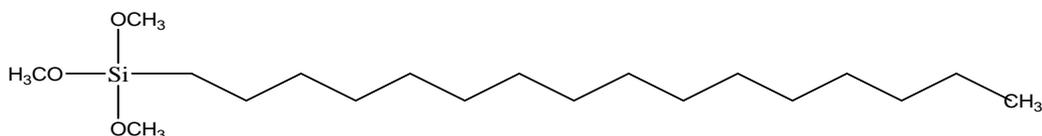


Fig.30: formula dell'esadeciltrimetossisilano.

L'esadeciltrimetossisilano ha peso molecolare di 346,62. Durante questo lavoro di tesi, questo silano è stato utilizzato per aumentare l'idrofobicità del film protettivo studiato. E, vista la sua composizione, ha il vantaggio di portare una ulteriore percentuale di parte organica all'interno del protettivo stesso.

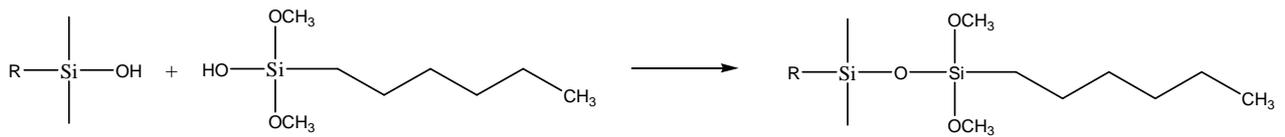


Fig.31: rappresentazione teorica del film idrofobico risultante.

## Esa(metossimetil)melammina (HMMM)

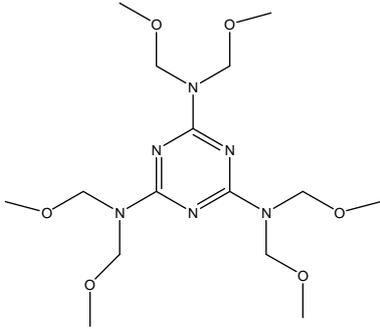


Fig.32: formula dell' esa(metossimetil)melammina.

L'esa(metossimetil)melammina non è un organoalcossi silano, ma è stata utilizzata in una delle prime formulazioni sol-gel testate.

Ha peso molecolare di 390,43. In questo lavoro di tesi è stato utilizzato come agente reticolante. I suoi scopi sono aprire l'anello epossidico del GLYMO per la formazione del network organico e, vista la basicità del gruppo amminico, catalizzare la condensazione fra silanoli che va a formare il reticolo inorganico.

Inoltre aumenta la componente organica all'interno del film finale.

## 2.3 Substrati

### 2.3.1 Vetrini soda-lime

Si tratta di vetrini portaoggetto costituiti da un vetro extra bianco.

Questo materiale è composto da silice con l'aggiunta di diversi ioni metallici, alcalini ed alcalino-terrosi, che vanno a modificare il reticolo vetroso.

La composizione chimica è esposta in tabella:

Composto	Formula chimica	Percentuale
Biossido di silicio	SiO <sub>2</sub>	72,20
Ossido di sodio	Na <sub>2</sub> O	14,30
Ossido di calcio	CaO	6,40
Ossido di magnesio	MgO	4,30
Ossido di potassio	K <sub>2</sub> O	1,20
Ossido di alluminio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,20
Triossido di zolfo	SO <sub>3</sub>	0,30
Ossido di ferro	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03

Tab.2: composizione chimica del vetrini soda-lime.

Presentano una superficie molto liscia, il che li rende adatti all'uso sperimentale, dalla deposizione di film sottili di spessore riproducibile, ad esempio con dip-coater o spin-coater, alla misura dello spessore dei film, tramite profilometria a contatto.

Inoltre la loro trasparenza facilita un'analisi qualitativa dei film (presenza di difetti o variazioni cromatiche).

Non possono, però, essere sfruttati nella spettrometria infrarossa in quanto il legame Si-O apporta un contributo non trascurabile nell'assorbimento della radiazione, il che porta ad una saturazione dello spettro IR impedendo l'ottenimento di uno spettro utile.

I vetrini possono avere dimensioni standard in accordo con le norme ISO 8037/1 (2,6X7,6cm per 0,01cm di spessore) o parametri speciali, hanno bordi tagliati ed angoli molati a 45° o 90°. Inoltre possono avere una banda smerigliata (una superficie porosa di circa 2cm) che permette una facile scrittura sul campione stesso.

I vetrini utilizzati durante questo lavoro hanno dimensione standard, angoli molati a 45° e non presentano banda smerigliata.

### 2.3.2 Wafer di silicio

I wafer di silicio si sono rivelati anch'essi utili durante la fase sperimentale di questo progetto.

Sono composti da silicio estremamente puro con una faccia liscia lucidata a specchio.

La loro praticità è legata a diversi fattori caratteristici di questo materiale: la superficie estremamente liscia (con rugosità inferiore al nm) utile nella fase di stesura del film in quanto rende maggiormente riproducibili i campioni, la finitura a specchio facilita la misura di spessore del film, la trasparenza alla radiazione infrarossa permette l'analisi mediante spettrometria IR.

Da un wafer circolare del diametro di circa 10cm sono stati tagliati pezzi rettangolari di circa 2X3cm per le varie deposizioni.

### 2.3.3 Pietra d'Istria

La pietra d'Istria è una pietra sedimentaria calcarea microcristallina (microclasti di 3-4 $\mu$ m) estremamente compatta, risalente al Cretaceo. È di colore chiaro, bianco-beige e può presentare sfumature dal rosa al verde chiaro. È attraversata da vene bianche di calcite, stratificazioni grigio-verdi di argilla, le quali rappresentano un punto debole della pietra, ed impurezze di ferro. Deriva da calcari fossiliferi e cemento carbonatico.

È caratterizzata da frattura concoide e frequenti laminazioni.

Si tratta di un materiale molto resistente alla compressione (il carico di rottura perpendicolare è di 1350kg/cm<sup>2</sup>) ed alla corrosione salina, anche se, in quanto pietra carbonatica, è sensibile alla solfatazione. Il degrado può manifestarsi con erosione e scagliatura.

Le cave attive principali si trovano, come dice il nome, nella penisola istriana. Pietra molto utilizzata a Venezia, comincia ad essere importata qui in modo importante nel 1267-1335, con l'annessione delle città istriane alla Repubblica di Venezia.



Fig.33: campione di pietra d'Istria.

### 2.3.4 Biancone

Il bianco d'Asiago è una pietra arenaria a grana finissima, compatta, di colore bianco-crema, interrotta da giunti stilolitici e strati argillosi. Le venature si presentano grigio-gialle con inclusioni giallo-verdi. Può contenere clasti e bioclasti (noduli e strati di selce grigio scure, nere o brune e numerosi fossili).

Risale al periodo Giurassico superiore/Cretaceo inferiore in ambiente pelagico.

Chimicamente si tratta di una roccia carbonatica (è composta per il 98,2% di  $\text{CaCO}_3$ ), ossidi di manganese (0,5%), ferro (0,02%) ed in minori percentuali di altri ossidi come silicio, alluminio, sodio, potassio ed  $\text{SO}_3$ .

Presenta una stratificazione regolare e piana. È caratterizzata da una frattura concoide. Ha scarsa resistenza meccanica e durabilità.

Le cave principali ancora attive sono in provincia di Treviso e sull'Altopiano di Asiago.



Fig.34: campione di Biancone.

### 2.3.5 Pietra serena

Si tratta di una pietra arenaria di colore grigio. Può assumere una colorazione avana nel caso di un degrado di cloriti. Ha una granulometria variabile da medio-fine (varietà detta "arenaria di Monte Modino") a medio-grossa (varietà detta "arenaria Macigno") (anche sullo stesso blocco), omogenea con frammenti di mica lucente.

È costituita prevalentemente da quarzo, feldspati, miche e frammenti di altre rocce silicatiche e carbonatiche.

Spesso è utilizzata per elementi architettonici decorativi, ma anche per sculture autonome e pavimentazioni esterne. Non può essere utilizzata per elementi portanti a causa di una non elevata resistenza al carico di rottura perpendicolare (circa  $700\text{kg/cm}^2$ ). È facilmente degradabile dagli agenti atmosferici che possono causarne esfoliazione, polverizzazione e fessurazioni. È molto presente in Toscana.

Le cave principali di questo tipo di pietra si trovano in Toscana, a nord di Firenze per la varietà di Monte Modino, a da sud a sud-ovest di Firenze fino a nord-ovest al confine con l'Emilia Romagna per l'arenaria Macigno. Attualmente le cave più attive si trovano a Firenzuola, a nord di Firenze. Una varietà simile a quest'ultima è estratta oggi anche da località vicine al lago Trasimeno.



Fig.35: campione di pietra serena.

### 2.3.6 Intonaci con pitture murali

Si tratta di campioni di intonaco preparati seguendo le indicazioni di ricette storiche, con sabbia e calce, e dipinti con due diverse tecniche: tempera all'uovo e affresco.

La tecnica di preparazione dei campioni è stata la seguente: come base si è utilizzato un sottile pannello in fibra di cellulosa e vi si è applicata una rete in fibra di vetro. Quindi si è steso l'arriccio composto da calce e sabbia fine in rapporto 1/3 in volume ed il successivo strato di intonaco composto da calce e sabbia fine in rapporto 1/2. L'ultimo strato dei campioni è lo strato di pittura.

Abbiamo tre diversi tipi di campioni, due dipinti a tempera e uno dipinto con la tecnica ad affresco.

Quindi possiamo distinguere i campioni in base all'ultimo loro strato:

- 1- tempera all'uovo: pigmento blu oltremare;
- 2- tempera all'uovo: pigmento ocre rossa;
- 3- affresco: pigmento terra d'ombra naturale.

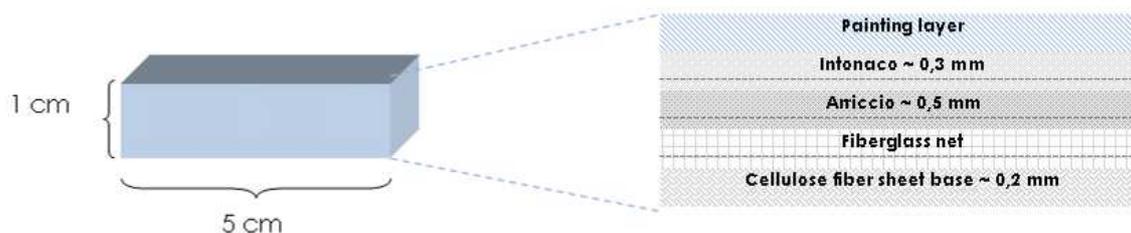


Fig.36: rappresentazione schematica della struttura dei campioni di intonaco dipinti.

Questi campioni sono stati preparati dal Center for Restoration of Artworks EOOD a Sofia (Bulgaria). Hanno le stesse dimensioni dei campioni citati precedentemente, quindi 5X5cm per 1cm di spessore.

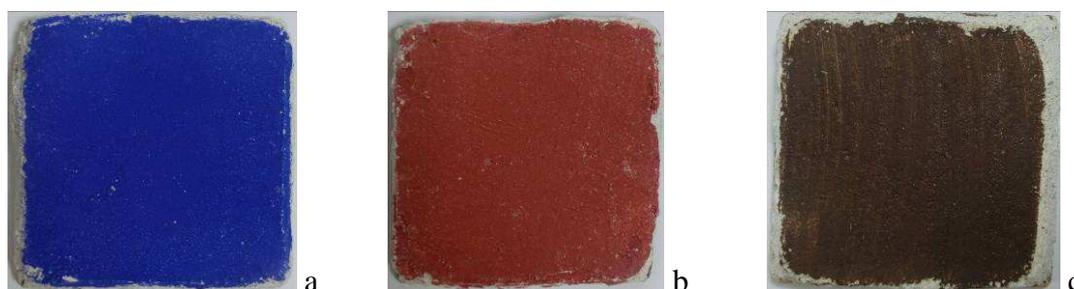


Fig.37: campioni di intonaco dipinto:

(a) a tempera con blu oltremare, (b) a tempera con ocra rossa, (c) ad affresco con terra d'ombra naturale.

## Pigmenti

**Blu oltremare:** il blu oltremare è un silicato di sodio ed alluminio e solfuro di sodio di formula  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$ . Il colore blu è dato dal radicale dell'anione  $\text{S}^{3-}$ , il quale contiene un elettrone spaiato.

È un pigmento inorganico noto fin dall'antichità (il più antico uso conosciuto risale al VI-VII secolo), che in natura si trova in una composizione simile nel lapislazzuli (tale pigmento è oggi detto "oltremare genuino"). Il pigmento naturale, però, viste le impurità presenti, ha un colore che può tendere leggermente al grigio chiaro.

Dal XVI secolo viene importato in Europa l'"azzurro oltremare" dove il lapislazzuli, molto costoso, è presente solo per il 2-3%.

Visto il costo elevato era spesso sostituito dall'azzurrite. Questo fino agli anni venti del 1800, quando si è scoperto il procedimento chimico per la sua creazione: si tratta di una miscela di caolino, carbonato

o solfato di sodio e zolfo con l'aggiunta di piccole quantità di sostanze riducenti come carbone, colofonia o pece scaldata a  $800^\circ\text{C}$  per 24 ore. La massa ottenuta va macinata e lavata con acqua per eliminare eventuali residui solubili. Il colore è dovuto alle molecole di polisolfuro sodico.

Ha buona resistenza a luce, calore (ma dai  $400^\circ\text{C}$  può decomporre liberando  $\text{SO}_2$ ) e basi, ma gli acidi lo scolorano e producono acido solfidrico. Non va mescolato a giallo cromo e giallo di Napoli.

Il nome "oltremare" deriva dal fatto che in Europa arrivava dall'Oriente e dai porti del vicino oriente (Siria, Palestina, Egitto).

**Ocra rossa:** l'ocra rossa è un pigmento naturale inorganico molto usato fin dall'antichità. Si tratta di ematite: un minerale ferroso di formula  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , quindi formato da ossidi di ferro mescolati

a silicati argillosi e altre impurità. È chiamato così proprio per il suo colore rosso sangue. La presenza di impurità può variare il tono del colore e per calcinazione può essere ottenuta l'ocra gialla.

Data la diffusione abbastanza imponente di tale minerale l'uso si è protratto dalla Preistoria fino ad oggi.

Ha elevato potere coprente, indice di rifrazione 2,42, buona stabilità a luce ed umidità e ottima stabilità con la calce.

**Terra d'ombra naturale:** La terra d'ombra naturale è un pigmento di origine naturale, minerale composto di silice il cui colore è dovuto a manganese e ferro. Più precisamente è un ossido di ferro (40%) e ossido di manganese (15%) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + n\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Il manganese ne rafforza le caratteristiche siccativistiche, caratteristica che rende la terra d'ombra un pigmento che aiuta ad asciugare più velocemente le pitture ad olio.

Il suo colore tende al bruno verdastro. È molto usata per velature sia nei paesaggi che nei ritratti.

Mescolato ad altri pigmenti scurisce questi ultimi portandoli, come dice il nome stesso, nella loro tonalità "d'ombra" senza venirne sopraffatti. Tende a perdere tono quando mescolato a bianchi e altri colori.

L'uso, in Europa, risale al Rinascimento.

Ha un buon potere coprente. Non è solubile in acqua. È resistente a tutti gli agenti, ma tende a diventare più scura in olio (perché sono richieste quantità maggiori di olio, con il tempo si viene a formare un film scuro facilmente crettabile).

### **2.3.7 Q-panel in acciaio**

I Q-panel sono substrati standard specifici per sperimentazioni di laboratorio creati da Q-Lab Corporation. Sono pensati per ricerca, sviluppo e controlli di qualità su rivestimenti, placcature, adesivi, sigillanti ed inibitori di corrosione.

Si tratta di pannelli di acciaio o alluminio di diverse dimensioni standardizzate.

Sono creati per avere dei supporti abbastanza economici che permettano la formazione di rivestimenti uniformi, con caratteristiche il più possibile riproducibili.

L'ottenimento di un prodotto di qualità ad un prezzo vantaggioso è permesso da: la scelta della provenienza della materia prima, una produzione automatizzata su linea ad alta velocità e i numerosi controlli in varie fasi della lavorazione dalla materia prima al prodotto finito.

I pannelli vengono anche puliti da eventuali olii sulla loro superficie ed altri segni di manipolazione.

Inoltre, per garantire una lunga conservazione del materiale (più di 10anni), i pannelli di acciaio vengono imballati in scatole con all'interno un inibitore di corrosione in fase vapore.

I Q-panel utilizzati durante questo lavoro di tesi sono pannelli di acciaio delle dimensioni 5X10cm per 0.8mm di spessore.

## 2.3.8 Leghe di rame

### Ottone

L'ottone è una lega composta da rame e zinco.

La percentuale di zinco può arrivare al 45-50%. Se tale elemento è in percentuale inferiore al 36% si tratta di ottoni in fase  $\alpha$  e se la percentuale è compresa fra 36 e 45% si hanno ottoni  $\alpha$ - $\beta$ .

L'aumento della quantità di zinco migliora le caratteristiche di colabilità dell'ottone, diminuisce la duttilità, diminuisce la conducibilità termica ed elettrica.

La fase  $\alpha$  è di colore giallo che diminuisce d'intensità al crescere della quantità di zinco ed è caratterizzata dalla stessa struttura cristallina del rame (cubica a facce centrate), mentre la fase  $\beta$  dona un colore rossastro, maggior durezza e fragilità ed è caratterizzata da una struttura cristallina cubica a corpo centrato.

Se sono presenti altri elementi la lega prende il nome di "ottone terziario" (un componente aggiuntivo) o "quaternario" (più di un componente aggiuntivo). Questi materiali hanno lo scopo di andare a migliorare determinate caratteristiche della lega stessa.

Elementi	Caratteristica migliorata
Manganese, stagno	Resistenza a corrosione
Ferro	Carico di rottura
Alluminio	Resistenza a corrosione ed abrasione
Antimonio ed arsenico	Inibiscono la dezincificazione
Nichel	Resistenza a corrosione e resistenza meccanica
Silicio	Disossida e favorisce la formazione di fase $\beta$

Tab.3: eventuali elementi aggiuntivi per modificare le caratteristiche li della lega.

L'ottone è un materiale duttile, malleabile, con buona resistenza alla corrosione.

Il substrato di ottone utilizzato in questo lavoro di tesi ha composizione Cu/Zn: 70/30 in percentuale. Si tratta di un campione delle dimensioni di 5X10cm per circa 0,5cm di spessore, di colore dorato.

## Bronzo

Il bronzo è una lega di rame e un altro metallo. Spesso il secondo metallo è lo stagno, ma al suo posto si può trovare alluminio, nichel o berillio.

La percentuale di stagno aggiunto può arrivare circa al 10%. Ciò migliora le caratteristiche meccaniche della lega e la sua resistenza alla corrosione. Una maggior percentuale di stagno (si arriva fino al 30%) aumenta la durezza del materiale finale (tanto da essere utilizzabile solo per creare pezzi ottenuti per fusione).

Il colore varia, al crescere del tenore di stagno, dal rosa, al giallo-verdastro, fino al grigio chiaro-biancastro.

Come nel caso dell'ottone, anche nel bronzo si possono aggiungere terzi elementi per modificare le caratteristiche del materiale.

<b>Elementi</b>	<b>Caratteristica migliorata</b>
Fosforo	Diossida, aumenta la durezza
Piombo	Facilita la lavorazione
Zinco	Diossida, riduce la ritenzione dei gas nel fuso
Berillio, arsenico	Aumenta la durezza
Nichel	Lucentezza e capacità di livellamento (deposizione galvanica)
Zinco + piombo	Sostituiscono il nichel (deposizione elettrolitica)

Tab.4: eventuali elementi aggiuntivi per modificare le caratteristiche della lega.

È un materiale duro, con buona resistenza alla corrosione.

Il substrato di ottone utilizzato in questo lavoro di tesi ha composizione Cu/Sn: 90/10 in percentuale. Si tratta di un campione delle dimensioni di 5X10cm per circa 0,5cm di spessore, di colore ramato.

## CAPITOLO 3: Strumentazione

### 3.1 Dip coating

Una delle tecniche di deposizione utilizzate in laboratorio è il dip coating, che permette di depositare dei film sottili di spessore controllato.

Grazie ad un movimento verticale, il campione viene immerso nella soluzione e poi estratto ad una velocità costante preimpostata dall'operatore. La deposizione con questa tecnica passa attraverso più fasi: immersione, estrazione, deposizione, drenaggio ed evaporazione.

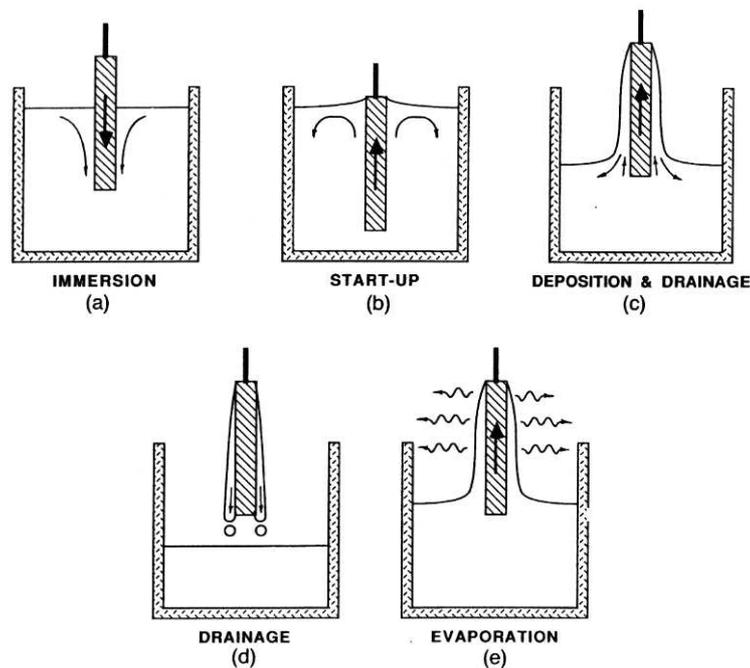


Fig.38: le cinque fasi del dip coating.

Nel caso in cui i solventi utilizzati nella soluzione siano volatili, l'evaporazione comincia già durante l'estrazione.

Per depositare la soluzione si fa scendere il campione all'interno del contenitore con il liquido. Una volta completata l'immersione si estrae il campione alla velocità impostata (la cui unità di misura è mm/min).

È proprio la velocità che determina lo spessore del film depositato, assieme alla viscosità della soluzione, alla forza di gravità ed alla tensione superficiale fra liquido e vapore.

All'aumentare della velocità di estrazione aumenta lo spessore del film, ma aumenta anche la disomogeneità di questo.

Anche la viscosità è direttamente proporzionale allo spessore del film.

La forza di gravità, invece, porta a delle differenze di spessore sulla lunghezza del campione, in quanto, dopo l'estrazione, tale forza tenderà a far colare verso il fondo del campione una maggior quantità di prodotto. Tale disomogeneità di spessore sarà maggiore per campioni trattati a velocità e umidità maggiori.

La formula che permette di calcolare lo spessore ottenibile con dip coater è l'equazione di Landau e Levich:

$$h = \frac{0.94(\eta U)^{2/3}}{(\gamma_{LV})^{1/6}(\rho g)^{1/2}}$$

Dove U è la velocità di estrazione,  $\eta$  è la viscosità,  $\gamma_{LV}$  è la tensione superficiale fra liquido e vapore. Tale formula vale per velocità e viscosità basse. Assunzioni di questa equazione sono che la viscosità sia costante, il comportamento newtoniano e trascura gli effetti dovuti all'evaporazione.

L'umidità dell'ambiente di deposizione va, invece, ad influenzare l'omogeneità del film. Una minore umidità aiuta ad ottenere un film più omogeneo, ma anche più sottile.

La terza fase del processo è la deposizione, che comincia durante l'estrazione del campione. Durante questa fase lo strato di liquido depositato sul substrato si divide in due strati, tramite una superficie dinamica. Lo strato aderente al campione salirà con esso, mentre lo strato esterno scenderà tornando alla soluzione. La posizione della superficie dinamica all'interno dello strato di soluzione dipende dal trascinamento viscoso del liquido che sale assieme al substrato, dalla forza di gravità e dalla forza risultante dalla tensione superficiale del menisco concavo.

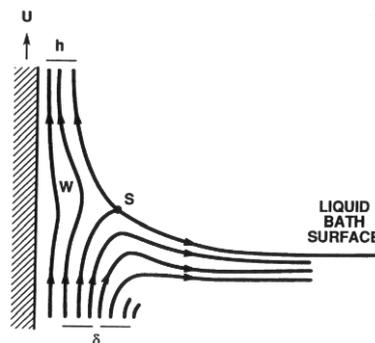


Fig.39: rappresentazione schematica del flusso del mezzo depositante durante l'emersione del substrato.

Come già esposto, il vantaggio di questa tecnica di deposizione è la possibilità di ottenere un film con spessore costante ed estremamente uniforme.

Ma lo spessore dei film ottenuti è così ridotto da poter creare problemi nella caratterizzazione durante la successiva fase di rimozione.

L'evaporazione del solvente può anche provocare, a partire dai bordi del campione, un ritiro della soluzione verso il centro del supporto, che comporta la formazione di zone a differente concentrazione di prodotto, visibile dalle bande cromatiche di rifrangenza sul campione. Una velocità minore va a diminuire tale problema, determinando una minor differenza di spessori nello stesso campione.

Altro problema è che l'immersione del campione porta ad un ricoprimento di questo su entrambi i lati. Ciò può creare problemi ad un'analisi spettroscopica a causa della saturazione dell'assorbimento della radiazione incidente. Per questo motivo in laboratorio, i campioni destinati ad un'analisi in spettrometria infrarossa (substrati di silicio) sono stati puliti su un lato prima dell'asciugatura del film.

Lo strumento utilizzato in laboratorio è un DIP COATER D KSV. È costituito da una vite senza fine azionata da un dispositivo elettronico in grado di regolarne la velocità di rotazione e conseguentemente, la velocità di estrazione del campione. Il campione è fissato all'estremità inferiore della vite. Lo strumento è posto all'interno di una teca in plexiglass. Flussandovi aria compressa secca è possibile abbassare l'umidità per velocizzare l'evaporazione del solvente.

### 3.2 Spin coating

Altra tecnica sfruttata per depositare film sottili con spessore riproducibile è lo spin coating.

Questo metodo di deposizione può essere suddiviso in quattro fasi: deposizione, spin-up, spin-off ed evaporazione.

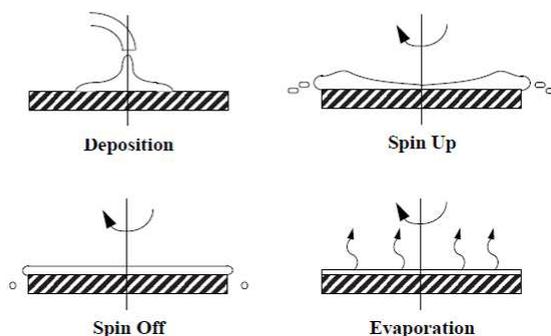


Fig.40: le quattro fasi dello spin coating.

Il supporto viene adagiato su di un piatto al centro dello strumento, vi viene posta sopra qualche goccia della soluzione da depositare (deposizione) e quindi si fa ruotare il campione ad elevata velocità.

Sarà la forza centrifuga a stendere la soluzione formando il film sottile (spin-up).

Nello spin-off il campione è ancora in rotazione. Il film è già formato e l'eccesso fluisce verso l'esterno assottigliando il film stesso. Lo spin-off ha, perciò, lo scopo di omogeneizzare lo spessore del rivestimento.

Lo spessore del film dipende da velocità di rotazione, durata temporale della deposizione, accelerazione, aspirazione dei vapori, viscosità della soluzione, grado di essiccazione, tensione superficiale liquido-vapore ed altri parametri.

All'aumentare della velocità di rotazione si ha una diminuzione dello spessore del film.

La variazione di spessore durante lo spin-off dipende dalla seguente formula:

$$h_{(t)} = \frac{h_0}{\left( \frac{1 + 4\rho\omega^2 h_0^2 t}{3\eta} \right)^{1/2}}$$

Dove  $h_0$  è lo spessore iniziale,  $t$  il tempo,  $\omega$  la velocità angolare, mentre  $\rho$  e  $\eta$  sono rispettivamente la densità e la viscosità del liquido.

Tramite spin coater si ottengono film di spessore maggiore rispetto a deposizioni effettuate tramite dip coater. Questo è vantaggioso nel caso di una caratterizzazione durante la successiva fase di rimozione del rivestimento.

Lo strumento utilizzato in laboratorio è uno SPIN COATER SCS G3P-12 della Cookson Electronics Equipment.

### **3.3 Microscopia ottica**

Il primo passo nello studio di un campione è, spesso, l'osservazione al microscopio ottico.

Questo strumento è composto da un insieme di lenti che permettono di osservare l'oggetto in esame arrivando ad un ingrandimento anche di 1000X.

Si possono distinguere diversi campi d'ingrandimento, e fra i più utilizzati troviamo: la zona del basso ingrandimento (ingrandimenti da 10 a 40X) utile per un'osservazione preliminare, quindi per vedere il campione nella sua interezza, e poi la zona a forte ingrandimento (da 150 a 500X), nella quale diminuisce la profondità di campo e quindi è utile nello studio di superfici piane.

L'osservazione di un campione con microscopio ottico è possibile grazie all'interazione fra luce e materia:

- riflessione/diffusione: quando il fascio di luce colpisce una superficie liscia si ha riflessione speculare (angolo del raggio incidente e angolo del raggio riflesso sono uguali), se colpisce una superficie ruvida si ha diffusione;
- trasmissione/assorbimento: il fascio luminoso può essere assorbito dal materiale (producendo transizioni elettroniche negli atomi di materia) o può attraversare il campione;
- diffrazione: se il fascio è costretto a passare attraverso una fenditura di dimensioni paragonabili alla lunghezza d'onda incidente, l'onda si allarga oltre questa barriera creando figure di diffrazione;
- rifrazione: oltre alla luce riflessa e a quella trasmessa, una parte verrà trasmessa nel materiale con angolo diverso da quello di incidenza;
- polarizzazione: la luce è un'onda elettromagnetica. Polarizzandola si ha la possibilità di scegliere quali piani oscillatori tenere. Quando il raggio incontra il materiale, luce riflessa e luce trasmessa hanno due polarizzazioni diversa;
- birifrangenza: si manifesta su cristalli anisotropi. Si tratta di una doppia rifrazione nella quale la luce trasmessa si scinde in due raggi con polarizzazione perpendicolare fra loro. Se si studiano campioni birifrangenti con lenti polarizzate si vedono i "colori d'interferenza diagnostici".

Ci sono diversi metodi di studio. Si può osservare il campione in campo chiaro, tecnica mediante la quale si va a raccogliere tutta la luce riflessa o trasmessa dal campione ed è basata sull'assorbimento delle diverse lunghezze d'onda da parte della materia.

Ma si può lavorare anche in campo scuro (tecnica solitamente sfruttata per campioni trasparenti o semitrasparenti, quindi non visibili in campo chiaro), tecnica che permette di vedere il campione come un oggetto luminoso su fondo scuro. L'obiettivo va a raccogliere la luce diffusa dal campione.

Al massimo ingrandimento, il potere risolutivo di un microscopio ottico è in grado di far osservare distintamente due punti distanti 0,2-0,3 $\mu$ m fra loro.

Per quanto riguarda l'illuminazione, andando ad osservare il campione grazie alla luce da esso riflessa, è importante avere la giusta fonte di illuminazione. La luce utilizzata, infatti, è una luce fredda (tendente all'azzurro) in quanto l'abbassare la lunghezza d'onda della radiazione incidente aumenta la definizione dell'immagine finale.

Come detto precedentemente, il microscopio ottico è un insieme di lenti. La prima lente (lente obiettivo) è posta davanti al campione, la seconda (oculare) è posta ad una distanza tale (lunghezza di camera) che il suo fuoco coincida con l'immagine creata dalla lente obiettivo. Di conseguenza l'immagine creata dall'obiettivo, diventa l'oggetto per l'oculare.

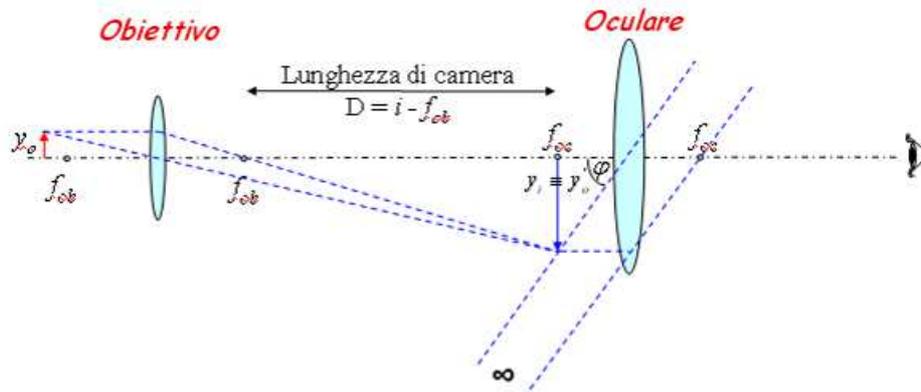


Fig.41: schematizzazione di un microscopio ottico.

Se la distanza di camera è fissa, si aumenta l'ingrandimento cambiando lente obiettivo. Si va verso lenti con curvatura maggiore e quindi con fuoco minore. Ciò porta a dover avvicinare lente e campione e ad avere una maggior risoluzione.

Uno specchio manda la luce all'obiettivo, il quale si comporta da condensatore all'andata (condensa il fascio sul campione) e da obiettivo al ritorno creando l'immagine.

Il diaframma (apertura del condensatore) va a bloccare i raggi non parassiali (quelli più esterni) per andare a correggere le aberrazioni causate dalle lenti. Anche il diaframma è da regolare, in quanto sfoca l'immagine a causa del fenomeno della diffrazione (per il passaggio della luce attraverso la fenditura).

Strumento usato in laboratorio è un microscopio Leica DM6000M.

### 3.4 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

La microscopia elettronica a scansione arriva ad ingrandimenti molto maggiori rispetto alla microscopia ottica. Si può arrivare a 100000X, anche se l'ingrandimento più utilizzato è a 20000X. Ciò grazie alla diversa fonte d'illuminazione. Infatti qui vengono utilizzati fasci di elettroni accelerati, ad alta energia e piccola lunghezza d'onda.

Il fascio di elettroni compie una scansione sulla superficie del campione e i segnali vengono catturati dal rivelatore e restituiti come immagine visibile sullo schermo del computer.

Il segnale che il rivelatore cattura è composto anch'esso da elettroni.

Non avendo luce visibile, l'immagine ottenuta è in bianco e nero.

Il SEM è una tecnica superficiale e necessita di un campione dalla superficie conduttrice. Questa caratteristica è spesso ottenuta coprendo il campione di carbone od oro, i quali vengono vaporizzati e poi fatti condensare sull'oggetto in esame.

Un altro metodo per analizzare un campione non conduttivo è lavorare in basso vuoto, cioè introducendo un po' d'aria o di argon nella camera del campione. Così facendo il fascio incidente ionizza il gas, il quale torna allo stato neutro andando a sottrarre gli elettroni accumulati sulla superficie del campione (in questo caso non posso analizzare gli elettroni secondari perché, avendo poca energia, interagiscono facilmente con l'aria introdotta nello strumento).

Come fascio incidente viene utilizzato, come già accennato, un fascio di elettroni accelerati. Quando gli elettroni colpiscono il campione, ha luogo lo scattering: cambio di traiettoria e perdita di energia. L'interazione arriva a diverse profondità dando luogo alla “pera delle interazioni”:

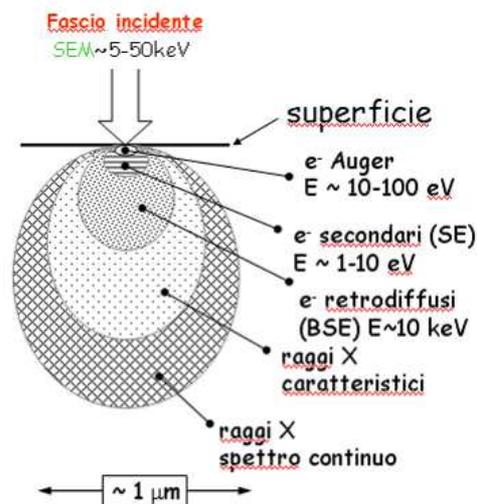


Fig.42: “pera delle interazioni” causata dal fascio incidente di elettroni accelerati.

Elettroni secondari: non avendo un'energia molto elevata, arrivano al rivelatore solo quelli più superficiali. L'immagine ottenuta mostra un contrasto topografico, cioè il segnale varia in base all'angolo di incidenza fra fascio incidente e superficie (se la superficie è liscia si ottiene un'immagine grigia di colore omogeneo, mentre punti più alti appaiono più chiari).

Elettroni retro-diffusi: provengono da strati più profondi del materiale ed hanno maggiore energia. In questo caso l'efficienza dipende, oltre che dall'intensità del fascio incidente (maggior energia,

maggior risoluzione), anche dal numero atomico degli elementi (maggio numero atomico, maggior efficienza). Il contrasto, perciò, non è più topografico, come nel caso degli elettroni secondari, ma è un contrasto compositazionale: ad elemento più pesante corrisponde immagine più chiara. La direzione privilegiata degli elettroni retro-diffusi è la direzione opposta a quella del raggio incidente.

Lavorando con un fascio di elettroni è necessario lavorare sotto vuoto. Ciò è possibile grazie ad un sistema di pompe in grado di creare il vuoto fra la sorgente di elettroni e il campione.

Il fatto di lavorare sotto vuoto non permette l'analisi con tale tecnica di campioni troppo grandi (massimo 20X20cm) o fragili (ad esempio pergamene antiche).

La sorgente è composta da un filamento di tungsteno reso incandescente per effetto termoelettrico. Questo emette elettroni, i quali passano attraverso il wehnelt, (una lente elettrostatica, un collettore, con una fenditura) che incanala il fascio verso l'anodo. L'anodo accelera le particelle (le energie raggiungibili dagli elettroni sono 20-100KeV), grazie alla differenza di potenziale applicata fra filamento di tungsteno ed anodo stesso, e le guida attraverso altre aperture, fino al diaframma finale, per poi arrivare sul campione.

Ciò che rende possibile accelerare gli elettroni, vista la loro natura di particelle cariche, è un campo elettrico. Se il fascio incidente ha un'energia troppo bassa si avrà un segnale di risposta troppo basso, mentre se l'energia è troppo alta si andranno ad invadere strati più interni del campione.

Il campione colpito dal fascio di elettroni accelerati produce elettroni secondari e retro-diffusi. Questi vanno ai relativi rivelatori. I rivelatori sono posti davanti al campione per ricevere solo i segnali con angolo oltre i 90° (appunto elettroni secondari e retro-diffusi).

Si hanno rivelatori diversi per i due tipi di elettroni.

Il rivelatore per elettroni secondari ha una griglia sulla parte frontale con un potenziale positivo che attrae tali elettroni (quelli retro-diffusi, avendo un'energia superiore, non risentono di questo rivelatore).

Il rivelatore per gli elettroni retro-diffusi è un anello con quattro settori indipendenti, che raccoglie gli elettroni con direzione opposta a quella del raggio incidente. Per questo motivo è meglio avere superfici piane da analizzare, perché se la superficie è ruvida, gli elettroni prenderanno diverse direzioni e quindi non tutti arriveranno ad essere catturati ed analizzati.

Sul campione si può effettuare un'analisi puntuale o una scansione. Se si vuol fare un'analisi puntuale si sfrutta un condensatore, il quale focalizza gli elettroni in un fascio sottile e li fa collidere

su di un preciso punto del campione. Se si vuol fare una scansione di un'area dell'oggetto in esame si sfruttano, invece, le “scanning coils”, costituite da spire che generano due campi elettrostatici in direzioni opposte in grado di deviare il fascio di elettroni.

Lo strumento utilizzato in laboratorio è un VEGA LMU della Tescan.

### **3.5 Spettroscopia elettronica in dispersione di energia (EDS o EDX)**

Questa tecnica analitica è una microanalisi quali-quantitativa che va ad analizzare i raggi X emessi dal campione bombardato dal fascio di elettroni. Lo strumento è accoppiato al SEM.

In base all'energia e all'intensità dei raggi X si determinano le specie presenti sul campione e la loro concentrazione.

Quando l'atomo viene colpito dal fascio elettronico, si creano delle vacanze elettroniche nei livelli più interni. Uno degli elettroni degli livelli esterni va quindi ad occupare la vacanza emettendo un fotone di energia pari alla differenza energetica fra i livelli. L'energia del fotone emesso è quindi caratteristica per ogni specie.

Oltre al segnale X dovuto a tali salti fra i livelli è presente anche un segnale di fondo dovuto al frenamento degli elettroni nel materiale (Bremsstrahlung). Tale segnale ha una forma caratteristica in base all'energia e al materiale analizzato ed è continuo nello spettro.

Sono presenti inoltre emissioni di elettroni Auger, i più superficiali della “pera delle interazioni”. Molti di questi restano all'interno del campione, ma quelli che riescono ad uscirne entrano in competizione con i raggi X.

Il grafico che si ottiene permette un'analisi quantitativa, la quale si basa sul confronto delle intensità dei picchi rispetto a campioni standard.

Tramite la scansione del microscopio è possibile associare per ogni punto della superficie lo spettro di emissione di raggi X. Questo permette quindi una identificazione bidimensionale della presenza delle specie sulla superficie.

### 3.6 Spettroscopia infrarossa

La spettroscopia infrarossa è una tecnica spettroscopica di assorbimento che va ad individuare le caratteristiche strutturali della molecola analizzata, i suoi gruppi funzionali. Sono state effettuate analisi in trasmissione su film depositati su wafer di silicio.

La radiazione infrarossa è parte dello spettro elettromagnetico che si trova fra il visibile e le microonde, ed è suddivisibile in:

- IR vicino (NIR)  $13000-4000\text{cm}^{-1}$ ;
- IR medio (MIR)  $4000-200\text{cm}^{-1}$ ;
- IR lontano (FIR)  $200-10\text{cm}^{-1}$ .

La radiazione infrarossa non è sufficiente per provocare transizioni elettroniche, ma può indurre transizioni negli stati vibrazionali e rotazionali.

Gli atomi non sono bloccati in una posizione fissa all'interno della molecola.

Ogni molecola ha livelli vibrazionali differenti (ad eccezione degli enantiomeri), dando spettri differenti e caratteristici che permettono di identificarle, riconoscendo, dal segnale ottenuto, la presenza di gruppi funzionali.

Facendo passare una radiazione IR attraverso il campione, questo assorbe la radiazione in funzione della lunghezza d'onda e viene registrata la diminuzione dell'intensità per ogni numero d'onda.

Perché si verifichi questo assorbimento di radiazione deve avvenire un cambiamento significativo del momento dipolare di una molecola, in modo tale che il campo elettrico alternato della radiazione possa interagire con la molecola e causarne i movimenti vibrazionali e rotazionali. Dato che il momento dipolare della molecola è legato alle cariche degli atomi ed alle loro reciproche posizioni, con le oscillazioni ed i movimenti simmetrici e asimmetrici viene provocata una fluttuazione del campo elettrico che, se è della giusta frequenza, comporta un assorbimento della radiazione IR.

Le transizioni fra livelli vibrazionali corrispondono al salto quantico degli elettroni tra due di questi livelli che viene provocato eccitando questi ultimi con radiazioni infrarosse.

I moti vibrazionali più semplici che danno luogo ad assorbimento di radiazioni IR sono:

- moti di stiramento (stretching): si tratta di un movimento ritmico lungo l'asse di legame con conseguente aumento o diminuzione della distanza interatomica;
- moti di piegamento (bending): si tratta della variazione dell'angolo di legame o del movimento di un gruppo di atomi rispetto al resto della molecola.

L'energia assorbita e la lunghezza d'onda ad essa associata sono caratteristiche per il gruppo funzionale, quindi è possibile identificare il tipo di composto chimico in esame. La maggior parte degli assorbimenti avviene nel medio infrarosso.

Gli spettri IR sono il risultato di transizioni attraverso stati di energia vibrazionale quantizzata.

Dall'analisi ottengo uno spettro a bande dell'intensità dell'assorbimento in funzione della lunghezza d'onda. Il dato più semplice da ricavare è la presenza o l'assenza di gruppi funzionali. I dati relativi agli assorbimenti dei gruppi funzionali caratteristici sono raccolti in tabelle dette "tavole di correlazione spettro-struttura", dove troviamo anche indicazioni circa l'intensità della bande (s =strong, m =medium, w =weak).

Andando a studiare lo spettro IR è importante identificare tre parametri:

- la posizione della banda, legata all'energia della vibrazione;
- l'intensità, che esprime la probabilità che avvenga la transizione che provoca l'assorbimento (dipende dalla variazione del dipolo elettrico molecolare a seguito del cambiamento di posizione degli atomi. Quindi le molecole omopolari come N<sub>2</sub> o O<sub>2</sub> non sono attive all'infrarosso, mentre molecole apolari quali CO<sub>2</sub> possono entrare in risonanza con la radiazione solamente grazie alle vibrazioni asimmetriche che producono un dipolo istantaneo);
- la forma, che è influenzata dall'interazione del gruppo funzionale con l'intorno (un gruppo funzionale isolato produce una banda stretta, mentre uno con forti interazioni dà una banda più larga).

Lo spettro può essere suddiviso in due parti:

- 3650-1000 cm<sup>-1</sup>: zona ricca di interferenze perché accoglie le vibrazioni di stiramento di molti gruppi funzionali;
- 1000-400 cm<sup>-1</sup>: zona definita come impronta digitale della molecola. Non corrisponde ad una precisa vibrazione della molecola, ma deriva dal fatto che la frequenza delle vibrazioni di singoli atomi può variare a seconda dell'intorno dell'atomo stesso, ho quindi interazioni che si combinano dando luogo ad una serie di bande che determinano, appunto, l'impronta digitale della molecola.

L'impronta digitale ottenuta permette di fare un'analisi qualitativa tramite un controllo computerizzato per quanto riguarda la sovrapposizione delle bande.

L'uso come tecnica quantitativa è poco usato a causa della difficoltà sia nella preparazione del campione, sia nell'interpretazione dello spettro ottenuto. Presenta, infatti, frequenti deviazioni dalla legge di Lambert Beer:

$$A = \log (P_0/P) = \epsilon bC$$

Altra caratteristica della tecnica che va a discapito dell'analisi quantitativa è la sua bassa sensibilità.

Lo strumento utilizzato in laboratorio è uno Spectrum One della Perkin Elmer.

Schematicamente uno spettrofotometro IR è costituito da una sorgente, il cui fascio di luce viene convogliato verso il campione e un riferimento (il "bianco"). Poi si arriva al monocromatore, il cui scopo è quello di ridurre la luce diffusa, ed un chopper, cioè un sistema ottico a forma di semidisco che indirizza alternativamente al rivelatore la luce proveniente dal campione e dal riferimento. Il rivelatore cattura il contenuto termico della radiazione che gli arriva e genera un segnale in funzione della concentrazione dell'analita.

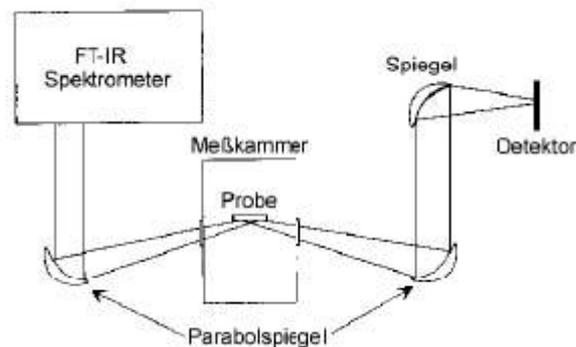


Fig.43: rappresentazione schematica di uno strumento FT-IR.

Lo strumento permette di effettuare scansioni multiple in successione con lo scopo di ridurre il rumore di fondo del segnale per ottenere spettri più precisi. A tale scopo, durante il lavoro in laboratorio, le misure sono state effettuate con cicli di 16 scansioni successive.

### 3.7 Profilometria a contatto

La profilometria a contatto è una tecnica che permette di misurare lo spessore di film di rivestimento. Si tratta di una tecnica a contatto non distruttiva (micro-invasiva).

Lo strumento acquisisce il segnale attraverso trasduttori piezoelettrici induttivi digitali. La misura viene effettuata su di un punto del campione sul quale sia presente uno scalino fra campione trattato e non trattato. Lo scalino, che è stato effettuato appositamente sui campioni studiati in questo lavoro di tesi, deve essere posizionato perpendicolarmente rispetto alla direzione della scansione.

Un “tastatore” esegue movimenti verticali in funzione delle rugosità del film o degli scalini appositamente creati sul rivestimento stesso. Tali oscillazioni provocano una variazione di distanza fra le espansioni polari dell'elettromagnete, di conseguenza cambia l'induttanza del circuito e quindi la corrente alternata circolante. Sono proprio queste variazioni di corrente che vengono amplificate ed analizzate per fornire l'output dell'analisi.

L'output è un grafico dello spessore del film in funzione della distanza percorsa da una punta collegata ad un sensore (il tastatore) sulla superficie del campione. Il grafico ottenuto mostra il profilo reale del campione.

Lo strumento utilizzato in laboratorio è un Alpha-Test IQ Surface Profiler della KLA-Tencor.

La risoluzione massima dello strumento in questione è di  $1\text{Å}$  per scalino. La risoluzione orizzontale è limitata dalla grandezza della punta dello stilo che risulta essere non inferiore a  $0,01\mu\text{m}$  e le lunghezze massime di scansione consentite dallo strumento sono di 2mm (oltre a queste misure si va incontro a problemi di aberrazione).

Il profilometro a contatto di tipo induttivo è fornito di un tastatore, la punta che scorre sul campione per andare a disegnarne il profilo. Lo stilo ha punta conica in diamante di raggio pari a  $2\mu\text{m}$  ed un angolo di  $40^\circ$ . La forza dello stilo applicata al campione è di 3,31mg.

Il campione è posizionato su di una piattaforma mobile, che permette di posizionare il campione sotto lo stilo. L'esatto posizionamento è possibile grazie ad una telecamera che permette di osservare l'effettiva posizione del campione rispetto al tastatore.

Quindi si avvia la scansione della superficie del campione ad una velocità predeterminata per ottenere il grafico che consentirà di conoscere lo spessore del film studiato.

### 3.8 Angolo di contatto

Fra le caratteristiche ricercate nella formulazione dei protettivi studiati in questo lavoro di tesi c'è l'idrofobicità. L'aumento dell'idrofobicità ha lo scopo di limitare l'assorbimento d'acqua da parte del materiale trattato attraverso la superficie esposta all'atmosfera, permettendo allo stesso tempo il passaggio del vapor d'acqua. Ciò perché l'acqua è una delle maggiori cause del degrado dei materiali artistici (direttamente o indirettamente).

I protettivi analizzati sono studiati per superfici lapidee e metalliche. Mentre per le superfici metalliche non è necessario un protettivo idrorepellente, le necessità cambiano per la pietra per la loro elevata bagnabilità e capacità di assorbire l'acqua.

L'idrorepellenza della superficie è calcolata attraverso l'angolo di contatto fra la superficie trattata e una goccia d'acqua.

Una goccia di liquido viene fatta cadere sul campione, ne viene scattata una foto e lo strumento ne misura l'angolo di contatto fra la tangente al contorno della goccia e la superficie del solido. Si può determinare l'affinità fra liquido e solido impiegati nella misura.

L'angolo dipende dall'energia superficiale, anch'essa quindi calcolabile da tale misurazione.

È altresì misurabile l'isteresi dell'angolo di contatto (quando l'interfaccia solido-liquido avanza si ha differenza fra l'angolo di contatto di avanzamento, che è maggiore, e l'angolo di ritiro) per avere informazioni sulle disomogeneità della superficie, come rugosità, contaminazione ed altre caratteristiche.

La forma della goccia, e quindi la bagnabilità o meno della superficie, sono influenzate da tre differenti parametri: tensione all'interfaccia solido-liquido ( $\gamma_{SL}$ ), all'interfaccia solido-vapore ( $\gamma_{SG}$ ) e all'interfaccia liquido-vapore ( $\gamma_{LG}$ ), i quali sono utilizzati nell'equazione di Young:

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} + \gamma_{LG}\cos\theta = 0$$

$\gamma_{LG}$  e  $\theta$  sono misurabili direttamente, mentre per  $\gamma_{SG}$  e  $\gamma_{SL}$  vengono utilizzati opportuni modelli.

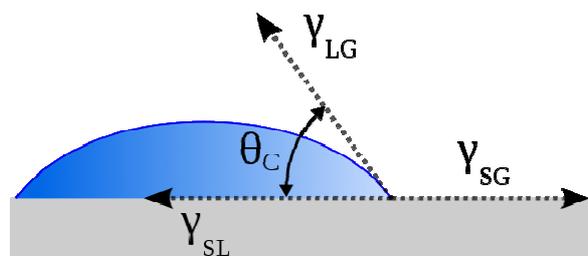


Fig.44: schematizzazione delle tensioni fra liquido, solido e vapore.

In realtà la freccia  $\gamma_{SG}$  è composta da due parti: c'è il contributo del solido in equilibrio col vapore di un liquido,  $\gamma_{SG}$ , e il contributo del solido in equilibrio con il suo vapore,  $\gamma_S^0$ .

$\gamma_s^0 > \gamma_{SG}$  sta a significare che qualsiasi solido assorbe del vapore.

La massima idrorepellenza si raggiunge quando l'angolo di contatto è di  $180^\circ$ , cioè nel caso in cui la goccia resta sferica (leggermente schiacciata a causa della forza di gravità). Se, invece, la goccia si espande, la superficie è considerata bagnabile. Il limite che segna il confine fra una superficie idrorepellente ed una bagnabile è di  $90^\circ$ . Sotto i  $90^\circ$  il materiale è considerato bagnabile.

Lo strumento utilizzato in laboratorio è un FTA 1000C Class.

L'acqua non è l'unico liquido utilizzato, quindi lo strumento è dotato di più micropompe motorizzate collegate ad altrettanti aghi. Questi aghi sono posizionati sopra al piano portacampioni, e si possono muovere tramite specifici comandi dal software per essere posizionati esattamente davanti alla telecamera. Anche il piano portacampioni si può muovere lungo gli assi x, y e z per ottimizzare la visuale sul video, in modo tale che la superficie del campione sia normale alla telecamera, e per regolare l'altezza di caduta della goccia.

Tramite il software è possibile regolare anche la velocità di uscita del liquido.

La telecamera è in grado di fornire una foto della goccia, che sarà utilizzata per calcolare l'angolo di contatto, o un filmato, che permette di calcolare il tempo di assorbimento del liquido nel caso il campione sia un materiale assorbente o poroso.

### **3.9 Water drop absorption test**

Molti materiali, come la pietra, tendono ad assorbire l'acqua, la quale è una delle principali fonti di degrado (direttamente o indirettamente). Ogni materiale ha una diversa capacità di assorbimento, in base alla sua natura chimica e morfologica.

Il test in questione va a misurare l'affinità fra materiale e liquido in base alla velocità di assorbimento di una goccia d'acqua.

Una goccia viene fatta cadere sulla superficie del campione. Ne viene quindi calcolato il tempo d'assorbimento, cioè i secondi che passano dalla deposizione della goccia al momento in cui questa è completamente assorbita dal materiale, identificabile come il momento in cui non sono più presenti riflessi dovuti al liquido sulla superficie in esame.

Per una maggior riproducibilità del test, l'altezza di caduta della goccia dovrebbe restare il più possibile costante. Per ogni campione vengono fatte almeno 5 prove e ne viene calcolato il valor medio.

La strumentazione per questo tipo di test è molto semplice e presente in ogni laboratorio: una micropipetta, acqua distillata e cronometro.

### 3.10 La percezione del colore

La luce è una radiazione elettromagnetica della quale è possibile conoscere alcune grandezze caratterizzanti come: frequenza e lunghezza d'onda.

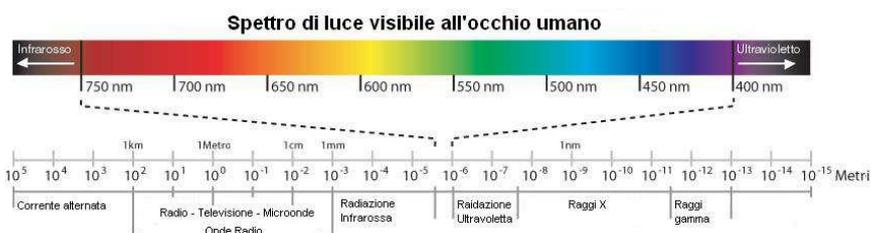


Fig.45: spettro delle onde elettromagnetiche.

La luce visibile all'occhio umano occupa solo una piccola parte dello spettro elettromagnetico. Più precisamente è la parte centrale che va indicativamente dai 380 ai 750nm.

Il termine “colore” esprime una sensazione derivante da più aspetti, quali fattori chimici, fisici, fisiologici e anche psicologici.

Il colore che si percepisce guardando un oggetto dipende, perciò, dalla sorgente d'illuminazione, dalla sensibilità del nostro occhio e dalle interazioni luce-materia.

- sorgenti d'illuminazione: possono essere dirette o indirette. Quelle indirette possono essere a spettro continuo o discontinuo;
- sensibilità dell'occhio: è un fattore soggettivo, che varia da persona a persona. Comunque la sensibilità dell'occhio non è costante su tutto lo spettro, infatti percepiamo meglio la zona attorno ai 550nm (la zona del giallo);
- interazione luce-materia: quando un fascio di luce arriva su una superficie può essere riflesso o assorbito da essa. La riflessione può essere speculare o diffusa, la radiazione riflessa è quella che arriverà ai nostri occhi.

Le radiazioni visibili hanno un'energia tale da essere in grado di eccitare alcuni elettroni di legame (“elettroni mobili”), quindi, quando la luce arriva all'oggetto, parte delle lunghezze d'onda vengono assorbite e parte riflesse.

Se un oggetto riflette tutta la luce visibile che gli arriva abbiamo una sensazione cromatica di saturazione che percepiamo come colore bianco. Mentre se l'oggetto guardato assorbe tutte le

lunghezze d'onda visibili, ai nostri occhi non arriva luce e quindi il “colore” percepito è il nero. Il nero, in realtà, non considerato un colore, bensì “assenza di luce”.

Se, invece, l'oggetto assorbe solo parte dello spettro visibile possiamo vedere il colore dell'oggetto, che sarà equivalente alla luce riflessa. Ad esempio, se l'oggetto assorbe la radiazione blu-verde, il colore osservato è il rosso.

### 3.11 Colorimetria

La colorimetria è una tecnica che si propone di standardizzare la misura del colore attraverso lo studio di modelli di colore. Lo scopo finale della colorimetria è quello di associare uno o più parametri al determinato colore per renderlo misurabile, questa operazione è detta “specificazione del colore”.

Come già detto precedentemente, il colore è una caratteristica psicofisica legata a diversi fattori, quali:

- le sorgenti illuminanti;
- le caratteristiche soggettive dell'osservatore;
- le caratteristiche della superficie illuminata che determinano le interazioni luce-materia.

Per superare il problema della soggettività, la CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) ha lavorato alla creazione di scale e spazi colorimetrici, entro i quali sia possibile compiere misure che prescindano dalla soggettività dell'individuo, e che permettano di eseguire calcoli su delle grandezze definite.

Nel 1921 la CIE ha definito gli illuminanti standard: ha definito come “illuminante A” quello di una lampada ad incandescenza tarata a 2800K, “illuminante B” la luce diretta del sole a mezzogiorno e “illuminante C” la luce del sole, sempre a mezzogiorno, ma che entra da una finestra posta a nord.

Nel 1963 sono stati introdotti degli illuminanti daylight ( $D_{50}$ ,  $D_{65}$ ,...) che riproducessero il più fedelmente possibile la luce naturale. Questi contengono una porzione di radiazione ultravioletta, la quale non era stata considerata nella definizione degli illuminanti B e C. I valori a pedice indicano le temperature di colore apparente dell'illuminazione misurata in gradi Kelvin. La temperatura di una sorgente luminosa è definita come temperatura alla quale deve essere scaldato un corpo nero ideale affinché questo emetta una radiazione dello stesso colore della sorgente luminosa.

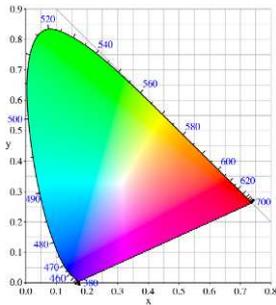


Fig46: diagramma di cromaticità

Un altro passo avanti è stato la determinazione dell'osservatore standard: attraverso una serie di esperimenti è stata messa a confronto la sensibilità cromatica di un elevato numero di persone. A queste sono state mostrate sorgenti luminose la cui composizione matematica era nota, ed in base agli stimoli registrati si è riuscito a creare una terna di curve che, complessivamente, riconducono la sensibilità ai tre colori fondamentali dell'osservatore medio.

Le tre curve di visibilità (color matching function)  $x(\lambda)$ ,  $y(\lambda)$  e  $z(\lambda)$  (derivanti dalle misure sperimentali delle funzioni r, g, b), hanno permesso, poi, di calcolare tre valori di tristimolo X, Y e Z che descrivono qualsiasi colore. Il valore X, caratterizza una sorgente immaginaria di colore magenta ( $\lambda$  dominante = 498nm), il valore Y una sorgente di colore giallo-verde ( $\lambda = 521\text{nm}$ ) e il valore Z una sorgente blu ( $\lambda = 477\text{nm}$ ).

Tramite i valori di tristimolo si è potuto descrivere uno spazio all'interno del quale è possibile descrivere tutti i colori.

Nel 1976 la CIE ha proposto lo spazio colorimetrico  $L^*a^*b^*$ . In questo sistema il colore è visualizzato tramite tre coordinate tra loro ortogonali:

$L^*$  =luminosità;  $a^*$  e  $b^*$  =coordinate di cromaticità

Queste sono state ricavate tramite le formule:

Formula	Descrizione
$L = 116 (Y/Y_0)^{1/3} - 16$	indica la luminosità
$a = 500 [(X/X_0)^{1/3} - (Y/Y_0)^{1/3}]$	indica le coordinate della componente rossa (a) e verde (-a)
$b = 200 [(X/X_0)^{1/3} - (Z/Z_0)^{1/3}]$	indica le coordinate della componente gialla (b) e blu (-b)
$h = \arctan (b/a)$	indica la tinta
$C = \sqrt{a^2 + b^2}$	indica la saturazione

Tab.5: descrizione dei parametri di identificazione di un colore.

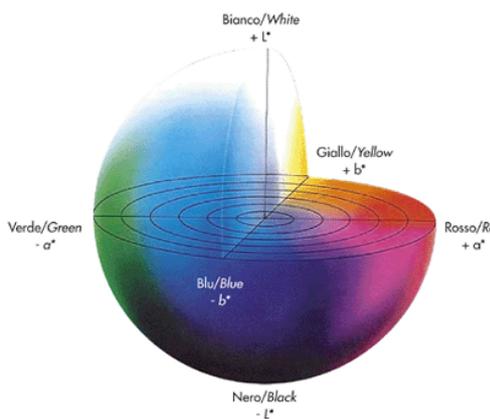


Fig.47: spazio colorimetrico  $L^*a^*b^*$

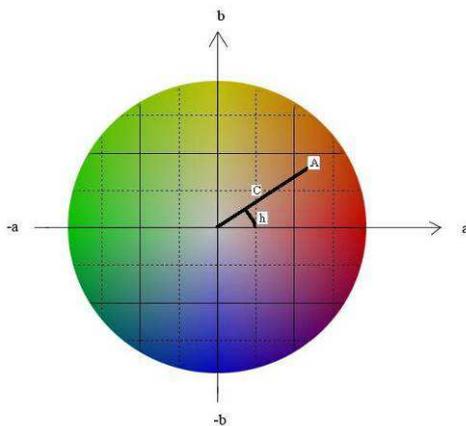


Fig. 48: Cerchio colorimetrico

Il “colorimetro” è uno spettrofotometro che va a determinare la quantità di costituenti primari della luce in esame. La gamma spettrale studiata è quella del visibile: fra 400 e 700nm.

Le misure colorimetriche si basano sulla misura della riflettanza, cioè il rapporto fra intensità del flusso di luce radiante e intensità del flusso di luce incidente, per arrivare ad una identificazione numerica del colore stesso.

Lo strumento utilizzato in laboratorio è uno spettrofotometro SP64 della X-Rite. Si tratta di uno spettrofotometro portatile con geometria ottica  $D8^\circ$  a sfera con un'area di misura di 8mm. Le coordinate colorimetriche ottenute sono visibili direttamente sul display LCD dello strumento.

Il primo passo per l'acquisizione dei dati è la calibrazione dello strumento. Si sfrutta un contenitore chiuso delle dimensioni dello strumento stesso dalla superficie nera. Su questo contenitore troviamo un disco bianco da una parte ed un'apertura dall'altra. Si appoggia la zona di lettura prima sul disco bianco, si acquisiscono i dati relativi, poi si procede alla stessa maniera posizionando la zona di lettura sull'apertura per la misura del nero (grazie al completo buio nell'apertura). Una volta che la calibrazione è stata effettuata si può procedere con le misure sui campioni reali.

### 3.12 Durezza alla matita

La durezza è un valore calcolato per determinare la deformabilità o la resistenza all'abrasione di un materiale.

Una delle scale di riferimento più utilizzate è la scala di Mohs, la quale comprende dieci minerali elencati in ordine di durezza crescente. All'interno di questa scala ogni minerale è in grado di scalfire il minerale a lui precedente. I materiali presi in considerazione sono: talco, gesso, calcite, fluorite, apatite, ortoclasio, quarzo, topazio, corindone e diamante.

Non è, comunque, una scala assoluta. Scale con valori assoluti sono state create tramite prove di laboratorio con lo sclerometro.

Il test effettuato durante questo lavoro di tesi è la prova della durezza alla matita.

Lo scopo è determinare la durezza di rivestimenti applicati su superfici piane. Si basa sulla capacità di matite con mine di diverse durezze, di scalfire il film in esame.



Fig.49: scala di durezza delle matite dalla più dura alla più morbida.

Vista la necessità di lavorare su superfici piane il test è stato effettuato solo su substrati di silicio e vetrini porta-oggetto.

Perché l'analisi sia affidabile e riproducibile è importante tenere costanti in particolare due valori: la pressione applicata alla vernice e l'inclinazione della matita.

Per determinare la durezza del film si fanno strisciare su di esso matite a durezza crescente, fino a trovare quella in grado di segnare la superficie. La matita va temperata, la punta va appiattita con la carta abrasiva fino ad ottenere una superficie perfettamente piana e circolare perpendicolare alla lunghezza della matita stessa. Quindi viene inserita nel corpo dello strumento, una sorta di carrello dotato di ruote. La punta della matita viene appoggiata al campione e viene fatta scorrere. I risultati si osservano ad occhio nudo andando a vedere quale matita ha provocato un solco.

La durezza del rivestimento è quella della matita più dura che non lo scalfisce.

Il carrello è ciò che permette di mantenere costante la pressione applicata (il peso applicato al rivestimento è di  $750 \pm 10g$ ) e l'inclinazione della matita ( $45^\circ$ ). Per non variare il peso, l'operatore deve muovere il carrello prendendolo con pollice ed indice al centro delle ruote. In caso contrario si andrebbe ad aggiungere una forza applicata dalla mano dell'operatore stesso, che non sarebbe riproducibile.

In laboratorio è stato utilizzato il set Pencil Hardness Tester 5800 della BYK Additives & Instruments, il quale è conforme alle norme ISO 15184, ECCA-T4/1.

Si compone di una serie di matite da durezza 9B a 9H, un carrello dotato di ruote sul quale inserire la matita, un temperino e carta abrasiva di grado 400.

### **3.13 Adesione**

L'adesione è determinata da un insieme di interazioni chimico-fisiche fra due materiali di diversa natura.

Andare a testare l'adesione vuol dire valutare la resistenza del rivestimento al distacco dal supporto sul quale è stato applicato.

Il test è veloce e semplice. Con uno strumento a lama singola si va ad incidere il film disegnandovi una quadrettatura. Tale quadrettatura deve essere formata da linee che raggiungano il supporto, almeno sei in ogni direzione e ad una distanza costante di circa 1mm una dall'altra. Una volta rimosso l'eccesso di vernice alzata durante l'incisione dalla superficie tramite spazzolatura, si può procedere con la prova di adesione vera e propria. Del nastro adesivo deve essere fatto aderire bene al campione, andando a coprire l'intero reticolo di incisioni ed almeno altri 2cm di campione non segnato. Quindi il nastro deve essere rimosso velocemente, in direzione parallela ad una serie di incisioni e mantenendo un'inclinazione costante di circa 60°.

La valutazione dei risultati viene fatta dall'operatore ad occhio nudo. Ciò che si va a valutare è il grado di rimozione del film. Se l'adesione è alta, il nastro adesivo non asporterà materiale. Con il calare del livello di adesione, la rimozione sarà sempre più evidente e più importante, a partire dai soli bordi delle incisioni, fino ad interessare anche intere parti o tutta la quadrettatura.

Per questa prova sono necessari uno strumento di taglio a lama singola (un normale taglierino) e del nastro adesivo.

#### **Resistenza all'unghia**

Su una delle incisioni effettuate per il precedente test si può procedere con un'ulteriore prova: la resistenza all'unghia. Questo per testare la resistenza alla scalfitura con l'unghia a partire da una delle incisioni precedentemente create.

In corrispondenza della frattura, quindi, si aggancia il film con l'unghia e si cerca di asportarlo andando a verificare volta per volta la difficoltà di tale operazione.

Anche in questo caso l'operatore analizza i risultati visivamente.

## CAPITOLO 4: Plasma atmosferico

Il plasma è uno stato della materia costituito principalmente da specie ionizzate, denominato il “quarto stato” della materia. In sostanza si tratta di un gas ionizzato, costituito da un insieme di ioni positivi e negativi, radicali, elettroni e molecole e atomi neutri, che risulta globalmente neutro. La presenza di particelle cariche genera campi elettrici e magnetici. Per generarlo è necessario fornire energia al gas. Vista la sua natura fortemente ionizzata, il plasma è un buon conduttore di elettricità.

Questo strumento può essere utilizzato per pulitura di superfici o deposizione di film. In questo lavoro di tesi è stato sfruttato per la rimozione di film sol-gel ibridi organico-inorganici da diversi substrati.

La pulitura con il plasma viene spesso messa a confronto con la pulitura a laser. In entrambe le tecniche non si ha un contatto fisico diretto fra campione e strumento ed entrambi hanno meccanismi di pulitura fisici, ma il plasma comporta anche un'interazione chimica con il materiale da rimuovere. Il laser si basa sull'assorbimento, da parte del materiale da rimuovere, di energia con una determinata lunghezza d'onda (spesso 1064nm).

Il plasma ha azione termica, ma soprattutto chimica grazie ai radicali presenti in esso.

La rimozione avviene, perciò, grazie a meccanismi diversi: per il laser si tratta di ablazione fototermica (riscaldamento veloce, espansione del materiale, tensioni che possono portare all'espulsione del materiale stesso) e fotochimica (emissione di fotoni in grado di emettere raggi UV). Vengono rotti molti legami covalenti, un aumento di volume porta all'espulsione del materiale), mentre per il plasma si parla di ablazione fototermica, fotochimica, termica, ossidativa e per interazione fra particelle attive. Il plasma non solo provoca l'ablazione di materiale per tensioni dovute all'aumento di volume, ma ha anche il vantaggio di trasformare il film da rimuovere in prodotti volatili e gassosi che si diffondono nell'atmosfera. Quindi un materiale organico può subire degrado termico ed ossidativo che lo trasforma in CO<sub>2</sub>, CO e H<sub>2</sub>O.

Vediamo, quindi, il principio di funzionamento dei plasmi. I plasmi sono spesso provocati da una scarica elettrica in un gas, da radiazioni elettromagnetiche o da calore. In quelli generati da un campo elettrico, come quelli utilizzati durante questo lavoro di tesi, l'energia tende a trasferirsi soprattutto agli elettroni liberi, i quali hanno maggior possibilità di movimento rispetto alle altre particelle più pesanti.

Le particelle all'interno del plasma si muovono e variano velocità e direzione. Vi sono due tipi di forze: forze collettive (fra più particelle) e forze collisionali (fra due sole particelle). Considerando gli effetti collettivi si può assumere che le varie particelle subiscono la stessa accelerazione, danno luogo a forze lentamente variabili e producono traiettorie regolari. Al contrario gli effetti delle collisioni sono brusche variazioni di velocità e variazioni di percorso.

L'energia viene dissipata tramite urti elastici ed anelastici. E sono proprio questi urti (in particolare le collisioni anelastiche di ionizzazione) che, se hanno una sufficiente energia, aiutano il sostentamento del plasma grazie all'effetto "a valanga". Inoltre più collisioni si verificano, più il sistema si scalda.

In particolare, gli urti anelastici sono responsabili delle modifiche delle strutture elettroniche e quindi della creazione di nuovi ioni, mentre nelle collisioni elastiche l'energia degli elettroni viene ceduta ad altre specie aumentando l'energia cinetica e la temperatura del sistema, ciò per portare a termine la "termalizzazione", cioè il raggiungimento dell'equilibrio termico fra specie inizialmente a diverse temperature.

Il plasma può variare per densità elettronica e temperatura in base allo strumento che lo genera (generatore, configurazione, pressione, gas).

Nel cercare di portare l'utilizzo di questa tecnica di rimozione all'interno del mondo del restauro, non si può non considerare l'importanza storico-culturale delle opere trattate, e quindi gli effetti che può avere nei confronti del materiale da trattare. In particolare, la temperatura riveste un ruolo fondamentale nel trattamento dei materiali. Un elevato carico termico, infatti, può essere dannoso. Abbassandolo l'azione del plasma è chimica e superficiale. Si può, ad esempio, andare a ridurre od ossidare le molecole superficiali di materiali polimerici con specie fortemente reattive (radicali, ozono,...) andando a sostituire ad esempio l'utilizzo di primer nei processi di verniciatura di tali materiali.

In base a densità elettronica e temperatura è possibile distinguere diverse tipologie di plasma. Quello di nostro interesse, cioè il plasma a pressione atmosferica, si colloca fra le scariche a bagliore ("glow discharge") e gli archi.

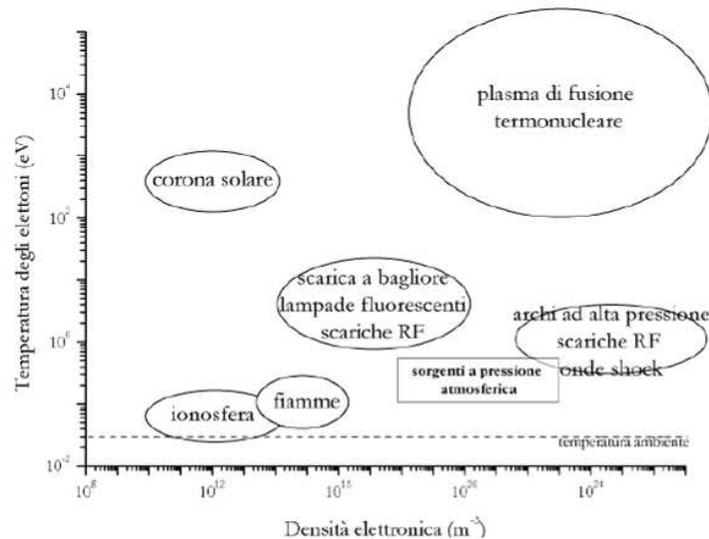


Fig.50: grafico di classificazione dei plasmi in base a temperatura degli elettroni e densità elettronica.

La formazione del plasma è accompagnata dalla formazione di luce (passaggio da “scarica oscura” a “scarica a bagliore”, durante il quale c’è una diminuzione di tensione elettrica in quanto la formazione di ioni riduce la resistenza elettrica del gas stesso). Aumentando la tensione si può arrivare al terzo regime del plasma, cioè il regime di “arco” (la luminosità continua ad aumentare, la tensione diminuisce, la corrente aumenta).

La formazione di luce nel plasma è data da radiazioni di frenamento (interazione elettroni-nuclei) e da radiazioni di riga (da parte di atomi neutri o parzialmente ionizzati).

I vantaggi di tale tecnica sono: la possibilità di ottenere reazioni chimiche senza un contatto diretto sull’opera trattata; la selettività grazie alla scelta degli opportuni parametri; la controllabilità da parte dell’operatore, visto che la rimozione è graduale e subito visibile; la precisione data dalle dimensioni della piuma del plasma.

Lo svantaggio principale è l’immissione in atmosfera dei prodotti rimossi e di radiazioni UV e IR.

## Plasma atmosferico

Questo tipo di plasma sta prendendo sempre più piede negli ultimi anni grazie alla possibilità di innescarsi in condizioni di pressione atmosferica, eliminando la necessità di lavorare sotto vuoto. Questo risulta essere un grande vantaggio nel campo del restauro nel caso si debba intervenire in situ o su opere di dimensioni e fattura tali da non permettere di crearvi il vuoto attorno, oltre a presentare un vantaggio economico.

Può essere utilizzato per attivazione delle superfici o per deposito di rivestimenti. La deposizione avviene interponendo un aerosol della soluzione da depositare fra torcia del plasma e superficie del campione. Le reazioni che portano alla formazione del film sono attivate dal plasma.

Densità elettronica e temperatura sono, come già accennato, parametri molto importanti. In base ai loro valori, i plasma possono essere divisi in:

- plasma in equilibrio termodinamico (o termico) locale (LTE-plasma): è detto “plasma caldo” in quanto la temperatura, che è simile fra elettroni e altre particelle, è di circa 10000K. Ha un’elevata densità elettronica ( $10^{21}$ - $10^{26}$ m<sup>-3</sup>). Le transizioni elettroniche e le reazioni chimiche sono governate da collisioni, sono processi reversibili e i gradienti di temperatura, densità e conduttività termica sono bassi perché ogni particella possa raggiungere l’equilibrio. Questo plasma è indotto da un’alta densità di potenza. Può capitare che il plasma si allontani dalla situazione di equilibrio. Questo succede per i plasmi a più bassa densità (meno collisioni) o a bassa omogeneità (alti gradienti di temperatura dovuti a differenze di mobilità fra elettroni e particelle pesanti);
- plasma in non equilibrio termodinamico locale (non-LTE-plasma): è detto “plasma freddo”. Questo perché gli urti elastici sono pochi e la trasmissione di energia fra elettroni e particelle pesanti avviene soprattutto tramite radiazioni, quindi gli elettroni hanno temperatura molto maggiore rispetto alle altre particelle ( $T_e \approx 10000$ - $100000$ K;  $T_h \approx 300$ - $1000$ K) ed elevata energia. Questa tipologia di plasma, quindi, è definita “plasma freddo” perché l’importante differenza di massa fra elettroni e particelle pesanti fissa la temperatura del plasma stesso al valore di temperatura di queste ultime, visto il maggior contributo delle particelle pesanti grazie alla loro massa maggiore. Si tratta di un plasma a bassa densità elettronica (inferiore a  $10^{19}$ m<sup>-3</sup>), indotto sia da una bassa densità di potenza, che da un’erogazione pulsata.

Come si può vedere dall’immagine seguente, la pressione ha un’importante influenza sulla tipologia di plasma. Per basse pressioni si hanno plasmi non-LTE. Con l’aumento della pressione si vanno ad incrementare gli urti innalzando reattività e temperatura del plasma, avvicinandosi alla condizione di LTE, senza però raggiungerla.

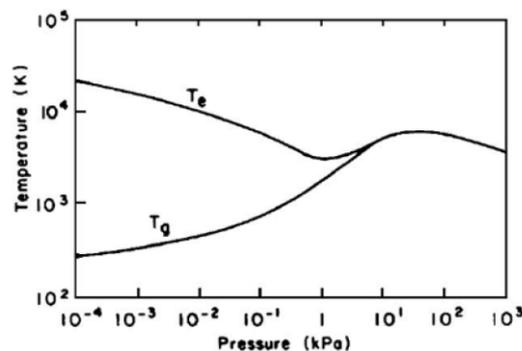


Fig.51: temperatura di elettroni e particelle pesanti in funzione della pressione in un plasma arc di mercurio.

## Plasma jet atmosferico

La configurazione a “torcia” è un grande vantaggio nell’utilizzo di questa tecnologia. Permette infatti grande manualità, versatilità e la possibilità di avere strumentazioni portatili da poter sfruttare direttamente in situ. La torcia può essere messa in movimento da una guida motorizzata nel caso di una strumentazione da laboratorio (ad esempio il Plasmatrester AS400) o torcia a mano (ad esempio il plasma-BLASTER MEF).

Il plasma formato viene spinto fuori dalla torcia da un flusso di gas, a formare la “piuma”. La forma e la ridotta dimensione della piuma del plasma permettono un’azione estremamente precisa e mirata. Inoltre, negli ultimi anni è stata studiata la torcia-penna a plasma: una torcia a bassa potenza, molto maneggevole.

Su di uno strumento portatile ad aria l’alimentazione del gas può essere fornita da un semplice compressore portatile.

I gas che si possono utilizzare sono diversi, ma spesso è usata l’aria compressa. Il plasma con aria atmosferica è estremamente ossidativo, rimuove facilmente olii ed ossida superfici plastiche per aumentarne bagnabilità e adesione nei confronti delle vernici aumentando l’energia di superficie.

Oltre al vantaggio di una grande reattività (studi dimostrano che i migliori risultati si ottengono proprio con un 20% di ossigeno in azoto), sfruttando l’aria compressa c’è anche il vantaggio di una maggior praticità sul campo e una diminuzione di costi.

Le sorgenti per un plasma a torcia possono essere svariate: onde radio, microonde, DC o ad arco.

RF discharges: plasma indotto da onde radio. Può lavorare con una tensione di energia alta o bassa, influenzando le proprietà del plasma e quindi le sue applicazioni.

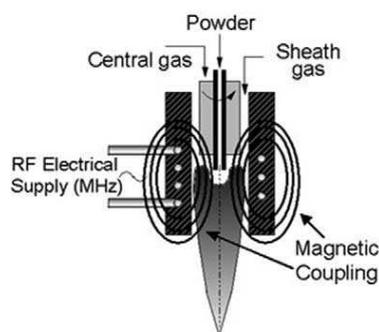


Fig.52: torcia RF (Teckna Plasma System Inc.).

Un esempio di plasma a scariche ad alta potenza è l’ICP: plasma accoppiato induttivamente alimentato da una bobina elicoidale. La corrente che scorre nella bobina produce una variazione di campo magnetico ed il campo elettrico risultante accelera gli elettroni.

Indotto da microonde (MIPs): le microonde vengono guidate attraverso il sistema e cedono energia agli elettroni del gas. Servono quindi collisioni elastiche fra elettroni e particelle più pesanti. Con gli urti elastici, visto il peso delle particelle colpite dagli elettroni, gli elettroni conservano l'energia cinetica e si muovono, mentre le particelle pesanti restano ferme e si scaldano. Una volta che gli elettroni hanno immagazzinato abbastanza energia, si producono urti anelastici di ionizzazione.

DC (direct current) e bassa frequenza di scarica: per plasma ad arco. L'alimentazione può essere continua o pulsata.

A corrente continua si possono avere due differenti configurazioni: current-carrying arc e transferred arc. Entrambi hanno un catodo per l'emissione di elettroni, un gas che si ionizza ed un ugello che confina l'anodo. Nel current-carrying arc l'ugello, polarizzato positivamente, è l'anodo, nel transferred arc il campione è l'anodo mentre l'ugello ha potenziale variabile.

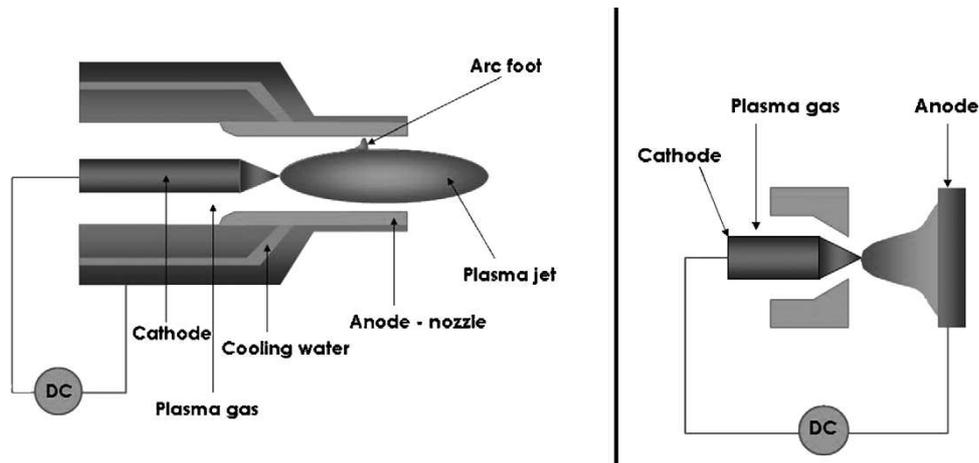


Fig.53: torce ad arco (a sinistra: current-carrying arc; a destra: transferred arc).

La modalità ad impulsi permette una grande scarica di energia ed un riscaldamento limitato del sistema, ma è più complessa e meno riproducibile. Comprende diverse configurazioni. Le principali sono:

- a corona: per non-LTE-plasma. Lo strumento consiste in un alimentatore DC impulsato, un catodo a filo e il materiale da trattare che funge da anodo. Il plasma crea una corona di luce attorno al catodo. Le pulsazioni sono più brevi del tempo necessario alla creazione dell'arco, quindi si evita la scintilla. Se l'area così trattata fosse troppo piccola, si può rimpiazzare il catodo a filo con un altro elettrodo parallelo alla superficie del campione.

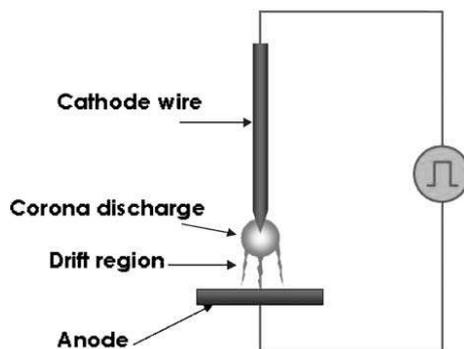


Fig.54: plasma con configurazione a corona.;

- DBD (Dielectric barrier discharge): è formato da due elettrodi metallici paralleli e almeno uno di questi è coperto da uno strato dielettrico (per limitare la scarica evitando il passaggio ad arco e per omogeneizzare il trattamento) e la loro distanza è di pochi millimetri per assicurare stabilità al plasma. Il gas passa in questo spazio.

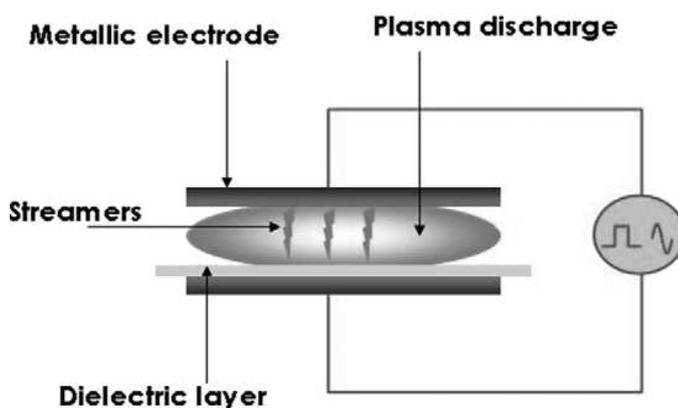


Fig.55: schematizzazione di un DBD .

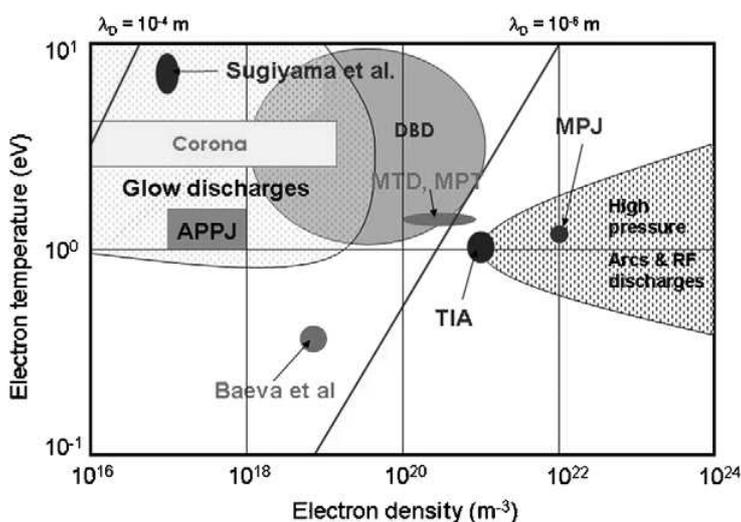


Fig.56: classificazione delle sorgenti per plasma atmosferici.

Durante questo lavoro di tesi sono stati utilizzati dispositivi con tecnologia ad arco APPJ (plasma jet a pressione atmosferica).

Si tratta di plasma freddo non termico. I principali componenti del plasma jet sono i due elettrodi (a quello centrale viene applicata una corrente alternata) fra i quali avviene una scarica elettrica, nel gas, il quale ionizza producendo un plasma denso e molto reattivo. Nella torcia il flusso di gas diretto verso l'ugello dello strumento, il che permette di portare il plasma così formato al di fuori della zona di scarica, fino al campione. Il plasma si forma e si mantiene lungo il percorso verso l'uscita e la piuma agisce sul campione permettendo risultati diversi a seconda dei parametri scelti per il trattamento ed alla distanza ugello-campione.

La temperatura del gas è nell'ordine di centinaia di gradi centigradi, e il fatto di trasportare il plasma fuori dalla torcia stessa, permette di controllare il contributo termico che arriva all'oggetto.

Un altro componente della torcia è l'iniettore del precursore unisce questa eventuale sostanza nebulizzata al plasma, così che venga attivata prima di entrare in contatto con il substrato sul quale deve essere depositata. In caso di uso del plasma a scopo di rimozione, l'iniettore può essere sfruttato anche per far arrivare al campione un solvente vaporizzato che aiuti la rimozione stessa.

Il fatto che sia possibile porre in campione al di fuori del plasma jet porta ad un tipo di configurazione dello strumento definita "configurazione remota"

Non tutta la piuma del plasma ha le stesse caratteristiche, ma è divisa in zone: nella parte centrale della piuma ho caratteristiche LTE, mentre nelle parti più esterne, non-LTE.

È possibile lavorare in modalità puntuale o a scansione.

La modalità puntuale prevede il posizionamento della torcia su di un supporto fisso, come anche il campione da trattare. Ciò che si andrà ad ottenere sarà uno spot circolare di profondità e diametro diversi a seconda delle impostazioni scelte, della distanza ugello-campione e dei tempi di trattamento. È un test utile per studiare i parametri migliori per la rimozione dello strato indesiderato.

La modalità in scansione, invece, prevede di tener fermo il campione e sfruttare una guida motorizzata in grado di spostare la torcia lungo un percorso prestabilito, o una torcia a mano guidata direttamente dall'operatore. Il materiale da trattare sarà quindi "scansionato" dalla piuma del plasma, che andrà ad effettuare una rimozione per linee parallele sull'intera superficie. Mentre la modalità puntuale è più utile in una fase di studio, questa seconda procedura è utile nell'esecuzione della vera e propria rimozione.

Plasma utilizzato in laboratorio:

- Plasmatreater AS400 della Plasmatrete GmbH;
- Plasma portatile della Tigres.

Il Plasmatreater è fornito di un quadro elettrico con generatore e trasformatore di alta tensione, un sistema di filtri per purificare l'aria compressa immessa nello strumento, un sistema di alimentazione dei gas, un computer di controllo, una camera chiusa dove inserire il campione da trattare, con un sistema di aspirazione per eliminare i prodotti volatili, un plasma jet PFW20, una guida motorizzata per la movimentazione della torcia (che permette di lavorare in maniera puntuale o in scansione) ed un piano di materiale isolante su cui posizionare il campione.

I parametri che si possono regolare sono: tensione applicata agli elettrodi ( $V_{pp}$ ), frequenza del generatore ( $f$ ), flusso di gas, ciclo di lavoro ( $tc$ ), velocità di scansione ( $v$ ), posizione dell'ugello ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ), il passo ( $p$ , se si tratta di una rimozione a scansione permette di scegliere la distanza fra i centri di due passate successive) e numero di trattamenti.

Il plasma Tigres, invece, è uno strumento portatile e di conseguenza molto più semplice. Fornito della parte elettrica, di una torcia a mano e di un collegamento alla fonte di aria compressa, non ha parametri da regolare. La sua potenza è fissa a 250Watt.

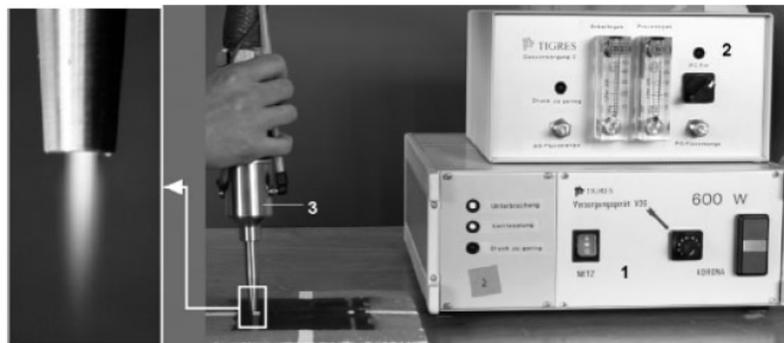


Fig.57: Plasma-BLASTER MEF.

## CAPITOLO 5: Parte sperimentale

### 5.1 Introduzione

Obiettivo di questo lavoro di tesi, come già detto, è quello di studiare la formulazione di film protettivi per materiali lapidei e metallici, e la loro rimovibilità attraverso la tecnica del plasma atmosferico.

Visti i vantaggi, precedentemente descritti, per quanto riguarda i rivestimenti ibridi organico-inorganici ottenuti mediante tecnica sol-gel, la ricerca si è focalizzata proprio su questi prodotti.

Le caratteristiche ricercate per questi film sono trasparenza, durezza (resistenza al graffio), adesione al substrato. L'idrofobicità è una caratteristica richiesta principalmente nel caso di protettivi da applicare a pietra, mentre se l'applicazione avviene su metalli risulta meno importante.

Ma ciò che più interessa a questo progetto è la possibilità di rimuovere lo strato protettivo dal supporto sfruttando il plasma atmosferico.

Oltre alla possibilità di combinare le migliori caratteristiche di composti organici ed inorganici, la scelta di composti ibridi è stata dovuta anche al fatto che il plasma atmosferico è in grado di agire e rimuovere componenti organiche, ma non componenti inorganiche. Sommandole si è cercato un film finale, la cui parte organica permettesse al plasma di rimuovere il film. Per accentuare ulteriormente questa possibilità si è testato anche l'utilizzo di un doppio film protettivo, cioè l'interposizione di uno strato di polimero organico fra substrato e sol-gel ibrido.

La prima parte del lavoro è stata dedicata alla formulazione di diversi sol-gel, alla ricerca del protettivo con le migliori caratteristiche estetiche (trasparenza), di durezza ed idrofobicità.

I substrati utilizzati per queste prime prove sono wafer di silicio e vetrini soda-lime e le deposizioni sono state fatte con dip-coater e spin-coater. I wafer di silicio sono risultati utili per le analisi di spettrometria IR, angolo di contatto e profilometria (le ultime due analisi, dove specificato, sono state fatte anche su vetrino). I vetrini porta-oggetto per una prima analisi visiva per verificare omogeneità e trasparenza del film depositato e poi per prove di adesione e durezza.

Le prove su questi substrati sono state fatte a scopo puramente sperimentale.

I sol-gel con le migliori caratteristiche sono passati alla fase della rimozione tramite plasma atmosferico per testare la reversibilità del trattamento. Durante questa fase sono state nuovamente effettuate spettrometrie IR per verificare la rimozione del film durante i vari stadi della rimozione e

misura dell'angolo di contatto alla fine del trattamento. Durante la rimozione sono state effettuate anche osservazioni preliminari al microscopio ottico.

Solo i protettivi che hanno dato globalmente i migliori risultati, sono poi passati all'applicazione su substrati lapidei e metallici per la prova finale di deposizione e rimozione.

L'applicazione è stata effettuata a pennello. Le caratterizzazioni sono state effettuate sul substrato vergine, dopo la deposizione del protettivo e dopo la rimozione al plasma.

## 5.2 Schede delle formulazioni

### 5.2.1 Formulazione SG\_1

Come punto di partenza si è deciso di impiegare una formulazione che porta a rivestimenti completamente inorganici (silice pura) dotati di buone caratteristiche di trasparenza e resistenza meccanica. La scelta è stata dettata dalla necessità di avere un riscontro pratico, oltre alla documentazione bibliografica, del fatto che il plasma atmosferico non sia in grado di rimuovere film inorganici.

Per la preparazione della miscela sol-gel è stata seguita la seguente ricetta:

Reagenti	Quantità (g)
Etanolo	23,7
TEOS	10,9
Acqua Deionizzata	2,85
Acido Cloridrico (0,1 M)	0,14

Tab.6: ricetta per SG\_1

I reagenti sono stati introdotti sotto agitazione in un becher seguendo l'ordine riportato in tabella.

La formulazione è poi stata utilizzata per la deposizione mediante dip-coating di film sottili su silicio e vetro soda-lime.

I parametri di deposizione sono riportati nella tabella seguente:

Substrato	Velocità di emersione	Umidità relativa
Silicio	200 mm/min	< 20%
Vetro soda-lime	200 mm/min	< 20%

Tab.7: parametri di deposizione.

Il rivestimento ottenuto bagna bene entrambi i tipi di substrati creando un film sottile e trasparente.

I film depositati su silicio sono stati caratterizzati mediante spettroscopia IR. Di seguito viene riportato lo spettro IR e in tabella la relativa descrizione dei picchi.

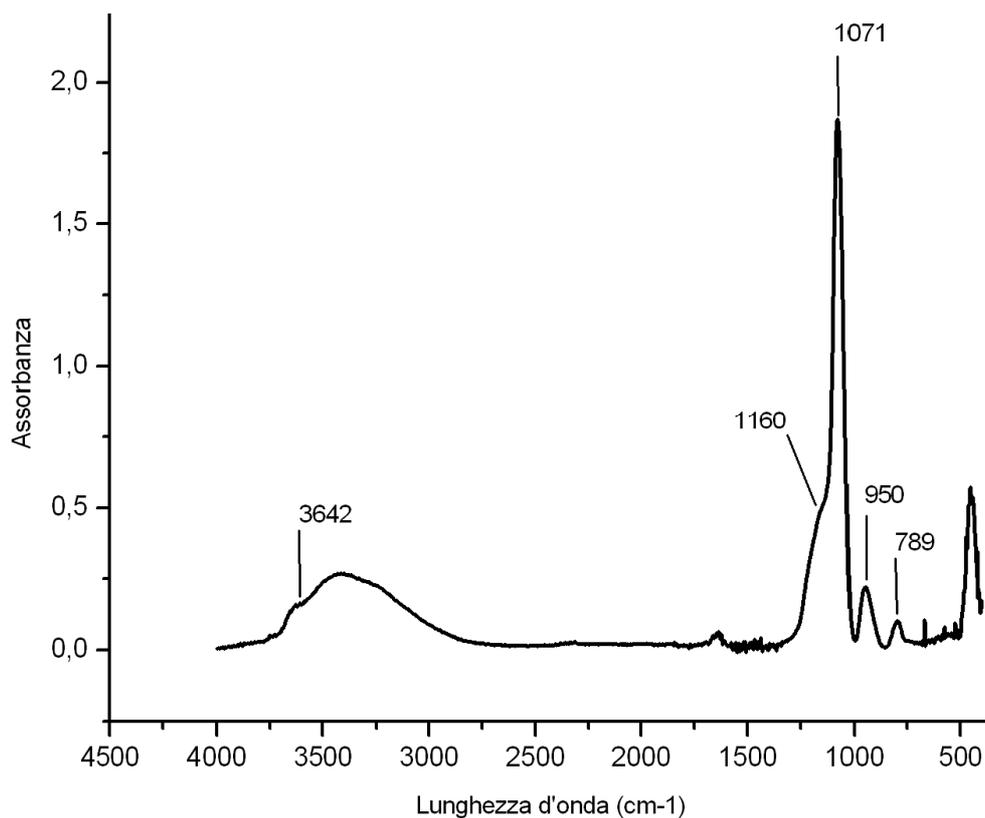


Fig.58: grafico IR del sol-gel completamente iorganico.

<b>SG_1</b>	
<b>Num d'onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Descrizione</b>
3642	OH stret. Asimm.
3400-3200	legami H dagli -OH
1160	Si-OEt
1071	Si-O-Si stret. Asimm.
950	Si-OH
789	Si-O-Si stret. Simm.

Tab.8: descrizione del grafico IR.

Tramite profilometro è stato calcolato lo spessore dello strato depositato su silicio, il quale è di circa 300nm.

Le prove di adesione e di durezza hanno rivelato un film estremamente resistente, il rivestimento non ha subito nessun danno nei test di adesione sia con nastro adesivo che con unghia.

Per quanto riguarda il test di durezza, cioè di resistenza al graffio di una matita, il rivestimento è stato leggermente segnato dalle matite a partire da H3, ma è la H6 che comincia a creare problemi

più evidenti, quindi la durezza del film SG\_1 inorganico può essere considerata compresa fra H4 e H5.

Si è effettuata, infine, la misura dell'angolo di contatto per conoscere il livello di idrofobicità del rivestimento: l'angolo di contatto è di circa 56,17°. Un materiale è considerato idrofobico se l'angolo di contatto è maggiore di 90°. Quindi questo rivestimento non crea una superficie idrofobica, ma comunque fa crescere notevolmente l'angolo rispetto al substrato non trattato (sul silicio non trattato l'angolo di contatto è di circa 20°).

<b>Campione</b>	<b>Profilometro</b>	<b>Adesione</b>	<b>Durezza</b>	<b>Angolo Contatto</b>
<b>SG_1</b>	300nm	Ottima	H4-H5	56,17°

Tab.9: caratteristiche SG\_1.

### **Prove di pulitura con plasmareat**

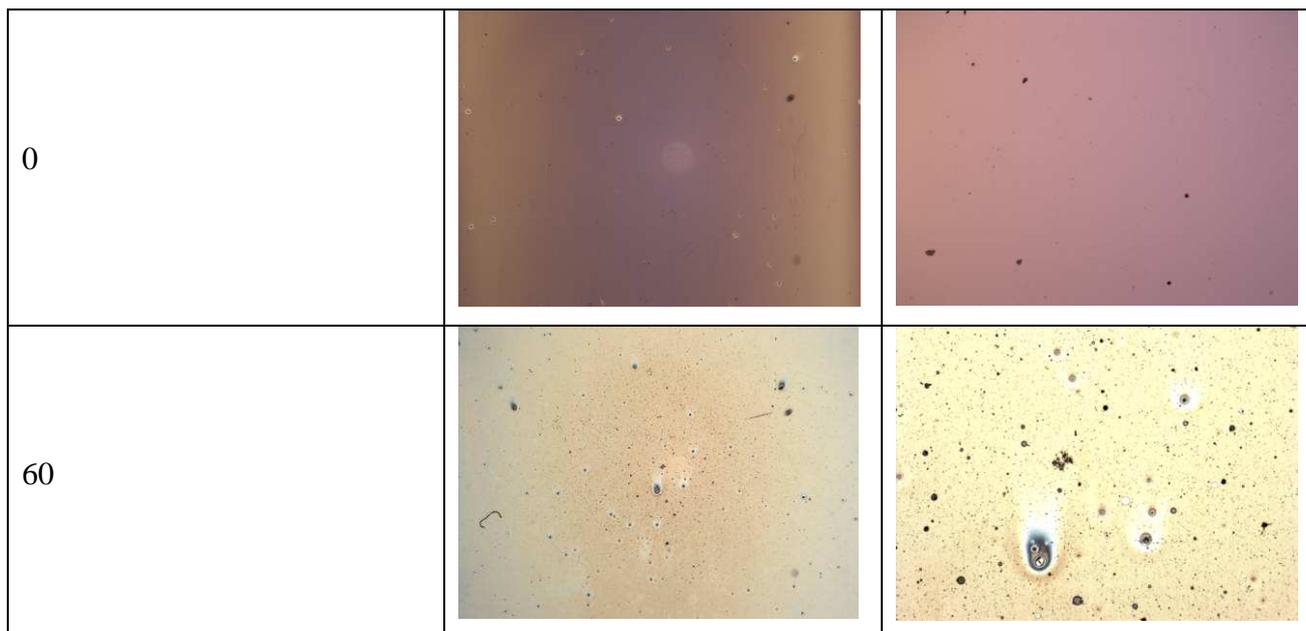
Un primo tentativo di rimozione con il plasma atmosferico è stato fatto su questo film completamente inorganico, pur aspettandosi risultati negativi, a causa dell'incapacità del plasma atmosferico di rompere il legame Si-O-Si.

Il trattamento è durato in totale 60 secondi, diviso in intervalli più brevi. Lo scopo di questa suddivisione era quello di avere una caratterizzazione (tramite spettroscopia IR e fotografie al microscopio ottico) dello strato nei vari momenti per osservare le modifiche portate al rivestimento da questa tecnica di pulitura. La caratterizzazione era stata prevista per tali tempi: 0, 5, 10 ,15 ,20 ,30, 40, 60sec.

Ma durante la sperimentazione, è stato deciso di effettuare gli spettri IR e le foto solo al tempo 0 e dopo i 60sec di trattamento. Questo perché già ad occhio nudo si può notare che la pulitura non ha avuto alcun impatto sul film inorganico.

Vengono di seguito riportate le foto al microscopio ottico del film.

<b>Tempo (sec)</b>	<b>Foto 1,25X</b>	<b>Foto 5X</b>



Tab.10: foto al microscopio ottico dopo trattamento al plasmatreater.

Le foto mostrano, come si può osservare già ad occhio nudo, come la pulizia al plasma atmosferico non sia una valida tecnica di pulizia per un rivestimento completamente inorganico come questo. Il film è stato, infatti, solo leggermente compromesso da una leggera puntinatura sul punto di contatto fra campione e piuma del plasma.

L'analisi in spettroscopia IR conferma tale risultato mostrando uno spettro praticamente invariato dopo i 60 secondi di trattamento, come mostrato nella seguente figura.

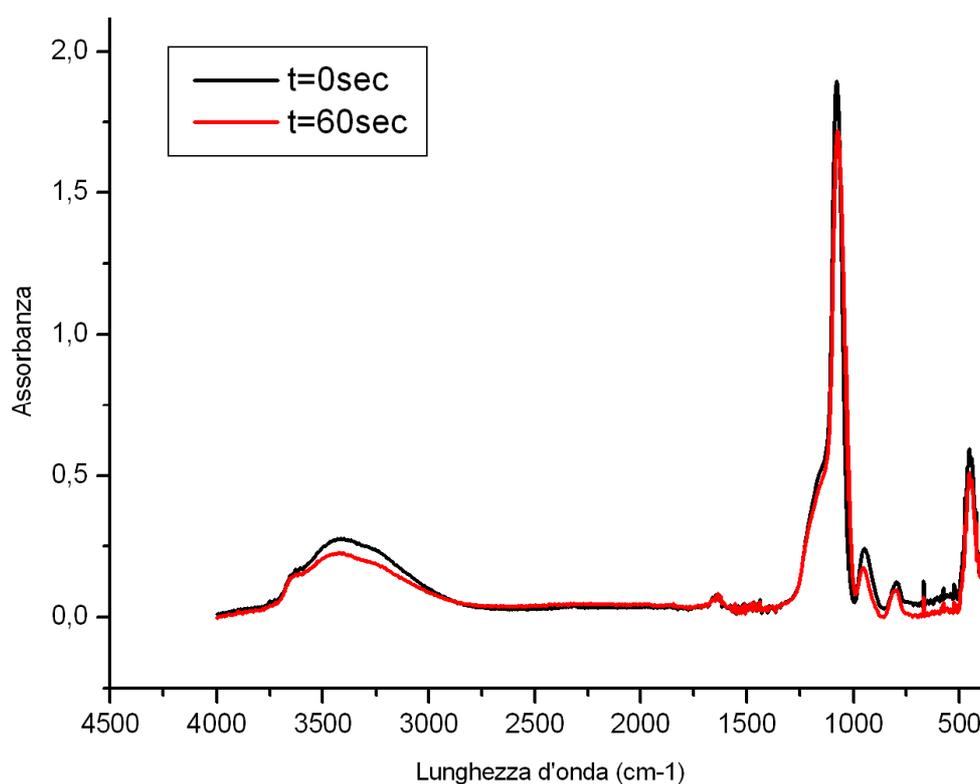


Fig.59: confronto fra spettri IR di SG\_1 prima (nero) e dopo (rosso) la prova di rimozione con plasma atmosferico.

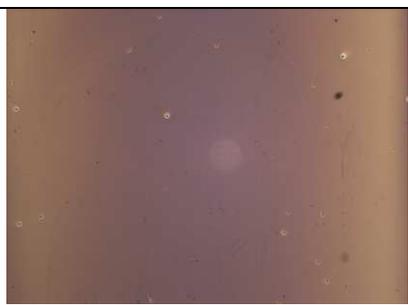
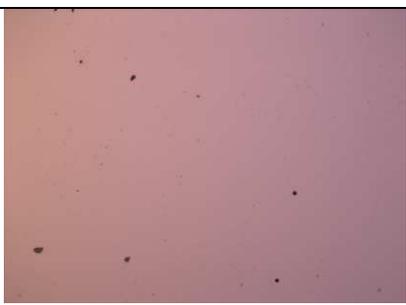
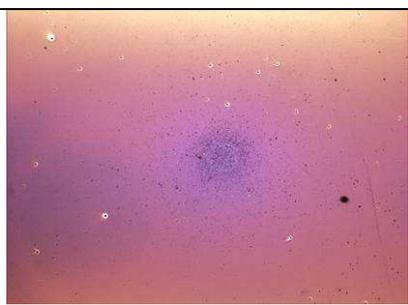
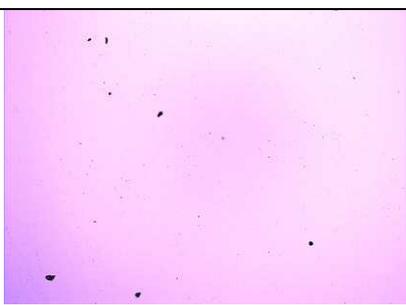
Dopo il tentativo di pulitura con il plasma sono state rifatte anche le prove di angolo di contatto. Questo risulta essere di 61,26°. Quindi si può considerare invariata l'idrofobicità dello strato. Il fatto che l'angolo di contatto sia superiore nelle misure post-pulitura può essere dovuto semplicemente al fatto che la misura non è stata fatta esattamente sullo stesso punto del campione nelle due misure, quindi le leggere disomogeneità del film hanno dato due risultati leggermente diversi, ma comunque molto vicini fra loro.

### Prove di pulitura con plasma Tigres

Nonostante i risultati negativi, è stato provato sulla stessa formulazione, anche il plasma Tigres, plasma portatile regolato ad una potenza inferiore a quella del plasmatreater.

Come prevedibile, i risultati sono simili a quelli della precedente prova.

Vengono di seguito riportate le foto al microscopio ottico, ma non i grafici IR, che non differiscono dai precedenti.

Tempo (sec)	Foto 1,25X	Foto 5X
0		
60		

Tab.11: foto al microscopio ottico dopo trattamento al plasma Tigres.

Dalle immagini sopra riportate si può notare come il plasma non abbia danneggiato il film, se non per una leggera puntinatura, meno evidente di quella provocata dal plasmatreater.

## 5.2.2 Sol-gel ibridi organico-inorganici

Il primo film depositato sui campioni è completamente inorganico.

La formulazione di sol-gel ibridi organici-inorganici ha lo scopo di migliorare le proprietà dei rivestimenti a seconda delle proprietà richieste in base all'uso del film stesso e facilitarne la rimozione al plasma atmosferico.

A tale scopo sono state studiate più formulazioni di seguito illustrate.

### Formulazione SGM\_1

Il primo sol-gel ibrido preso in esame è stato un sol-gel composto da tre organo-alcossi silani, ognuno con un sostituito organico diverso ed esametossi-melammina con funzione di reticolante.

La ricetta utilizzata è la seguente:

Reagenti	Quantità (g)
Metossipropanolo	68,3
$\gamma$ -Glicidossipropil-trimetossilano (GLYMO)	81,5
fenil-trietossisilano (PhTES)	13,8
metil-trietossisilano (MeTES)	10,7
Acqua	28,5
Acido acetico glaciale	0,5
Esametossi-metilmelammina (HMMM)	32,7
Xilene, butanolo, butilglicole (1:1:1) (XBB)	141
Acido para-toluen solfonico (40%w in isopropanolo) (p-TSA)	6,4

Tab.12: ricetta SGM\_1.

I primi reagenti (il metossipropanolo, i tre silani, l'acqua e l'acido acetico) sono stati introdotti sotto agitazione in un becher e poi lasciati in agitazione per due ore.

Quindi sono stati aggiunti la melammina e 16g della miscela di solventi.

Le post aggiunte, da fare solo prima della deposizione sono: i rimanenti 125g della miscela di solventi, l'acido para-toluen solfonico e 2g di GLYMO tenuti da parte durante la prima parte della preparazione del sol-gel.

L'acido para-toluen solfonico ha lo scopo di andare ad attivare la melammina incentivando la reticolazione del film. Nella seguente immagine viene illustrata la probabile serie di reazioni che porta alla formazione del film.

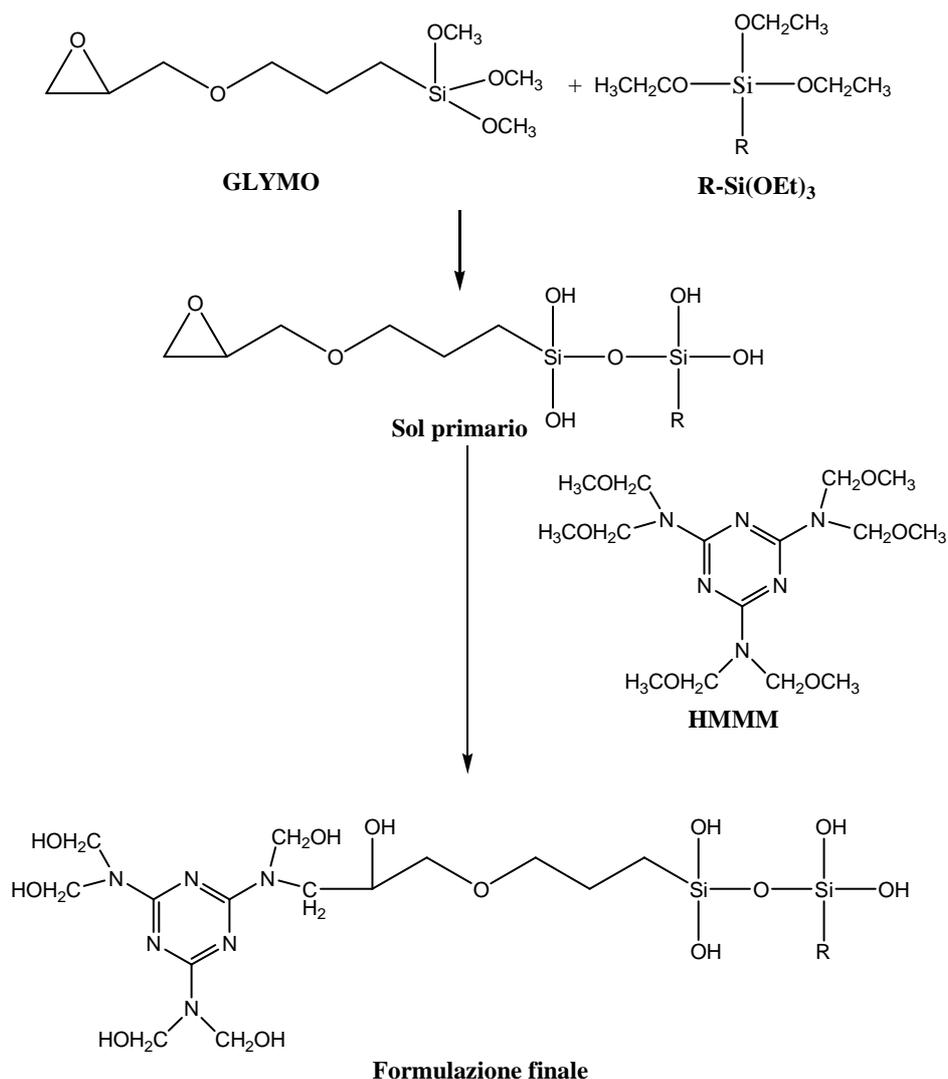


Fig.60: rappresentazione delle reazioni chimiche che caratterizzano la formazione del film di SGM\_1. Fra i reagenti R-Si(OEt)<sub>3</sub> identifica metil- e fenil-trietossi silano a seconda che R sia un gruppo metilico o un anello aromatico.

La formulazione è poi stata utilizzata per depositare mediante dip-coating film sottili su silicio e vetro soda-lime.

I parametri di deposizione sono riportati nella tabella di seguito:

Substrato	Velocità di emersione	Umidità relativa
Silicio	200 mm/min	< 20%
Vetro soda-lime	200 mm/min	< 20%

Tab.13: parametri di deposizione.

I campioni hanno quindi subito un trattamento termico diviso in due cicli: 50°C per 5 minuti e successivamente 180°C per 15 minuti. Questo è stato necessario per l'asciugatura e la reticolazione del film.

Anche in questo caso il rivestimento bagna bene la superficie, si presenta omogeneo e trasparente.

Il film è stato caratterizzato con spettroscopia IR. Di seguito sono riportati lo spettro IR e la relativa descrizione.

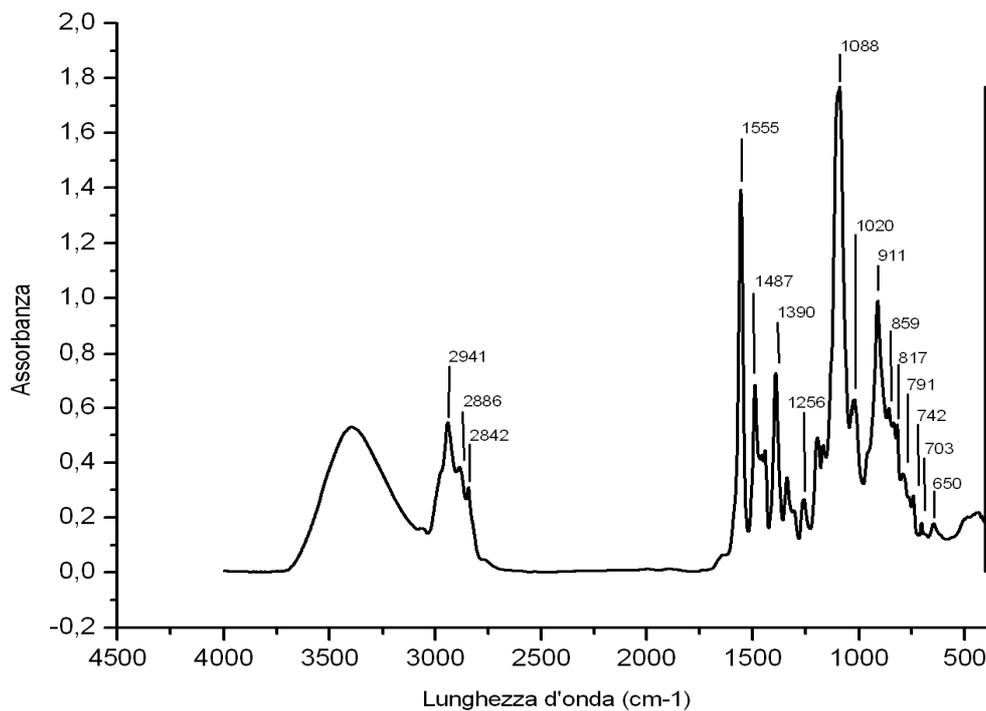


Fig.61: Spettro IR del film sottile SGM\_1.

<b>SGM_1</b>	
<b>Num d'onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Descrizione</b>
3400-3200	OH dei legami H
3348	NH stret. da melammina non completamente metilata o denaturata // CN stret.
3045	CH dell'anello epossidico
2800-3000	(CH) <sub>x</sub> stret.
2941	CH <sub>2</sub> stret.
2886	CH <sub>2</sub> stret.
2842	CH <sub>2</sub> stret.
2760	CH <sub>2</sub> stret.
1639	C=C
1598 .ca	Si-Ph
1555	NH stret. da melammina non completamente metilata o denaturata // CN stret.
1500-1100 (1196)	CH <sub>2</sub> stret.
1487	CH <sub>2</sub> stret.
1454	CH <sub>2</sub> stret.
1390	CN vibrazioni
1339	CH <sub>2</sub> stret.
1302	CH <sub>2</sub> stret.
1256	OCH <sub>2</sub> dell'anello epossidico

1193	CH <sub>2</sub> stret. // Si-CH <sub>2</sub> // SiO <sub>2</sub>
1163	Si-OEt
1122 .ca	Si-Ph
1107 .ca	CO stret. gruppi glicidossi e metossi // Si-O-Si stret. asimmm.
1088	CO stret gruppi glicidossi e metossi // Si-O-CH <sub>2</sub> stret.
1059 .ca	Si-O-Si stret. asimmm.
1020	Si-Ph
1000-760	CH <sub>2</sub> stret.
911	OCH <sub>2</sub> dell'anello epossidico
859	Si-C stret. // CH <sub>3</sub> bending
817	deformazione anello HMMM fuori dal piano
791	Si-O-Si stret. simmm.
742	CH <sub>3</sub> da HMMM non completamente idrolizzata
703	Si-Ph
650	CN deformazione

Tab.14: descrizione dello spettro IR.

I picchi principali e con minori interferenze, quindi più facilmente identificabili, del GLYMO sono evidenziati nei seguenti ingrandimenti della figura 3.

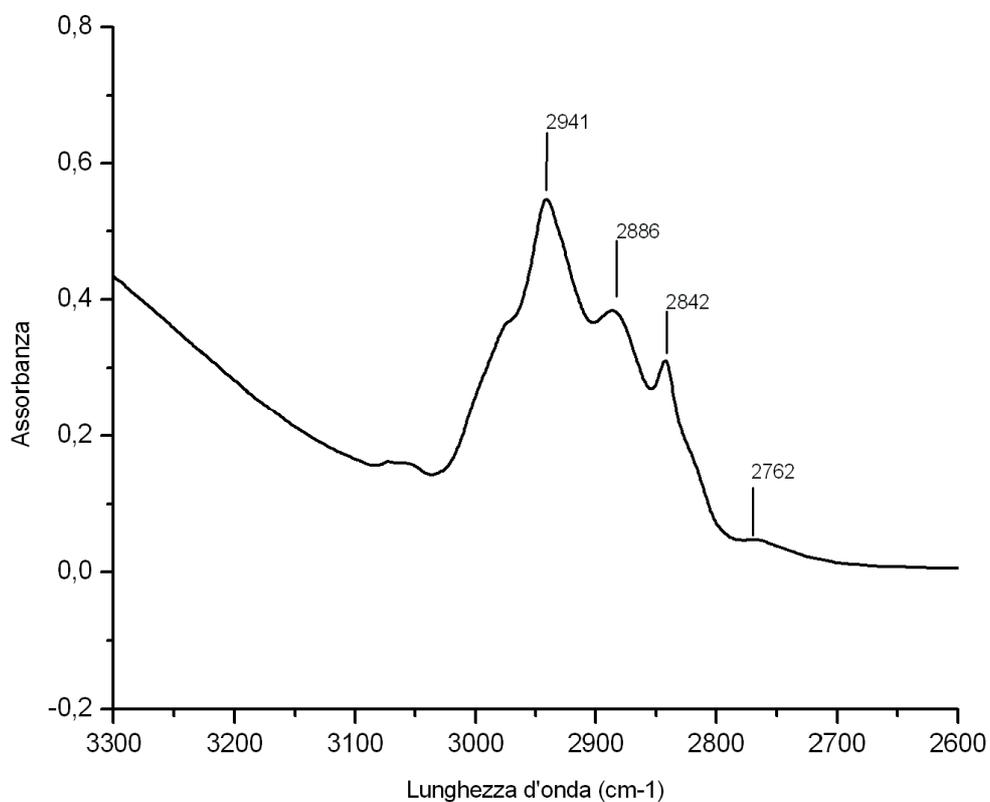


Fig.62: ingrandimento dello spettro IR del campione SGM\_1 nelle lunghezze d'onda comprese fra 3300 e 2600cm<sup>-1</sup>, con evidenziati i picchi relativi al GPTMS.

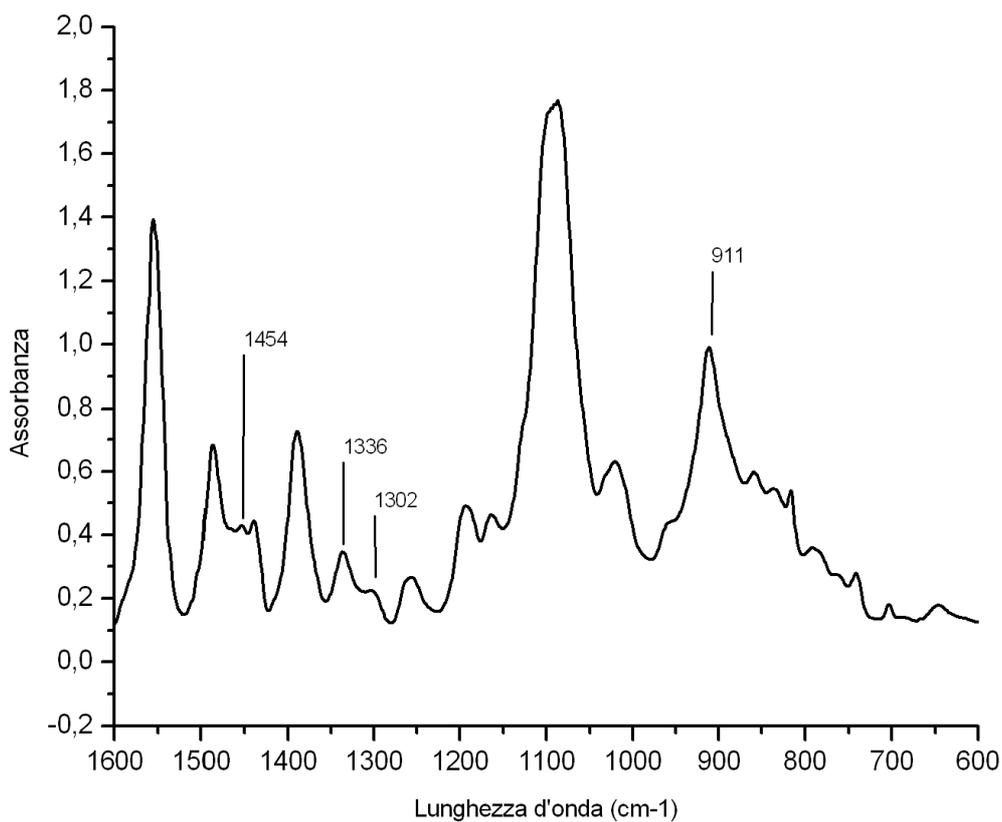


Fig.63: ingrandimento dello spettro IR del campione SGM\_1 nelle lunghezze d'onda comprese fra 1600 e 600cm<sup>-1</sup>, con evidenziati i picchi relativi al GPTMS.

La caratterizzazione è stata fatta anche durante la preparazione del sol-gel, prima dell'aggiunta della melamina, con lo scopo di evidenziarne i picchi caratteristici.

Di seguito vengono riportati i due grafici a confronto (prima e dopo l'aggiunta del reticolante) e la relativa descrizione. Sia sullo spettro che nella tabella vengono messi in evidenza solo i picchi relativi alla melamina.

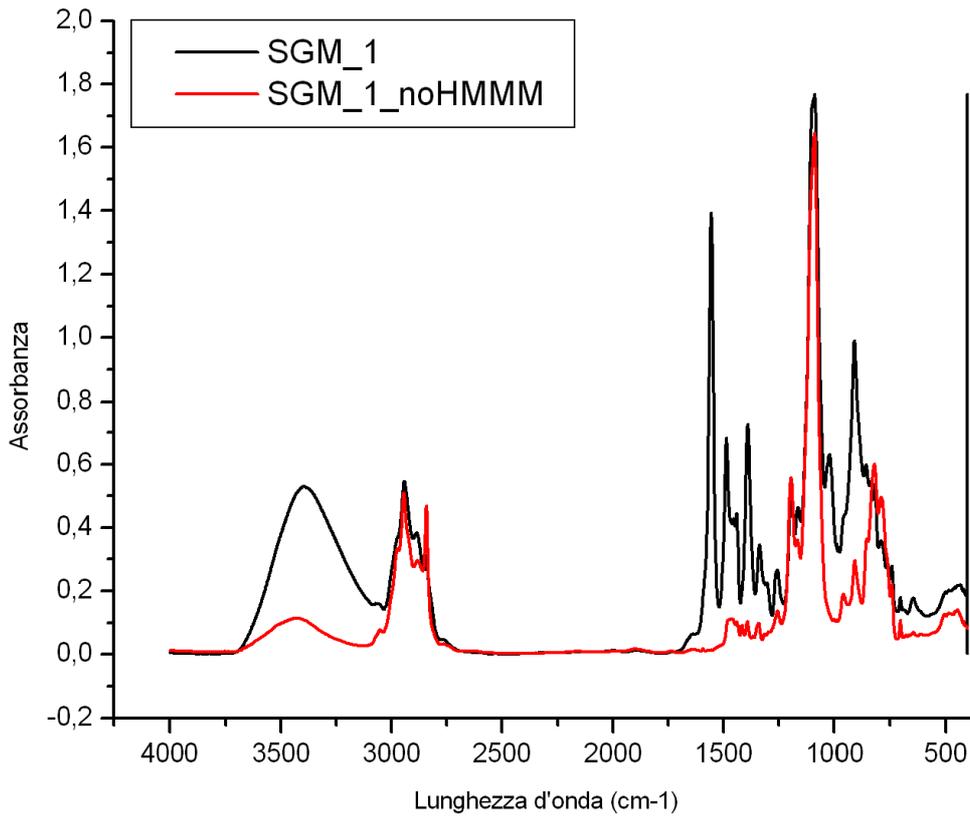


Fig.64: confronto fra spettri IR di SGM1\_2 prima (rosso) e dopo (nero) l'aggiunta di HMMM.

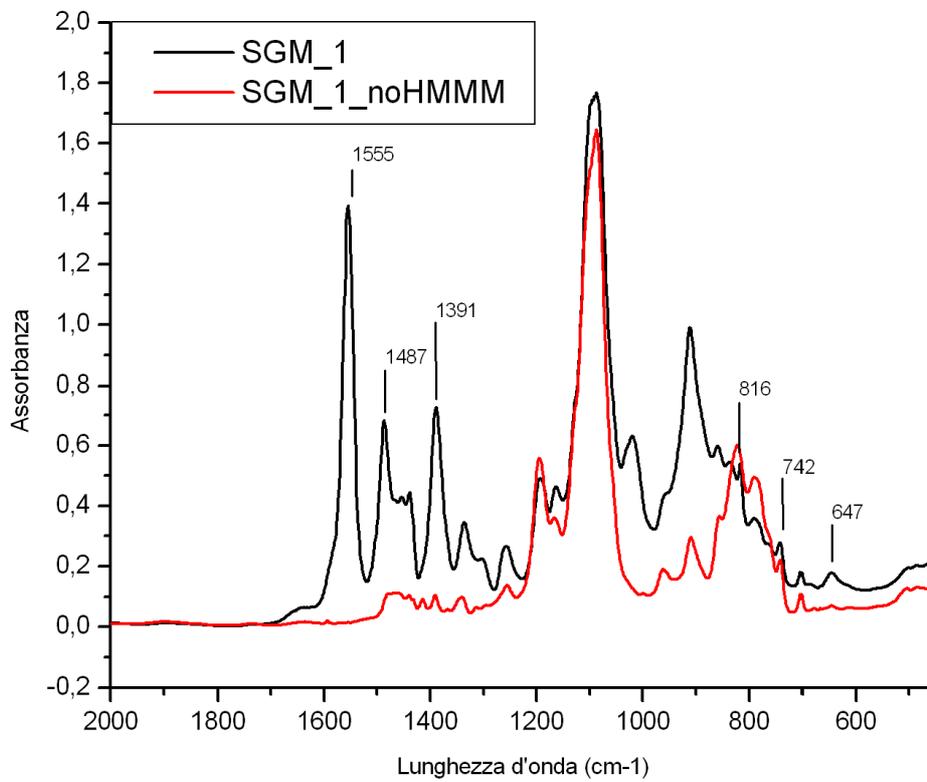


Fig.65: ingrandimento dello spettro IR nelle lunghezze d'onda comprese fra 2000 e 400cm<sup>-1</sup>. Sono evidenziati i picchi relativi all'esametossi-metilmelamina (HMMM).

<b>SGM_1 HMMM</b>	
<b>Num d'onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Descrizione</b>
3348 .ca	NH stret. da melammina non completamente metilata o denaturata CN stret.
1555	NH stret. da melammina non completamente metilata o denaturata CN stret.
1487	CH <sub>3</sub> liberi della HMMM
1391	CN vibrazioni
816	deformazione anello HMMM fuori dal piano
742	CH <sub>3</sub> da HMMM non completamente idrolizzata
647	CN deformazione

Tab.15: descrizione dello spettro IR della figura 65.

In tale spettro si nota un picco caratteristico della melammina a 1487cm<sup>-1</sup>, dovuto ai CH<sub>3</sub> liberi della molecola. Nello spettro del film finale, con tutti i componenti (Fig.3) non è presente perché l'acido para-toluen solfonico ha già attivato la reticolazione della molecola e quindi non ci sono più CH<sub>3</sub> liberi.

Con le post aggiunte sono stati fatti altri spettri IR.

**SGM\_1\_a:** campione al quale sono state fatte tutte le post aggiunte e che ha subito un trattamento termico diviso in due cicli (come per il SGM\_1) prima 50°C per 5minuti e poi 180°C per 15minuti;

**SGM\_1\_b:** campione al quale sono state fatte tutte le post aggiunte e che ha subito un trattamento termico diverso, cioè un unico ciclo a 50°C per 15minuti;

**SGM\_1\_c:** campione al quale sono state fatte le post aggiunte di XBB e p-TSA, ma non di GLYMO e che ha subito lo stesso trattamento termico del campione SGM1\_2\_a;

**SGM\_1\_d:** campione al quale non è stata fatta la post aggiunta di GLYMO e che ha subito il trattamento termico ridotto, come il campione SGM1\_2\_b.

In questo caso le deposizioni sono state fatte facendo cadere una goccia del sol sul supporto di silicio e bagnando bene tutta la superficie semplicemente inclinando il supporto in modo tale da spargere bene la soluzione.

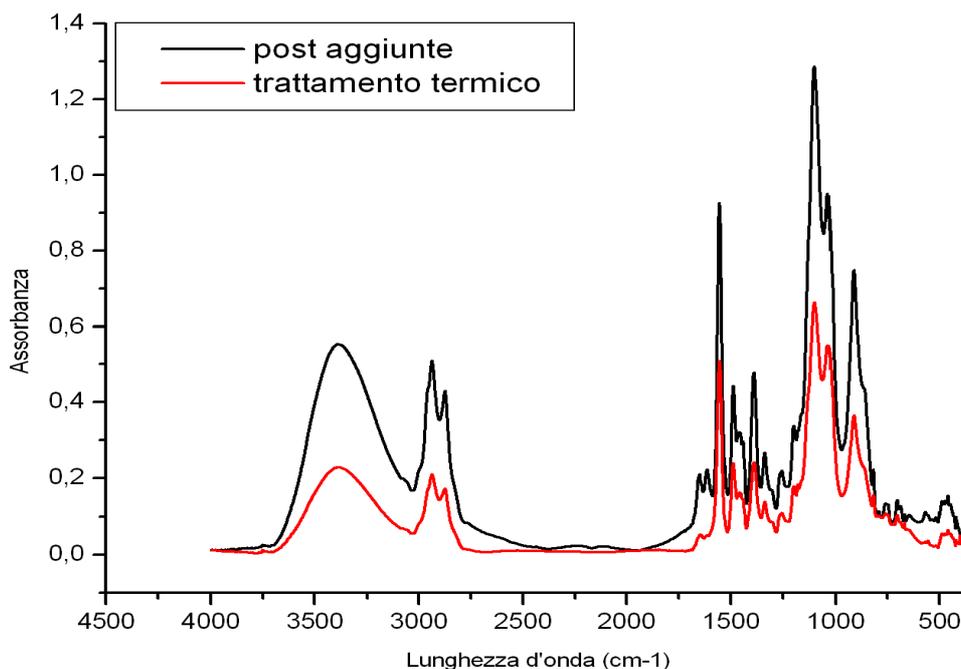


Fig.66: confronto fra spettri IR di SGM\_1 dopo le post aggiunte, prima dei trattamenti termici (nero) e dopo 5min a 50°C (rosso).

Gli spettri dei trattamenti successivi e dei campioni senza GLYMO sono stati omessi perchè coincidenti con lo spettro dopo il primo trattamento termico.

Nel precedente grafico sono riportati gli spettri IR di SGM\_1 dopo le post aggiunte, prima dei trattamenti termici (nero) e dopo 5min a 50°C (rosso). Gli spettri dei trattamenti successivi e dei campioni senza GLYMO sono stati omessi perchè coincidenti con lo spettro dopo il primo trattamento termico

L'abbassamento delle intensità dei picchi è imputabile all'evaporazione del solvente dal film sottile.

Tramite profilometria è stato calcolato lo spessore dello strato depositato. Lo spessore è di circa 3000nm.

Le prove di adesione e di durezza hanno rivelato un film abbastanza resistente.

Nel test di adesione con nastro adesivo il film non ha subito nessun danno. Con l'unghia si scalfisce appena lungo i tagli fatti per la prova di adesione, i quali costituiscono un difetto, un punto di debolezza del film stesso.

Per quanto riguarda il test di durezza, cioè di resistenza al graffio di una matita il rivestimento viene segnato evidentemente da matite a partire da H3, quindi la durezza del film SGM\_1 inorganico/organico è H2.

È stata effettuata la misura dell'angolo di contatto per calcolare il livello di idrofobicità del rivestimento: l'angolo di contatto è di circa 60°.

Campione	Profilometro	Adesione	Durezza	Angolo Contatto
SGM_1	3000nm	Buona	H2	60°

Tab.16: descrizione film SGM\_1.

### Prove di pulitura con plasmatareat

Il sol-gel ibrido organico-inorganico è stato sottoposto ad un tentativo di pulizia con il plasma atmosferico. L'aggiunta di una parte organica al film ha lo scopo di facilitare la rimozione del rivestimento da parte del plasma rispetto al precedente film completamente inorganico.

Il trattamento, anche in questo caso, è durato in totale 60 secondi, diviso in intervalli più brevi. Lo scopo di questa suddivisione era quello di avere una caratterizzazione (tramite spettroscopia IR e foto al microscopio) dello strato nei vari momenti per osservare le modifiche portate al rivestimento da questa tecnica di pulitura. La caratterizzazione è stata prevista per tali tempi: 0, 5, 10 ,15 ,20 ,30, 40, 60sec.

Ad una osservazione ad occhio nudo si nota un evidente danneggiamento del film, il quale risulta fortemente indebolito ed una blanda pulitura meccanica con un cottoncino umido asporta facilmente il materiale lasciando emergere il substrato.

Anche le foto al microscopio mostrano un buon livello di pulitura del substrato, anche se, al contrario di quello che suggerisce l'osservazione ad occhio nudo, si nota la probabile presenza di residui del film protettivo. La presenza di tali residui è suggerita dalla presenza di un fitto e leggero reticolato di cretature presente nella parte centrale del campione, che ad occhio nudo sembra perfettamente ripulita dal film protettivo. Purtroppo questo reticolato non è facilmente visibile nelle seguenti immagini a causa della loro dimensione e risoluzione.

Tempo (sec)	Foto 1,25X	Foto 5X
0		



Tab.17: foto al microscopio ottico dopo trattamento al plasmatreater.

Sono di seguito riportati gli spettri IR sovrapposti per un confronto delle intensità dei picchi. In figura 6 sono riportati gli spettri di tutti gli intervalli di pulitura, mentre in figura 7 sono riportati solo lo spettro iniziale e quello finale (dopo l'intero minuto di trattamento) per evidenziare l'effettivo livello di rimozione che si è riusciti a raggiungere.

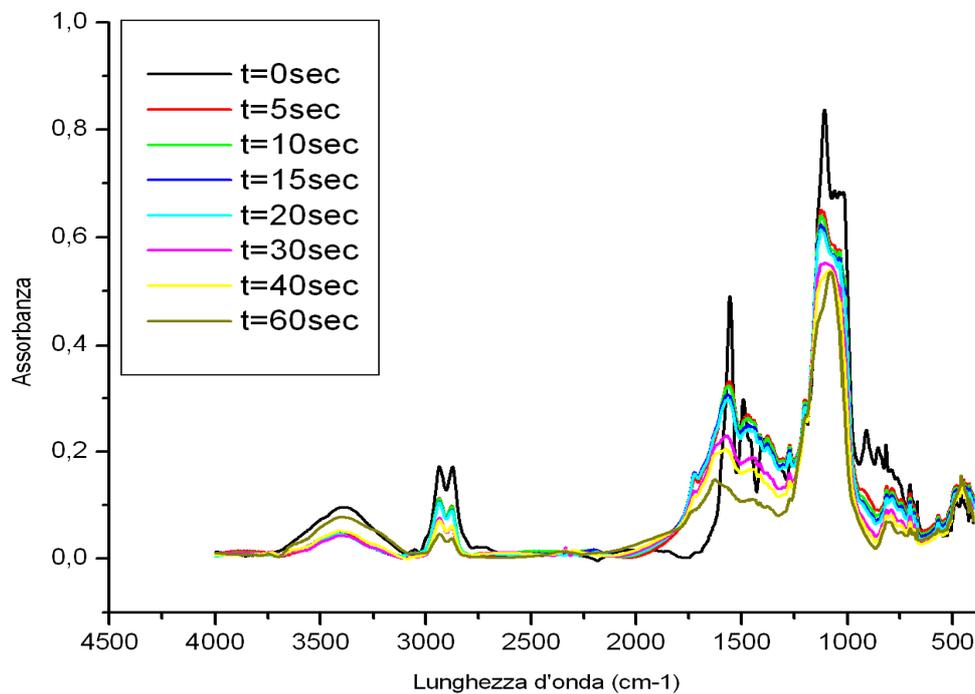


Fig.67: confronto fra spettri IR di SGM1\_2 trattato con plasma atmosferico a diversi tempi: t=0sec nero, t=5sec rosso, t=10sec verde, t=15sec blu, t=20sec azzurro, t=30sec rosa, t=40sec giallo, t=60sec ocra.

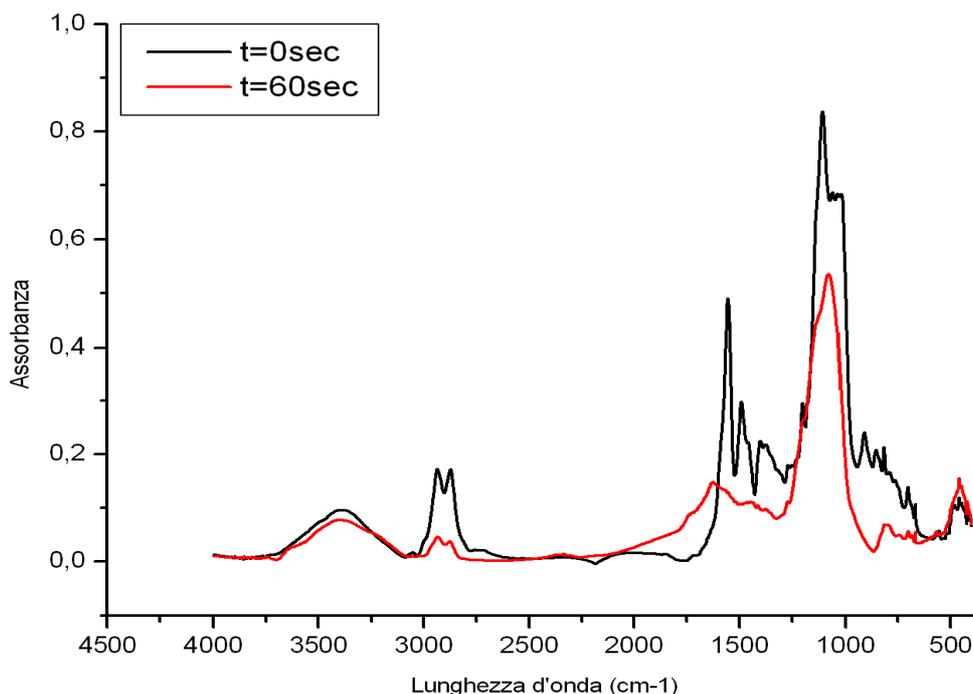


Fig.68: confronto fra spettri IR di SGM1\_2 trattato con plasma atmosferico a diversi tempi: t=0sec nero, t=60sec rosso.

Le analisi IR, come si può notare, mostrano un importante abbassamento dei picchi, ma non la loro eliminazione. In modo particolare restano molto evidenti i picchi relativi alla parte inorganica del film.

Uno su tutti il picco caratteristico principale relativo al legame Si-O-Si che si trova a  $1076\text{cm}^{-1}$ .

Ciò può essere dovuto in parte al fatto che l'area d'azione del plasma è inferiore all'area che lo spettrometro IR va ad analizzare, mediando i risultati fra la zona interessata dalla rimozione e la zona circostante.

Ed in parte è dovuto al fatto che il plasma non sia effettivamente stato in grado di asportare completamente il rivestimento, lasciandone un sottilissimo strato, invisibile ad occhio nudo, come suggerisce il leggero reticolo di crettature prima menzionato.

Dopo il trattamento con il plasma sono stati rifatti, oltre agli spettri IR, anche le misure dell'angolo di contatto. Questo risulta essere molto diverso da prima:  $25,06^\circ$ . Quindi l'idrofobicità è calata molto, avvicinandosi al valore del substrato vergine.

### **Prove di pulitura con plasma Tigres**

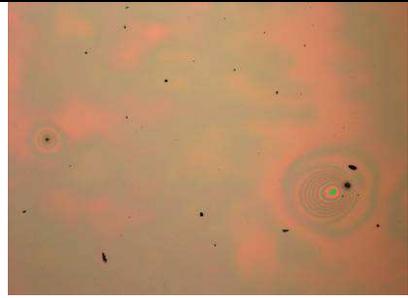
Visti i risultati ottenuti con la pulitura con plasmatreater, è stato effettuato un test di pulitura anche con il plasma Tigres, un plasma atmosferico portatile, di potenza quattro volte inferiore a quello utilizzato precedentemente.

Il trattamento è sempre di un totale di 60 secondi, diviso in intervalli più brevi. Ad ogni intervallo si è proceduto con la solita caratterizzazione (spettroscopia IR e foto al microscopio) dello strato.

Già ad una osservazione ad occhio nudo è evidente che questo tipo di plasma non è sufficientemente potente per la rimozione del protettivo in questione. Con il plasmamatreat si è arrivati a vedere il substrato, mentre in questa prova di pulitura il film è stato solo leggermente danneggiato nel punto di contatto fra materiale e piuma del plasma.

Le foto al microscopio non fanno che confermare ciò che è già stato detto. Il film è stato appena scalfito durante i primi secondi di trattamento, per poi arrivare ad una situazione di equilibrio tale da impedire ulteriori fratture del rivestimento. Si può notare, infatti, l'immediata formazione, già dopo i primi 5 secondi di trattamento, di una "macchia" sul punto di contatto fra piuma del plasma e film, caratterizzata da un gran numero di puntini. Da questa parte una leggera e quasi impercettibile rete di cretture, non abbastanza sviluppate da creare seri danni al protettivo stesso.

Vengono di seguito riportate le foto prima del trattamento ed a trattamento finito.

Tempo (sec)	Foto 1,25X	Foto 5X
0		
60		

Tab.18: foto al microscopio ottico dopo trattamento al plasma

Anche gli spettri IR non hanno subito modifiche evidenti, di conseguenza non vengono riportati.

Anche l'angolo di contatto è rimasto invariato rispetto al film non trattato al plasma.

## Formulazione SGM\_2

Con questa nuova formulazione di sol-gel ibrido si è cercato di diminuire tempi e temperature per l'asciugatura del film (i trattamenti a 50°C, sia per 5 che per 15min, non hanno asciugato completamente i film di SGM\_1, mentre il trattamento a 180°C si). Questo perché, per motivi pratici nel campo del restauro di materiali di interesse storico-culturale, è preferibile avere protettivi in grado di reticolare ed asciugare a temperatura ambiente.

Sono stati mantenuti gli stessi reagenti della precedente formulazione. L'unica modifica riguarda il solvente: al posto di metossipropanolo e XBB è stato utilizzato dell'etanolo, mantenendo invariate quantità e procedimento.

Anche per le deposizioni si sono mantenuti gli stessi parametri della precedente formulazione.

La caratterizzazione ha portato ad avere il seguente spettro IR.

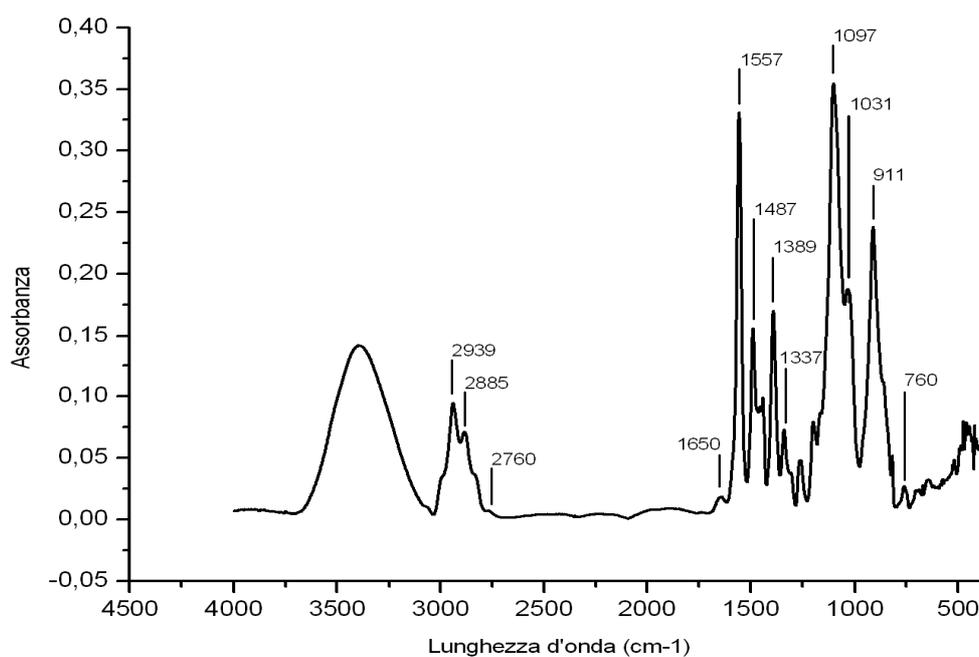


Fig.69: spettro IR del film sottile SGM\_2.

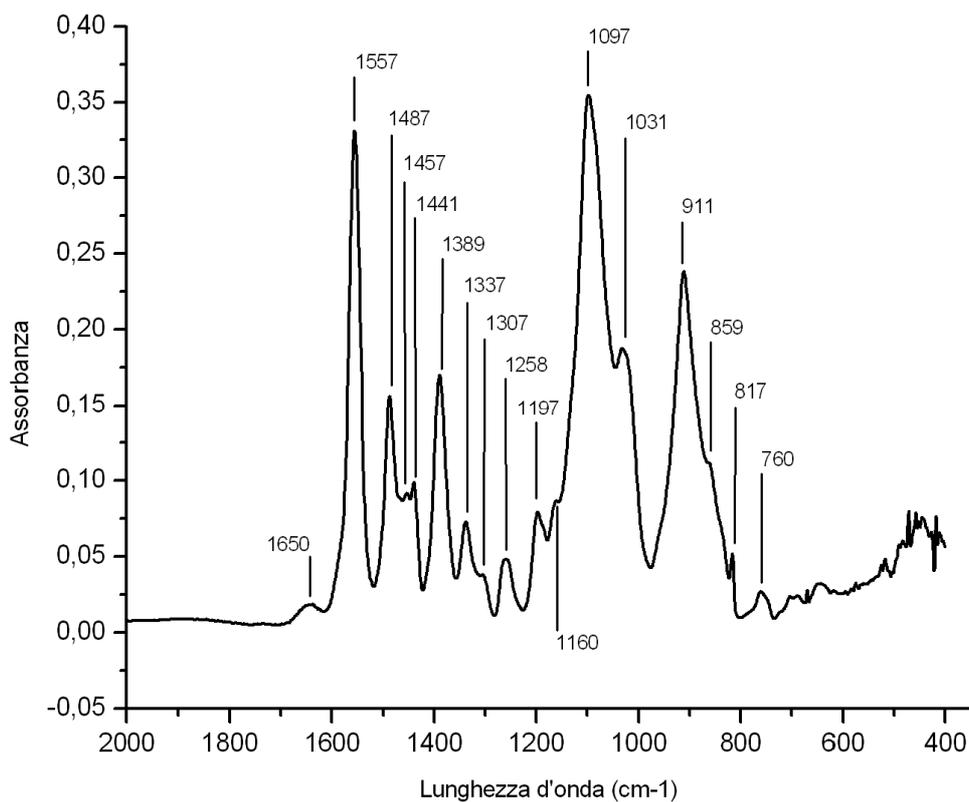


Fig.70: ingrandimento9 dello spettro IR del film sottile SGM\_2 nelle lunghezze d'onda fra 2000 e 400cm<sup>-1</sup>.

SGM_2	
Num d'onda (cm <sup>-1</sup> )	Descrizione
3400-3200	OH dei legami H
3064	CH dell'anello epossidico
3000-2800	(CH) <sub>x</sub> stret.
2939	CH <sub>2</sub> stret.
2885	CH <sub>2</sub> stret.
2760	CH <sub>2</sub> stret.
1650	C=C
1557	NH stret. da melamina non completamente metilata o denaturata // CN stret.
1500-1100 (1196)	CH <sub>2</sub> stret.
1487	CH <sub>2</sub> stret.
1457	CH <sub>2</sub> stret.
1441	CH <sub>2</sub> bend.
1389	CN vibrazioni
1337	CH <sub>2</sub> stret.
1307	CH <sub>2</sub> stret.
1258	Si-C stret. // CH <sub>3</sub> bending // OCH <sub>2</sub> dell'anello epossidico
1197	CH <sub>2</sub> stret. della catena OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> // Si-CH <sub>2</sub> // SiO <sub>2</sub>
1160	CH <sub>3</sub> // CO stret. su gruppo metossi

1122 .ca	Si-Ph
1107 .ca	CO stret gruppi glicidossi e metossi // Si-O-Si stret. asimmm.
1097	CO stret gruppi glicidossi e metossi // Si-O-CH <sub>2</sub> stret.
1059 .ca	Si-O-Si stret. asimmm.
1031	Si-Ph
1000-760	CH <sub>2</sub> stret.
911	OCH <sub>2</sub> dell'anello epossidico
859	Si-C stret. // CH <sub>3</sub> bending
817	deformazione anello HMMM fuori dal piano
760	Si-Ph
743 .ca	CH <sub>3</sub> da HMMM non completamente idrolizzata
701 .ca	Si-Ph
668 .ca	CN deformazione

Tab.19: descrizione dello spettro IR SGM\_2.

Sovrapponendo i grafici delle due formulazioni con HMMM come reticolante, si osserva come i picchi principali siano essenzialmente gli stessi, anche se cambiano i rapporti fra le loro altezze. Tali rapporti variano al di sotto dei  $900\text{cm}^{-1}$ , zona di più difficile interpretazione in quanto più interferita, e per picchi relativi ai reagenti R-Si(OEt)<sub>3</sub> a seconda del gruppo funzionale (-CH<sub>3</sub> o -Ph) maggiormente presente nella zona del campione analizzata (ad esempio nel film SGM\_2 il picco relativo al legame Si-Ph a  $1031\text{cm}^{-1}$  è meno intenso). Ma proprio per la loro dipendenza dall'arrangiamento casuale di questi due reagenti al GLYMO (considerato che le concentrazioni sono state mantenute costanti fra le due formulazioni), non si tratta di differenze rilevanti al fine di differenziare i due protettivi.

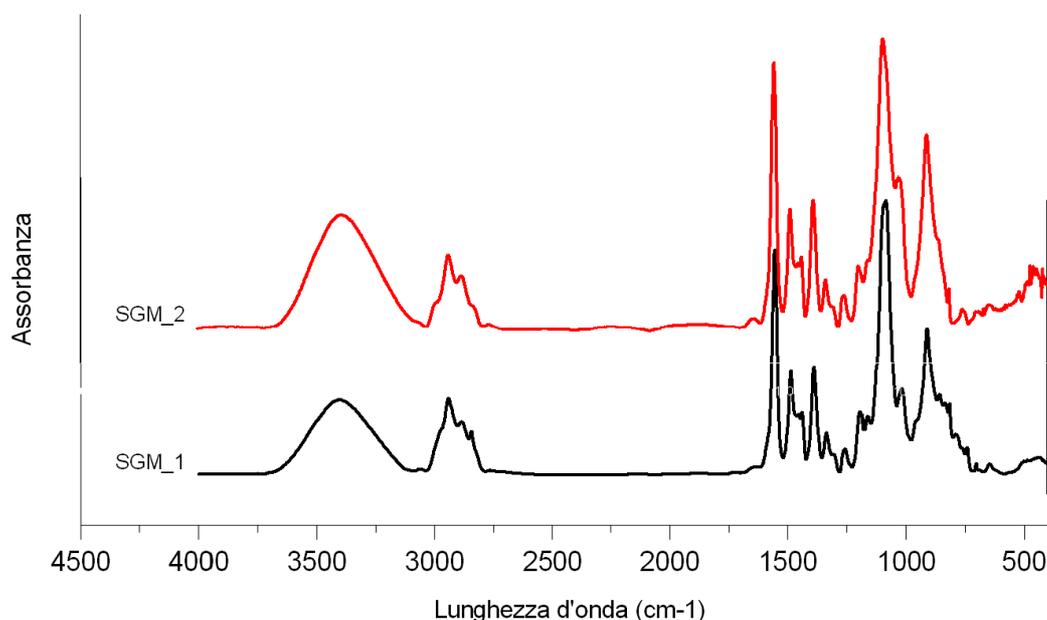


Fig.71: confronto fra SGM\_1 (nero) e SGM\_2 (rosso).

Sono state provate delle piccole varianti con le post aggiunte, come era stato fatto per il SGM\_1:

**SGM\_2\_a:** normale (tutti i reagenti, 50°C per 5min e 180°C per 15min);

**SGM\_2\_b:** scaldato solo a 50°C per 15min;

**SGM\_2\_c:** senza aggiunta finale di GLYMO;

**SGM\_2\_d:** senza aggiunta finale di GLYMO e trattamento a 50°C per 15min;

**SGM\_2\_e:** senza aggiunta finale di EtOH.

Tutti questi campioni sono stati depositati a goccia. Gli spettri IR non vengono riportati in quanto il confronto porta agli stessi risultati ottenuti per il SGM\_1.

Le caratterizzazioni sono state effettuate sul primo campione di SGM\_2 ed hanno dato i seguenti risultati. Lo spessore misurato al profilometro è di circa 2500nm.

Le prove di adesione hanno mostrato un film con discreta resistenza. Il test fatto con nastro adesivo non ha creato problemi, ma l'unghia rimuove parte del film con relativa facilità.

La durezza è fra H e H2.

È stato misurato l'angolo di contatto fra film e acqua ed è di 54,13°.

<b>Campione</b>	<b>Profilometro</b>	<b>Adesione</b>	<b>Durezza</b>	<b>Angolo Contatto</b>
<b>SGM_2</b>	2500nm	Suff	H-H2	54,13°

Tab.20: descrizione film SGM\_2.

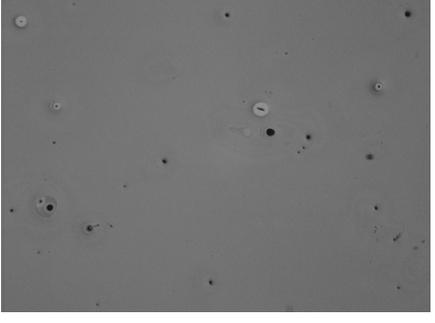
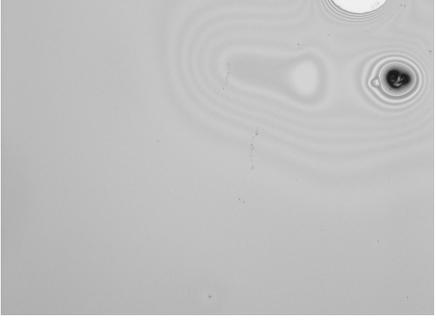
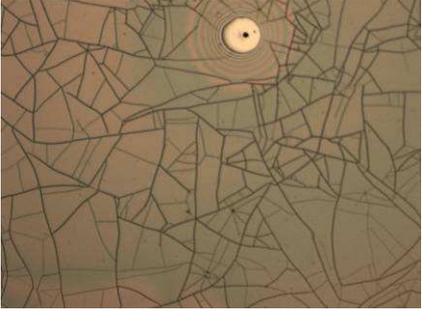
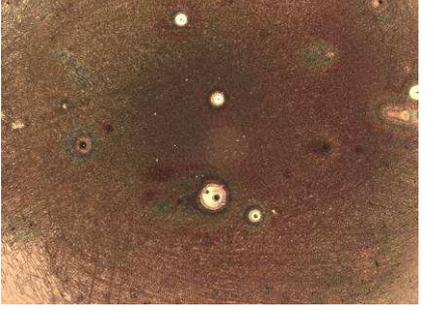
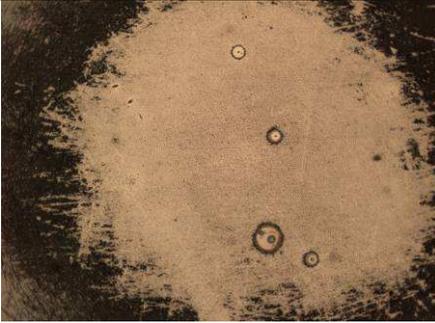
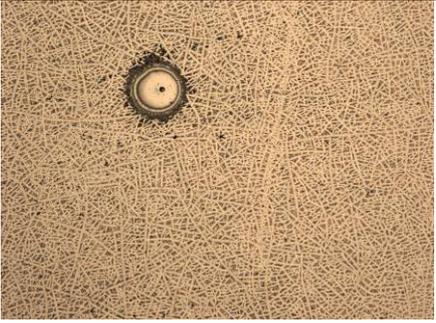
### **Prove di pulitura con plasmateat**

Un campione di SGM\_2 ha subito un trattamento con il plasmateat. I tempi di trattamento sono sempre gli stessi. Ad ogni intervallo sono stati presi lo spettro IR ed alcune foto al microscopio ottico (ad ingrandimenti 2,5 e 5X). Dopo ogni intervallo di pulitura, si è proceduto con una blanda pulitura meccanica con un cottoncino imbevuto d'acqua e, se questa azione provocava un cambiamento nell'aspetto del campione, di nuovo IR e foto al microscopio.

Ad occhio nudo, la rimozione del sol-gel sembra presentarsi solo dopo pulitura meccanica, e solo dopo un importante tempo di trattamento. Infatti il substrato siliceo è visibile dopo la pulitura meccanica a 40secondi dall'inizio della pulitura con il plasma, mentre prima il film risulta fortemente cretato, ma non ancora abbastanza indebolito da essere asportato dal cottoncino umido.

Le analisi fotografiche confermano le precedenti affermazioni e, come per il campione SGM\_1, si nota che dopo i 60 secondi di pulitura il film, che ad occhio nudo, sembra completamente rimosso,

in realtà è ancora presente in un sottile strato fortemente cretato. Vengono di seguito riportate le immagini relative ai principali momenti di modifica dello stato del film.

Tempo (sec)	Foto 1,25X	Foto 5X
0		
5		
30		
60 + pulitura meccanica		

Tab.21: foto al microscopio ottico dopo trattamento al plasma treater.

Anche le analisi IR mostrano la non completa eliminazione del film.

Negli spettri IR restano ben evidenti soprattutto i picchi relativi alla parte inorganica del film.

Ciò può essere dovuto, come nel caso della formulazione precedente, in parte al fatto che l'area d'azione del plasma è inferiore all'area che lo spettrometro IR va ad analizzare, mediando i risultati fra la zona interessata dalla rimozione e la zona circostante ed in parte alla non completa rimozione del protettivo.

Si può infatti notare un abbassamento di intensità dei picchi, ma non la loro eliminazione. In modo particolare i picchi relativi alla parte inorganica sono ancora ben evidenti (il picco a  $1104\text{cm}^{-1}$ , relativo allo stretching asimmetrico dei legami Si-O-Si, resta molto intenso, ma si abbassa soprattutto dopo l'azione di pulitura meccanica con il cottoncino umido dopo l'ultimo intervallo di pulitura al plasma), mentre i picchi relativi ad altri componenti del film sono presenti, ma maggiormente abbassati ed allargati rispetto all'abbassamento riscontrato per i picchi dei componenti inorganici.

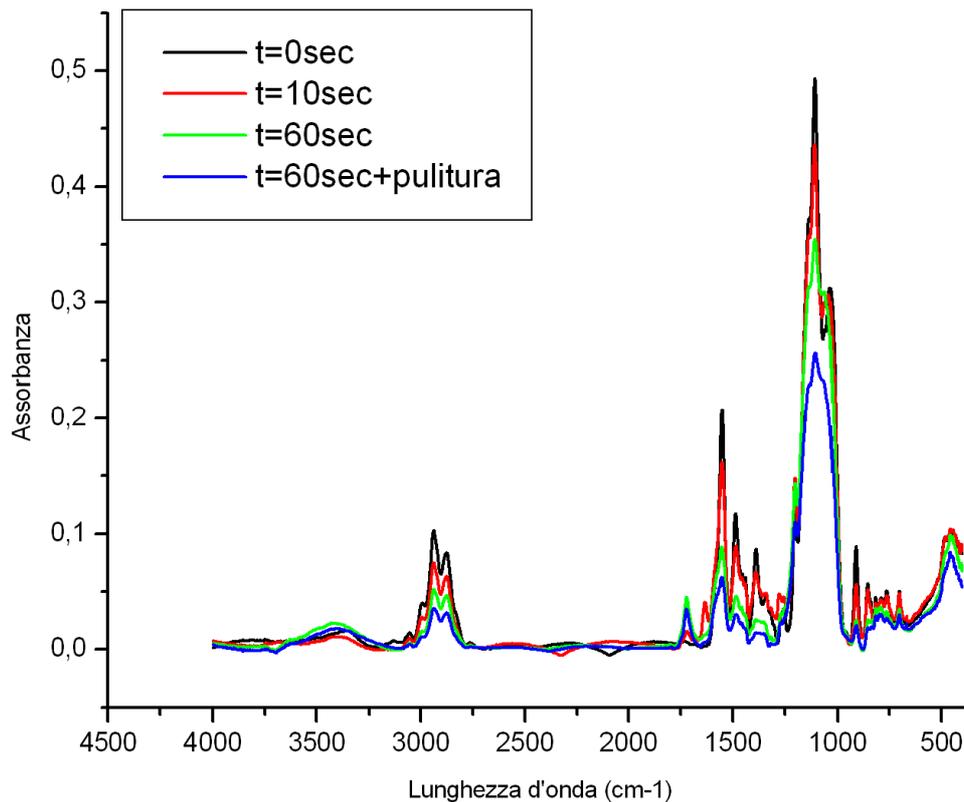


Fig.72: confronto fra SGM\_2 durante la pulitura con il plasma a vari tempi: 0 (nero), 10 (rosso), 60sec (verde) e dopo la pulitura meccanica finale (blu). Gli altri spettri intermedi non sono stati riportati in quanto coincidenti con gli spettri qui riportati.

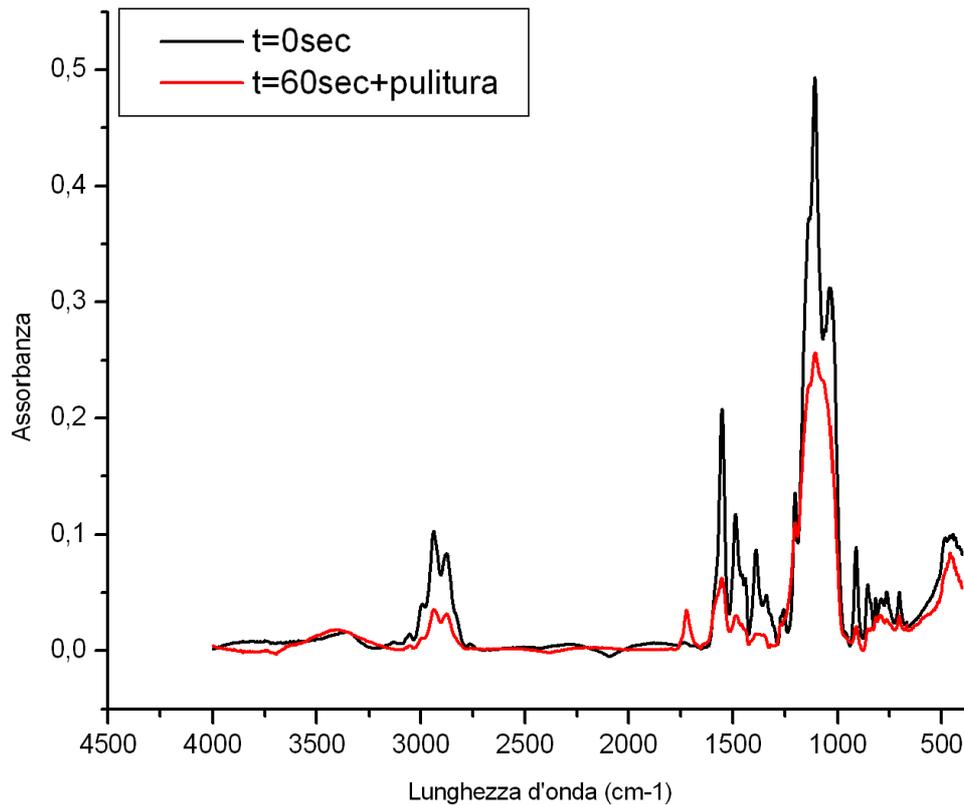
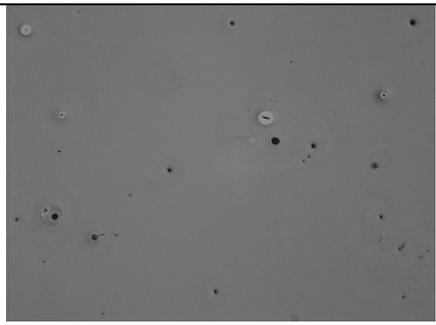
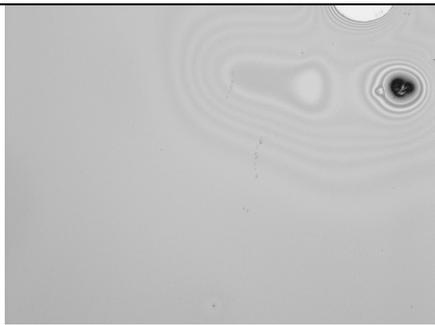
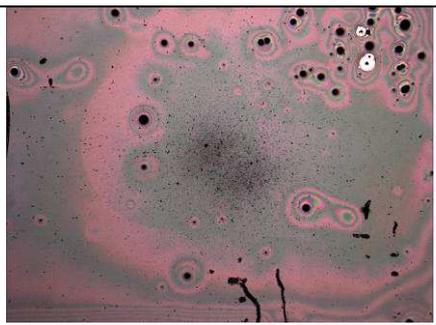
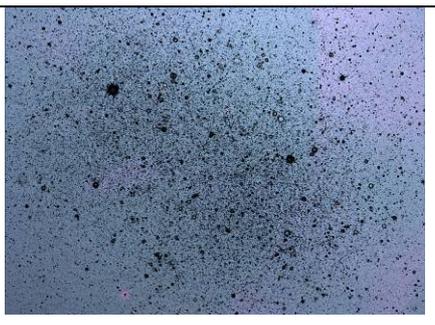


Fig.73: confronto fra SGM\_2 prima del trattamento con il plasma atmosferico (nero) e dopo i 60sec di plasma e la successiva pulitura meccanica (rosso).

L'angolo di contatto, dopo il tentativo di pulitura al plasma, non è variato rispetto al film non trattato.

### **Prove di pulitura con plasma Tigres**

La prova di rimozione è stata effettuata anche con il plasma portatile. I risultati sono molto meno soddisfacenti. Il trattamento non è riuscito a rompere il film ed arrivare al supporto, come si può vedere dalle foto al microscopio ottico. Fino ai 20secondi di trattamento non era visibile alcuna modifica sulla superficie del campione. Dopo i 20sec si è formato uno spot caratterizzato dalla presenza di fitti puntini, punti di rottura del film, dai quali, però non parte alcuna rete di cretture ne altri danni al film, che resta fortemente adeso al substrato. Il trattamento è stato spinto, in questo caso, fino a 240sec senza portare a nessun cambiamento dalla situazione riscontrata ai 60secondi.

Tempo (sec)	Foto 1,25X	Foto 5X
0		
60		

Tab.22: foto al microscopio ottico dopo trattamento con plasma Tigres.

Gli spettri IR non vengono riportati, in quanto non evidenziano differenze neanche dopo 240secondo di pulitura.

Anche l'angolo di contatto non devia in modo significativo dal valore iniziale.

## Formulazione GTA

Nel tentativo di cercare il giusto sol-gel ibrido organico-inorganico (trovare la formulazione rimovibile con il plasma atmosferico) è stata testata anche la seguente ricetta, la quale prevede l'utilizzo di TEOS e due organo-alcossi silani, di cui uno avrà la funzione che nella formulazione precedente era data alla esametossi-metilmelamina, cioè avrà funzione di reticolante, grazie alla sua parte amminica.

Reagenti	Quantità
$\gamma$ -Glicidossipropil-trimetossilano (GLYMO)	38g
Tetraetilortosilano (TEOS)	16g
Acido cloridrico 0,1M	14,4g
Acido cloridrico 1M	2,02g
3-amminopropiltrirossilano (APTES)	Massimo 20% w

Tab.23: ricetta GTA.

I reagenti sono stati introdotti sotto agitazione in un pallone secondo questo ordine: 38g di GLYMO, il TEOS e l'acido cloridrico 0,1M. Tale miscela è stata lasciata in agitazione un'intera notte. Questa soluzione sarà in seguito denominata GT.

Il risultato è una soluzione trasparente, ma caratterizzata dalla presenza di alcune bolle e alcuni filamenti in sospensione. Ciò è probabilmente sintomo di una non completa reazione, si è perciò aggiunta una piccola quantità di acido concentrato che ha portato a completamento la reazione dopo un'altra ora di agitazione.

Appena prima della deposizione è stato aggiunto l'agente reticolante, cioè l'APTES. Questo è stato aggiunto inizialmente in quantità abbastanza elevate, quindi al 20% in peso rispetto alla soluzione precedentemente preparata. Quindi su 20g di soluzione sono stati aggiunti 5g di APTES.

I parametri di deposizione sono riportati nella tabella di seguito.

<b>Substrato</b>	<b>rpm</b>	<b>Tempo (sec)</b>
Silicio	1500	30
Vetro soda-lime	1500	30

Tab.24: parametri di deposizione.

Il film ottenuto è omogeneo e trasparente, ma la reazione è molto veloce, quindi il sol gelifica in pochi minuti.

Una gelificazione così veloce risulterebbe poco agevole nella pratica del restauro in cantiere. Si è quindi deciso di abbandonare la formulazione originale in favore di nuovi campioni nei quali diminuire la percentuale di APTES. Tali tentativi hanno portato alla realizzazione delle seguenti formulazioni:

**GTA\_b**: rapporto 20:1 in peso fra GT e APTES, quindi si è scesi ad un 4% w di APTES.

**GTA\_c**: rapporto 20:0,4 in peso, quindi si è scesi ad un 1,6% w.

I parametri di deposizione per queste due nuove formulazioni sono rimaste invariate.

Le varie deposizioni si presentano ancora omogenee e trasparenti.

Gli strati sono stati caratterizzati con spettroscopia IR. Di seguito sono riportati lo spettro IR e la relativa descrizione.

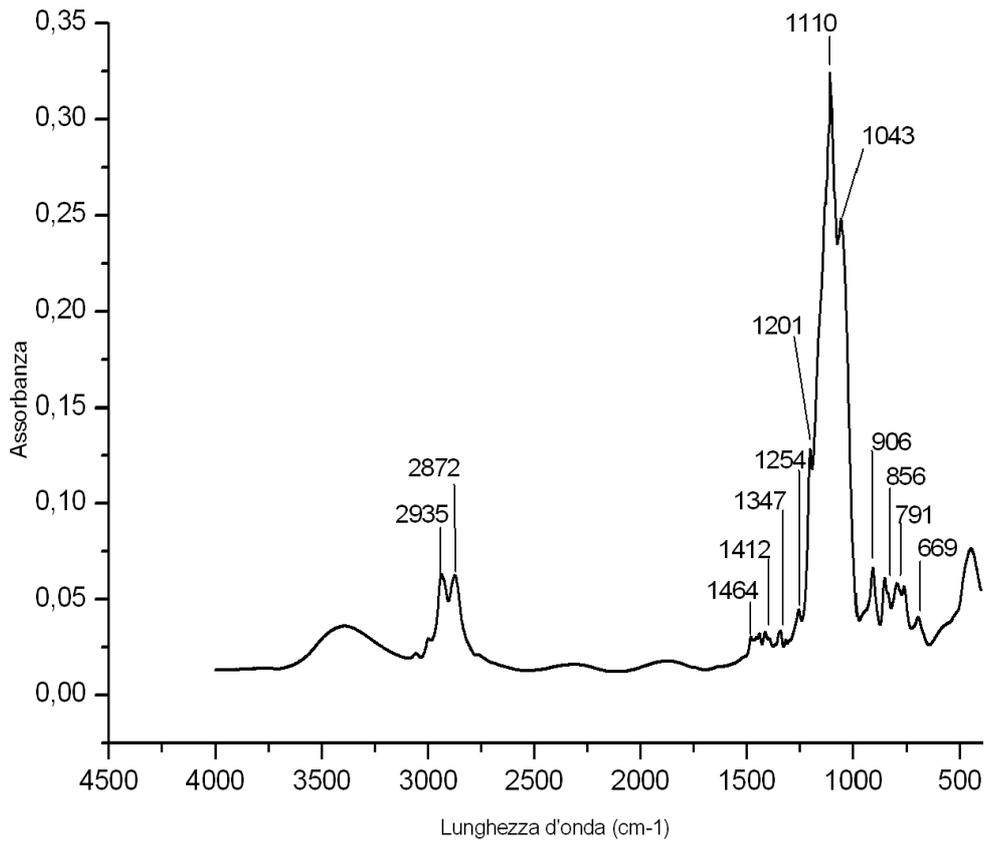


Fig. 74: spettro IR del film di GTA.

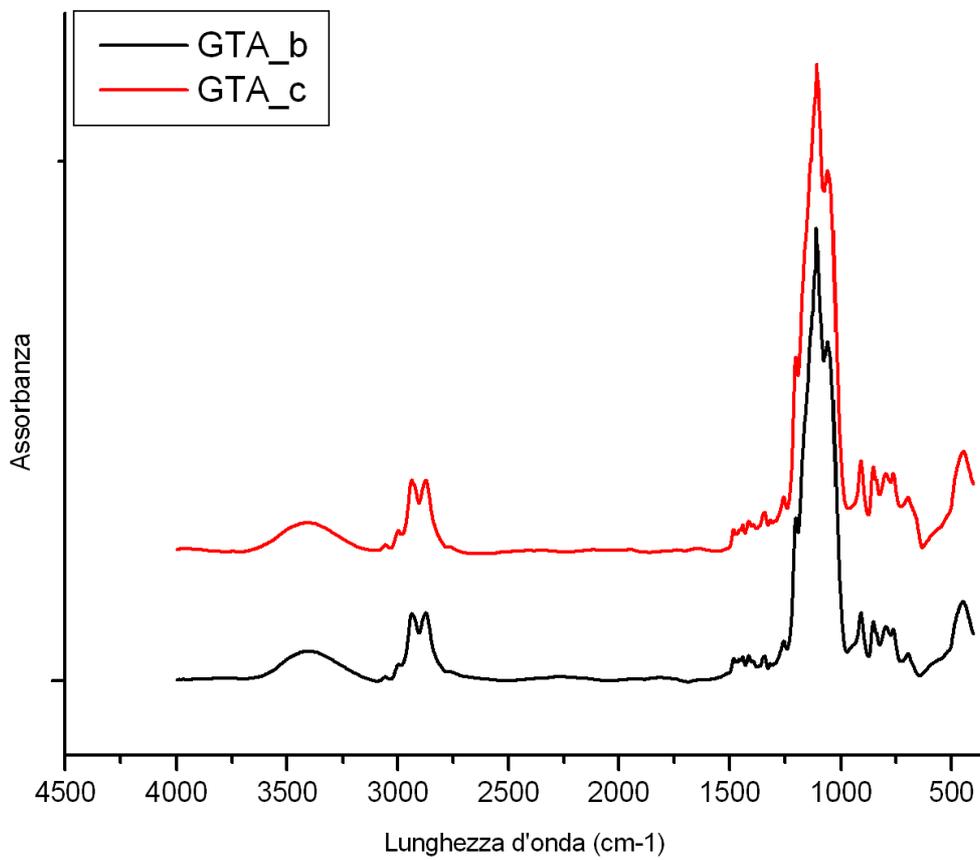


Fig. 75: confronto fra GTA\_b (nero) e GTA\_c (rosso).

<b>GTA</b>	
<b>Num d'onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Descrizione</b>
3400-3200	OH dei legami H
2800-3000	(CH) <sub>x</sub> stret.
2935	CH <sub>2</sub> stret.
2872	CH <sub>2</sub> stret.
1646	NH bending
1598-1555	NH stret. da melammina non completamente metilata o denaturata // CN stret.
1500-1100 (1196)	CH <sub>2</sub> stret.
1464	CH <sub>2</sub> stret.
1412	CN vibrazioni
1347	CN vibrazioni
1270	Si-C stret. // CH <sub>3</sub> bending
1254	OCH <sub>2</sub> dell'anello epossidico
1201	CH <sub>2</sub> stret. // Si-CH <sub>2</sub> // SiO <sub>2</sub>
1176 .ca	Si-OEt
1159 .ca	CH <sub>3</sub> // CO stret. su gruppo metossi
1110	CO stret gruppi glicidiosi e metossi // Si-O-Si stret. asim.
1043	Si-O-Si stret. asim.
1000-760	CH <sub>2</sub> stret.
906	OCH <sub>2</sub> dell'anello epossidico
856	Si-C stret. // CH <sub>3</sub> bending
791	Si-O-Si stret. simm.
669	CN deformazione

Tab.25: descrizione del grafico IR del film di GTA.

Lo spessore degli strati misurati al profilometro è di circa 8300nm per il GTA\_b, mentre è leggermente inferiore per quanto riguarda il GTA\_c, il quale ha spessore di circa 7200nm.

Le prove di adesione hanno mostrato un film ben adeso per il campione GTA\_b (il nastro adesivo non crea problemi, mentre l'unghia lo scalfisce lungo i segni di prova) e minore adesione per il campione GTA\_c (il nastro adesivo non crea problemi, mentre l'unghia scalfisce molto il film a partire dalle incisioni).

Per quanto riguarda le prove di durezza il GTA\_b è segnato dalla matita di durezza H2, mentre il campione GTA\_c dalla H3.

Sono stati misurati gli angoli di contatto fra film e acqua: per il GTA\_b è di 57,12° e per il GTA\_C è di 58,78°.

Campione	Profilometro	Adesione	Durezza	Angolo Contatto
GTA_b	8300nm	Buona	H	57,12°
GTA_c	7200nm	suff	H2	58,78°

Tab.26: descrizione delle due diverse formulazioni di GTA.

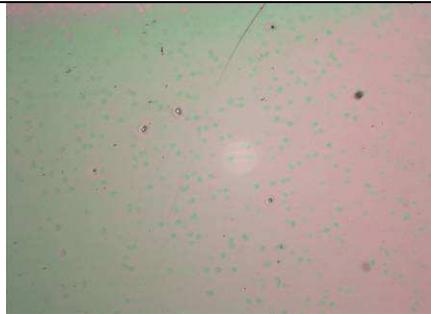
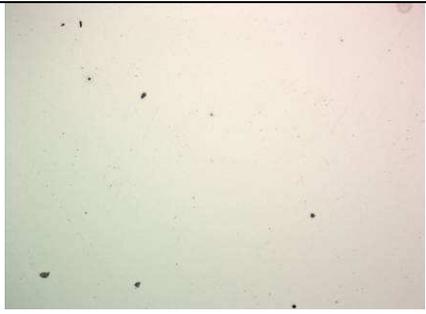
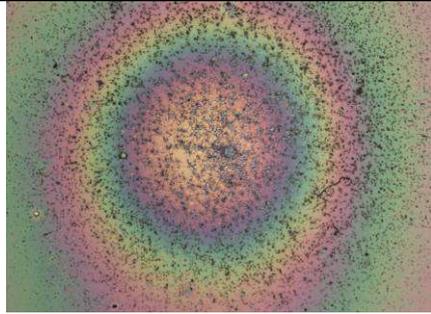
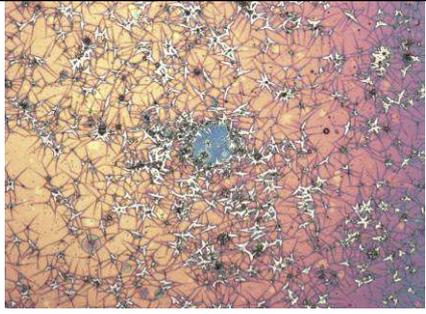
La formulazione GTA\_c è quella con il maggior tempo di gelificazione, quindi è quella scelta per le prove di rimozione al plasma atmosferico.

### Prove di pulitura con plasmatreater

È stata effettuata una prova di rimozione su di un campione di GTA\_c su silicio.

Il trattamento è stato suddiviso in intervalli in modo da poter effettuare spettroscopie IR e foto al microscopio durante le varie fasi della pulitura.

Le foto vengono riportate solo per quanto riguarda il prima e il dopo dell'intero trattamento di pulitura, in quanto le differenze ad ingrandimenti di 5X cominciano ad essere importanti solo dopo l'intero minuto di esposizione al plasma.

Tempo (sec)	Foto 1,25X	Foto 5X
0		
60		

Tab.27: foto al microscopio ottico dopo trattamento con plasmatreater.

Dalle foto ad ingrandimenti maggiori dopo la fine del trattamento salta all'occhio la fitta rete di cretature che si è creata sul film. Ma neanche la pulitura meccanica è in grado di asportare maggiormente questo strato, seppur danneggiato.

Gli spettri IR non vengono riportati in quanto non evidenziano differenze rilevanti.

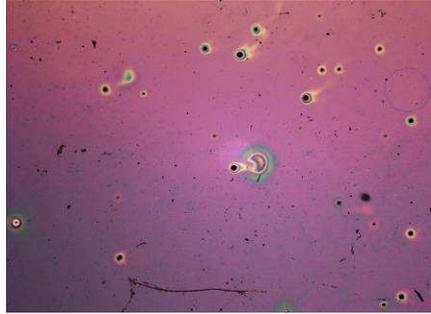
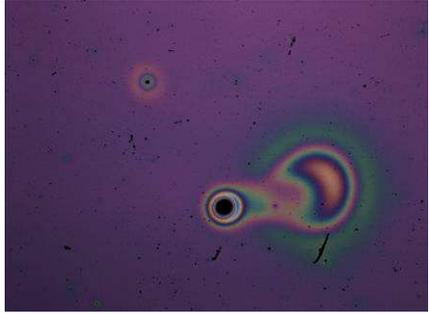
Anche l'angolo di contatto non varia in modo significativo.

### Prove di pulitura con plasma Tigres

È stata effettuata una prova di rimozione su di un campione di GTA\_c su silicio.

Il trattamento è stato suddiviso in intervalli in modo da poter effettuare spettroscopie IR e foto al microscopio durante le varie fasi della pulitura.

Le foto prima e dopo il trattamento vengono riportate nella seguente tabella.

Tempo (sec)	Foto 1,25X	Foto 5X
0		
60		

Tab.28: foto al microscopio ottico dopo trattamento con plasma Tigres.

Si può notare come il plasma Tigres non riesca neanche a creare una rete di crettature sulla superficie del campione. Il trattamento è stato portato fino a 120secondi, ma senza modifica della situazione raggiunta a 60secondi.

Gli spettri IR non vengono riportati perchè non evidenziano differenze rilevanti prima e dopo il trattamento.

L'angolo di contatto non ha subito variazioni significative.

### Deposizioni a doppio strato su Paraloid B72

La sintesi del GTA diluito con l'aggiunta di HDTMS è quella che produce i film con migliori caratteristiche e che siano utilizzabili a temperatura ambiente. Resta però da risolvere un problema: il plasma atmosferico non è stato in grado di rimuovere questi protettivi, ma solo di danneggiarli superficialmente.

A questo scopo si è deciso di provare a formare un doppio strato. Un primo strato di un polimero organico, rimovibile con il plasma atmosferico, che faccia da base per un successivo strato di sol-gel ibrido organico-inorganico.

Questo doppio strato ha lo scopo di aiutare il plasma ad arrivare a fondo nella pulitura, rimuovendo interamente il sol-gel ibrido.

### Deposizione Paraloid B72

Il primo polimero testato è stato il Paraloid B72, un polimero acrilico molto utilizzato nel campo del restauro.

Il Paraloid B72 è stato portato al 5%w in etil acetato e quindi depositato sui due diversi supporti.

La deposizione è stata fatta con spin coating su silicio e con dip coating su vetri. I parametri di deposizione del polimero acrilico sono riportati nella tabella di seguito.

Substrato	rpm	Tempo (sec)
Silicio	1500	30
Vetro soda-lime	1500	30

Tab.29: parametri di deposizione.

Di seguito viene riportato lo spettro IR e la relativa descrizione.

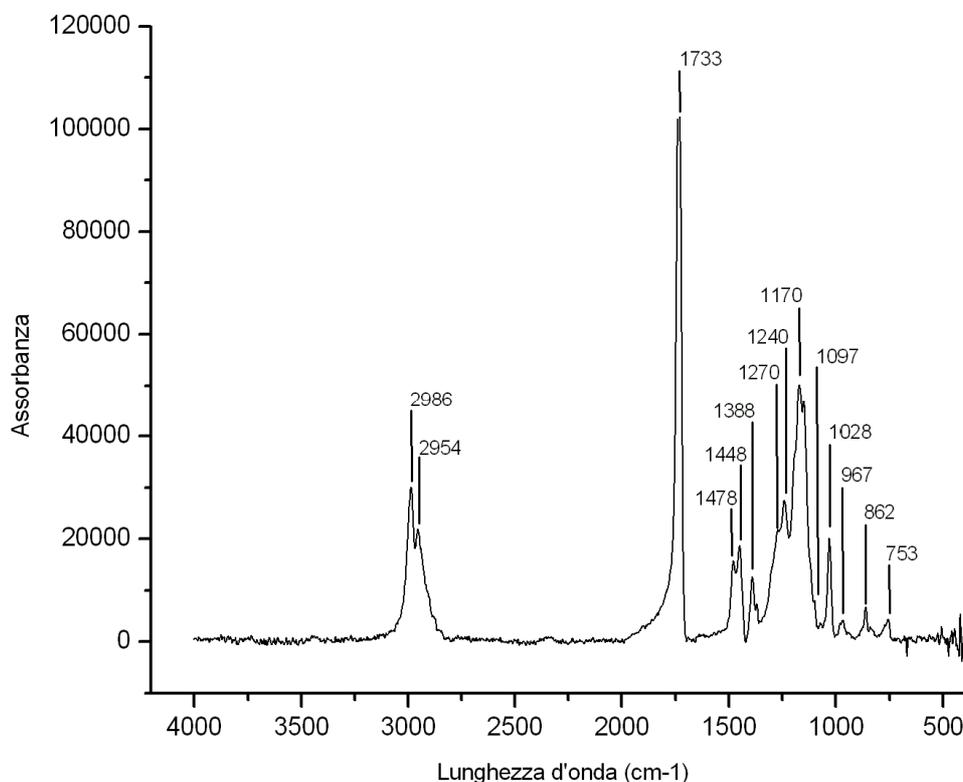


Fig.76: spettro IR del Paraloid B72.

<b>Paraloid B72</b>	
<b>Num d'onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Descrizione</b>
2800-3000	(CH) <sub>x</sub> stret.
1733	C=O stret. // Si-Acetato
1500-1100	CH <sub>2</sub> stret.
1270	C-O stret
1240	C-O stret
1097	C-O stret.
1028	C-O stret.
967	CH <sub>2</sub> stret.
1000-760	CH <sub>2</sub> stret.
862	CH <sub>3</sub> bending
753	CH <sub>3</sub> bending

Tab.30: descrizione dello spettro IR del Paraloid B72.

Lo spessore del film, misurato tramite profilometria a contatto è di circa 435nm.

Le prove di adesione hanno mostrato un film abbastanza adeso al substrato. Intatti il test con nastro adesivo non ha creato problemi al rivestimento, ma il test con l'unghia ha asportato con relativa facilità parte del film.

Per quanto riguarda la durezza, il film è già strisciato in modo molto evidente dalla matita più morbida, la B9.

L'angolo di contatto medio misurato 69,44°.

<b>Campione</b>	<b>Profilometro</b>	<b>Adesione</b>	<b>Durezza</b>	<b>Angolo Contatto</b>
<b>Paraloid B72</b>	435nm	Suff	<B9	69,44°

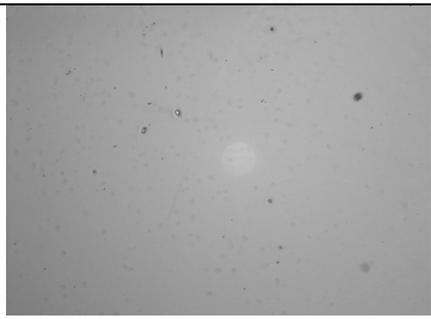
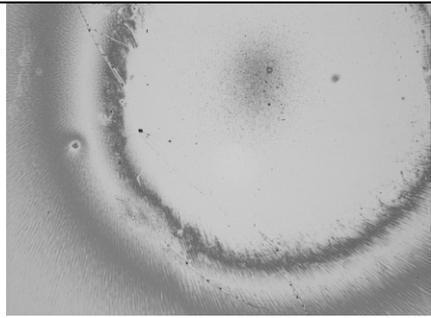
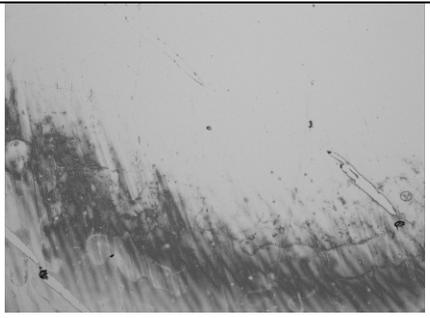
Tab.31: descrizione del film di Paraloid B72.

### **Prove di pulitura con plasmatreater**

È stata effettuata una prova di rimozione su di un campione di Paraloid B72 su silicio.

Il trattamento è stato suddiviso nei soliti intervalli di tempo.

Di seguito vengono riportate le immagini al microscopio ottico prima e dopo la pulitura.

Tempo (sec)	Foto 1,25X	Foto 5X
0		
60		

Tab.32: foto l microscopio ottico dopo trattamento con plasmatreater.

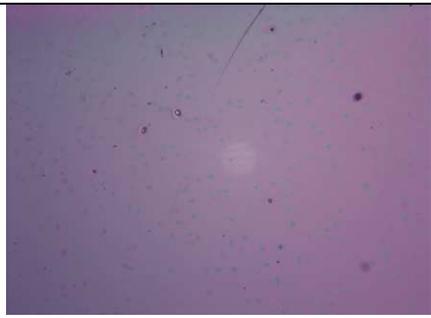
Dalle immagini è evidente la capacità del plasma di rimuovere il polimero organico.

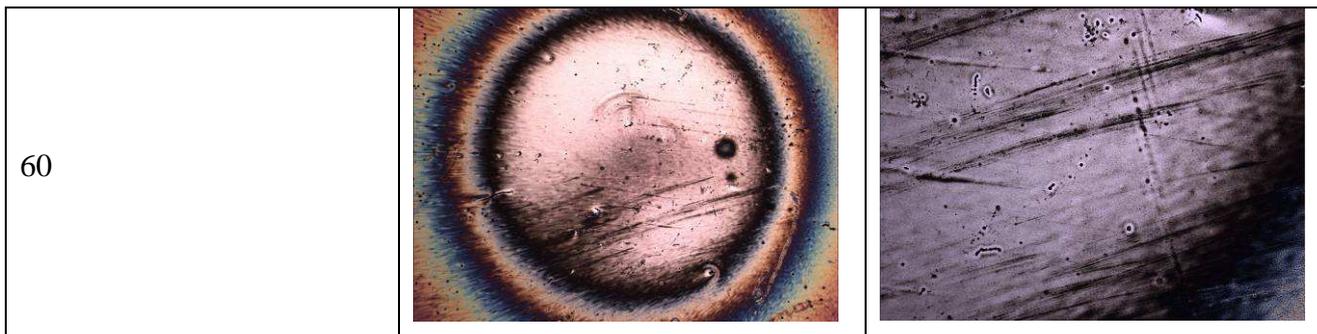
Gli spettri IR della rimozione non vengono riportati in quanto non mostrano particolari differenze (c'è un abbassamento delle intensità dei picchi, ma non particolarmente intenso), probabilmente a causa del fatto che l'area interessata dalla rimozione è minore rispetto all'area analizzata dallo spettrometro IR, che risente quindi del Paraloid B72 ancora presente attorno allo spot di prova.

### Prove di pulitura con plasma Tigres

Su di un altro campione di Paraloid B72 su silicio è stato testata l'efficienza del plasma Tigres.

Per il plasmatreater i risultati positivi erano già stati documentati da passati lavori. Quindi si è provato il plasma meno potente. I risultati sono soddisfacenti anche con questo strumento.

Tempo (sec)	Foto 1,25X	Foto 5X
0		



Tab.33: foto al microscopio ottico dopo trattamento con plasma Tigres.

Anche in questo caso gli spettri IR non vengono riportati perché non mostrano variazioni significative.

## Doppio strato

Sui campioni preparati con Paraloid B72 è stato successivamente steso uno strato di sol-gel ibrido. Si è deciso di fare un primo tentativo con il GTA\_c.

Le tecniche di deposizione e i parametri utilizzati per il secondo strato sono gli stessi sfruttati per il primo.

Di seguito viene riportato lo spettro IR e la relativa descrizione.

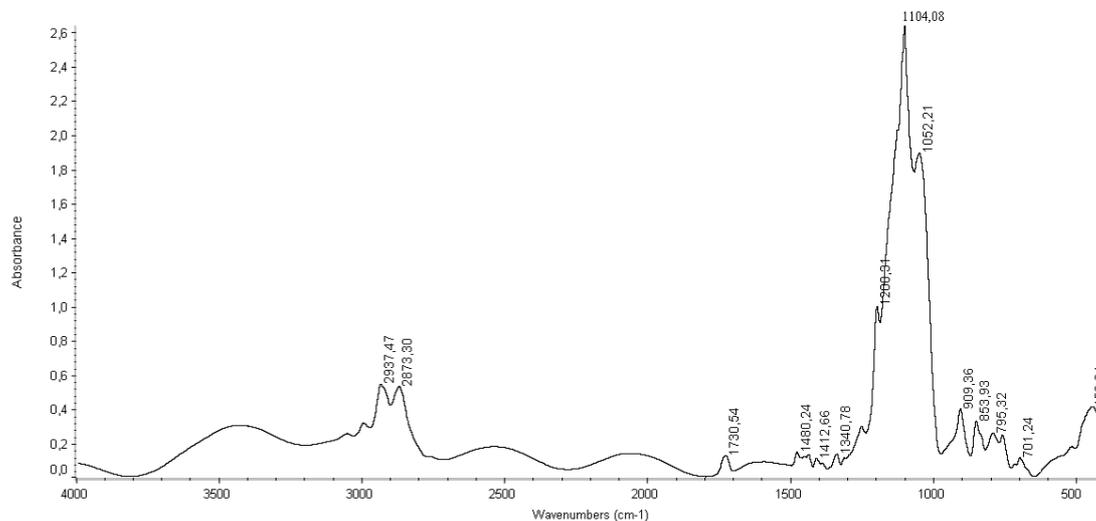


Fig.77: spettro IR del doppio strato B72\_GTA.

B72_GTA	
Num d'onda (cm <sup>-1</sup> )	Descrizione
3400-3200	OH dei legami H
3000-2800	(CH) <sub>x</sub> stret.
2937	CH <sub>2</sub> stret.
2873	CH <sub>2</sub> stret.
1731	C=O stret. // Si-Acetato

1500-1100	CH <sub>2</sub> stret.
1413	CN vibrazioni
1341	CN vibrazioni
1270	Si-C stret. // CH <sub>3</sub> bending // C-O
1254	OCH <sub>2</sub> dell'anello epossidico
1200	CH <sub>2</sub> stret. // Si-CH <sub>2</sub> // SiO <sub>2</sub>
1105	C-O stret. // Si-O-Si stret. asim.
1052	Si-O-Si stret. asim.
1000-760	CH <sub>2</sub> stret.
909	OCH <sub>2</sub> dell'anello epossidico
854	Si-C stret. // CH <sub>3</sub> bending
795	Si-O-Si stret. simm.
762	CH <sub>3</sub> bending

Tab.34: descrizione dello spettro del doppio strato B72\_GTA.

Come si può notare, sono presenti picchi di entrambi gli strati. La maggior parte dei picchi relativi al Paraloid B72 sono coperti o coincidenti con i picchi del sol-gel ibrido, ma resta evidente un piccolo caratteristico del polimero non interferito: il picco a 1731cm<sup>-1</sup>.

Il test di adesione ha mostrato un rivestimento abbastanza resistente. Il test con nastro adesivo non crea problemi, mentre con l'unghia si riesce a scalfire gli strati lungo i tagli fatti per il test stesso. Nel test di durezza il film viene segnato da una matita di durezza H2, quindi la durezza del rivestimento a doppio strato è H.

Per quanto riguarda l'angolo di contatto, questo sul doppio strato misura 60,14°.

Campione	Adesione	Durezza	Angolo Contatto
<b>Paraloid B72_GTA</b>	Buona	H	60,14°

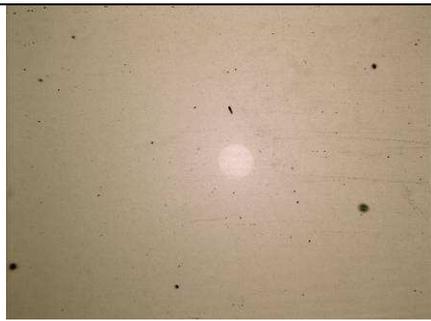
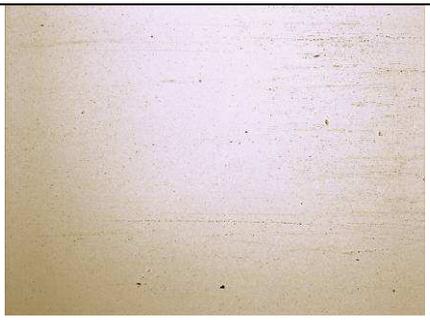
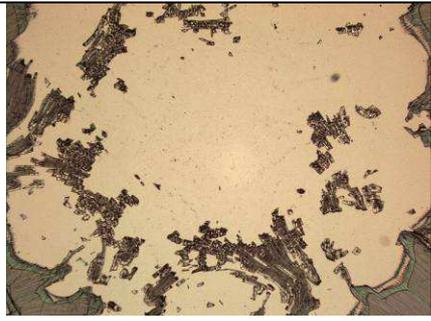
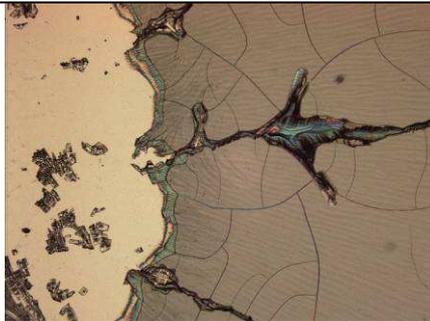
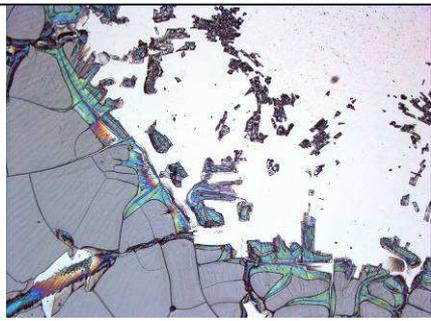
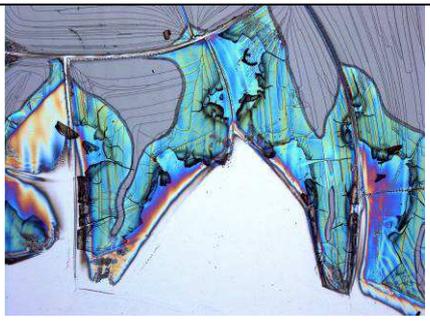
Tab.35: descrizione del film a doppio strato B72\_GTA.

Il film risulta essere trasparente ed omogeneo, ma l'area interessata dalla deposizione del solo polimero, vicino all'area di confine con il doppio strato, risulta opacizzata (l'argomento verrà discusso in seguito).

### **Prove di pulitura con plasmatreater**

Su campioni di silicio è stata fatta una prova di rimozione con il plasmatreater.

Di seguito vengono riportate le immagini al microscopio ottico.

Tempo (sec)	Foto 1,25X	Foto 5X
0		
5		
10		

Tab.36: foto al microscopio ottico dopo trattamento con plasmatreater.

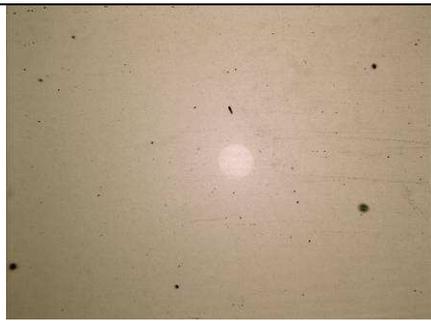
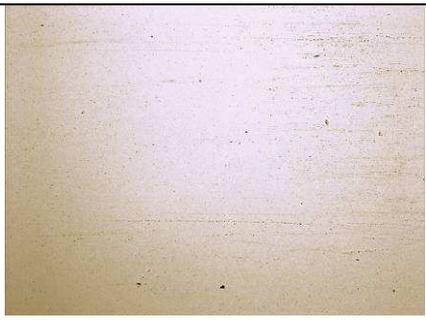
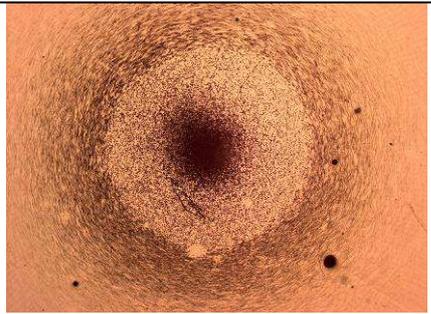
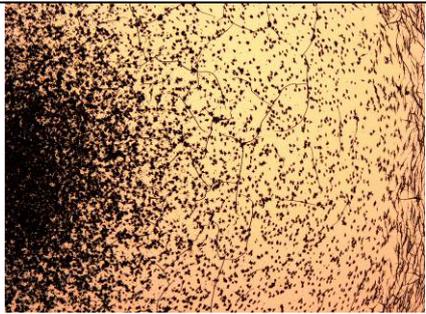
Come si può vedere dalle immagini, la rimozione è molto efficace. Già a 10secondi si può interrompere il trattamento in quanto la rimozione è completa e lo spot ha il diametro massimo raggiungibile con un trattamento puntuale.

Gli spettri IR, nonostante ciò, non mostrano particolari differenze, se non un maggior contributo da parte del Paraloid B72, riscontrabile in un aumento d'intensità del picco a  $1731\text{cm}^{-1}$ , probabilmente dovuto al fatto che lungo i bordi dallo spot (come visibile dalle foto a 10secondi di trattamento) la rimozione ha lasciato scoperto del polimero.

Dopo la pulitura con plasma atmosferico l'angolo di contatto è di  $29,46^\circ$ , quindi vicino all'angolo di contatto del solo substrato vergine.

### Prove di pulitura con plasma Tigres

Le prove di rimozione sono state fatte anche con il plasma meno potente.

Tempo (sec)	Foto 1,25X	Foto 5X
0		
60		

Tab.37: foto al microscopio ottico dopo trattamento con plasma Tigres.

Il tentativo di pulitura al plasma ad azione più blanda fra i due a disposizione nel laboratorio, non ha portato ai risultati sperati.

Come si vede dalle foto, infatti, sul film si crea una fittissima rete di cretature, ma neanche la pulitura meccanica con un cottoncino imbevuto d'acqua è in grado di eliminare il rivestimento.

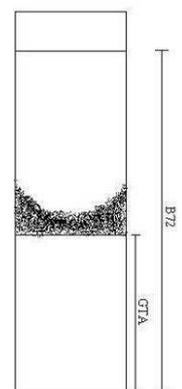
Per quanto riguarda gli spettri IR, non si notano cambiamenti prima e dopo il trattamento al plasma e lo stesso vale per la misura dell'angolo di contatto.

## Modifiche nella formulazione

Visti i risultati delle precedenti prove di rimozione con il plasma portatile appare necessario apportare delle modifiche alla formulazione di sol-gel ibrido organico-inorganico precedentemente studiata.

Le modifiche pensate sono state le seguenti: diluire il sol-gel ibrido per ottenere un film più sottile, aggiungere silani idrorepellenti che, oltre ad aumentare il valore dell'angolo di contatto, aumentino anche la percentuale di sostanza organica nel film finale.

Fig.78: schema di come appare il vetrino in seguito a deposizione del doppio strato.



L'aggiunta di alcool per diluire la soluzione, però potrebbe causare problemi allo strato polimerico fra materiale da proteggere e sol-gel ibrido.

Durante la deposizione a dip (ed anche successive deposizioni a pennello) si è notato che il sol-gel va a reagire con il Paraloid B72 sciogliendolo leggermente. Questa osservazione è stata possibile perchè sui vetrini la deposizione del sol-gel interessava un'area inferiore di deposizione, e sull'area interessata solo dalla deposizione del polimero, al confine con la zona con il doppio strato, si può facilmente notare un'opacizzazione del polimero stesso (area scura nel disegno a lato).

Ciò può essere dovuto ai vapori dell'alcool prodotto dalle reazioni del sol-gel, i quali possono andare a solubilizzare parte del vicino Paraloid B72, o a causa della migrazione del sol-gel ibrido all'interno dello strato di polimero.

Questo ha portato alla necessità di fare test più approfonditi. Si è deciso di fare delle nuove deposizioni di Paraloid B72 su vetrini e farlo asciugare in 3 differenti tempi e modi prima di procedere con le nuove deposizioni di GTA\_c.

<b>Asciugatura</b>
T <sub>amb</sub> una mattina
T <sub>amb</sub> un giorno
50°C un'ora.

Tab.38: diversi metodi d'asciugatura.

Su ognuno di questi test è stato poi depositato lo strato sol-gel ibrido organico-inorganico, anche questo con differenti caratteristiche: visto che il sol-gel ibrido GTEt\_HD30% è quello con le migliori caratteristiche, ma contiene anche una grande percentuale di solvente, si è deciso di diluire in GTA\_c con due diversi solventi in diverse percentuali in peso rispetto al GTA stesso. Ciò con lo scopo di osservare l'azione di una maggior quantità di alcool a contatto con il polimero. I solventi scelti sono stati etanolo e butanolo. Questo secondo solvente è meno polare del primo, quindi potrebbe creare meno problemi al delicato strato di polimero sottostante.

<b>Contenuto di etanolo (%w)</b>	<b>Contenuto di butanolo (%w)</b>
0	0
25	25
50	50

Tab.39: aggiunte di alcool al sol-gel.

Il responso è subito visibile, pochi secondi dopo la deposizione del secondo strato.

Le differenze nel metodo di asciugatura del polimero organico non danno alcun tipo di differenza nel risultato ottenuto da tali test. Le differenze di diluizione del sol-gel ibrido, invece, sì: il sol non

diluito provoca l'alone già menzionato. Il sol con l'aggiunta del 25%w di solvente (etanolo o butanolo danno gli stessi risultati) crea problemi non solo sull'area occupata solo dal polimero, ma su tutta l'area del doppio strato vero e proprio, infatti il rivestimento finale risulta rugoso, con moltissime imperfezioni assenti prima dell'ultima deposizione. Nel caso del sol-gel ibrido con l'aggiunta del 50%w di solvente l'intero rivestimento nell'area del doppio strato risulta opaco e rugoso, evidenziando una forte solubilizzazione del polimero organico sottostante.

In base ai risultati ottenuti è evidente che il Paraloid B72 non è resistente all'azione dell'alcool, e di conseguenza non può essere utilizzato come strato fra materiale da proteggere e sol-gel ibrido organico-inorganico.

Anche la resistenza all'alcool dell'Acrylic AC33 è stata testata ottenendo gli stessi risultati raggiunti con il Paraloid B72.

## **Formulazione GTAF**

La formulazione del GTA, pur non essendo removibile con il plasma atmosferico portatile, ha dato un film dalle buone caratteristiche ottiche, di adesione e durezza e consente di lavorare a temperatura ambiente.

Si è quindi deciso di provare a tenere questa formulazione, apportandovi modifiche in grado di andare a migliorare due fattori importanti in questo lavoro di tesi: l'idrofobicità del film e la rimovibilità al plasma.

A questo scopo si è deciso di provare ad aggiungere alla soluzione dei silani fortemente idrofobici e in grado di portare un'importante contributo in percentuale di parte organica nel film finale.

Il primo silano ad essere testato è stato un fluorurato, l'1H,1H,2H,2H,-perfluorooctiltrirossi silano.

Per la preparazione della miscela sol-gel è stata seguita la seguente ricetta:

<b>Reagenti</b>	<b>Quantità (g)</b>
GLYMO	38
TEOS	16
Acido Cloridrico (0,1 M)	14,4
1H,1H,2H,2H,-perfluorooctiltrirossi silano (FTES)	0,6
EtOH	10

Tab.40: ricetta del GTAF.

GLYMO, TEOS e acido sono stati introdotti sotto agitazione in un becher seguendo l'ordine riportato in tabella. Dopo una notte di agitazione è stato aggiunto goccia a goccia il silano idrofobico precedentemente sciolto in etanolo.

La soluzione risultante si mostra subito molto opaca, probabilmente a causa della separazione di fase del silano fluorurato. La situazione non migliora di molto neanche dopo una notte di agitazione, quindi comunque non adatta al nostro scopo.

Anche l'introduzione del nuovo silano precedentemente sciolto in etanolo non dà risultati incoraggianti. Nonostante la soluzione risulti meno opaca, la deposizione risulta estremamente disomogenea, non bagna bene la superficie e presenta aree opache.

È stato testato anche il trimetil-etossi silano (0,4g), pur non avendo una grande componente organica, ma anche in questo caso la separazione di fase ha reso impossibile una deposizione omogenea.

## **Formulazione GTA\_HD**

Visto l'insuccesso del FTES, si è cercato un altro silano idrofobico per migliorare il grado di idrofobicità e la rimovibilità.

A questo scopo è stato utilizzato l'esadeciltrimetossi silano.

Per la preparazione della miscela sol-gel è stata seguita la seguente ricetta:

<b>Reagenti</b>	<b>Quantità (g)</b>
GLYMO	38
TEOS	16
Acido Cloridrico (0,1 M)	14,4
Esadeciltrimetossi silano (HDTMS)	0,6

Tab.41: ricetta per il GTA\_HD.

GLYMO, TEOS e acido sono stati introdotti sotto agitazione in un becher seguendo l'ordine riportato in tabella. Dopo un'ora di agitazione è stato aggiunto goccia a goccia il silano idrofobico (1,46% molare sul totale degli altri silani).

La soluzione risultante mostra una evidente separazione di fase per quanto riguarda l'ultima aggiunta, la quale resta sulla superficie della soluzione anche dopo un giorno di agitazione.

Perciò l'HDTMS è stato sciolto in etanolo prima di aggiungerlo al GT. Si è quindi testata la seguente formulazione:

Reagenti	Quantità (g)
GLYMO	38
TEOS	16
EtOH	10
Esadeciltrimetossi silano (HDTMS)	0,6
Acido Cloridrico (0,1 M)	14,4

Tab.42: ricetta modificata per il GTA\_HD.

L'HDTMS è stato miscelato all'etanolo e lasciato in agitazione alcuni minuti per renderne completa la solubilizzazione. Quindi è stato aggiunto alla soluzione GT preparata il giorno precedente.

La soluzione risultante inizialmente è trasparente, ma ingloba molta aria. Nel tempo diventa opaca e si evidenzia la separazione di fase.

Vista l'iniziale omogeneità della soluzione, si è deciso di approfondire ulteriormente questa formulazione, cercando di migliorarla.

## Formulazione GTEt

La formulazione GTA sembra la miglior opzione fra quelle testate fin'ora. Ma è necessario aumentare l'idrofobicità dello strato e la sua rimovibilità al plasma atmosferico.

A tale scopo la formulazione è stata modificata.

Si testa, in questa formulazione, l'aggiunta di esadecil trimetossi silano per aumentare l'angolo di contatto finale. Mentre per aumentare la rimovibilità del film si è provato a diminuire lo spessore dello strato diluendo la soluzione.

Reagenti	Quantità (g)
EtOH	35
$\gamma$ -Glicidossipropil-trimetossilano (GLYMO)	38
Tetraetilortosilano (TEOS)	16
Acido cloridrico 0,1M	14,4
Acido cloridrico 1M	0,5
Esadecil trimetossi silano (HDTMS)	5%-20%
3-amminopropiltrirossisilano (APTES)	0,13 (su ogni 10g)

Tab.43: ricetta per il GTEt.

I reagenti sono stati introdotti sotto agitazione in un pallone secondo questo ordine: 35g di etanolo, 38g di glymo (GLYMO), il TEOS e l'acido cloridrico 0,1M. Tale miscela è stata lasciata in agitazione un'intera notte. Questa soluzione sarà in seguito denominata GTEt.

Il risultato è una soluzione trasparente, ma caratterizzata dalla presenza di alcune bolle e alcuni filamenti in sospensione. Ciò è probabilmente sintomo di una non completa reazione, si è perciò aggiunta una piccola quantità di acido concentrato che ha portato alla completa reazione dopo un'altra ora di agitazione.

È stato quindi aggiunto goccia a goccia il silano idrorepellente e il tutto è stato lasciato in agitazione fino ad ottenere una soluzione trasparente ed omogenea.

L'agente reticolante, cioè l'APTES, viene aggiunto appena prima della deposizione.

La deposizione, visto che il suo solo scopo era quello di vedere se l'aggiunta di alcool migliorava l'incorporazione del silano idrofobico (togliendo opacità alla soluzione) e la deposizione, è stata fatta a pennello, pur essendo questo un metodo che crea film di spessore non perfettamente omogeneo e riproducibile.

Il GTEt è stato suddiviso in più porzioni, e a queste sono state fatte le varie aggiunte.

La prima prova di deposizione ha riguardato il GTEt senza l'aggiunta di componenti per aumentare l'idrorepellenza del film. Quindi è stato aggiunto solo il reticolante ed è stata subito effettuata la deposizione.

La soluzione di GTA diluito bagna bene i diversi substrati ed asciuga velocemente.

Lo spessore del solo strato di sol-gel ibrido dato a pennello è di 5817nm.

Il tempo di gelificazione della soluzione rimanente è di circa un giorno.

Ad un'altra porzione è stato aggiunto l'esadeciltrimetossi silano. Anche questa aggiunta è stata fatta goccia a goccia durante l'agitazione del sol, ma vista la difficile omogeneizzazione di questo silano, la quantità prestabilita di composto è stata divisa in due parti uguali, le quali sono state aggiunte ad un'ora di distanza una dall'altra e il tutto è stato lasciato in agitazione altre due ore.

Il film ottenuto è omogeneo e trasparente.

Lo spessore del solo strato di sol-gel ibrido dato a pennello è di 6119nm.

## Formulazione GTet\_HD

La formulazione GTA con l'aggiunta di HDTMS sembra essere la miglior opzione fra quelle considerate, quindi è su questa che si concentreranno maggiormente i prossimi approfondimenti.

È stata ulteriormente modificata: rispetto alla precedente GTet nel tentativo di creare uno strato più sottile per cercare di renderlo più facilmente asportabile con la tecnica del plasma atmosferico.

La modifica consiste nell'aumentare la quantità di etanolo.

La maggior quantità di solvente dovrebbe facilitare anche l'aggiunta di silani che possano modificare idrofobicità o contenuto di parte organica del film.

Inizialmente è stata fatta la sintesi del solo GTA diluito. In una seconda parte si lavorerà sull'aggiunta dell'HDTMS.

La nuova formulazione è quindi la seguente:

Reagenti	Quantità (g)
EtOH	70
$\gamma$ -Glicidossipropil-trimetossilano (GLYMO)	19
Tetraetilortosilano (TEOS)	8
Acido cloridrico 0,1M	7,2
Acido cloridrico 1N	1,563ml
APTES	3% w

Tab.44: ricetta definitiva per il GTet.

I reagenti sono stati introdotti sotto agitazione in un pallone secondo questo ordine: 55g di etanolo (gli altri 15g verranno utilizzati per sciogliere l'HDTMS prima di unirlo al sol), 19g di GLYMO, il TEOS e l'acido cloridrico 0,1M. Tale miscela è stata lasciata in agitazione un'intera notte e poi è stato aggiunto l'acido cloridrico 1N. Da ora il nominativo "GTet" non sarà più utilizzato per la precedente formulazione, ma per questa formulazione ulteriormente diluita.

L'agente reticolante, cioè l'APTES, viene aggiunto appena prima della deposizione.

Le deposizioni sono state effettuate con dip coter, secondo i seguenti parametri:

Substrato	Velocità di emersione	Umidità relativa
Silicio	200 mm/min	< 20%
Vetro soda-lime	200 mm/min	< 20%

Tab.45: parametri di deposizione.

Le deposizioni sono state effettuate ad intervalli regolari di tempo, da quando è stato inserito in soluzione l'agente reticolante nelle 24ore successive.

Gli intervalli di tempo decisi a priori sono: pochi minuti dopo l'aggiunta dell'APTES, dopo 1ora, 2ore, 4ore, 6ore e 24ore.

Il risultato è, per tutte le deposizioni ai vari tempi, un film omogeneo, trasparente, che bagna bene la superficie trattata.

È stata effettuata la caratterizzazione del film tramite spettrometria IR per ogni deposizione, a tutti gli intervalli di tempo di riposo della soluzione, ma non si evidenziano differenze significative.

Viene di seguito riportato il grafico effettuato dopo le 24ore.

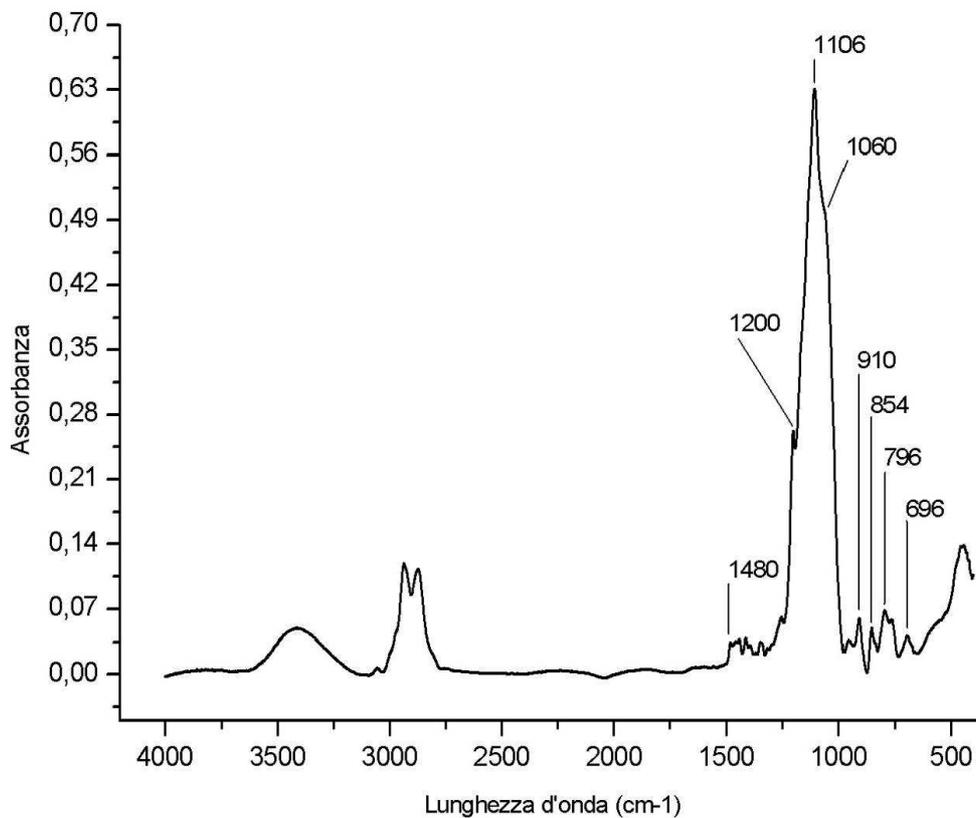


Fig.79: spettro IR del GTEt.

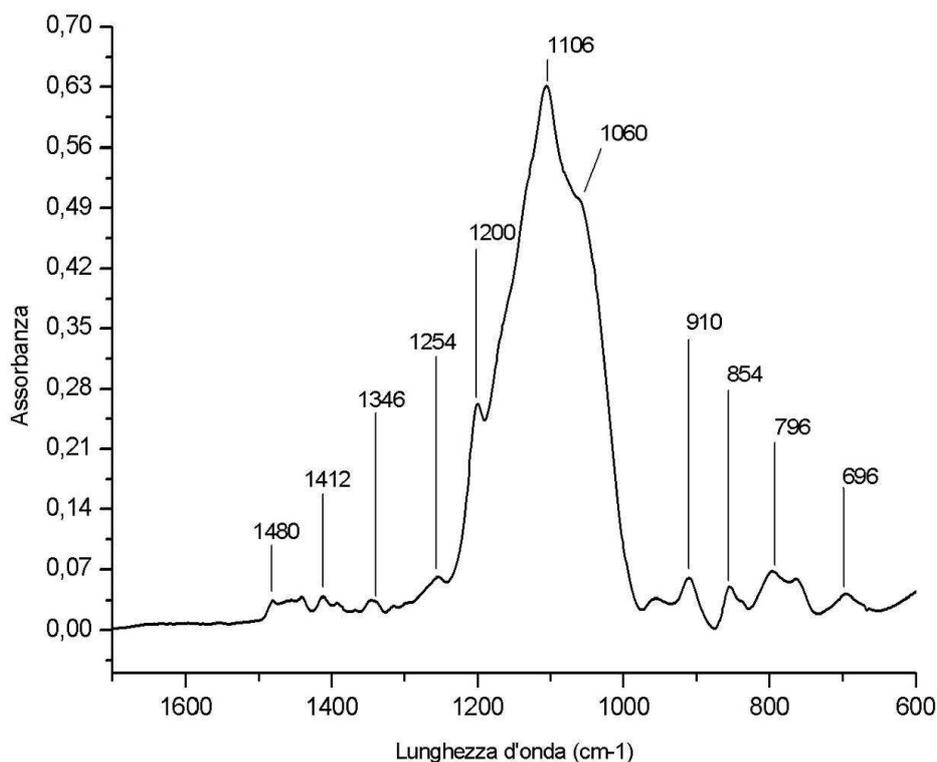


Fig.80: ingrandimento dello spettro IR del GTEt da 1500 a 600 $\text{cm}^{-1}$ .

Num d'onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Descrizione
3600-3100	OH dei legami H
2800-3000	CH <sub>2</sub> stret.
1500-1100	CH <sub>2</sub> stret.
1480	CH <sub>2</sub> stret.
1412	CN vibrazioni
1346	CN vibrazioni
1254	OCH <sub>2</sub> dell'anello epossidico
1200	CH <sub>2</sub> stret. // Si-CH <sub>2</sub> // SiO <sub>2</sub>
1106	CO stret gruppi glicidossi e metossi // Si-O-Si stret. asimm.
1060	Si-O-Si stret. asimm.
1000-750	CH <sub>2</sub> stret.
910	OCH <sub>2</sub> dell'anello epossidico
854	Si-C stret. // CH <sub>3</sub> bending
796	Si-O-Si stret. simm.
696	CN deformazione

Tab.46: descrizione dello spettro IR del GTEt.

Per ognuna delle deposizioni sono state fatte le misure di spessore del film al profilometro. Nella tabella seguente vengono riportati i valori medi dello spessore del film sui vari campioni.

Le deviazioni standard sono state calcolate separatamente per i campioni su supporto di silicio e su vetrino soda-lime.

I valori delle deviazioni standard sono quindi i seguenti:

- su silicio:  $\pm 1,86\text{nm}$ ;
- su vetrino:  $\pm 2,06\text{nm}$ .

Tempo (ore)	Silicio (nm)	Vetrino (nm)
0	513,33	579,33
1	538,33	652,67
2	600,67	614,25
4	683,00	735,33
6	721,00	781,00
24	1354,33	1324,25

Tab.47: spessori dei film di GTEt a diversi tempi di riposo della soluzione.

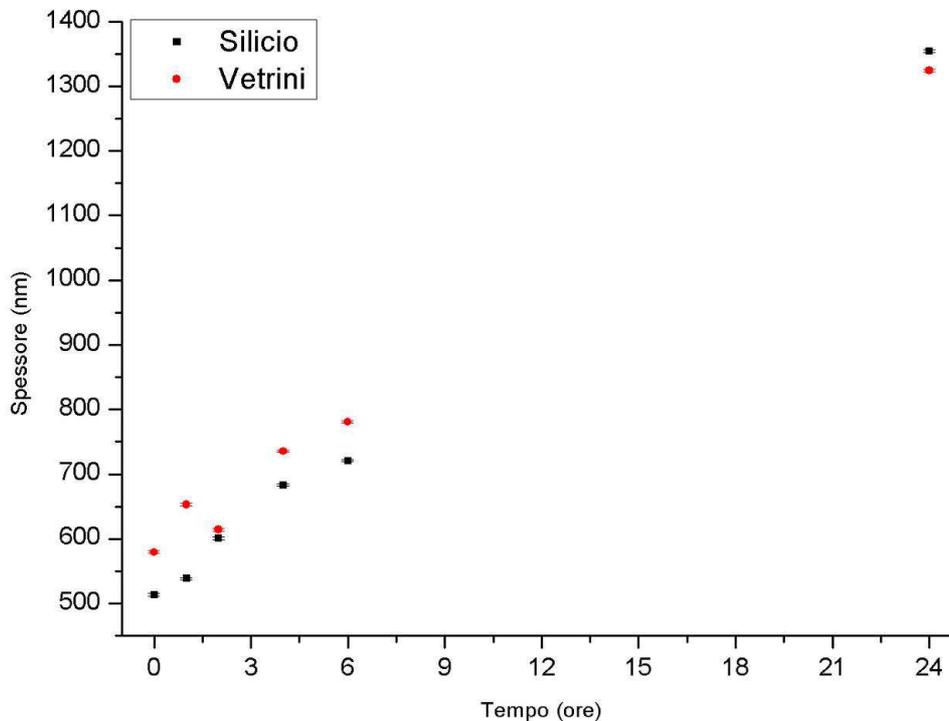


Fig.81: andamento degli spessori in funzione del tempo di riposo del sol.

Come si nota dal grafico su entrambi i supporti i valori continuano a crescere con l'aumentare della viscosità della soluzione, seguendo un andamento lineare nel tempo. Lo spessore risulta maggiore sul supporto di vetro

L'adesione al substrato è sufficiente. La prova con il nastro adesivo non ha causato particolari problemi, ma la prova con l'unghia va a scalfire con facilità il film.

Per quanto riguarda la durezza del film, questo viene segnato da una matita di durezza 3B per il film depositato a  $t=0$ ore (durezza del film è quindi 2B), per crescere gradualmente fino ad arrivare alla

deposizione effettuata a t=24ore, la quale è segnata da una matita di durezza HB (la durezza del film è quindi B).

Anche l'angolo di contatto è stato misurato per le varie deposizioni ai diversi tempi e su entrambi i tipi di supporto, come illustrato nella seguente tabella.

Le deviazioni standard sono state calcolate separatamente per silicio e vetrino, e sono:

- su silicio:  $\pm 0,27^\circ$ ;
- su vetrino:  $\pm 0,40^\circ$ .

Tempo (ore)	Silicio (gradi)	Vetrino (gradi)
0	63,42	63,30
1	63,45	64,73
2	63,89	64,94
4	63,72	67,11
6	64,23	66,75
24	63,92	66,07

Tab.48: angoli di contatto ai diversi tempi di riposo del sol.

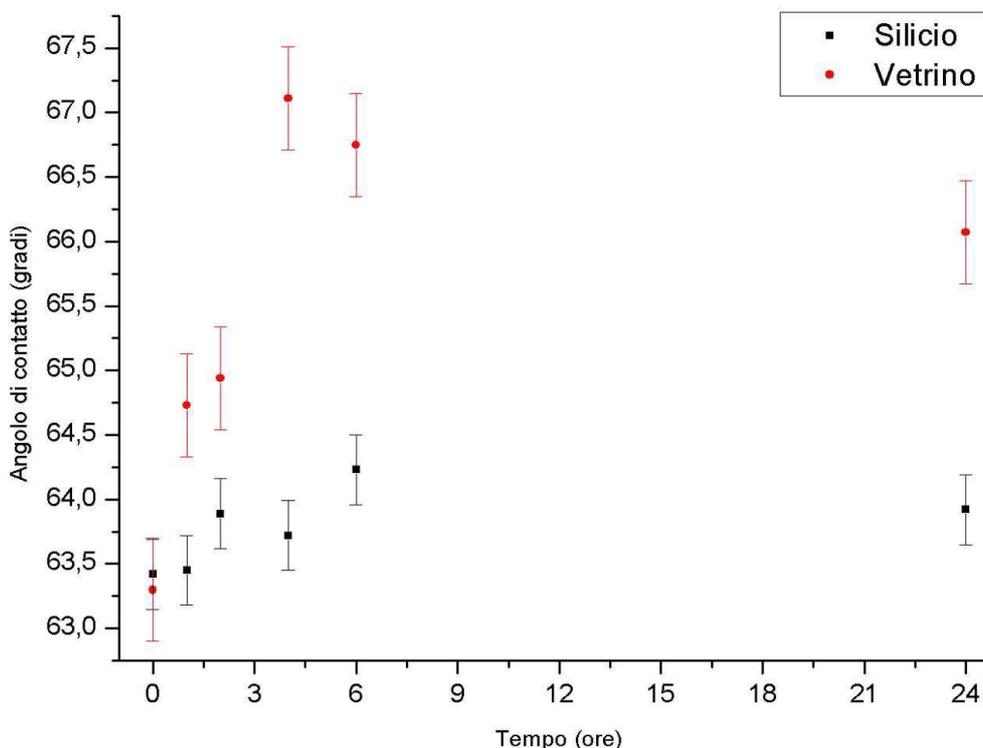


Fig.82: andamento degli angoli di contatto in funzione del tempo di riposo del sol.

Dal grafico si può notare come il film (partendo dal presupposto che sia considerato idrofobico un film i cui angoli di contatto superino i  $90^\circ$ ) non possa essere considerato idrofobico.

Fra le due serie di campioni, comunque, quelli con maggior potere idrofobico sono quelli in cui il substrato è il vetrino soda-lime.

I valori degli angoli di contatto tendono a crescere nel tempo nelle prime 6ore, per poi stabilizzarsi. Nonostante ciò le differenze fra i vari campioni è molto piccola (3,45° fra valore minimo e valore massimo su vetrino ed appena 0,81° su silicio).

#### **Aggiunte di silani idrofobici: FTES**

Prima di procedere con la sintesi del sol-gel ibrido con HDTMS, si è deciso di fare un ulteriore tentativo con il FTES (1H,1H,2H,2H,-perfluorooctiltrirossi silano), vista la sua maggior capacità di aumentare l'idrofobicità di un film. Vista la difficoltà di sciogliere tale silano si è scelto di provare ad inserirlo in questa formulazione GTA diluita, ed in piccola quantità, aggiungendo anche dell'HDTMS per alzare la percentuale di composti idrorepellenti.

Quindi a 10g di sol sono stati aggiunto HCl 1N (0,15ml), HD (0,7ml) e FTES (0,17ml).

Le deposizioni fatte a pennello risultano opache e bagnano male in substrato. Quindi il FTES è stato definitivamente scartato.

#### **Aggiunte di silani idrofobici: HDTMS**

L'angolo di contatto del GTA diluito, come si è visto, non è molto elevato, quindi il film non può essere considerato idrofobico. L'idrofobicità non è una caratteristica necessaria nel trattamento protettivo dei metalli, ma è importante nel trattamento di materiali lapidei.

Allo scopo di aumentare l'angolo di contatto, quindi, è stato aggiunto alla formulazione un silano maggiormente idrofobico, l'esadeciltrimetossi silano (HDTMS).

Questa aggiunta è stata sperimentata in diverse percentuali: 5%, 10%, 20% e 30%.

Le percentuali sono state calcolate rispetto agli altri silani presenti nella formulazione (GLYMO e TEOS).

Al sol-gel ibrido di base sono state quindi aggiunte, volta per volta, le diverse aliquote di HDTMS. Prima dell'aggiunta, il silano idrofobico è stato miscelato con una parte di etanolo appositamente tenuta da parte. Dopo un'ora di agitazione della miscela è stato aggiunto l'APTES, e dopo pochi minuti di agitazione, si è proceduto con la deposizione dei film.

Le deposizioni sono state fatte ad intervalli regolari: 10minuti dopo l'aggiunta dell'agente reticolante, e poi dopo 1, 2, 4, 6 e 24ore per quanto riguarda il sol-gel con meno HDTMS, mentre per le altre tre formulazioni si è proseguito con le deposizioni anche dopo 26, 28 e 30ore dall'aggiunta dell'APTES.

Tali deposizioni sono state fatte con dip coater, sempre rispettando i parametri indicati per la deposizione della formulazione base.

La reazione che ci si aspetta di ottenere per ottenere un innalzamento dell'idrofobicità è la seguente:

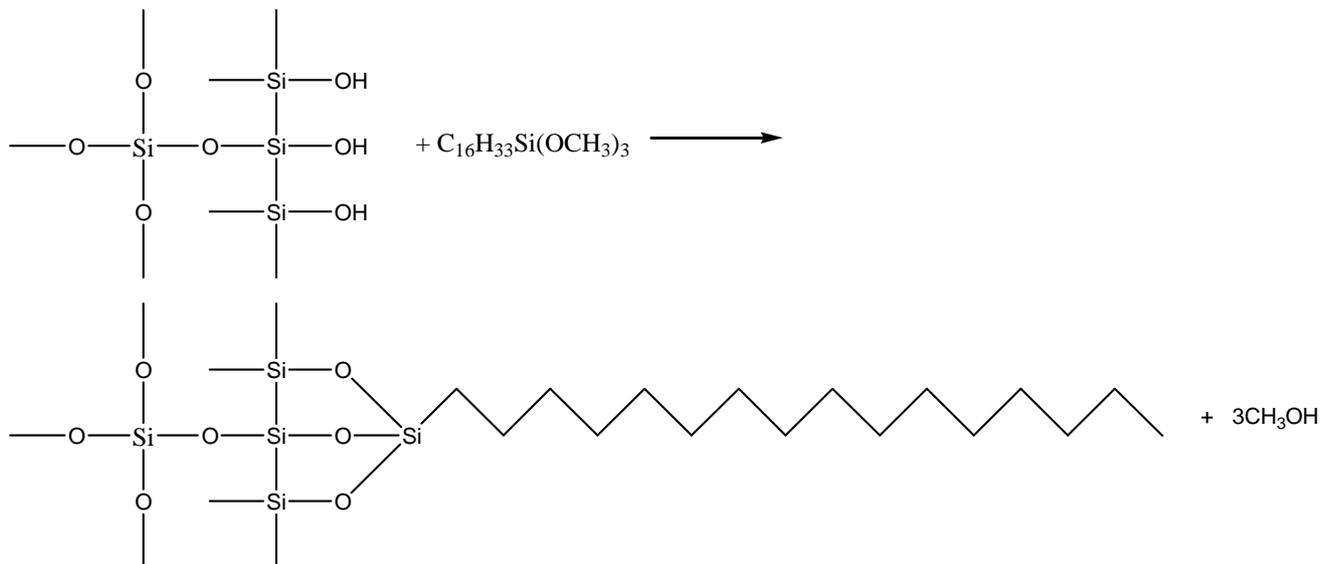


Fig.83: rappresentazione della reazione fra sol-gel e silano idrofobico.

### GTEt HD5%

La prima formulazione testata contiene il 5% in moli di HDTMS rispetto alle moli totali degli altri silani.

La prima deposizione, effettuata a pochi minuti dall'aggiunta dell'APTES, mostra un film estremamente disomogeneo, che bagna male le superfici, evidenziando una notevole separazione di fase. La soluzione è stata quindi lasciata riposare un'ora e si è poi proceduto con la seconda deposizione.

La soluzione, a questo punto, bagna bene la superficie e il nuovo film risulta trasparente ed omogeneo.

A 2ore dall'aggiunta dell'agente reticolante la situazione resta invariata.

Lo stesso si può dire della deposizione a 4ore dall'aggiunta dell'APTES, anche se a questo punto la viscosità della soluzione è leggermente aumentata e lungo i bordi del vetrino trattato si viene a creare una leggera irridescenza.

A 6ore la deposizione risulta ancora trasparente ed omogenea, come il giorno seguente, a 24ore dall'aggiunta dell'agente reticolante.

La viscosità della soluzione permette la deposizione anche per tutta la seconda giornata lavorativa.

A 48ore di riposo la viscosità è ormai troppo elevata, e prima delle 60ore gelifica.

Il film è stato inizialmente caratterizzato con spettrometria IR. Viene di seguito riportato il grafico del rivestimento effettuato dopo le 24ore di riposo della soluzione.

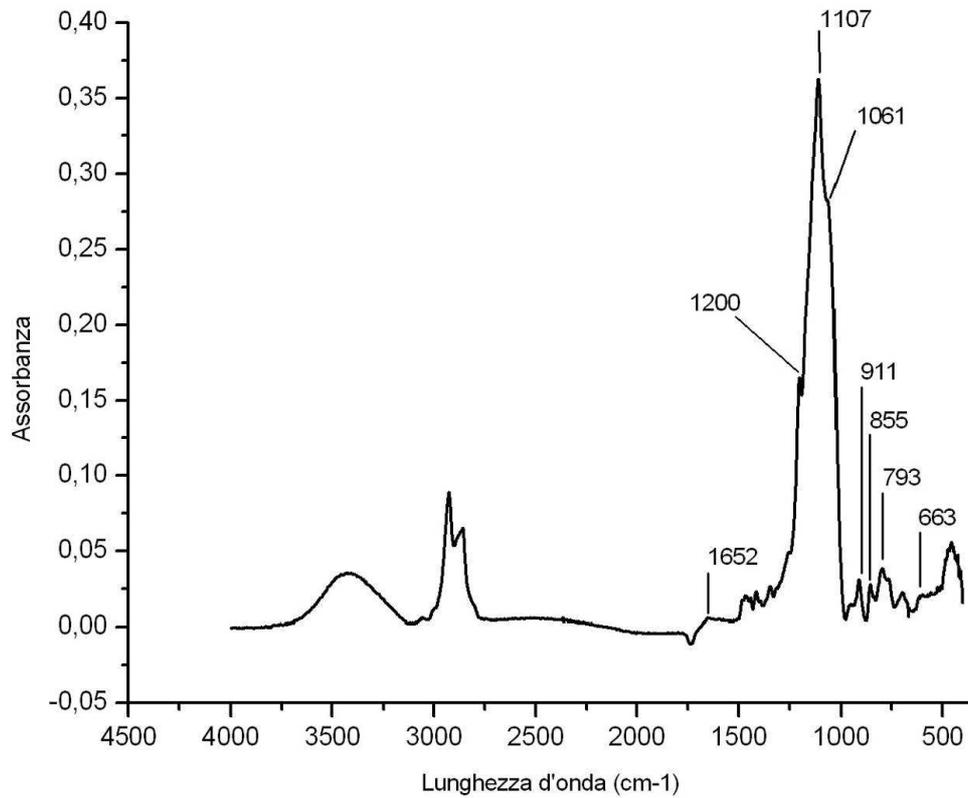


Fig.84: spettro IR del GTEt\_HD5%.

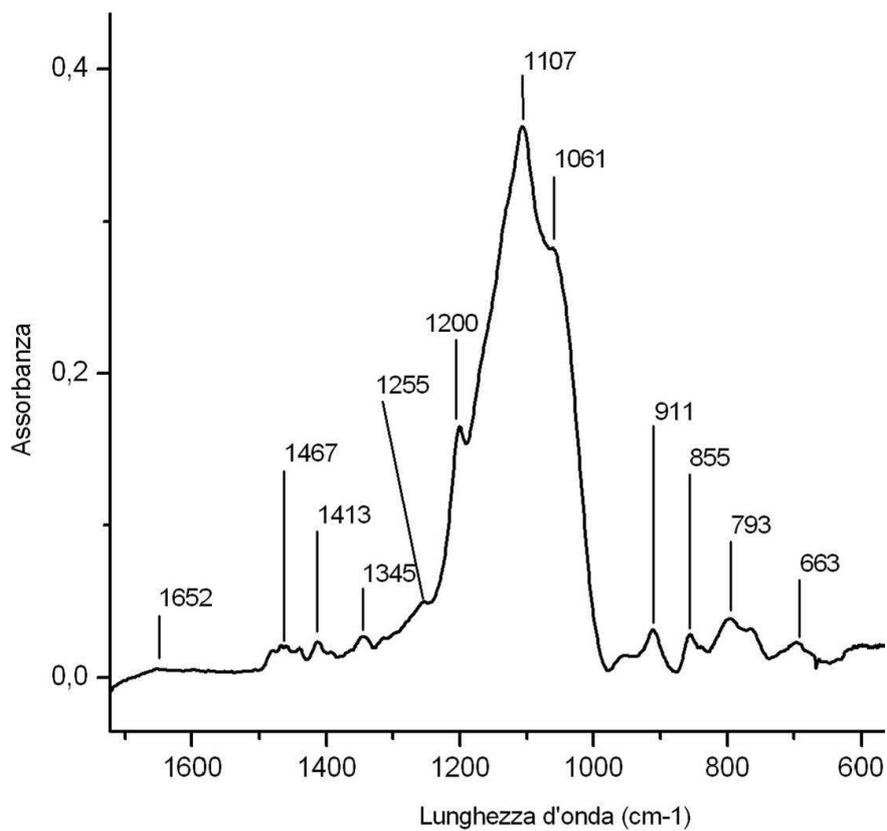


Fig.85: ingrandimento dello spettro IR del GTEt\_HD5% da 1500 a 600cm<sup>-1</sup>.

Num d'onda (cm <sup>-1</sup> )	Descrizione
3600-3100	OH dei legami H
1652	N-H bending
2800-3000	CH <sub>2</sub> stret.
1500-1100	CH <sub>2</sub> stret.
1467	CH <sub>2</sub> stret.
1413	CN vibrazioni
1345	CN vibrazioni
1255	OCH <sub>2</sub> dell'anello epossidico
1200	CH <sub>2</sub> stret. della catena OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> // Si-CH <sub>2</sub> // SiO <sub>2</sub>
1107	CO stret gruppi glicidossi e metossi // Si-O-Si stret. asimmm.
1061	Si-O-Si stret. asimmm.
1000-750	CH <sub>2</sub> stret.
911	OCH <sub>2</sub> dell'anello epossidico
855	Si-C stret. // CH <sub>3</sub> bending
793	Si-O-Si stret. simmm.
663	CN deformazione

Tab.49: descrizione dello spettro IR del GTEt\_HD5%.

Per ognuna delle deposizioni sono state fatte le misure di spessore del film al profilometro. Nella tabella seguente vengono riportati i valori medi dello spessore del film sui vari campioni.

Lo spessore dello strato al tempo zero, cioè del campione sul quale la deposizione è stata fatta a pochi minuti dall'aggiunta dell'APTES, non è stato misurato. Questo perché il film, estremamente disomogeneo e non ben distribuito sul substrato ha reso inutile tale misura. Lo stesso varrà anche per le successive formulazioni con maggior concentrazione di HDTMS.

Le deviazioni standard sono state calcolate separatamente per i campioni su supporto di silicio e su vetrino soda-lime. I valori delle deviazioni standard sono quindi i seguenti:

- su silicio:  $\pm 20,14\text{nm}$ ;
- su vetrino:  $\pm 15,41\text{nm}$ .

Tempo (ore)	Silicio (nm)	Vetrino (nm)
1	598,33	608,67
2	663	727
4	719	753,33
6	709,67	721,67
24	921,33	996

Tab.50: spessori del film GTEt\_HD5% ai diversi tempi di riposo del sol.

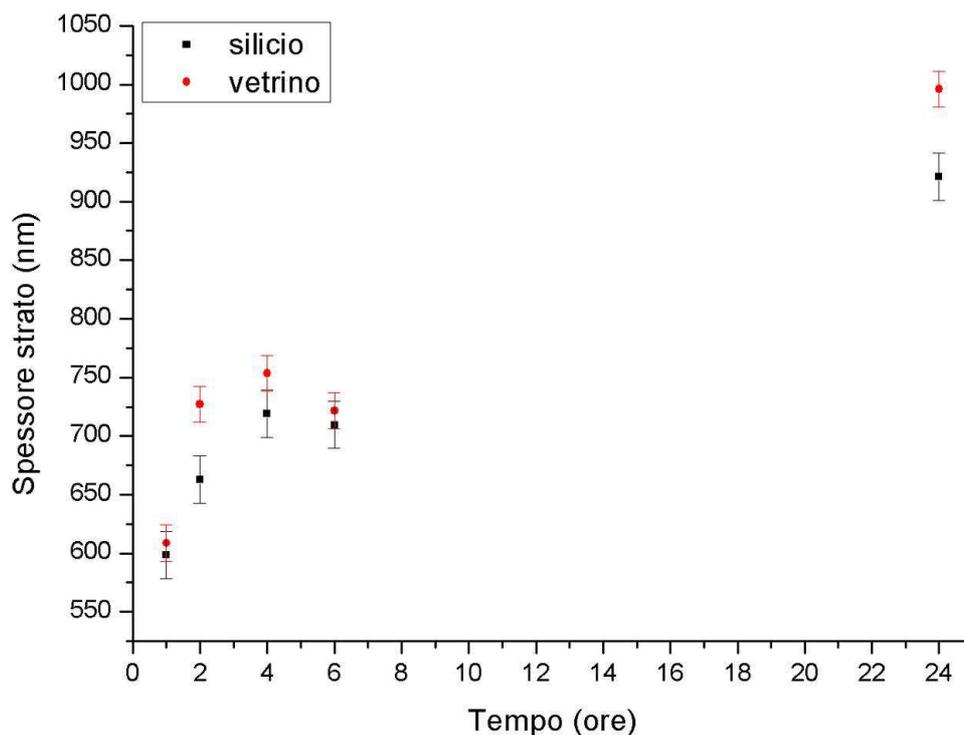


Fig.86: andamento dello spessore del film di GTEt\_HD5% in funzione del tempo di riposo del sol.

Come si può notare da tabella e grafico, anche in questo caso lo spessore risulta maggiore sul supporto di vetro. Su entrambi i supporti l'aumento dello spessore è molto accentuato fra la prima e la seconda ora, poi continua a crescere, ma in modo meno evidente fra la seconda e la quarta ora. Il valore alla sesta ora, per entrambi i substrati è leggermente inferiore al precedente. Arrivati alle 24ore di riposo lo strato ha quasi raddoppiato il suo spessore rispetto alla misura rilevata alla prima ora dall'aggiunta dell'agente reticolante.

Lo spessore cresce per l'aumentare graduale della viscosità della soluzione.

Curioso è il fatto che entrambi i valori alla sesta ora di riposo siano minori del valore a loro precedente. Visto che, andando a considerare i valori alla quarta e sesta ora considerando le loro deviazioni standard, i valori possono considerarsi costanti, questo calo probabilmente è solo un caso.

L'adesione al substrato è sufficiente. La prova con il nastro adesivo non ha causato particolari problemi, ma la prova con l'unghia va a scalfire con facilità il film.

Per quanto riguarda la durezza del film, questo è segnato da una matita con mina 6B, quindi la durezza dello strato è da considerarsi 7B. Tale risultato è valido per tutti i campioni effettuati nei diversi tempi di deposizione.

Anche l'angolo di contatto è stato misurato per le varie deposizioni ai diversi tempi e su entrambi i tipi di supporto, come illustrato nella seguente tabella.

Le deviazioni standard sono state calcolate separatamente per silicio e vetrino, e sono:

- su silicio:  $\pm 0,8^\circ$ ;
- su vetrino:  $\pm 1,08^\circ$ .

Tempo (ore)	Silicio (gradi)	Vetrino (gradi)
0	84,32	88,93
1	82,45	85,15
2	82,18	86,52
4	80,92	85,67
6	78,86	85,80
24	74,41	81,68

Tab.51: angoli di contatto del film di GTEt\_HD5% ai vari tempi di riposo del sol.

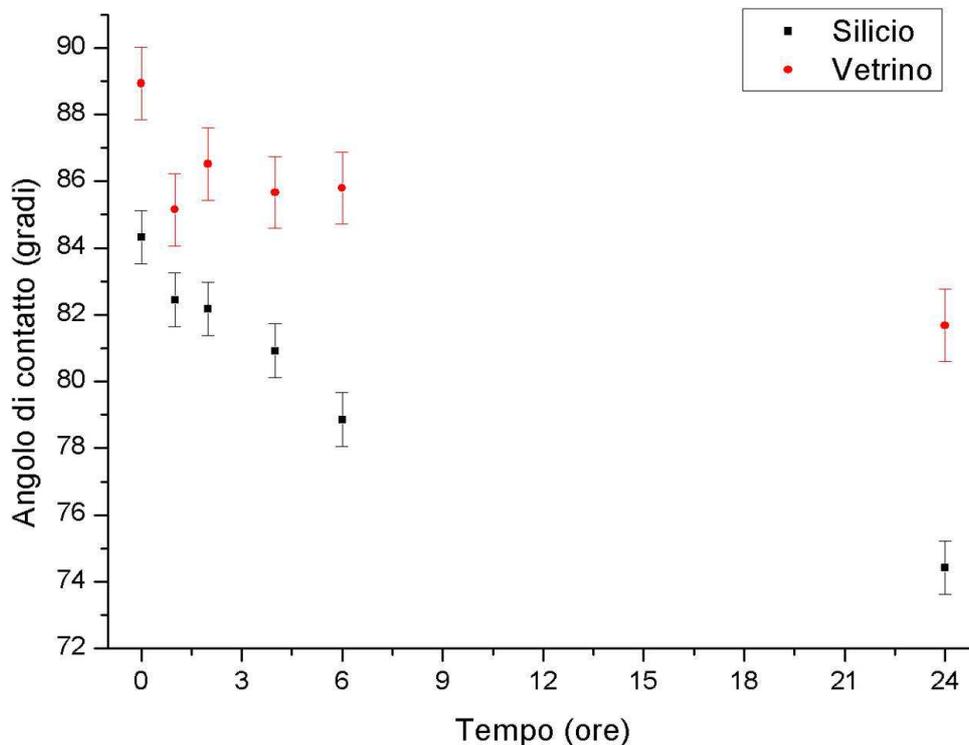


Fig.87: andamento degli angoli di contatto del film GTEt\_HD5% in funzione del tempo di riposo del sol.

Dal grafico si può notare come il film (partendo dal presupposto che sia considerato idrofobico un film i cui angoli di contatto superino i  $90^\circ$ ) non possa essere considerato idrofobico.

È inoltre evidente come in entrambi i casi i gradi scendano nel tempo, mantenendosi sempre superiori sul substrato vitreo.

È probabile che i valori tendano a calare perché, con l'aumento della viscosità, le lunghe catene dell'HDTMS restano intrappolate con forza sempre crescente, all'interno del film, impedendone lo spostamento sulla superficie del protettivo e quindi limitandone le possibilità di portare le catene idrofobiche verso l'esterno.

### GTet HD10%

La seconda formulazione testata contiene il 10% in moli di HDTMS.

Preparazione e tempi per le varie deposizioni sono quelli sfruttati per il GTet\_HD5%, ma in questo caso le deposizioni sono proseguite comprendendo anche deposizioni a 26, 28 e 30ore di riposo della soluzione dall'aggiunta dell'APTES.

Anche in questo caso la prima deposizione non è stata considerata, visto la sua opacità e difficoltà a bagnare il substrato. Successivamente la qualità del film va migliorando (perde opacità) fino alle 4ore, per poi rimanere costante fino alle 24ore di riposo. Nelle deposizioni successive il film è ancora trasparente, bagna bene il supporto, ma si evidenzia la comparsa di una diffusa puntinatura, probabilmente dovuta ad una separazione di fase dell'HDTMS dal resto della soluzione nel tempo.

Il film è stato inizialmente caratterizzato con spettrometria IR. Viene di seguito riportato il grafico del rivestimento ottenuto dopo le 26ore di riposo della soluzione.

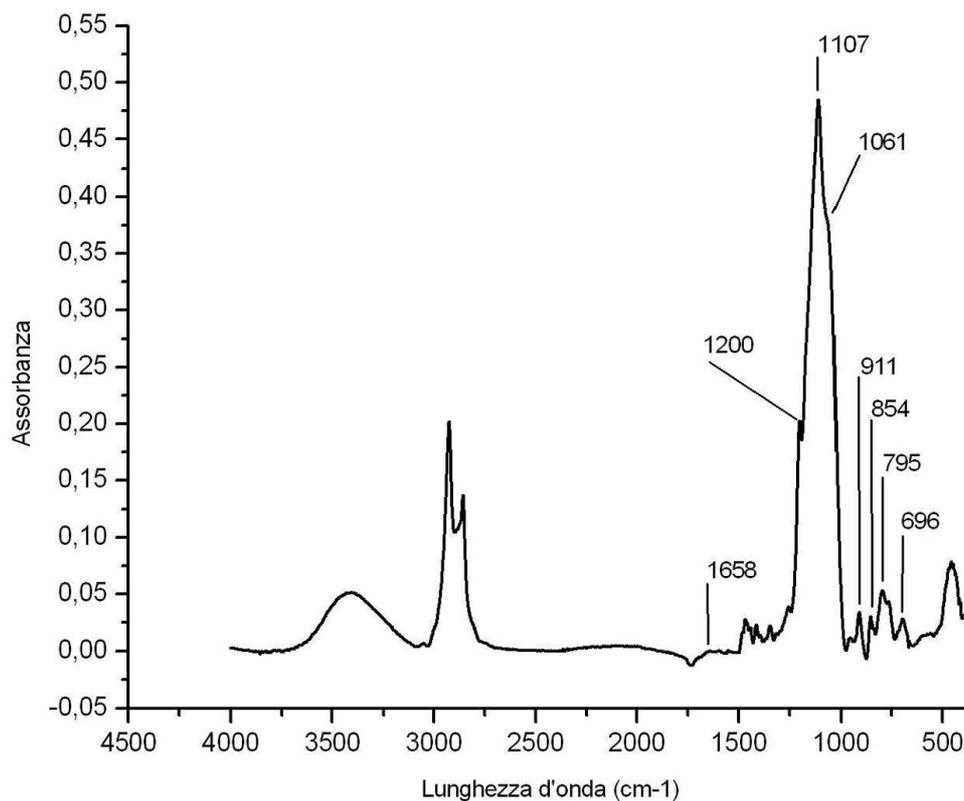


Fig.88: spettro IR del film GTet\_HD10%.

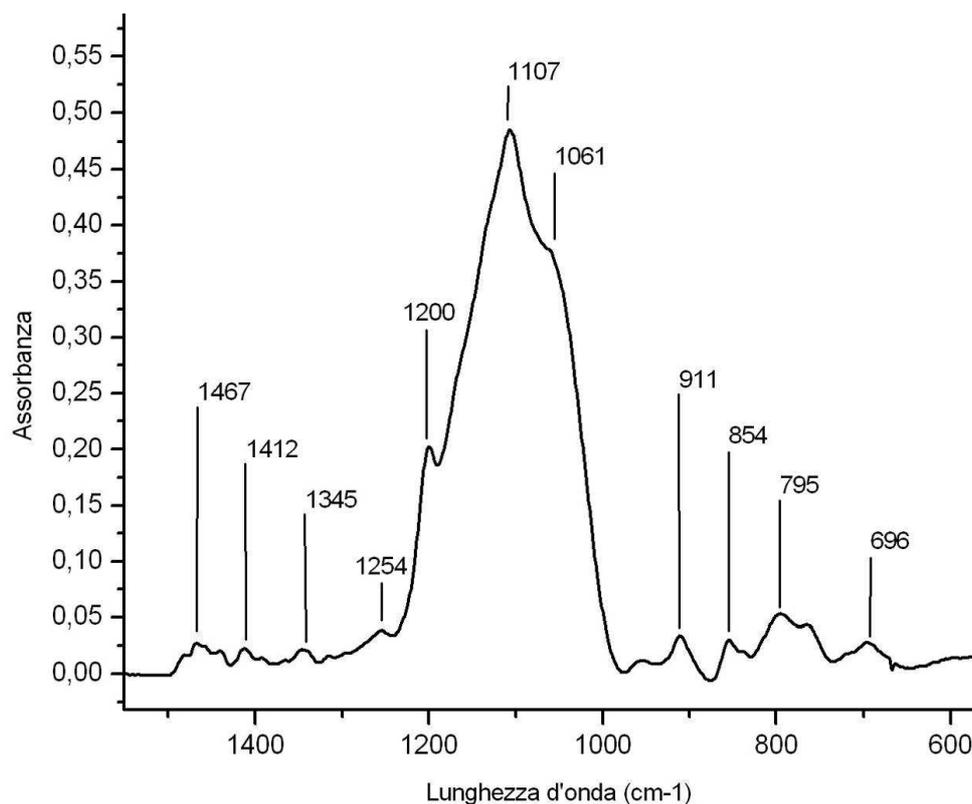


Fig.89: ingrandimento dello spettro IR del film di GTet\_HD10% da 1500 a 600cm<sup>-1</sup>.

Num d'onda (cm <sup>-1</sup> )	Descrizione
3600-3100	OH dei legami H
2800-3000	CH <sub>2</sub> stret.
1658	N-H bending
1500-1100	CH <sub>2</sub> stret.
1467	CH <sub>2</sub> stret.
1412	CN vibrazioni
1345	CN vibrazioni
1254	OCH <sub>2</sub> dell'anello epossidico
1200	CH <sub>2</sub> stret. // Si-CH <sub>2</sub> // SiO <sub>2</sub>
1107	CO stret gruppi glicidossi e metossi // Si-O-Si stret. asimm.
1061	Si-O-Si stret. asimm.
1000-750	CH <sub>2</sub> stret.
911	OCH <sub>2</sub> dell'anello epossidico
854	Si-C stret. // CH <sub>3</sub> bending
795	Si-O-Si stret. simm.
696	anello silossanico

Tab.52: descrizione dello spettro IR del GTet\_HD10%.

Per ognuna delle deposizioni sono state fatte le misure di spessore del film al profilometro. Nella tabella seguente vengono riportati i valori medi dello spessore del film sui vari campioni.

Le deviazioni standard sono state calcolate separatamente per i campioni su supporto di silicio e su vetrino soda-lime. I valori delle deviazioni standard sono quindi i seguenti:

- su silicio:  $\pm 1,91\text{nm}$ ;
- su vetrino:  $\pm 1,88\text{nm}$ .

Tempo (ore)	Silicio (nm)	Vetrino (nm)
1	767,67	779,67
2	753,00	767,33
4	776,00	840,00
6	773,33	870,00
24	998,67	1198,67
26	956,00	1171,67
28	996,00	1101,00
30	935,00	1143,00

Tab.53: spessori del film di GTEt\_HD10% ai vari tempi di riposo del sol.

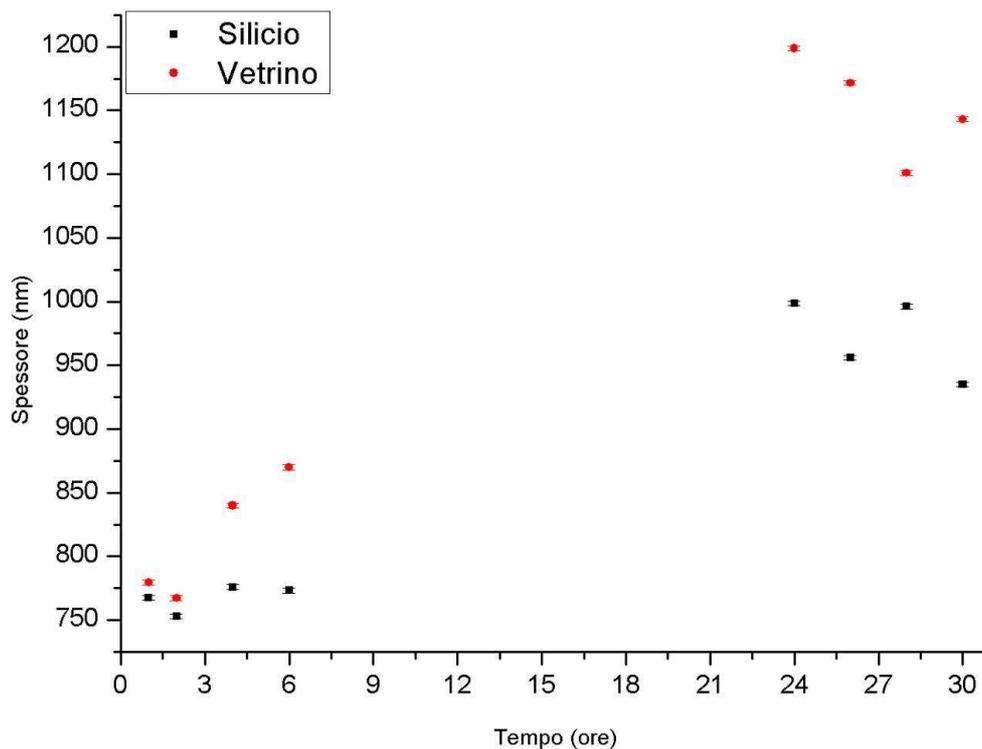


Fig.90: andamento degli spessori dei film di GTEt\_HD10% in funzione del tempo di riposo del sol.

Anche in questo caso lo spessore risulta maggiore sul supporto di vetro. Su entrambi i supporti i valori sono crescenti nell'arco delle 24ore per poi andar leggermente a calare.

L'adesione al substrato è sufficiente. La prova con il nastro adesivo non ha causato particolari problemi, ma la prova con l'unghia va a scalfire con facilità il film.

Per quanto riguarda la durezza fino a t=24ore il film viene strisciato da una matita 6B, quindi a durezza 7B. Per i campioni successivi, la durezza è di 6B, in quanto segnati da una matita 5B.

L'angolo di contatto è stato misurato per le varie deposizioni ai diversi tempi e su entrambi i tipi di supporto, come illustrato nella seguente tabella.

Le deviazioni standard sono state calcolate separatamente per silicio e vetrino, e sono:

- su silicio:  $\pm 0,43^\circ$ ;
- su vetrino:  $\pm 0,45^\circ$ .

Tempo (ore)	Silicio (gradi)	Vetrino (gradi)
0	86,82	88,80
1	84,42	91,02
2	85,29	86,95
4	80,08	86,25
6	79,99	85,81
24	79,56	81,56
26	81,08	81,77
28	79,37	82,04
30	80,07	82,97

Tab.54: angoli di contatto dei film di GTEt\_HD10% ai vari tempi di riposo del sol.

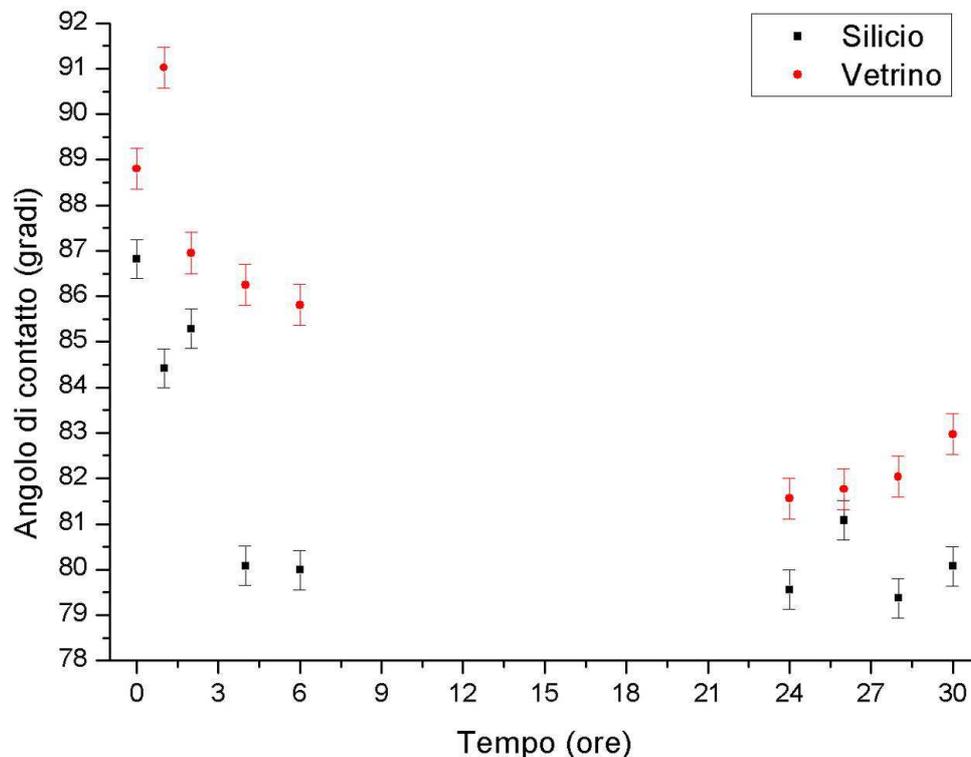


Fig.91: andamento degli angoli di contatto dei film di GTEt\_HD10% in funzione del tempo di riposo del sol.

Dai dati ottenuti si può notare come il film protettivo non possa essere considerato idrofobico. Solo su supporto vitreo il protettivo supera i 90° di angolo di contatto, ma solo per quanto riguarda la deposizione fatta subito dopo l'aggiunta del reticolante. Deposizione che, esteticamente, non è accettabile, in quanto troppo opaca. Come già esposto, infatti, solo dopo 24ore di riposo, il rivestimento assume un aspetto trasparente.

Anche in questo caso, come per il GTEt2\_HD5%, gli angoli scendono in valore nel tempo fino alle 24ore. Poi i dati risultano quasi stabili, leggermente crescenti.

### GTEt HD20%

Continuando ad aumentare la concentrazione di HDTMS si è testata la concentrazione di 20% in moli.

Come per GTEt\_HD10%, solo alla quarta ora le deposizioni cominciano ad apparire più trasparenti. Dopo 24ore di riposo della soluzione, la deposizione risulta fortemente opaca, evidenziando un'importante separazione di fase, ma nonostante ciò, le deposizioni della seconda giornata fanno ottenere film trasparenti, anche se abbastanza puntinati, come per la precedente formulazione.

Il film è stato inizialmente caratterizzato con spettrometria IR. Viene di seguito riportato il grafico del rivestimento ottenuto dopo le 24ore di riposo della soluzione.

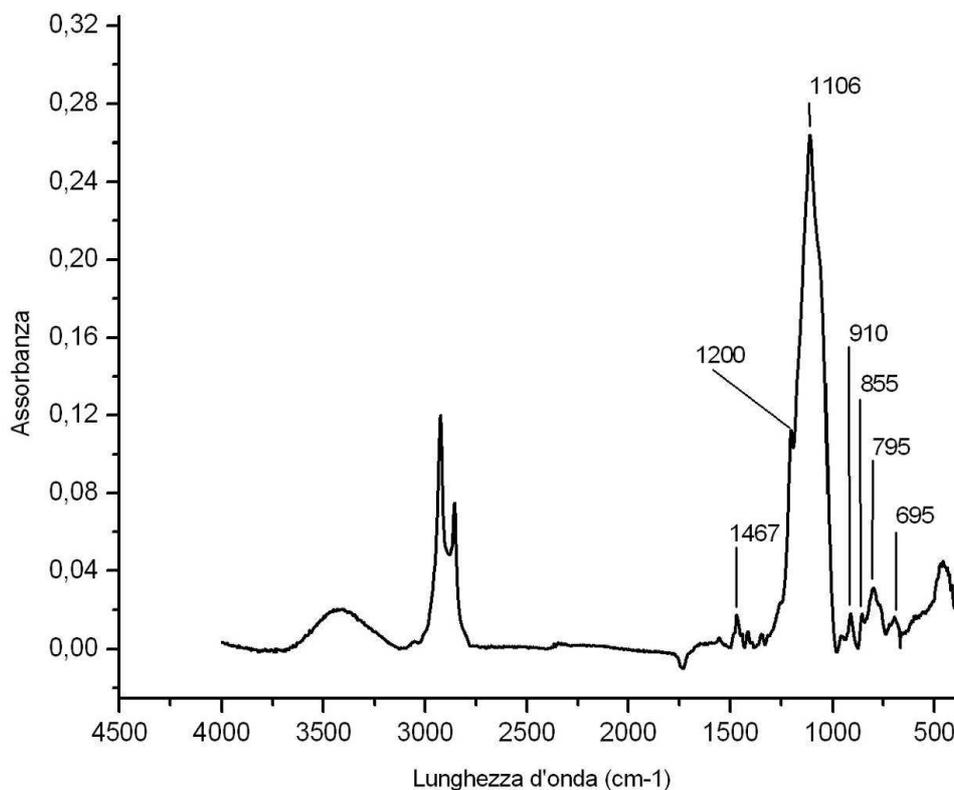


Fig.92: spettro IR del film di GTEt\_HD20%.

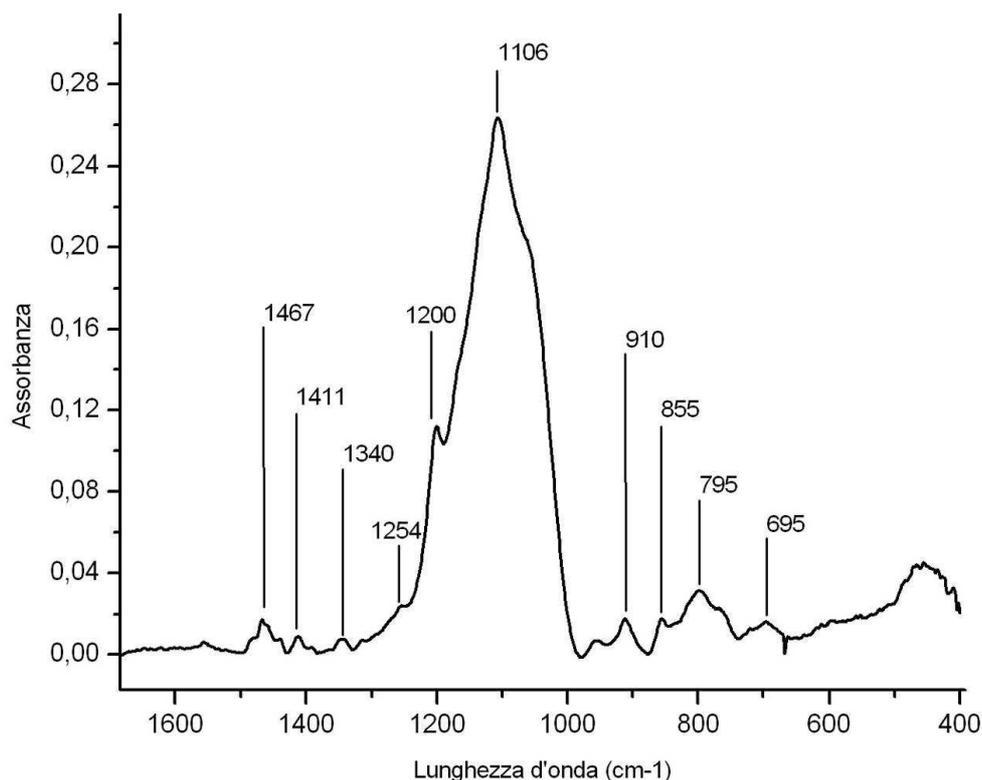


Fig.93: ingrandimento dello spettro IR del film di GTEt\_HD20% da 1500 a 400cm<sup>-1</sup>.

Num d'onda (cm <sup>-1</sup> )	Descrizione
3600-3100	OH dei legami H
2800-3000	CH <sub>2</sub> stret.
1500-1100	CH <sub>2</sub> stret.
1467	CH <sub>2</sub> stret.
1411	CN vibrazioni
1340	CN vibrazioni
1254	OCH <sub>2</sub> dell'anello epossidico
1200	CH <sub>2</sub> stret. // Si-CH <sub>2</sub> // SiO <sub>2</sub>
1106	CO stret gruppi glicidossi e metossi // Si-O-Si stret. asim.
1061	Si-O-Si stret. asim.
1000-750	CH <sub>2</sub> stret.
910	OCH <sub>2</sub> dell'anello epossidico
855	Si-C stret. // CH <sub>3</sub> bending
795	Si-O-Si stret. simm.
695	anello silossanico

Tab.55: descrizione dello spettro IR del GTEt\_HD20%.

Per ognuna delle deposizioni sono state fatte le misure di spessore del film al profilometro. Nella tabella seguente vengono riportati i valori medi dello spessore del film sui vari campioni.

Le deviazioni standard sono state calcolate separatamente per i campioni su supporto di silicio e su vetrino soda-lime. I valori delle deviazioni standard sono quindi i seguenti:

- su silicio:  $\pm 2,06\text{nm}$ ;
- su vetrino:  $\pm 2,21\text{nm}$ .

Tempo (ore)	Silicio (nm)	Vetrino (nm)
1	938,33	957,33
2	837,00	930,67
4	856,00	972,00
6	903,00	1007,00
24	1026,33	1102,33
26	1248,33	1286,25
28	1163,00	1247,00
30	1148,33	1404,33

Tab.56: spessore dei film di GTEt\_HD10% ai vari tempi di riposo del sol.

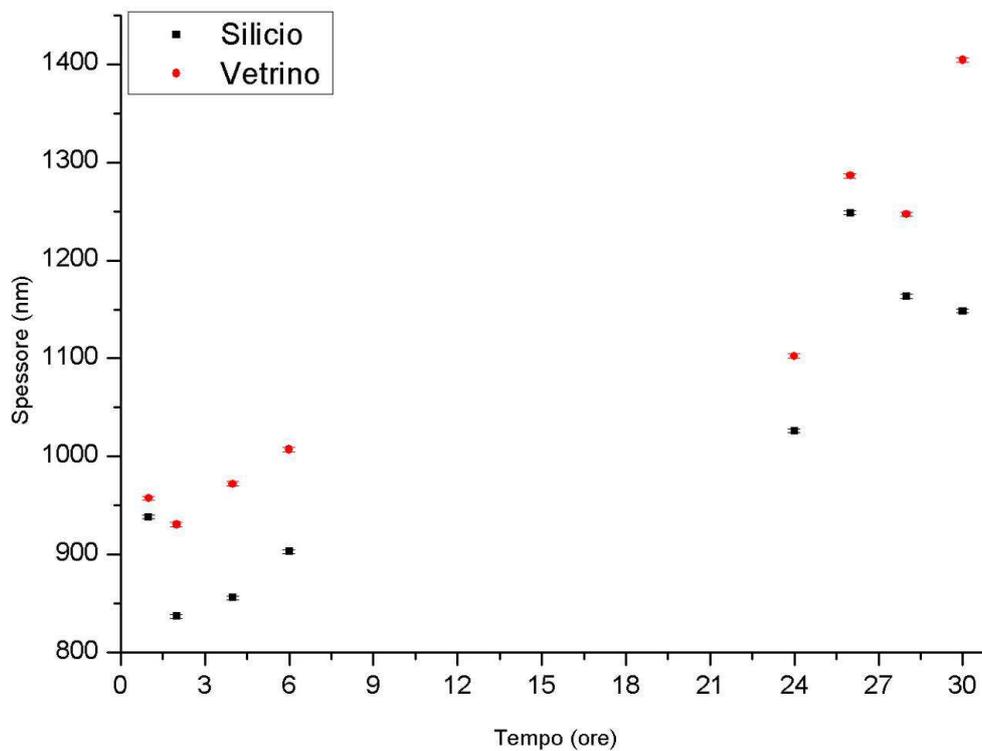


Fig.94: andamento degli spessori dei film di GTEt\_HD20% in funzione del tempo di riposo del sol.

Anche in questo caso lo spessore risulta maggiore sul supporto di vetro.

Su entrambi i supporti i valori continuano a crescere con l'aumentare della viscosità della soluzione.

L'adesione al substrato è sufficiente. La prova con il nastro adesivo non ha causato particolari problemi, ma la prova con l'unghia va a scalfire con facilità il film.

Per quanto riguarda la durezza, fino alla deposizione a t=24ore il film viene strisciato da una matita 6B, quindi a durezza 7B. Per i campioni successivi la durezza è di 6B, in quanto segnati da una matita 5B.

L'angolo di contatto è stato misurato per le varie deposizioni ai diversi tempi e su entrambi i tipi di supporto, come illustrato nella seguente tabella.

Le deviazioni standard sono state calcolate separatamente per silicio e vetrino, e sono:

- su silicio:  $\pm 0,27^\circ$ ;
- su vetrino:  $\pm 0,40^\circ$ .

<b>Tempo (ore)</b>	<b>Silicio (gradi)</b>	<b>Vetrino (gradi)</b>
0	77,57	79,32
1	79,14	79,22
2	81,44	87,04
4	80,85	88,32
6	79,81	84,92
24	85,89	84,92
26	86,58	85,33
28	84,42	85,55
30	87,15	90,46

Tab.57: angoli di contatto dei film di GTEt\_HD20% ai vari tempi di riposo del sol.

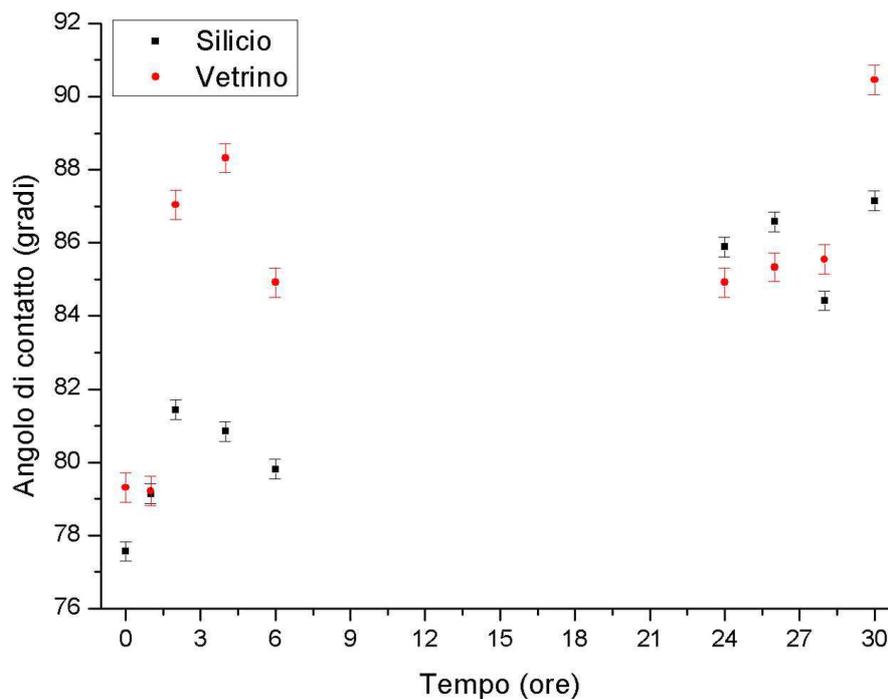


Fig.95: andamento degli angoli di contatto dei film di GTEt\_20% in funzione del tempo di riposo del sol.

Nonostante la crescente concentrazione di esadeciltrimetossi silano, gli angoli di contatto ancora non superano i 90°, eccezione fatta per l'ultimo campione su vetrino a 30ore dall'aggiunta dell'APTES.

Durante la prima giornata i valori risultano piuttosto variabili. Crescono nelle prime ore per poi calare leggermente. Durante la seconda giornata di lavoro i valori restano abbastanza costanti su entrambi i substrati (per quanto riguarda i vetri porta-oggetto restano in linea con gli ultimi valori della precedente giornata).

La differenza fra i due supporti non è marcata come nelle altre formulazioni. Solo alle 30ore l'angolo è evidentemente maggiore sul vetro rispetto all'angolo misurato sul silicio.

La variabilità dei valori durante le prime ore potrebbe essere dovuta a misure fatte sui punti più o meno idrofobici del film, dettati dalla separazione di fase. L'opacità del rivestimento, infatti, evidenzia una separazione di fase che può creare zone a diverso grado di idrofobicità fino alla quarta ora.

#### GTEt HD30%

L'ultima formulazione testata è quella con il 30% in moli di HDTMS rispetto agli altri silani.

I risultati per questa formulazione sono in perfetto accordo con quelli ottenuti per il GTEt\_HD20%.

Anche la separazione di fase nella soluzione appare dopo la notte di riposo, ma è molto più marcata in questa ultima formulazione.

Le deposizioni si differenziano solo alla soglia delle 26 e 30ore, dove la puntinatura si fa più evidente proporzionalmente alla quantità di HDTMS.

Il film è stato inizialmente caratterizzato con spettrometria IR. Viene di seguito riportato il grafico del rivestimento ottenuto dopo le 24ore di riposo della soluzione.

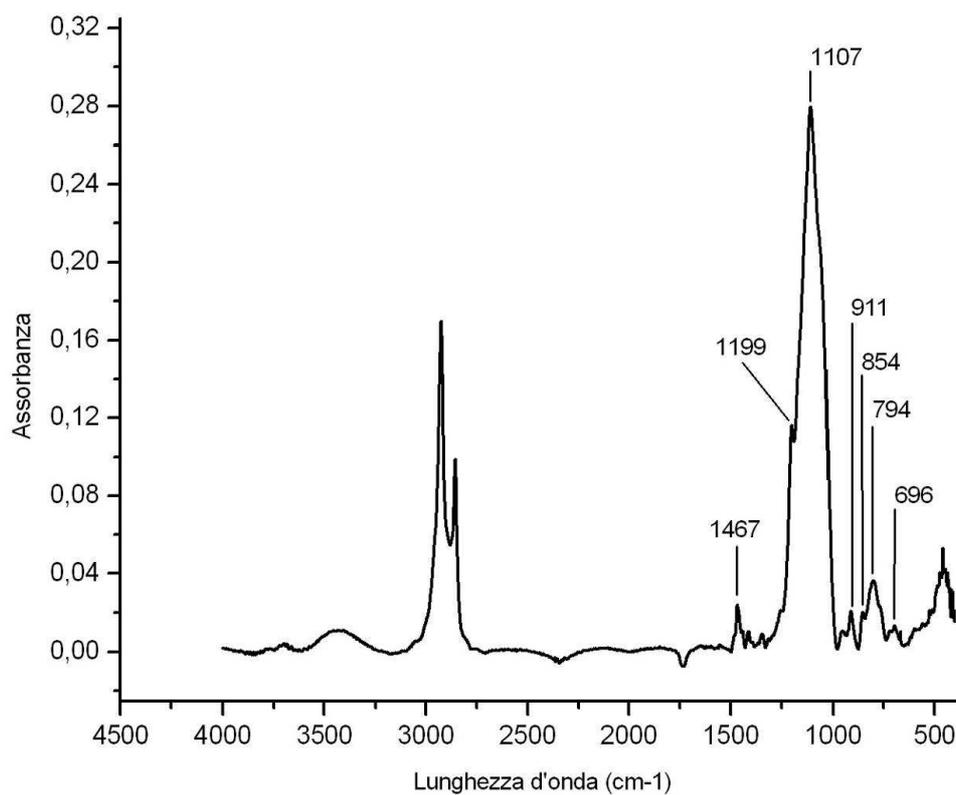


Fig.96: spettro IR del film di GTEt\_HD30%.

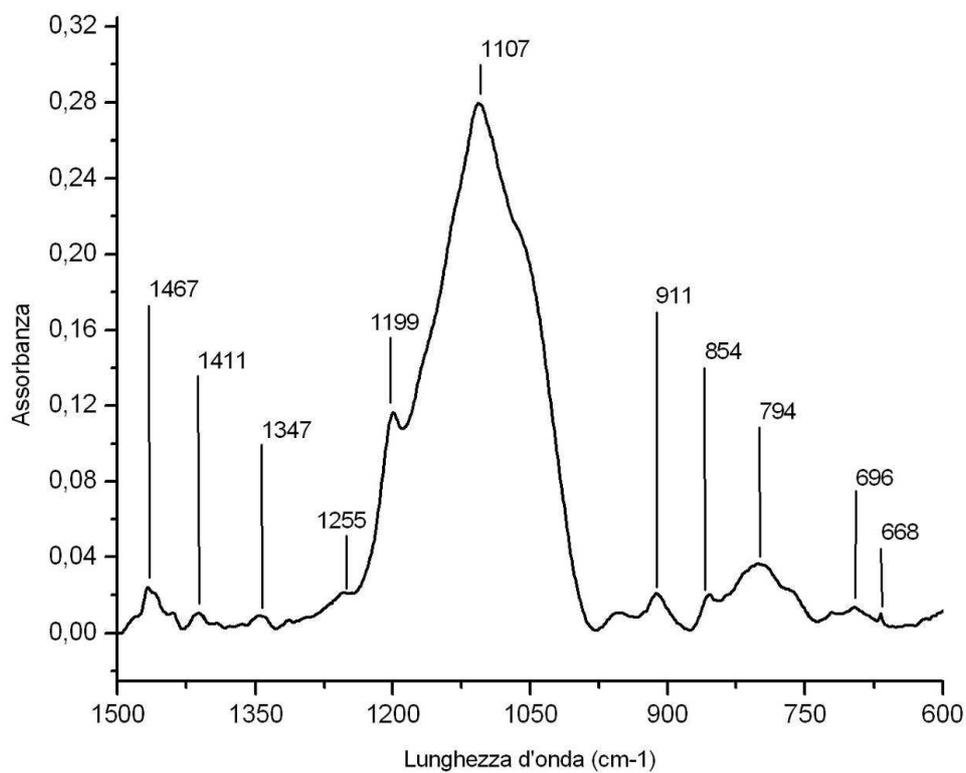


Fig.97: ingrandimento dello spettro IR del film di GTEt\_HD30% da 1500 a 600cm<sup>-1</sup>.

Num d'onda (cm <sup>-1</sup> )	Descrizione
3600-3100	OH dei legami H

2800-3000	CH <sub>2</sub> stret.
1500-1100	CH <sub>2</sub> stret.
1467	CH <sub>2</sub> stret.
1411	CN vibrazioni
1347	CN vibrazioni
1255	OCH <sub>2</sub> dell'anello epossidico
1199	CH <sub>2</sub> stret. // Si-CH <sub>2</sub> // SiO <sub>2</sub>
1107	CO stret gruppi glicidossi e metossi // Si-O-Si stret. asim.
1061	Si-O-Si stret. asim.
1000-750	CH <sub>2</sub> stret.
911	OCH <sub>2</sub> dell'anello epossidico
854	Si-C stret. // CH <sub>3</sub> bending
794	Si-O-Si stret. sim.
696	anello silossanico
668	CN deformazione

Tab.58: descrizione dello spettro IR del film di GTEt\_HD30%.

Per ognuna delle deposizioni sono state fatte le misure di spessore del film al profilometro. Nella tabella seguente vengono riportati i valori medi dello spessore del film sui vari campioni.

Le deviazioni standard sono state calcolate separatamente per i campioni su supporto di silicio e su vetrino soda-lime. I valori delle deviazioni standard sono quindi i seguenti:

- su silicio:  $\pm 2,47\text{nm}$ ;
- su vetrino:  $\pm 2,44\text{nm}$ .

<b>Tempo (ore)</b>	<b>Silicio (nm)</b>	<b>Vetrino (nm)</b>
1	1043,33	1300,33
2	1033,33	1249,67
4	1077,00	1234,67
6	935,67	1185,00
24	1225,75	1385,33
26	1192,67	1591,50
28	1229,00	1764,33
30	1455,00	1757,67

Tab.59: Tab.58: spessori dei film di GTEt\_HD30% ai vari tempi di riposo del sol.

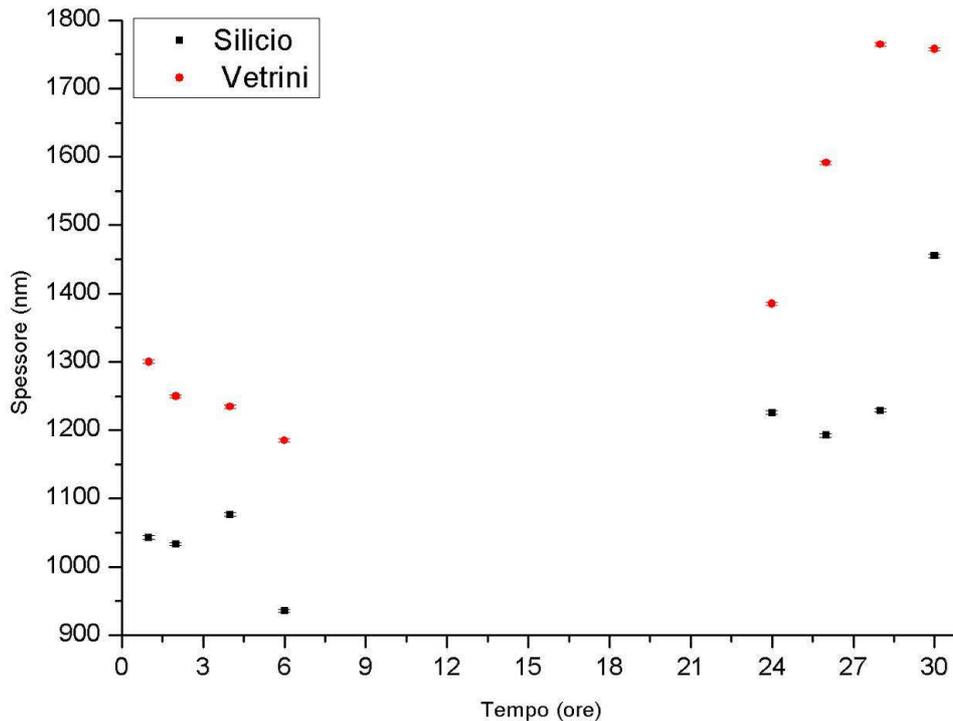


Fig.98: andamento degli spessori dei film di GTEt\_HD30% in funzione del tempo di riposo del sol.

Anche in questo caso lo spessore risulta maggiore sul supporto di vetro.

Durante la prima giornata i valori tendono a diminuire, ma non in modo particolarmente importante, quindi ciò che risulta evidente è l'aumento di spessore fra prima e seconda giornata e durante la seconda giornata stessa, quando la viscosità è di molto maggiore rispetto alla soluzione iniziale.

L'adesione al substrato è sufficiente. La prova con il nastro adesivo non ha causato particolari problemi, ma la prova con l'unghia va a scalfire con facilità il film.

Per quanto riguarda la durezza, il film viene strisciato da una matita 6B, quindi a durezza 7B. Resta costante per tutte le deposizioni di questa formulazione.

L'angolo di contatto è stato misurato per le varie deposizioni ai diversi tempi e su entrambi i tipi di supporto, come illustrato nella seguente tabella.

Le deviazioni standard sono state calcolate separatamente per silicio e vetrino, e sono:

- su silicio:  $\pm 0,37^\circ$ ;
- su vetrino:  $\pm 0,47^\circ$

Tempo (ore)	Silicio (gradi)	Vetrino (gradi)
0	76,08	78,2
1	73,70	78,58
2	76,98	80,83

4	82,85	86,75
6	81,81	86,89
24	93,05	89,16
26	97,06	90,89
28	95,97	93,24
30	97,23	94,64

Tab.60: angoli di contatto dei film di GTEt\_HD30% ai vari tempi di riposo del sol.

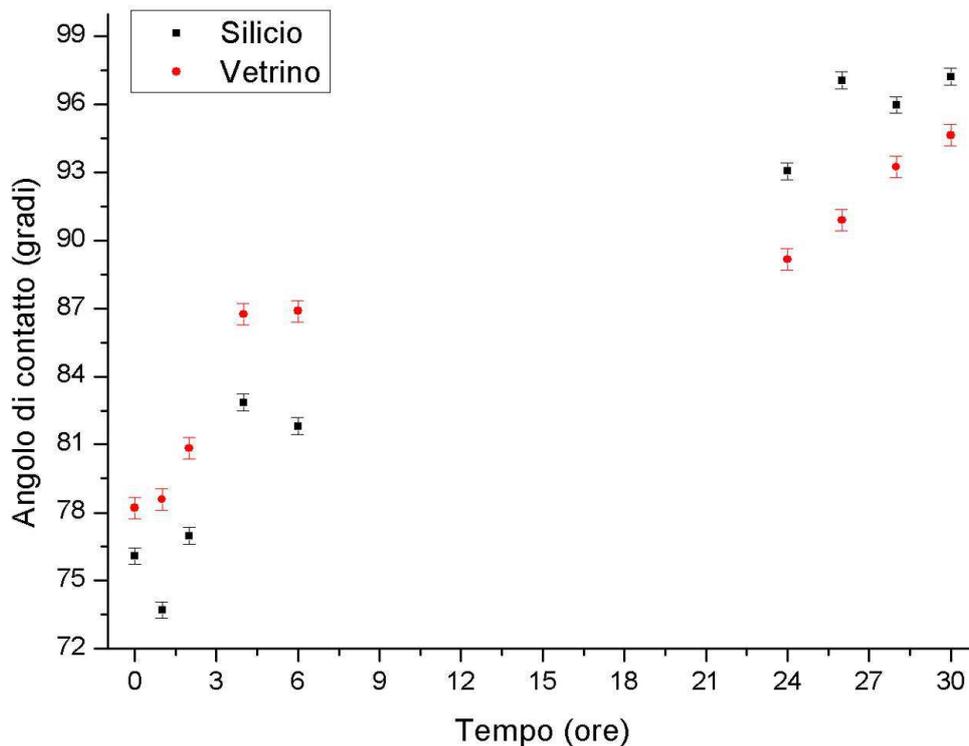


Fig.99: andamento degli angoli di contatto dei film di GTEt\_HD30% in funzione del tempo di riposo del sol.

La formulazione con la maggior concentrazione di esadeciltrimetossi silano crea un film idrofobico dopo le 24ore di riposo della soluzione. Anche se i valori si distaccano poco dal limite convenzionalmente accettato per distinguere un rivestimento idrofobico da uno non idrofobico.

Solo nella prima giornata di deposizioni il valore è più alto per quanto riguarda il supporto vitreo, ma le differenze non molto marcate non rendono tale dato particolarmente significativo.

#### Confronto fra le diverse formulazioni di GTEt\_HD.

Di seguito è riportato un grafico di confronto fra la formulazione base e una delle formulazioni con l'aggiunta del silano idrofobico.

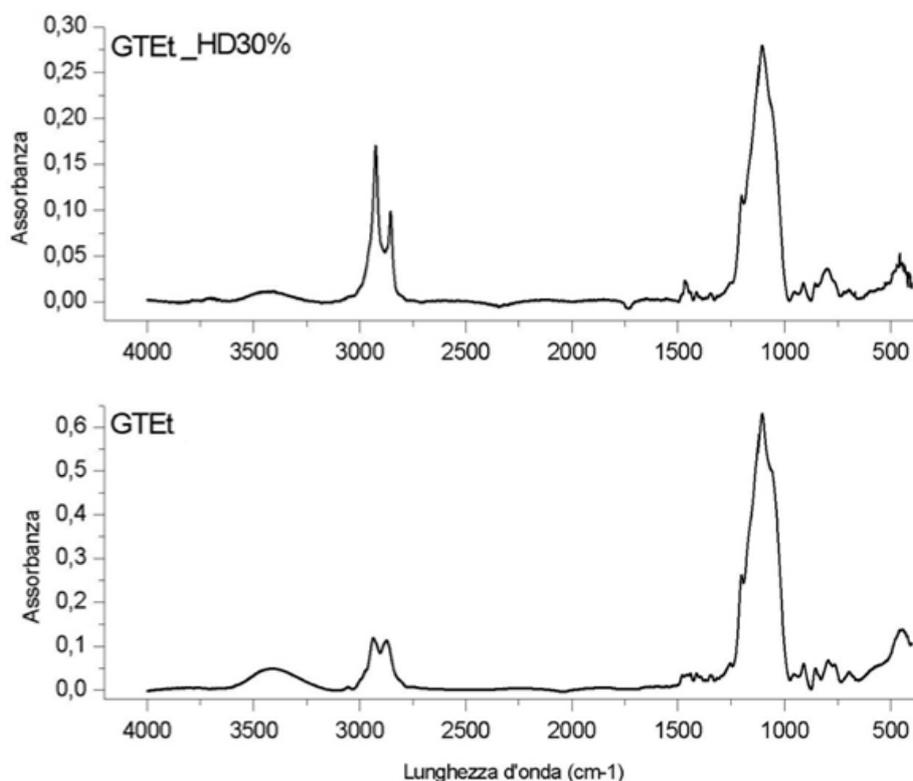


Fig.100: confronto fra spettri IR di GTEt senza e con l'aggiunta del silano idrofobico.

Dal grafico si può notare come i picchi caratteristici dei rivestimenti studiati coincidano per quanto riguarda le lunghezze d'onda identificative. Ciò che varia è la forma dei picchi caratteristici dei legami  $\text{CH}_2$  delle catene. Il grafico seguente riporta un ingrandimento della zona d'interesse.

È possibile osservare come, nella formulazione alla quale è stato aggiunto l'esadeciltrimetossi silano, la maggior presenza di  $-\text{CH}_2-$ , provochi un innalzarsi e sovrapporsi dei picchi relativi alle vibrazioni di questi legami.

Il prossimo confronto riguarda gli spessori degli strati a 24ore dall'aggiunta dell'APTES.

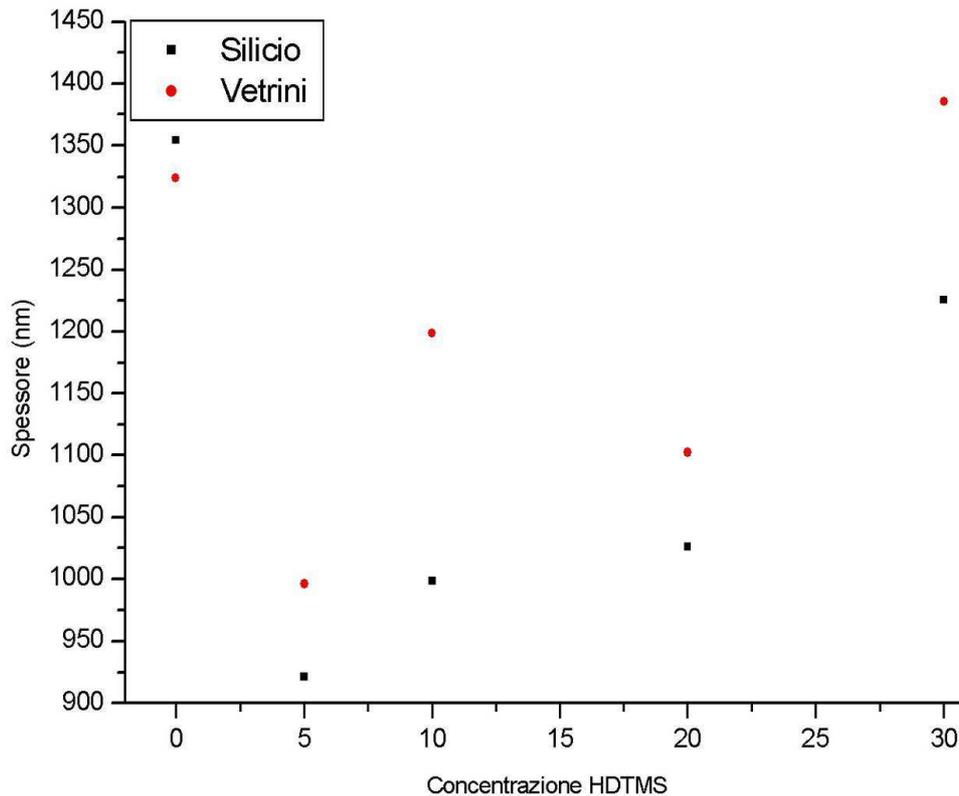


Fig.101: confronto fra gli spessori delle diverse formulazioni considerate alle 24ore dall'aggiunta dell'APTES.

Dal grafico si nota come, nelle formulazioni con l'esadeciltrimetossi silano, lo spessore aumenti all'aumentare della concentrazione del silano stesso.

Ma un valore molto elevato è riscontrabile anche per la formulazione base (senza HDTMS). La lunga catena dell'HDTMS ha un elevato ingombro sterico e una bassa reattività e va, quindi ad ostacolare fisicamente il legame fra le singole molecole dei silani presenti in formulazione. Nella formulazione base, non avendo questa catena idrofobica, i legami fra TEOS, GLYMO e APTES saranno più stretti e numerosi, formando uno strato più compatto, resistente e spesso. Poi, nelle formulazioni con HDTMS, lo spessore probabilmente va crescendo a causa dell'ingombro delle catene del silano idrofobico, quindi i fattori che fanno abbassare lo spessore fra GTEt e GTEt\_HD5% vengono compensati dall'aumentare di catene dall'importante ingombro sterico, che comportano quindi un aumento di spessore dello strato stesso.

Lo stesso motivo (l'ingombro sterico che ostacola i legami fra molecole) può essere alla base del forte calo di durezza del film, che con l'aggiunta del silano idrofobico va subito a valori inferiori. Considerando solo le deposizioni a t=24ore, infatti, la formulazione base ha durezza B, mentre l'aggiunta di esametiltrietossi silano la porta a 7B.

Sono di seguito riportati i grafici che mettono in relazione gli angoli di contatto delle diverse formulazioni nei due diversi substrati.

Il primo grafico mostra il confronto fra gli angoli di contatto delle diverse formulazioni depositate su silicio.

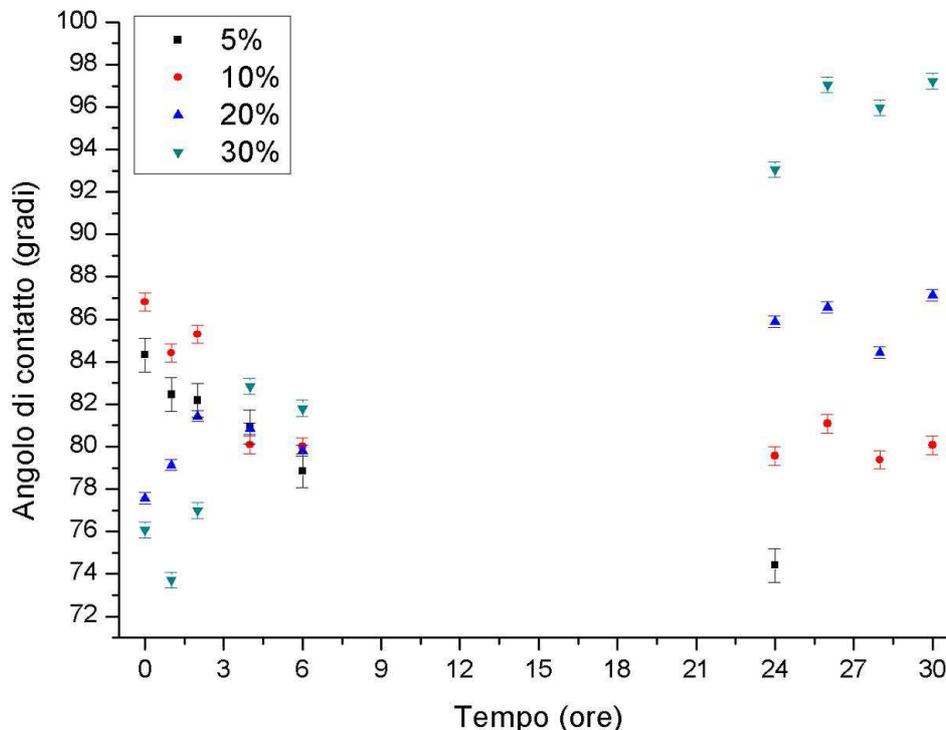


Fig.102: angoli di contatto delle formulazioni con HDTMS depositate su silicio.

Si può notare come il primo giorno di deposizione dia risultati abbastanza vicini per le varie formulazioni. Come già notato in precedenza, le due formulazioni con minor concentrazione di esadeciltrimetossi silano danno angoli di contatto decrescenti nel tempo, maggiori per la formulazione con il 10% di silano idrofobico. Mentre le altre due formulazioni mostrano dati crescenti con valore maggiore per il rivestimento con il 30% dello stesso silano.

Una possibile spiegazione per questi comportamenti opposti può essere collegata alla viscosità: nelle formulazioni con meno HDTMS l'angolo di contatto cala probabilmente perchè, l'aumentare della viscosità del sol-gel ibrido tende ad intrappolare con forza sempre maggiore le catene idrofobiche del silano all'interno del composto, non permettendo loro di arrivare sulla superficie esterne del film per conferirgli maggior idrofobicità.

Mentre nelle formulazioni con maggior HDTMS tale ostacolo è superato grazie alla maggior concentrazione di catene idrofobiche, che quindi hanno maggior possibilità di riuscire ad arrivare alla superficie esterna del film.

Per quanto riguarda le deposizioni effettuate dopo le 24ore di riposo della soluzione mostrano i dati che ci si aspettava di riscontrare, cioè il crescere dell'angolo di contatto al crescere della

concentrazione di esadeciltrimetossi silano. Si nota anche una netta separazione dei valori fra le varie formulazioni.

Il GTEt\_HD5% è stato depositato solo fino alle 24ore di riposo perché già da subito utilizzabile per le deposizioni. Al contrario delle altre formulazioni, le quali nelle prime ore risultavano opache. Queste ultimi, quindi, sono state depositate anche nelle 6ore successive per lasciare più tempo alla soluzione per maturare, ma dalla deposizione effettuata alla 26ore la puntinatura si fa sempre più evidente.

Osservando i dati ottenuti da GTEt\_HD10% e 20% si può notare che i valori successivi alle 24ore hanno raggiunto un plateau, sintomo dell'avvenuta maturazione della soluzione.

Il GTEt\_HD30%, invece, ha valori che si stabilizzano dopo le 26ore. Questo fa pensare che nel caso di concentrazioni maggiori, visto che all'inizio si nota una separazione di fase, il silano idrofobico non sia ancora entrato a far parte del reticolo, mentre in seguito, lasciando procedere la reazione questo riesca ad incorporarsi nel sol-gel mostrando l'aumento degli angoli.

Viene ora riportato il grafico che mette a confronto le stesse deposizioni effettuate su vetri.

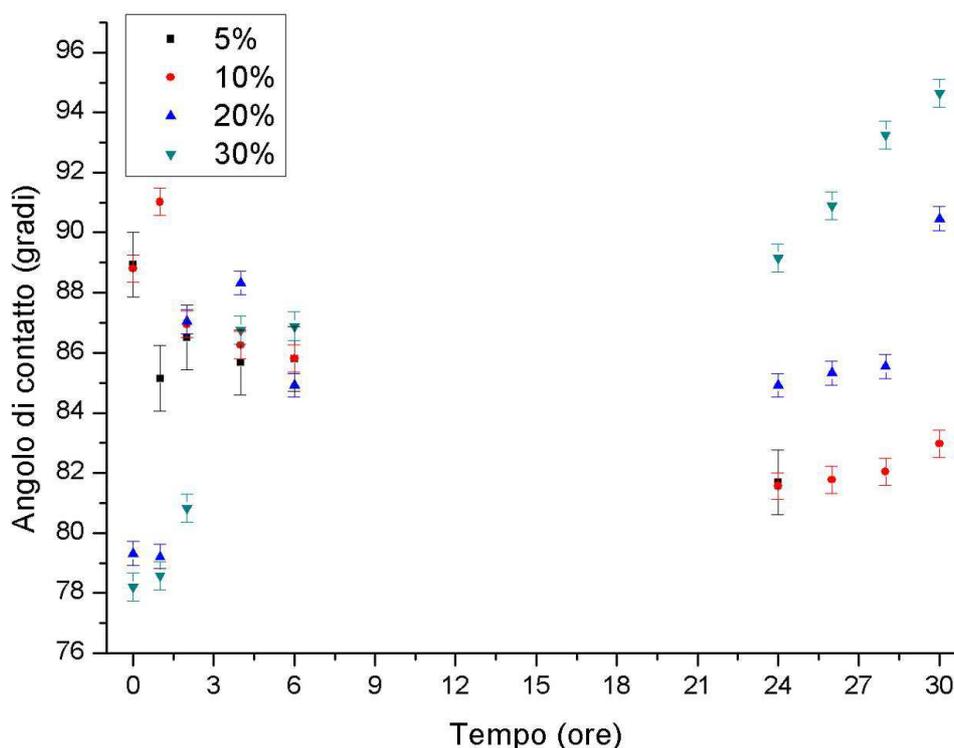


Fig.103: angoli di contatto delle formulazioni con HDTMS depositate su vetri soda-lime.

Le conclusioni che si possono trarre dall'osservazione di questo grafico sono le medesime tratte per i campioni su silicio.

I valori su questo secondo tipo di supporto sono leggermente più alti, come già esposto precedentemente.

I valori di tutti i campioni, durante la prima giornata, restano abbastanza compatti, eccetto qualche outlayer nelle prime ore.

I risultati cambiano per quanto riguarda le deposizioni fatte nella seconda giornata, durante la quale si possono osservare delle serie di valori perfettamente distinte ed estremamente lineari, con valori sempre crescenti.

## **Deposizione a doppio strato su Elvacite 2016**

### **Deposizione Elvacite 2016**

Vista la scarsa resistenza di Paraloid B72 e Acrylic33 all'etanolo, si è cercato un altro prodotto da poter usare come strato base sul quale applicare poi il sol-gel ibrido organico-inorganico.

A questo scopo è stata utilizzata una resina acrilica: Elvacite 2016.

Tale resina è stata utilizzata disciolta al 10% in massa in etil acetato.

I parametri utilizzati per la deposizione con dip coater sono:

<b>Substrato</b>	<b>Velocità di emersione</b>	<b>Umidità relativa</b>
Silicio	200 mm/min	< 20%
Vetro soda-lime	200 mm/min	< 20%

Tab.61: parametri di deposizione.

È stata effettuata la caratterizzazione tramite spettroscopia IR del polimero.

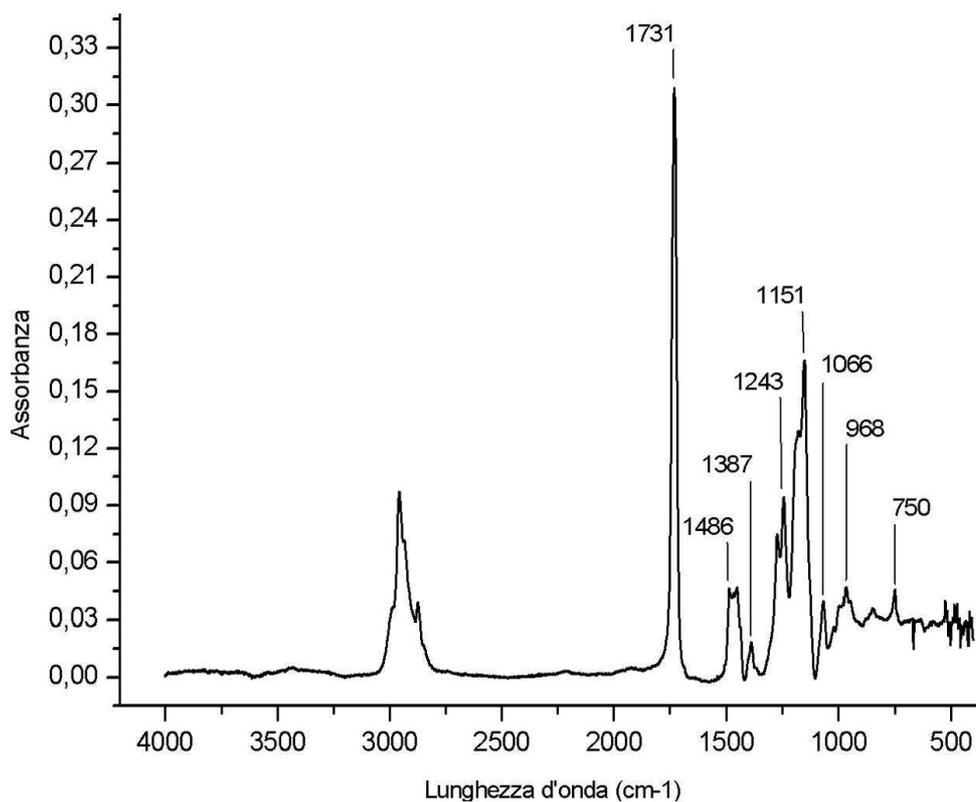


Fig.104: spettro IR del film del polimero Elvacite 2016.

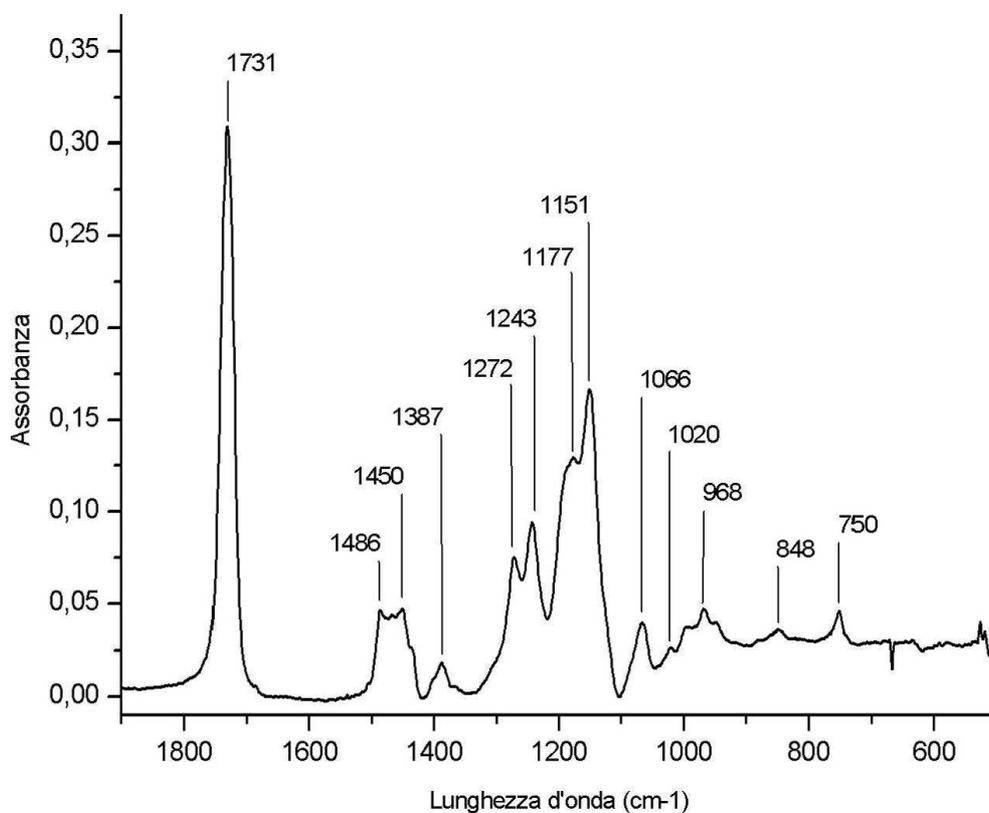


Fig:105: ingrandimento dello spettro IR del film di Elvacite 2016.

Num d'onda (cm <sup>-1</sup> )	Descrizione
2800-3000	CH <sub>2</sub> stret.

1731	C=O stret.
1486	CH <sub>2</sub> stret. asim.
1450	CH <sub>2</sub> stret. asim. // C-O
1387	CH <sub>2</sub> stret. sim.
1272	CO esteri
1243	CO esteri // =CH <sub>2</sub> torsione
1177	CO esteri
1151	CO esteri
1066	CO esteri
1020	CO esteri
698	CH <sub>2</sub> stret.
848	CC stret.
750	CH <sub>2</sub> stret.

Tab.62: descrizione del film di Elvacite 2016.

Per quanto riguarda lo spessore del film la profilometria ha calcolato un film di 1006nm per la deposizione con spin-coater.

La deposizione con dip-coater ha dato un film spesso 790,67nm su silicio.

Mentre per la deposizione fatta a pennello lo spessore è maggiore: 1372nm.

Le prove di adesione sia su silicio che su vetrino hanno mostrato un film non molto adeso al substrato. Intatti il test con nastro adesivo non ha creato problemi al rivestimento, ma il test con l'unghia ha asportato con molta facilità il film.

Per quanto riguarda la durezza, il film è già strisciato in modo molto evidente dalla matita più morbida, la B9.

L'angolo di contatto è in media di 80,35°

Campione	Profilometro	Adesione	Durezza	Angolo Contatto (vetrino)
Elvacite2016	1006nm	Suff	<B9	80,35°

Tab.63: descrizione del film di Elvacite 2016.

### Doppio strato

Su questo strato polimerico è stato depositato il sol-gel ibrido organico-inorganico GTEt ed i suoi derivati con silani idrofobici.

I silani idrorepellenti utilizzati sono quelli menzionati anche nei precedenti paragrafi: 1H,1H,2H,2H,-perfluorooctiltrietossi silano (FTES) ed esadeciltrimetossi silano. Di seguito

vengono riportati i dati relativi al primo dei due silani idrorepellenti, mentre il capitolo successivo sarà dedicato alle prove su GTEt e il suo derivato GTEt\_HD nelle varie percentuali già esposte nel relativo capitolo (da 5 a 30%).

Il primo silano idrofobico testato come doppio strato è stato il 1H,1H,2H,2H,-perfluorooctiltrietossi silano (FTES). In questa prova non è stato unito al GTEt, ma è stato utilizzato da solo semplicemente sciolto in etanolo. La soluzione di questo composto è stata fatta sciogliendo 1ml di fluorurato in 40ml di etanolo. Quindi è stata stesa direttamente sul campione.

Non si ottiene un vero e proprio film, in quanto non ho reazione e reticolazione fra diversi componenti, ma semplicemente l'evaporazione del solvente, che lascia delle singole molecole idrorepellenti sulla superficie trattata.

Le deposizioni sono state fatte a pennello e a dip coater (velocità di 200mm/min) su vetri e silicio. Sono stati considerati, però solo i campioni depositati a pennello. Questo perché l'abbondante solvente va a solubilizzare il polimero del primo strato. Quindi nelle deposizioni a pennello si deposita la soluzione sull'E2016 e si tampona subito il campione con della carta assorbente per aumentare la velocità di asciugatura, limitando così i danni apportati dall'etanolo. Mentre per quanto riguarda le deposizioni con dip-coater ciò non è possibile in quanto l'alcool interagisce con il polimero prima della fine del ciclo della singola deposizione.

Il silano fluorurato è stato anche sciolto in etanolo e poi miscelato al GTEt. Le quantità di reagenti sono quelle riportate nel capitolo relativo a tale formulazione utilizzata in strato singolo. Le deposizioni su Elvacite2016 sono state fatte a pennello.

Lo strato non è omogeneo, e come nella prova precedente, il silano fluorurato abbassa la bagnabilità dello strato, mentre l'etanolo va a reagire con il polimero.

### **GTEt\_HD**

I parametri di deposizione sfruttati sono sempre gli stessi con dip coater. In più, dove necessario, si è proceduto con una deposizione a pennello del sol-gel ibrido sullo strato polimerico.

Anche su doppio strato le deposizioni sono state fatte con gli stessi intervalli di tempo visti per il solo sol-gel ibrido in strato singolo per le analisi degli angoli di contatto, quindi gli intervalli di tempo decisi a priori sono: pochi minuti dopo l'aggiunta dell'APTES, dopo 1ora, 2ore, 4ore, 6ore e 24ore per GTEt puro e per GTEt\_HD5%, mentre per le formulazioni con più HDTMS si sono effettuate deposizioni anche a 26, 28 e 30ore.

## GTEt

La prima formulazione testata è quella senza l'aggiunta di HDTMS.

Le deposizioni sono state effettuate dall'aggiunta dell'APTES alle 24ore successive.

Il film ottenuto risulta omogeneo e bagna bene la superficie. Ma fino alla deposizione a 2ore dall'aggiunta dell'APTES risulta puntinato. Dalle 4ore, invece, si ottengono ottimi risultati.

Una leggera puntinatura ricompare alle 24ore di riposo della soluzione.

Vengono di seguito riportati gli spettri IR e la relativa descrizione.

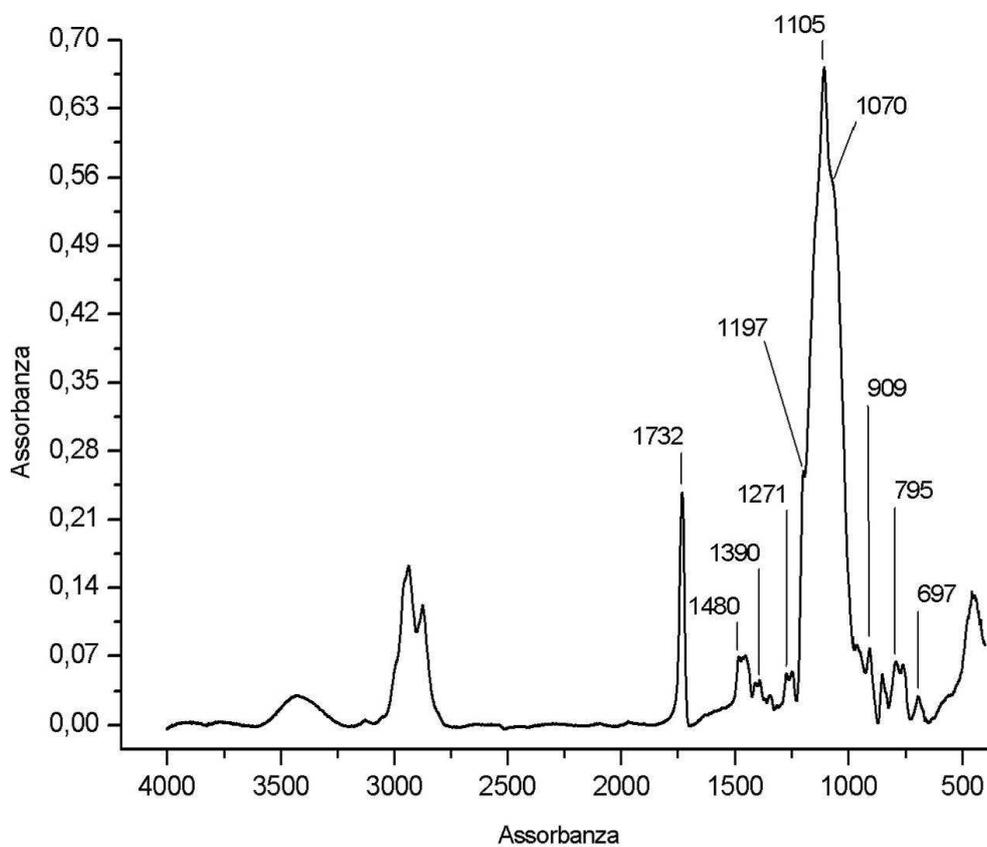


Fig.106: spettro IR del doppio strato E2016-GTEt.

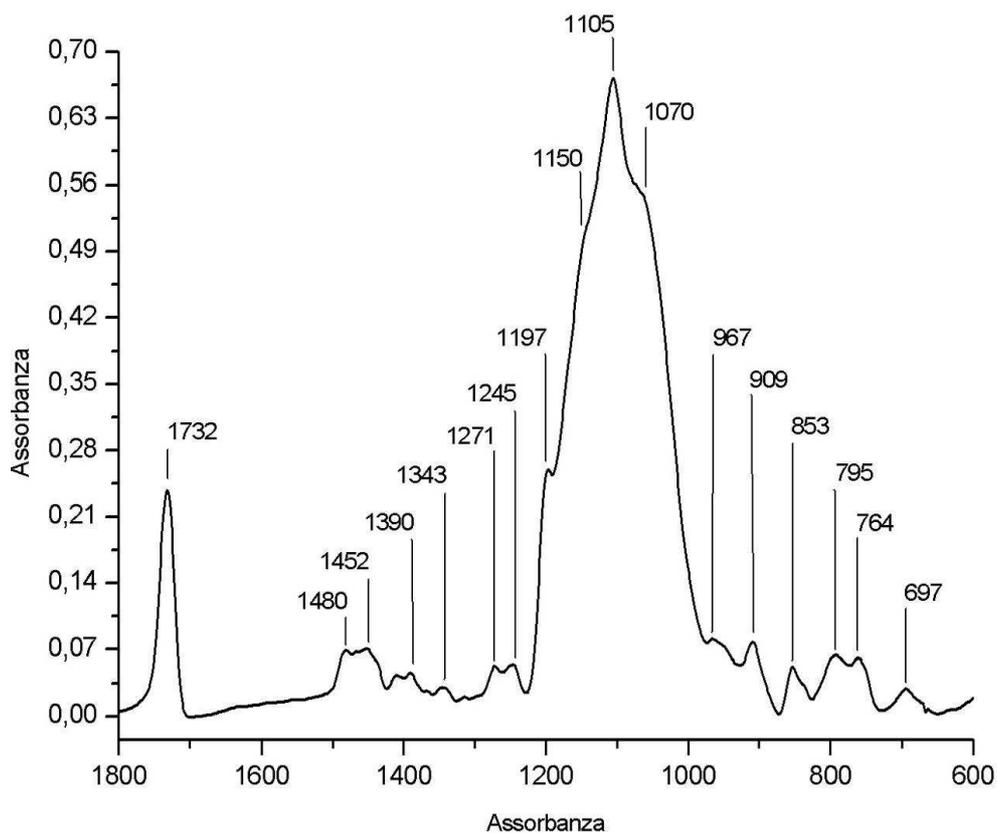


Fig.107: ingrandimento dello spettro precedente da 1800 a 600 $\text{cm}^{-1}$ .

Num d'onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Descrizione
3600-3100	OH dei legami H
2800-3000	$\text{CH}_2$ stret.
1732	$\text{C}=\text{O}$ stret.
1500-1100	$\text{CH}_2$ stret.
1480	$\text{CH}_2$ stret. asim.
1452	$\text{CH}_2$ stret. asim. // $\text{C}-\text{O}$
1411	CN vibrazioni
1390	$\text{CH}_2$ stret. simm.
1343	CN vibrazioni
1271	$\text{CO}$ esteri
1245	$\text{OCH}_2$ // $\text{CO}$ esteri // $=\text{CH}_2$ torsione
1197	$\text{CH}_2$ stret. // $\text{Si}-\text{CH}_2$ // $\text{SiO}_2$
1150	$\text{CO}$ esteri
1105	$\text{CO}$ stret gruppi glicidossi e metossi // $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ stret. asim.
1060	$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ stret. asim. // $\text{CO}$ esteri
1000-750	$\text{CH}_2$ stret.
967	$\text{CH}_2$ stret.
910	$\text{OCH}_2$

854	Si-C stret. // CH <sub>3</sub> bending // CC stret.
795	Si-O-Si stret. simm.
764	CH <sub>2</sub> stret.
697	CN deformazione

Tab.64: descrizione dello spettro IR del doppio strato E2016-GTEt.

Per quanto riguarda la durezza, il film è segnato dalla matita di durezza 3H (quindi la durezza del film è 2H) per il campione a t=0ore, per arrivare ad una durezza del film a t=24ore di 4H.

Anche l'angolo di contatto è stato misurato per le varie deposizioni ai diversi tempi e su entrambi i tipi di supporto, come illustrato nella seguente tabella.

Le deviazioni standard sono state calcolate separatamente per silicio e vetrino, e sono:

- su silicio:  $\pm 0,39^\circ$ ;
- su vetrino:  $\pm 0,37^\circ$ .

Tempo (ore)	Silicio (gradi)	Vetrino (gradi)
0	64,13	64,14
1	62,84	63,34
2	62,22	65,77
4	62,55	66,37
6	63,07	62,17
24	63,67	67,85

Tab.65: angoli di contatto dei film del doppio strato E2016-GTEt ai vari tempi di riposo del sol.

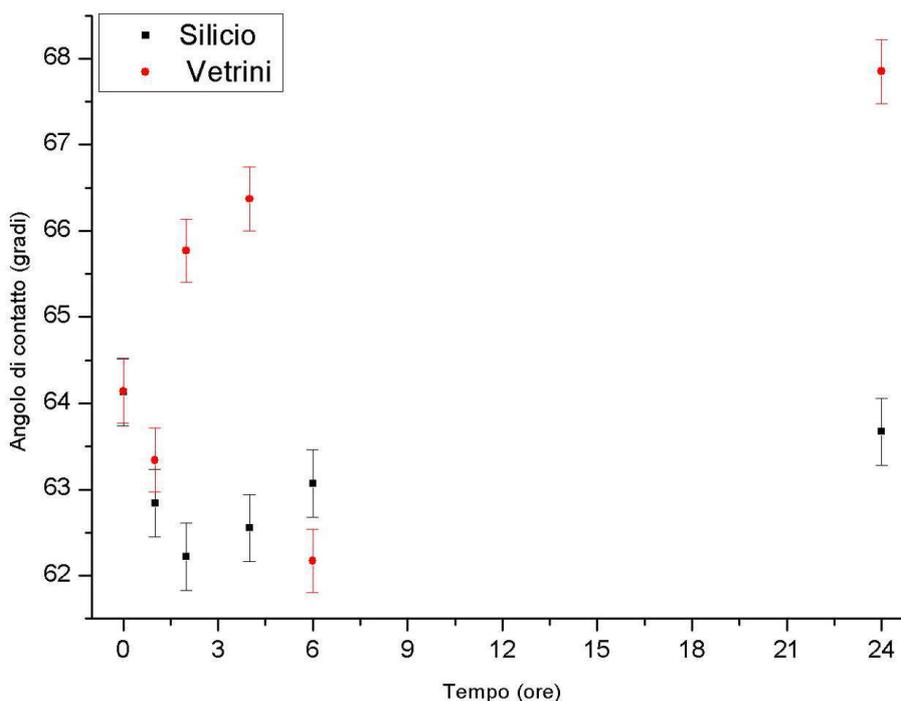


Fig108: andamento degli angoli di contatto del doppio strato E2016-GTEt in funzione del tempo di riposo del sol.

Dal grafico possiamo arrivare alle stesse conclusioni viste per il GTEt in strato singolo. Si può notare come il film (partendo dal presupposto che sia considerato idrofobico un film i cui angoli di contatto superino i 90°) non si possa considerare idrofobico.

Fra le due serie di campioni, comunque, quelli con maggior potere idrofobico sono quelli in cui il substrato è il vetrino soda-lime.

I valori degli angoli di contatto tendono a crescere nel tempo, ma nonostante ciò si possono considerare costanti in tutto l'arco di tempo considerato, vista la crescita minima rilevata fra la prima e l'ultima misura (3,71° su vetrino ed appena 0,46° su silicio).

### GTEt HD5%

Si procede ora con la deposizione della prima formulazione con HDTMS.

A pochi minuti dall'aggiunta dell'agente reticolante va a creare un film disomogeneo (come per il sol-gel applicato direttamente al supporto di silicio o vetro) e molto opaco.

La grande quantità di solvente va, probabilmente, a sciogliere parte dello strato polimerico, causando l'opacizzazione del film protettivo.

Un'ora dopo la situazione non migliora. Lo strato, infatti, è più omogeneo, bagna bene la superficie, ma crea uno strato fortemente opaco a contatto con il polimero.

Con la deposizione a dip coater, il tempo che il supporto precedentemente trattato con Elvacite2016 passa immerso nella soluzione è abbastanza elevato. Questo non può che aumentare il problema relativo alla parziale solubilizzazione del polimero da parte dell'etanolo. Per tale motivo si è deciso di effettuare delle deposizioni a pennello, così da limitare il tempo di esposizione all'alcool.

Il film ottenuto con la deposizione a pennello è migliore. Lo strato resta abbastanza trasparente, ma il passaggio delle setole del pennello resta evidente sottoforma di una leggera separazione di fase (si formano delle bollicine).

La situazione migliora con le seguenti deposizioni, sia per le deposizioni con dip coater, che a pennello.

A sei ore dall'aggiunta dell'APTES si ha una svolta nella resa del film protettivo a doppio strato. Il sol-gel ibrido, probabilmente grazie alla sua maggior viscosità rispetto all'inizio e alla sua maggior stabilità, che cresce nel tempo per la maturazione del sol-gel stesso, crea meno problemi allo strato polimerico. Il film, infatti, è quasi completamente trasparente.

È dopo le 24ore di riposo che il sol-gel ibrido raggiunge le sue migliori prestazioni. Il film finale, infatti, non è opaco. Il sol-gel non interagisce più in modo negativo con il sottostante polimero.

Gli spettri IR, vista l'estrema somiglianza fra i campioni alle diverse concentrazioni di HDTMS, non vengono riportati per ogni formulazione, ma verranno esposti alla fine di questo capitolo, durante il confronto fra strati singoli (applicati direttamente sul substrato) e strati doppi (applicati su un precedente strato di Elvacite 2016).

Per quanto riguarda la durezza del film, questo è segnato da una matita con mina 6B, quindi la durezza dello strato è da considerarsi 7B. Tale risultato è valido per tutti i campioni effettuati nei diversi tempi di deposizione.

L'angolo di contatto è stato misurato per le varie deposizioni ai diversi tempi e su entrambi i tipi di supporto, sia per le deposizioni effettuate con dip coater che per quelle effettuate a pennello.

Le deviazioni standard sono state calcolate separatamente per substrato e tipo di deposizione.

Sono di seguito riportati i dati relativi alle deposizioni con dip coater.

Le deviazioni standard hanno i seguenti valori:

- su silicio:  $\pm 0,3^\circ$ ;
- su vetrino:  $\pm 0,31^\circ$ .

<b>Tempo (ore)</b>	<b>Silicio (gradi)</b>	<b>Vetrino (gradi)</b>
0	87,3	91,66
1	89,75	92,16
2	88,76	92,16
4	88,15	91,14
6	88,2	89,02
24	80,22	84,14

Tab.66: angoli di contatto per film di GTEt\_HD5% depositati con dip coater.

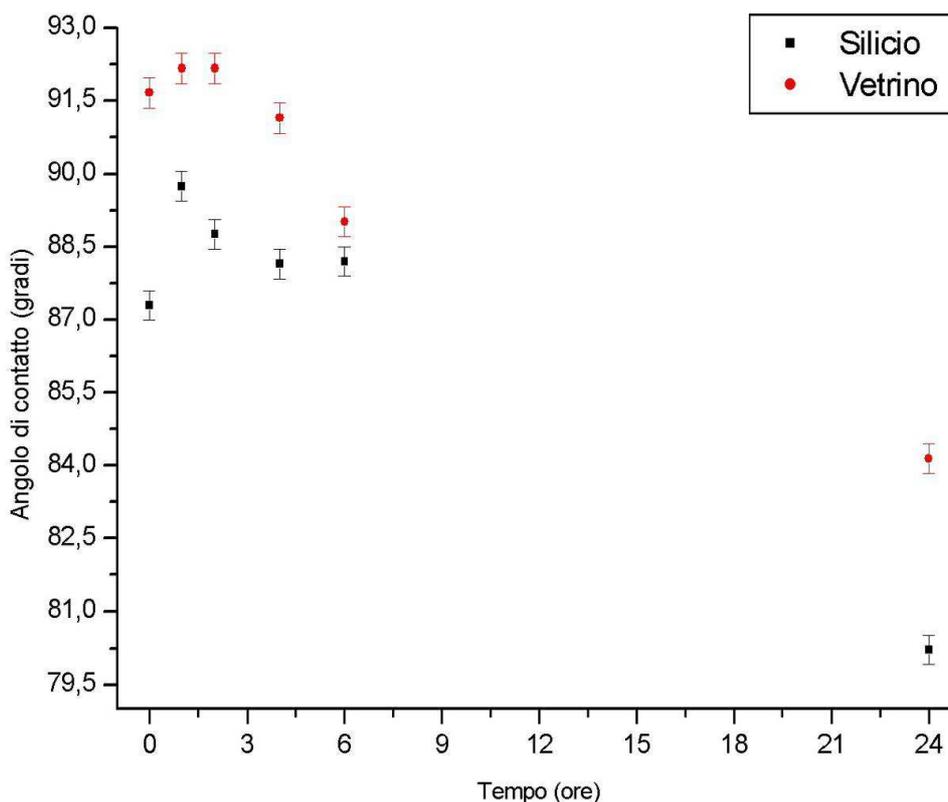


Fig.109: andamento degli angoli di contatto dei film di GTEt\_HD5% depositati a dip coater.

Come nel caso del GTEt\_HD5% non su doppio strato, gli angoli di contatto scendono nel tempo e sono maggiori sul substrato vitreo.

Differenza rispetto al sol-gel ibrido utilizzato da solo è che, su doppio strato, gli angoli di contatto hanno valori superiori:  $5,81^\circ$  in più per il silicio e  $2,46^\circ$  per i vetri.

Le deviazioni standard delle deposizioni effettuate a pennello sono le seguenti:

- su silicio:  $\pm 0,18^\circ$ ;
- su vetrino:  $\pm 0,37^\circ$ .

Tempo (ore)	Silicio (gradi)	Vetrino (gradi)
1	87,91	93,71
2	87,14	93,62
4	86,95	87,59
6	86,80	87,29
24	79,39	84,60

Tab.67: angoli di contatto dei film depositati a pennello.

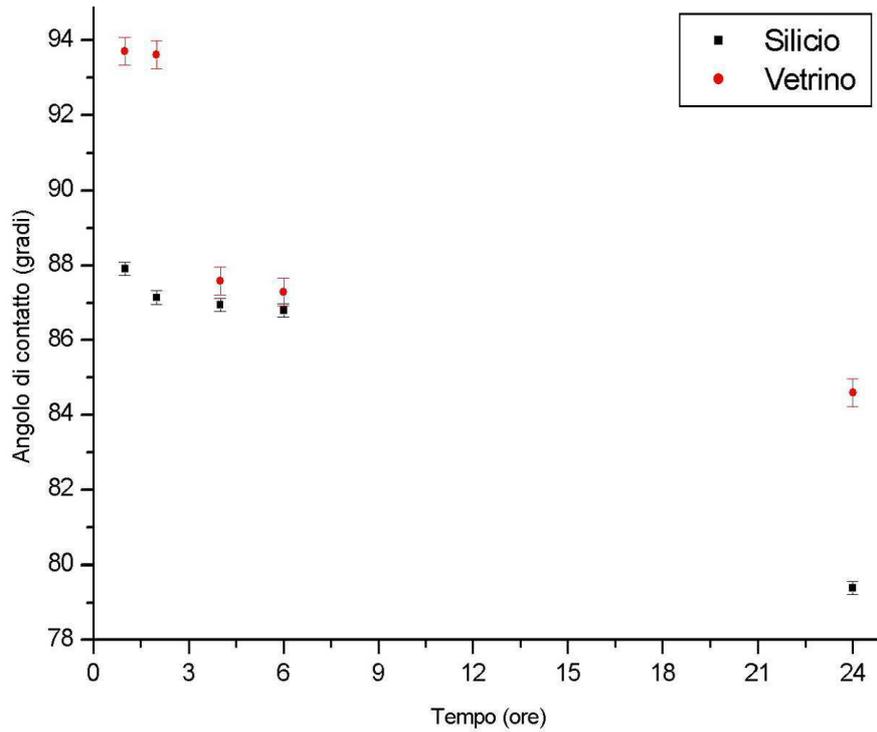


Fig.110: andamento degli angoli di contatto dei film depositati a pennello.

Le conclusioni coincidono con quelle espote precedentemente.

Di seguito viene riportato il grafico di confronto fra i valori misurati per entrambi i substrati con deposizioni sia a dip coater che a pennello.

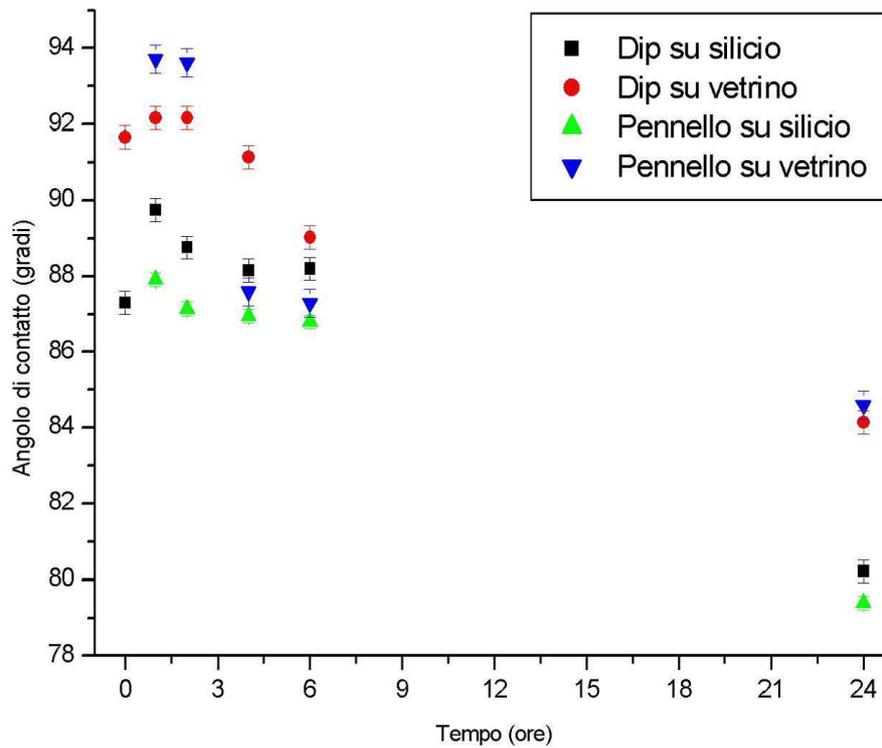


Fig.111: confronta fra andamento degli angoli di contatto fra substrati e tipi di deposizioni diversi.

Il grafico mostra dati e relativi andamenti simili nelle deposizioni effettuate durante la prima giornata di lavoro. Mentre i dati raccolti alle 24ore dall'aggiunta dell'APTES mostrano un'importante differenziazione. Ancora una volta i dati relativi alle deposizioni su vetrino sono maggiori rispetto a quelle su silicio. La differenza fra i valori medi dei due diversi supporti è di  $4,56^\circ$ . I dati relativi alle deposizioni a dip e a pennello su vetri si sovrappongono se si considerano le deviazioni standard. I dati delle deposizioni a dip e pennello su silicio non si sovrappongono, ma sono comunque molto vicini fra loro.

#### GTEt HD10%

La seconda formulazione testata contiene il 10% in moli di HDTMS.

Preparazione e tempi per le varie deposizioni sono quelli sfruttati per il GTEt2\_HD5%, ma in questo caso le deposizioni sono proseguite fino alle 30ore di riposo della soluzione.

I risultati osservati sono gli stessi rilevati per la precedente formulazione di GTEt2\_HD.

L'unica differenza si riscontra alle 24ore di riposo della soluzione. Infatti il film risulta trasparente ed omogeneo, ma puntinato.

Questo leggero difetto va aumentando nelle ore successive. Potrebbe essere un problema relativo ad una separazione di fase dell'HDTMS dopo alcune ore di riposo nella soluzione.

Per quanto riguarda la durezza, il film fino a  $t=24$ ore viene strisciato da una matita 3H, quindi ha durezza 2H per poi scendere fino a 6B, in quanto segnato da una matita 5B.

L'angolo di contatto è stato misurato per le varie deposizioni ai diversi tempi e su entrambi i tipi di supporto, sia per le deposizioni effettuate con dip coater che per quelle effettuate a pennello.

Le deviazioni standard sono state calcolate separatamente per substrato e tipo di deposizione.

Sono di seguito riportati i dati relativi alle deposizioni con dip coater.

Le deviazioni standard hanno i seguenti valori:

- su silicio:  $\pm 0,21^\circ$ ;
- su vetrino:  $\pm 0,37^\circ$ .

<b>Tempo (ore)</b>	<b>Silicio (gradi)</b>	<b>Vetrino (gradi)</b>
0	88,00	90,13
1	87,12	89,03
2	86,32	88,03
4	84,22	87,43

6	84,14	86,50
24	82,94	84,89
26	83,75	85,81
28	84,09	87,26
30	84,47	85,67

Tab.68: angoli di contatto dei film di E2016-GTEt\_HD10% depositato con dip coater.

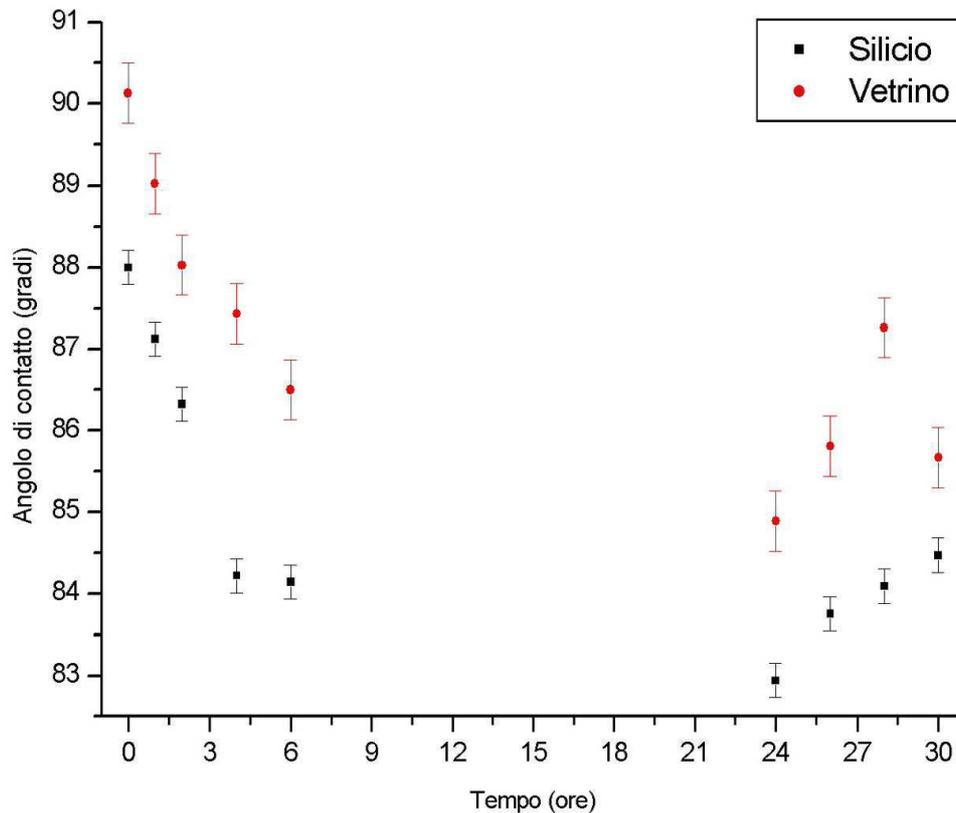


Fig.112: andamento degli angoli di contatto del film di E2016-GTEt\_HD10% depositato con dip coater.

Anche in questo caso la formulazione ha valori simili in strato singolo e doppio. Ha valori discendenti per quanto riguarda gli angoli di contatto fino alle 24ore, e poi crescono.

Inoltre, come per la precedente formulazione, i dati più alti sono quelli relativi al doppio strato. Alle 30ore i dati sono più alti di: 4,4° per i campioni su silicio e 2,7° per i campioni su vetrini.

I dati relativi alle deposizioni effettuate a pennello sono i seguenti:

le deviazioni standard hanno i seguenti valori:

- su silicio:  $\pm 0,21^\circ$ ;
- su vetrino:  $\pm 0,38^\circ$ .

Tempo (ore)	Silicio (gradi)	Vetrino (gradi)
-------------	-----------------	-----------------

1	87,74	88,55
2	86,14	89,41
4	84,89	84,27
6	82,02	84,64
24	81,44	84,97

Tab.69: angoli di contatto dei film di E2016-GTEt\_HD10% depositato a pennello.

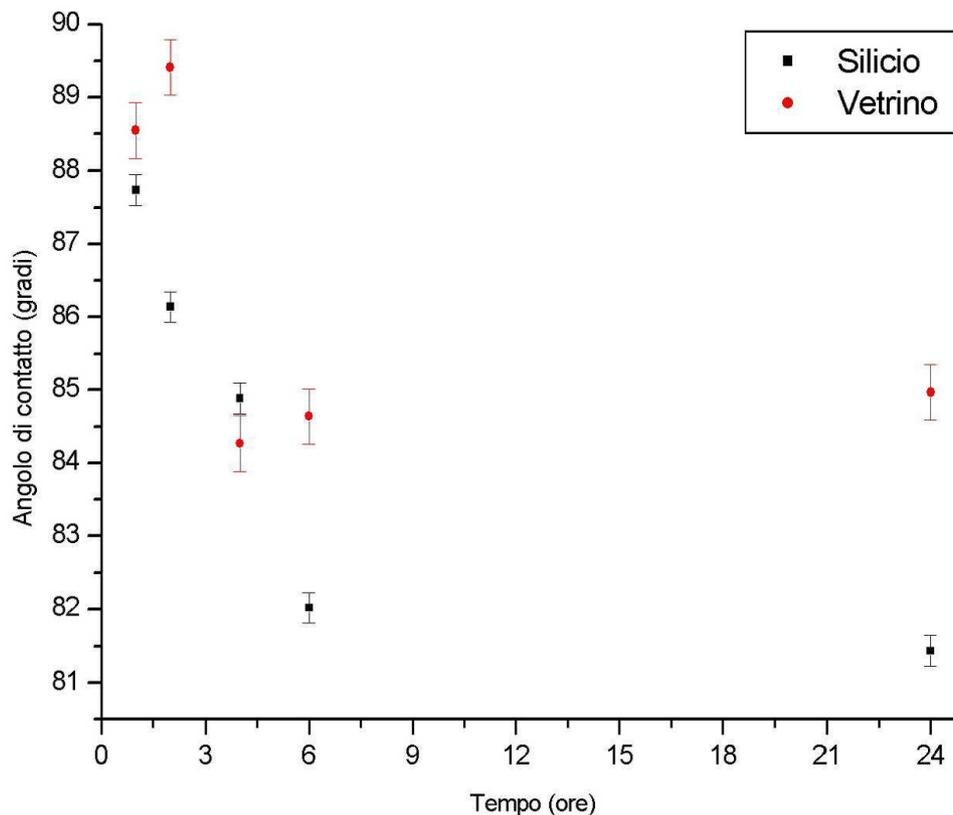


Fig.113: andamento degli angoli di contatto del film di E2016-GTEt\_HD10% depositato a pennello.

Anche nei campioni depositati a pennello i valori degli angoli calano fino alle 24ore. Ma non si hanno i valori delle seguenti deposizioni in quanto lo scopo delle deposizioni a pennello era quello di cercare di ottenere dei film meno opachi diminuendo il tempo di contatto fra polimero ed etanolo. Problema che a dip, grazie propabilmente alla maggior maturazione e viscosità della soluzione, alle 24ore dall'aggiunta dell'agente reticolante non è più presente.

Di seguito viene riportato il grafico di confronto fra i valori misurati per entrambi i substrati con deposizioni sia a dip coater che a pennello.

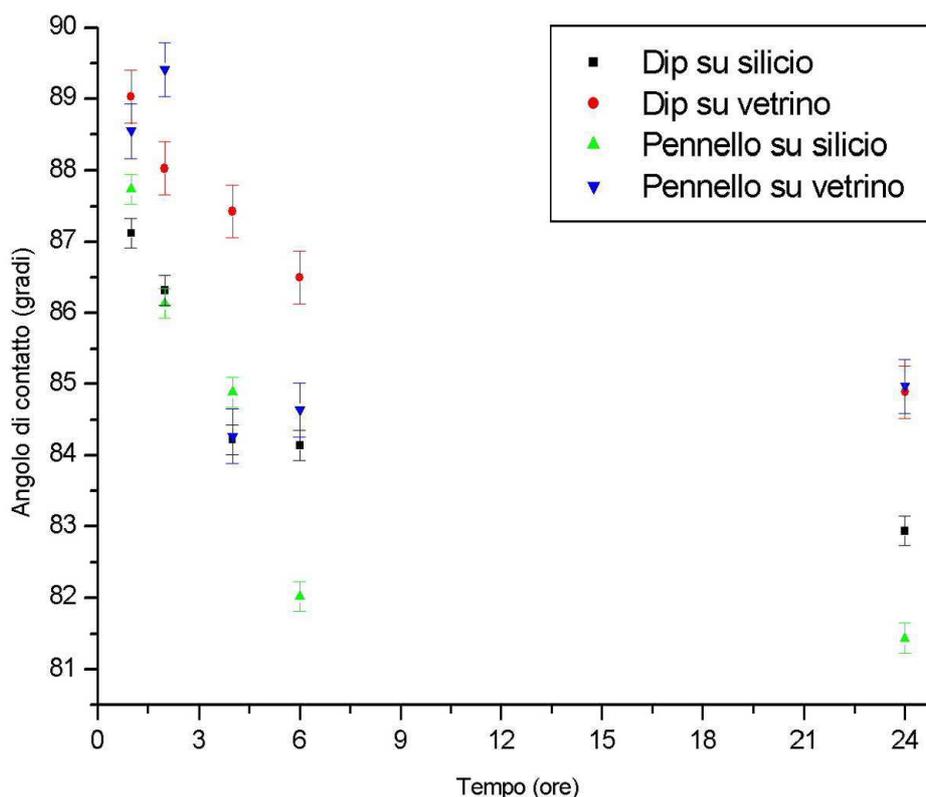


Fig.114: confronto degli andamenti dei film di GTEt\_HD10% per substrati e metodi di deposizione diversi.

Sono stati qui riportati solo i valori relativi alle deposizioni comprese fra 1ora e 24ore, quindi solo i dati confrontabili fra tecniche a dip coating e pennello.

Come si vede dal grafico, i dati della prima giornata seguono lo stesso andamento per tutte e quattro le serie di campioni. Le deposizioni dopo le 24ore mostrano i dati relativi ai campioni su vetrino praticamente sovrapposti, e quelli su silicio più distanziati fra loro, ma comunque più bassi dei valori su vetrino.

### GTEt HD20%

Continuando ad aumentare la concentrazione di HDTMS si è testata la concentrazione di 20% in moli.

Le deposizioni sullo strato di Elvacite2016 appaiono tutte opache nel corso della prima giornata.

Solo dalle 24ore il film risulta essere trasparente ed omogeneo, ma comunque interrotto dalla leggera puntinatura presente anche nella precedente formulazione.

Non cambia nelle deposizioni successive.

Per quanto riguarda la durezza, il film depositato a t=24ore, questo viene strisciato da una matita 2H, quindi a durezza H. Per i successivi campioni la durezza sale a 2H, in quanto segnati da una matita 3H.

L'angolo di contatto è stato misurato per le varie deposizioni ai diversi tempi e su entrambi i tipi di supporto, sia per le deposizioni effettuate con dip coater che per quelle effettuate a pennello.

Le deviazioni standard sono state calcolate separatamente per substrato e tipo di deposizione.

Sono di seguito riportati i dati relativi alle deposizioni con dip coater.

Le deviazioni standard hanno i seguenti valori:

- su silicio:  $\pm 0,32^\circ$ ;
- su vetrino:  $\pm 0,38^\circ$ .

Tempo (ore)	Silicio (gradi)	Vetrino (gradi)
0	91,67	82,16
1	90,76	94,90
2	90,84	92,01
4	88,55	88,02
6	89,39	88,59
24	91,50	89,93
26	91,91	92,84
28	92,08	92,85
30	91,84	91,71

Tab.70: angoli di contatto dei film di E2016-GTEt\_HD20% depositati con dip coater.

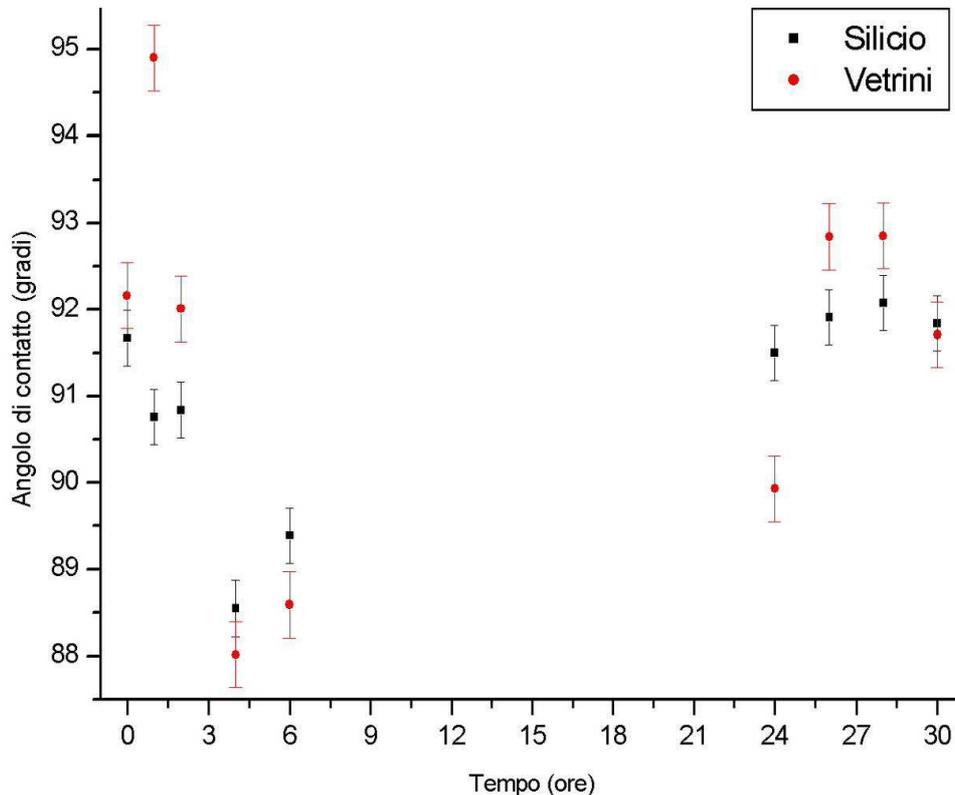


Fig.115: andamento degli angoli di contatto dei film di E2016-GTEt\_HD20% depositati con dip coater.

Dal grafico si può notare lo stesso andamento riscontrato per la stessa formulazione quando utilizzata in strato singolo: i dati calano nell'arco delle misure effettuate durante la prima giornata per poi tornare a crescere durante la seconda giornata.

In questo caso il supporto siliceo non sempre ha valori di angolo di contatto minori, ma, come nella precedente formulazione, i valori relativi al film depositato sul polimero sono maggiori al film depositato direttamente sul substrato.

I dati relativi alle deposizioni effettuate a pennello sono i seguenti:

le deviazioni standard hanno i seguenti valori:

- su silicio:  $\pm 0,25^\circ$ ;
- su vetrino:  $\pm 0,48^\circ$ .

<b>Tempo (ore)</b>	<b>Silicio (gradi)</b>	<b>Vetrino (gradi)</b>
2	88,68	92,09
4	87,97	90,66
6	89,02	88,42
24	88,61	87,15
26	89,05	92,45
28	89,66	89,45
30	87,92	90,41

Tab.71: angoli di contatto dei film di E2016-GTEt\_HD20% depositati a pennello.

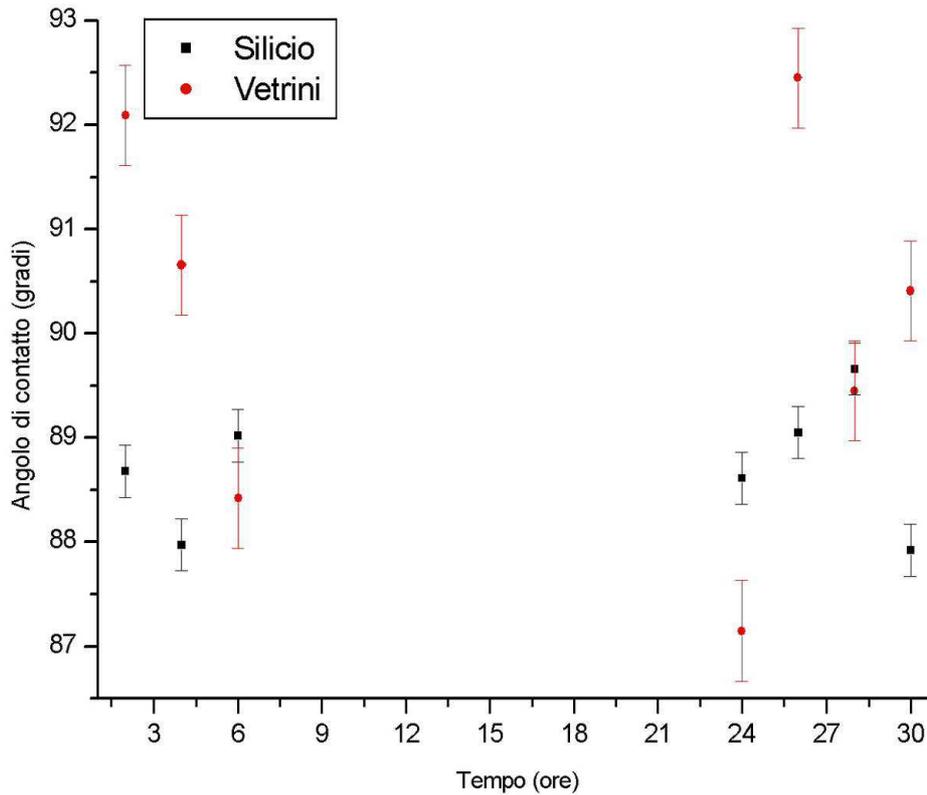


Fig.116: andamento degli angoli di contatto dei film di E2016-GTEt\_HD20% depositati a pennello.

Anche nei campioni depositati a pennello i valori degli angoli calano durante la prima giornata. Le misure sono state fatte a partire da  $t=2$ ore e sono continuate fino a  $t=30$ ore, a differenza della precedente formulazione, per la maggior puntinatura del film rispetto alla formulazione con il 10% di HDTMS.

Di seguito viene riportato il grafico di confronto fra i valori misurati per entrambi i substrati con deposizioni sia a dip coater che a pennello.

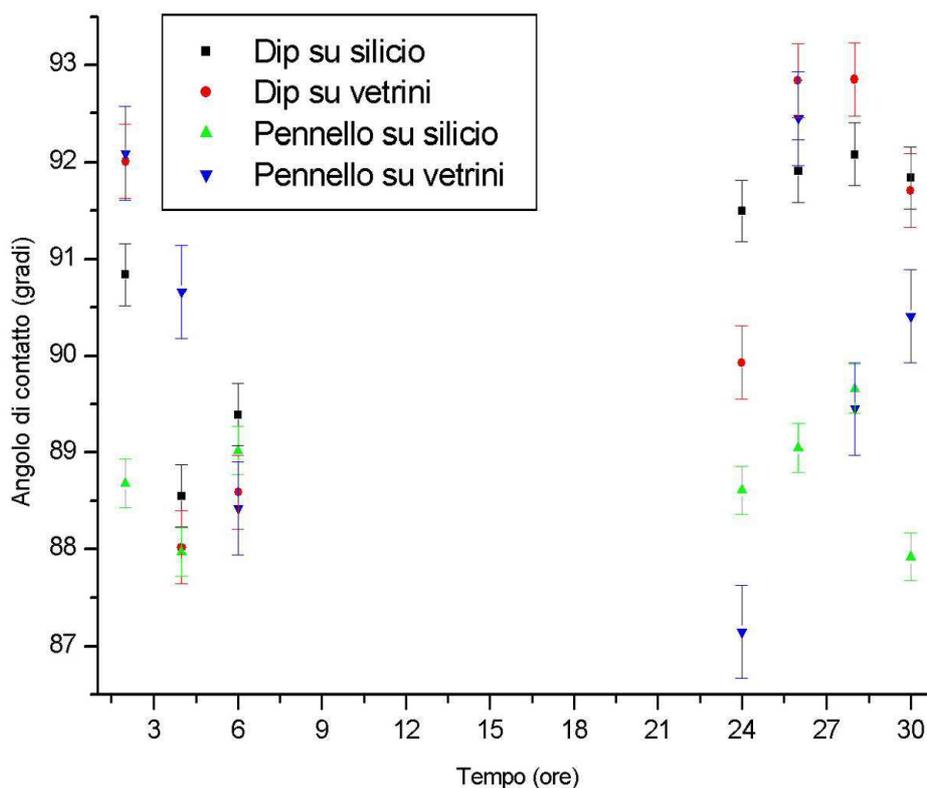


Fig.117: confronto degli andamenti dei film di GTEt\_HD20% per substrati e metodi di deposizione diversi.

Sono stati qui riportati solo i valori relativi alle deposizioni comprese fra  $t=1$ ora e  $t=24$ ore, quindi i dati confrontabili fra tecniche a dip coating e pennello.

La parte più interessante del grafico è quella relativa alle deposizioni effettuate alle 24ore di riposo della soluzione. I dati non sono evidentemente sovrapposti, ma seguono un andamento simile. Tutte le serie di campioni hanno valori di angoli di contatto che vanno crescendo fra le 24 e le 30ore. La sovrapposizione separa le serie in due coppie: le due serie di campioni depositate con dip coater hanno valori simili fra loro, come simili fra loro sono i valori dei campioni depositati a pennello su entrambi i substrati.

### GTEt\_HD30%

L'ultima formulazione testata è quella con il 30% in moli di HDTMS rispetto agli altri silani.

I risultati per questo tentativo sono in perfetto accordo con quelli ottenuti per il GTEt\_HD20%.

Anche la separazione di fase nella soluzione che appare dopo la notte di riposo è più evidente in questa formulazione con maggior concentrazione di silano idrofobico.

Le deposizioni si differenziano solo alla soglia delle 24ore, dove la puntinatura si fa più evidente in questa ultima formulazione rispetto alla precedente.

Per quanto riguarda la durezza, tutti i film depositati vengono strisciati da una matita 3H, quindi la durezza è 2H.

L'angolo di contatto è stato misurato per le varie deposizioni ai diversi tempi e su entrambi i tipi di supporto, sia per le deposizioni effettuate con dip coater che per quelle effettuate a pennello.

Le deviazioni standard sono state calcolate separatamente per substrato e tipo di deposizione.

Sono di seguito riportati i dati relativi alle deposizioni con dip coater.

Le deviazioni standard hanno i seguenti valori:

- su silicio:  $\pm 0,52^\circ$ ;
- su vetrino:  $\pm 0,48^\circ$ .

Tempo (ore)	Silicio (gradi)	Vetrino (gradi)
1	80,30	82,39
2	95,85	85,90
4	101,23	92,13
6	100,38	90,31
24	100,44	100,99
26	103,22	107,55
28	100,35	103,19
30	97,90	105,65

Tab.72: angoli di contatto del film E2016-GTEt\_HD30% depositato con dip coater.

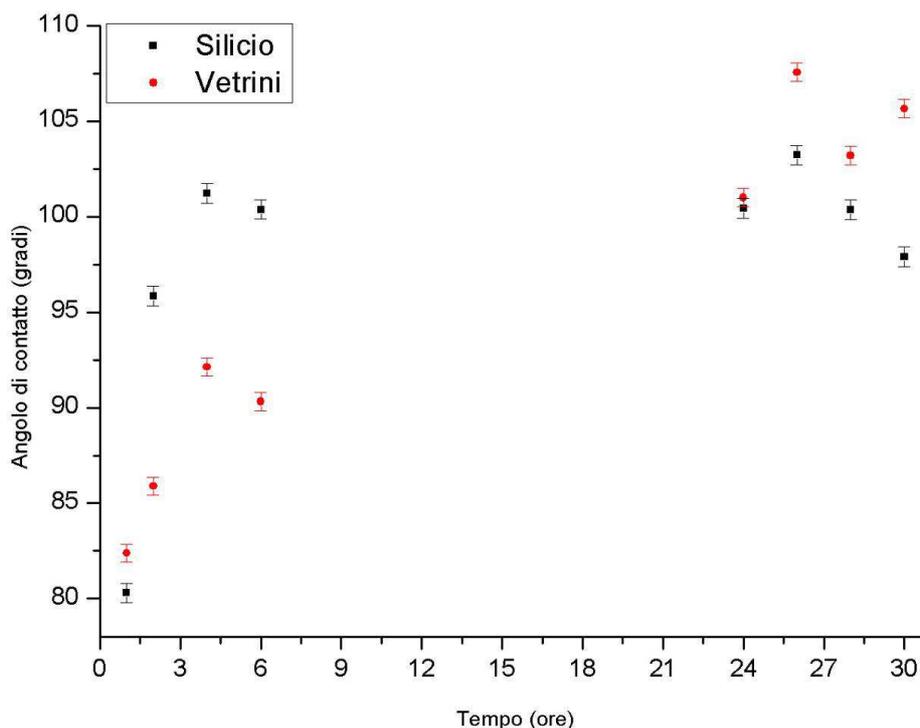


Fig.118: andamento degli angoli di contatto del film E2016-GTEt\_HD30% depositato con dip coater.

Dal grafico si può notare come l'andamento dei dati sia lo stesso sui due diversi substrati, oltre a coincidere con l'andamento della stessa formulazione usata in strato singolo. Infatti i valori sono crescenti sia su silicio che su vetrino. Durante le prime sei ore è il silicio a raggiungere i valori di maggior idrofobicità, arrivando a toccare i 100° di angolo di contatto già a t=4ore, per poi restare su valori circa costanti. I campioni preparati su vetrini raggiungono i 100° solo dopo le 24ore, ma sono quelli che raggiungono i valori massimi di idrofobicità (107,55° a t=26ore).

Anche in questo caso i valori relativi al film depositato sul polimero sono maggiori ai valori ottenuti con il film depositato direttamente sul substrato.

I dati relativi alle deposizioni effettuate a pennello sono i seguenti:

le deviazioni standard hanno i seguenti valori:

- su silicio:  $\pm 0,35^\circ$ ;
- su vetrino:  $\pm 0,49^\circ$ .

<b>Tempo (ore)</b>	<b>Silicio (gradi)</b>	<b>Vetrino (gradi)</b>
2	95,97	100,62
4	93,72	96,07
6	92,04	90,97
24	93,26	94,59
26	97,81	95,29
28	96,62	95,24
30	96,02	97,09

Tab.73: angoli di contatto del film E2016-GTEt\_HD30% depositato a pennello.

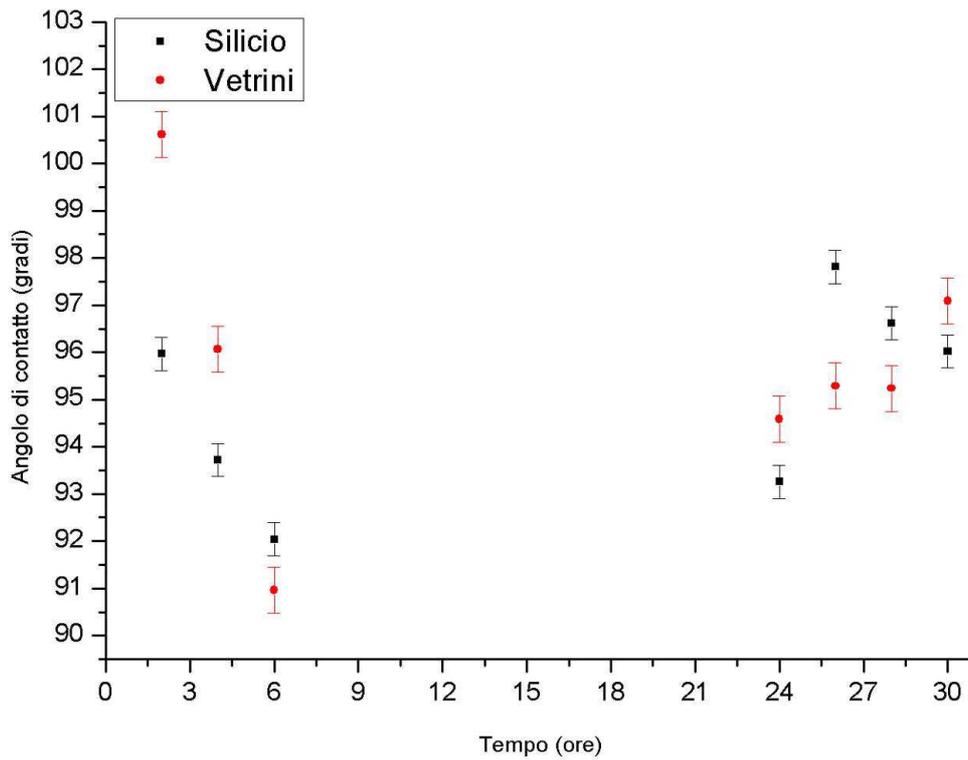


Fig.119: andamento degli angoli di contatto del film E2016-GTEt\_HD30% depositato a pennello.

I valori durante la prima giornata tendono a calare, ma comprendono un ampio range. Se confrontati con i valori del secondo giorno si nota che i valori sono abbastanza costanti e restano sempre al di sotto della soglia dei 100°.

Di seguito viene riportato il grafico di confronto fra i valori misurati per entrambi i substrati con deposizioni sia a dip coater che a pennello.

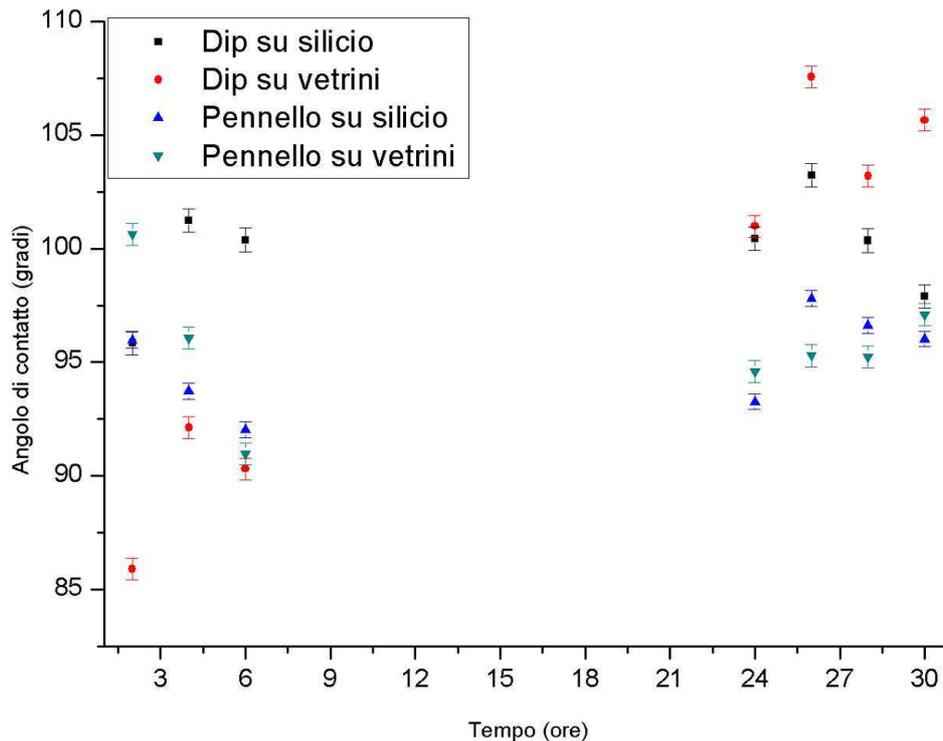


Fig.120: confronto degli andamenti dei film di GTEt\_HD30% per substrati e metodi di deposizione diversi.

La parte più interessante del grafico è quella relativa alle deposizioni effettuate alle 24ore di riposo della soluzione. Si può notare come i valori delle diverse serie di campioni tendano a restare costanti, si è quindi raggiunto un plateau. Questo resta al di sotto dei 100° per le deposizioni effettuate a pennello, ma supera questa soglia con le deposizioni a dip coater.

### Confronto fra strati singoli e doppi

Vengono di seguito riportati gli spettri IR degli strati singoli di Elvacite 2016, GTEt\_HD30% e il relativo doppio strato. Vengono riportati confronti degli spettri IR dei tre campioni, per intero, un ingrandimento dell'area di maggior interesse ed infine un ingrandimento dell'area di maggior interesse di un campione di doppio strato Elvacite 2016 e GTEt\_HD30% con specificato direttamente sul grafico a quale strato si riferisce probabilmente ciascun picco.

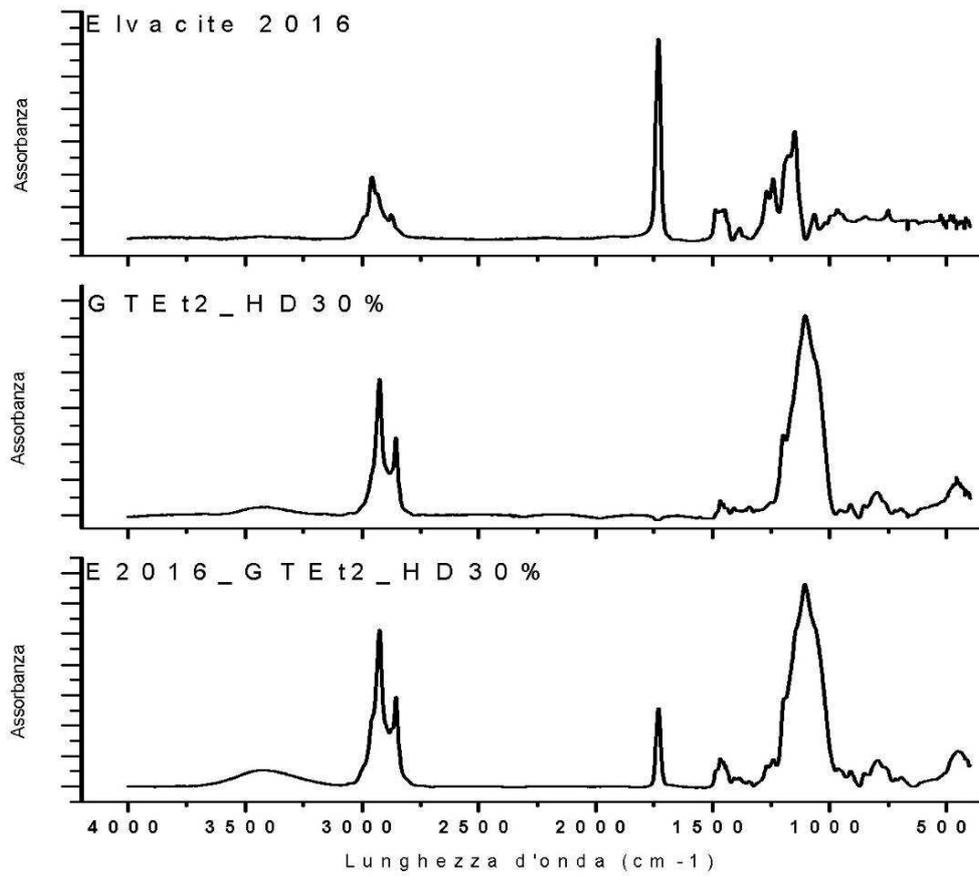


Fig.121: confronto fra spettri IR degli strati singoli di E2016, GTEt\_HD30% e il doppio strato.

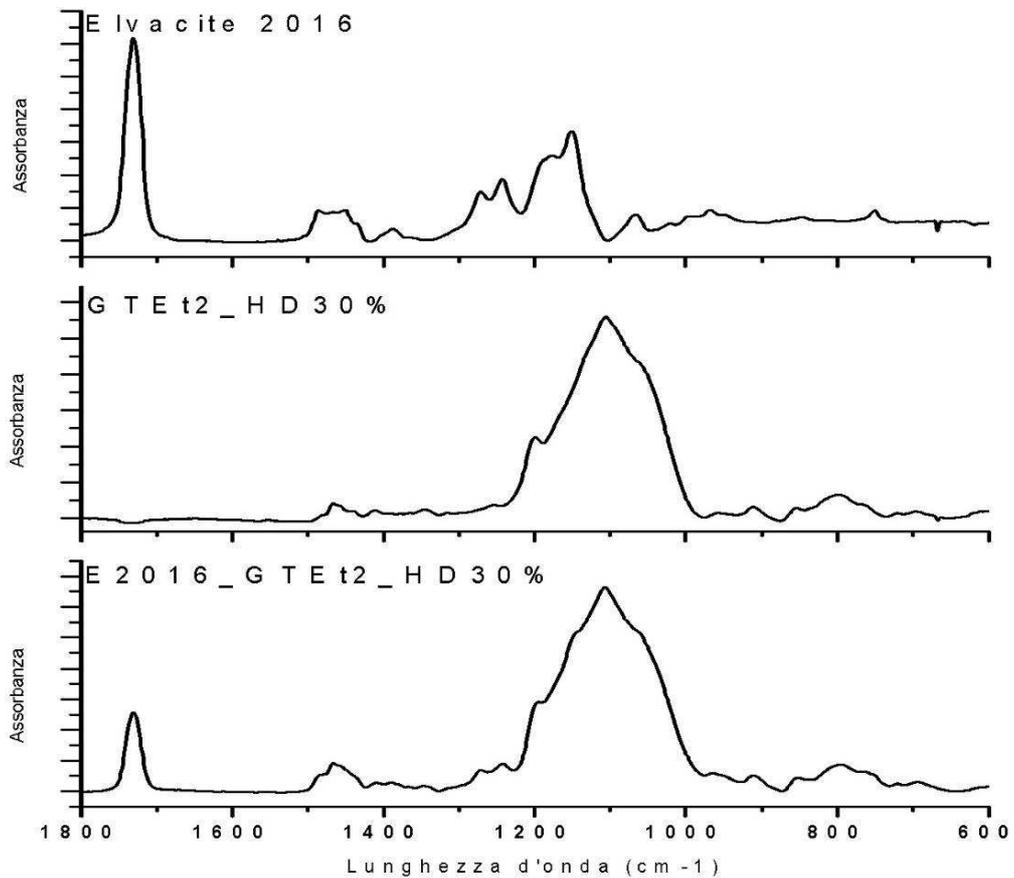


Fig.122: confronto fra spettri IR degli strati singoli di E2016, GTEt\_HD30% e il doppio strato,

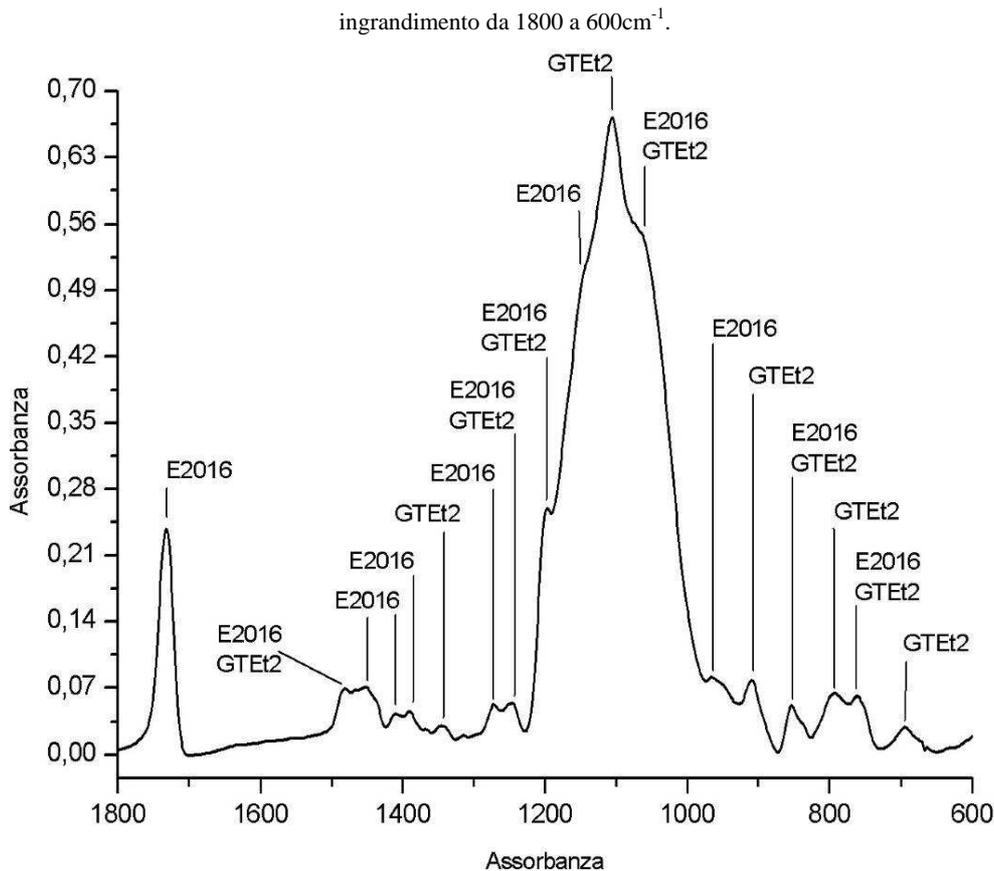


Fig.123: ingrandimento dello spettro IR del doppio strato E2016-GTEt\_HD30% da 1800 a 600cm<sup>-1</sup>.

Come si può vedere dal grafico, i picchi non sovrapposti dei due strati sono molto pochi. In particolare spiccano l'unico picco non interferito del polimero organico a 1731cm<sup>-1</sup> e il massimo del picco più alto, attorno a 1105cm<sup>-1</sup> imputabile alla parte inorganica del sol-gel ibrido.

Per quanto riguarda la durezza del film, l'aggiunta del HDTMS ha portato un forte calo di questa proprietà quando considerato il protettivo in strato singolo. Ma la combinazione dei due strati, nonostante singolarmente siano entrambi di durezza bassa, fa crescere la resistenza al graffio del film finale. Infatti in strato singolo il GTEt senza HDTMS ha durezza di 2B, mentre i vari GTEt\_HD hanno durezza 7B. passando invece a considerare i valori di durezza dei doppi strati si nota che sono tutti H o 2H, a parte il GTEt\_HD5% che resta ad un valore di 7B. Questo unico caso di formulazione che resta a 7B fa pensare ad un errore nella misura.

Sono di seguito riportati i grafici che mettono in relazione gli angoli di contatto delle diverse formulazioni nei due diversi substrati.

Il primo grafico mostra il confronto fra gli angoli di contatto delle diverse formulazioni depositate su silicio.

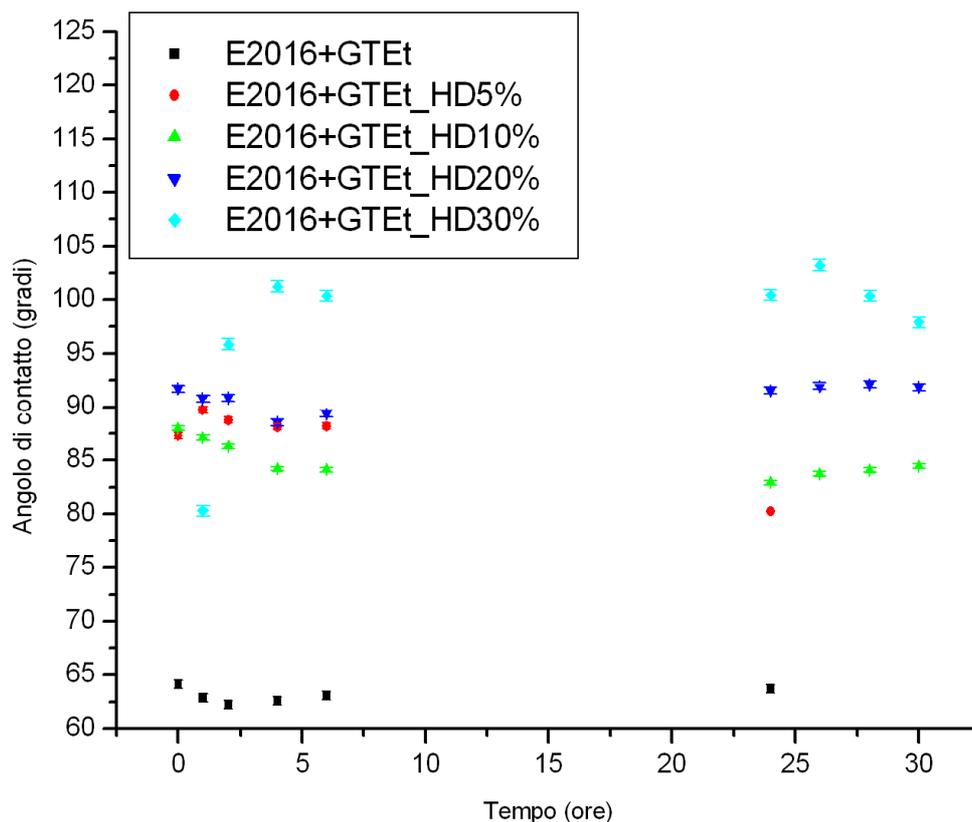


Fig.124: andamento degli angoli di contatto ai vari tempi per le varie formulazioni a doppio strato depositate su silicio.

Come ci si aspettava, il precedente grafico mostra che, alzando la percentuale di HDTMS si alza anche il valore dell'angolo di contatto. La differenza si fa più marcata nel tempo. Durante la prima giornata i valori delle tre formulazioni centrali sono vicini e GTEt\_HD5% ha un valore intermedio fra le formulazioni al 10 e 20%. Questo può essere dovuto al fatto che la soluzione con la minor concentrazione di silano idrofobico impiega meno tempo delle altre per maturare.

Viene ora riportato il grafico che mette a confronto le stesse deposizioni effettuate su vetri.

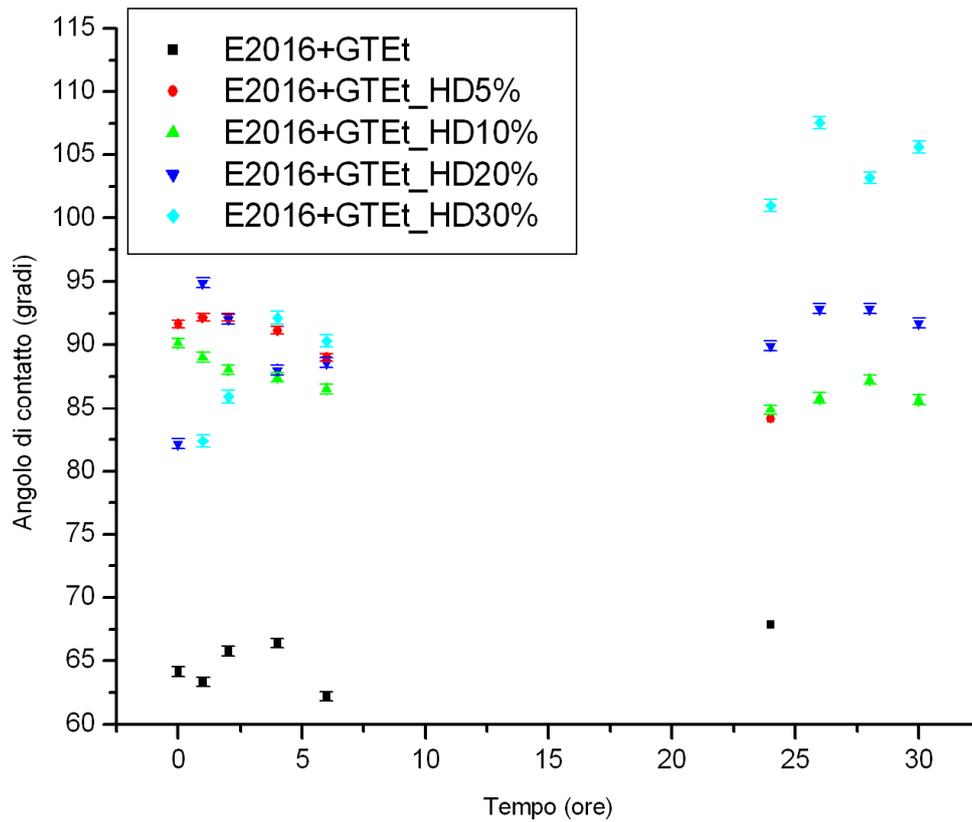


Fig.125: andamento degli angoli di contatto ai vari tempi per le varie formulazioni a doppio strato depositate su vetri soda-lime. Anche in questo grafico si può vedere come il primo giorno i valori delle formulazioni contenenti HDTMS siano vicini e incrociati fra loro (anche GTet\_HD30%). Mentre nel secondo giorno i valori siano ben distinti e seguano l'ordine dettato dal silano in questione.

### 5.3 Applicazione del protettivo a campioni lapidei e metallici

Il sol-gel ibrido organico-inorganico con le migliori caratteristiche è il GTEt\_HD30%. Quindi questo sarà quello applicato sui campioni finali lapidei e metallici.

La rimozione con plasma atmosferico portatile, però, non è soddisfacente su questo film senza l'aiuto di uno strato sottostante di polimero organico. A tale scopo è stato scelto un polimero acrilico. L'Elvacite 2016, più resistente del Paraloid B72 all'azione rigonfiante dell'etanolo.

Le deposizioni sui campioni finali sono state effettuate a pennello (sia per quanto riguarda la soluzione polimerica che per il sol-gel). La deposizione a pennello ha ulteriormente alzato la resistenza del polimero, il quale in questo caso presenta spessori maggiori di quelli raggiungibili con dip coater. Questo spessore va a mitigare l'effetto di rigonfiamento che il sol-gel ha su di esso. Ciò porta ad avere film trasparenti, non più opachi, già dopo 4ore di riposo della soluzione ibrida organica-inorganica.

Dopo le 24ore di riposo l'angolo di contatto del film migliora, ma aumenta parallelamente anche la puntinatura del film stesso. Visto che già dopo 4ore si è reso possibile fare deposizione senza opacizzazione dello strato, si è deciso di fare le deposizioni dopo 4ore dall'aggiunta dell'agente reticolante. Ciò ha reso possibile l'ottenimento di un film omogeneo, in tempi minori, anche se con un angolo di contatto che resta attorno ad un valore di 90°.

#### Campioni finali

Come già detto i campioni finali sono: i materiali lapidei sono di tre materiali differenti, pietra d'Istria, Biancone e pietra serena (campioni quadrati di circa 5cm di lato e spessore di circa 1cm), e tre campioni di intonaco (circa della stessa misura dei precedenti campioni) con pitture murali (descritte precedentemente). Anche i campioni metallici sono di tre diversi tipi: Q-pannel di acciaio, ottone (Cu/Zn 70/30) e bronzo (Cu/Sn 90/10). Di seguito vengono riportate le foto dei campioni vergini.



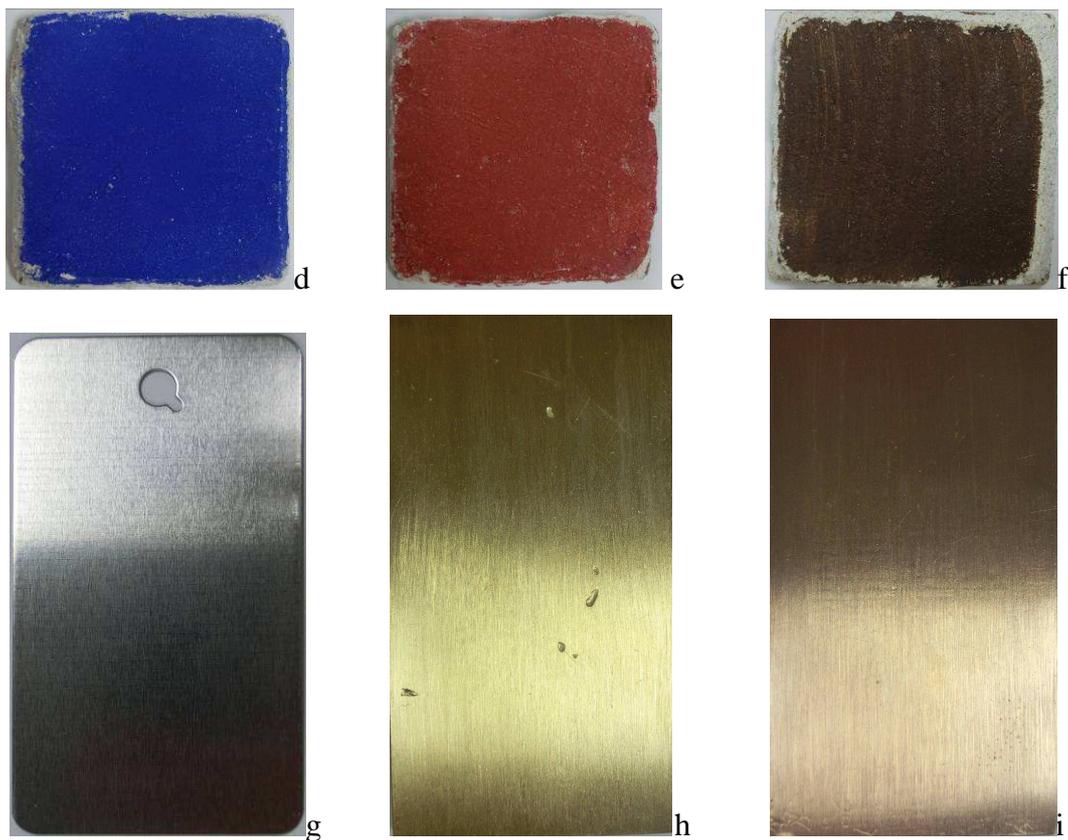


Fig.126: campioni finali vergini: (a) pietra d'Istria, (b) biancone, (c) pietra serena, (d), (e), (f) intonaci dipinti, (g) Q-panel, (h) ottone ed (i) bronzo.

Il doppio strato protettivo, Elvacite2016 e sol-gel ibrido organico-inorganico GTEt\_HD30%, è stato applicato a pennello. Gli spessori indicativi dei due strati sono:

Strato	Spessore
E2016	3252nm
GTEt2_HD30%	1990nm

Tab.74: spessori degli strati di protettivo applicati a pennello su silicio.

Di seguito vengono riportate le foto dei campioni trattati.



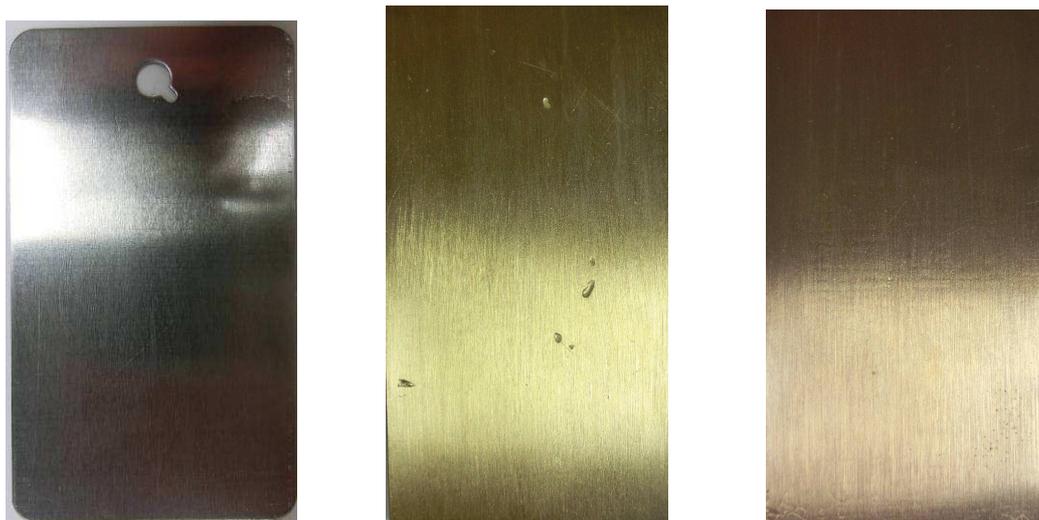


Fig.127: campioni finali dopo l'applicazione del doppio strato protettivo.

Su pietra d'Istria e Biancone la deposizione è stata fatta anche sul retro dei campioni.

Su questi campioni sono state fatte analisi prima e dopo la stesura del film. Queste analisi preliminari sono colorimetria, micro-water drop absorption e angolo di contatto.

### Colorimetria

L'analisi colorimetrica è stata effettuata sui campioni vergini e dopo l'applicazione del trattamento protettivo. Nelle tabelle seguenti vengono riportati tutti i relativi valori.

<b>Campioni vergini</b>			
<b>Substrato</b>	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>
Pietra d'Istria	73,94	0,69	11,12
Pietra d'Istria retro	80,26	0,51	5,54
Biancone	86,31	0,24	8,87
Biancone retro	88,67	0,13	4,99
Pietra serena	62,68	-0,47	4,65
Pittura murale blu	42,15	13,88	-52,91
Pittura murale rossa	44,14	25,11	24,64
Pittura murale bruna	37,84	6,06	13,97
Alluminio	55,34	-0,33	-0,07
Ottone	68,53	0,33	33,96
Bronzo	67,43	5,95	18,55

Tab.75: coordinate colorimetriche dei campioni tal quali.

Deviazioni standard:  $L^* = \pm 0,17$ ;

$a^* = \pm 0,08$ ;

$b^* = \pm 0,15$ .

<b>Campioni con film protettivo</b>			
<b>Substrato</b>	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>
Pietra d'Istria	74,02	0,71	11,88
Pietra d'Istria retro	75,55	0,63	9,66
Biancone	84,05	0,09	11,37
Biancone retro	86,30	0,12	8,27
Pietra serena	55,18	-0,19	7,38
Pittura murale blu	38,08	15,88	-49,46
Pittura murale rossa	40,10	24,91	22,27
Pittura murale bruna	35,77	6,01	13,78
Alluminio	55,31	-0,06	-0,38
Ottone	67,99	-0,4	30,44
Bronzo	64,55	5,89	16,79

Tab.76: coordinate colorimetriche dei campioni con protettivo.

Deviazioni standard:  $L^* = \pm 0,16$ ;

$a^* = \pm 0,07$ ;

$b^* = \pm 0,12$ .

Come si può vedere dai dati riportati nelle tabelle, per quanto riguarda il valore  $L^*$  prima e dopo la stesura del protettivo i dati non sono molto diversi. In particolare nel caso di pietra d'Istria, Q-panel ed ottone i valori prima e dopo coincidono. Per gli altri substrati i valori tendono a diminuire dopo l'applicazione del film. La variazione più alta si ha sulla pietra serena (variazione  $L^* = 7,5$ ), dove anche ad occhio nudo si nota che la tonalità della pietra si scurisce. Lo stesso, ma in modo meno evidente (variazione di  $L^*$  attorno a 4) accade per le pitture blu e rossa.

“ $a^*$ ” è la coordinata colorimetrica che va dal verde al rosso. I valori di questa coordinata restano pressoché invariati in tutti i campioni fatta eccezione per la pittura blu (dove il valore sale leggermente) e l'ottone (dove si nota un leggerissimo calo del valore), ma anche in questi due campioni la variazione è così leggera da potersi considerare non rilevante.

“ $b^*$ ” è la coordinata colorimetrica che va dal blu al giallo. I valori di questa coordinata restano pressoché invariati solo su pietra d'Istria e sulle pitture rossa e bruna. Per quanto riguarda gli altri campioni, comunque, le variazioni sono molto leggere. Il valore che subisce la maggior variazione è quello relativo al retro del campione di pietra d'Istria il quale con la deposizione del film cresce di 4,12, mentre la pittura blu cresce di 3,45.

Si può perciò affermare che la deposizione del film protettivo su materiali lapidei e metallici provoca un'alterazione dei fattori estetici del materiale stesso, ma tale variazione complessivamente non è molto accentuata. Fanno eccezione pietra serena e l'intonaco con la pittura blu, campioni per i quali la variazione è abbastanza importante già ad occhio nudo. Infatti il valore che accumula il maggior scarto fra le due misure è la luminosità della pietra serena, seguito dal valore della luminosità della pittura blu. Entrambi i campioni dopo trattamento hanno una tonalità evidentemente più scura.

### Water drop absorption

La misura del tempo di assorbimento di una goccia d'acqua è stata effettuata sui campioni vergini e sui campioni trattati. L'analisi non è stata effettuata sui materiali metallici. Nella seguente tabella vengono riportati i valori ottenuti.

Substrato	Tempo (min)	
	Non trattati	Trattati
Pietra d'Istria	58:06	51:44
Pietra d'Istria retro	39:15	52:54
Biancone	30:57	56:09
Biancone retro	18:32	53:39
Pietra serena	0:34	52:29
Pittura murale blu	1:29:12	47:40
Pittura murale rossa	1:23:52	49:43
Pittura murale bruna	0:10	52:47

Tab.77: tempi di assorbimento dei campioni tal quali e dopo l'applicazione del protettivo.

Deviazioni standard: campioni non trattati =  $\pm 2$ sec;

campioni trattati =  $\pm 1$ sec

Si nota subito una grande differenza per quanto riguarda i valori ottenuti dai campioni non trattati, che vanno da un valore minimo dell'affresco ai valori massimi delle due pitture a tempera, passando attraverso le altre pietre a porosità crescente. Le differenze fra fronte e retro della stessa pietra sono dovute al fatto che il fronte ha la superficie levigata, mentre il retro no.

Dopo l'applicazione del protettivo, invece, i valori risultano tutti molto simili. Si sono concentrati tutti a valori di poco inferiori all'ora.

### Angolo di contatto

Anche gli angoli di contatto sono stati misurati prima e dopo l'applicazione del protettivo.

<b>Substrato</b>	<b>Angolo di contatto (gradi)</b>	
	<b>Non trattati</b>	<b>Trattati</b>
Pietra d'Istria	96,57	87,26
Pietra d'Istria retro	83,94	87,80
Biancone	50,78	86,40
Biancone retro	26,17	84,53
Pietra serena	0,00	78,98
Pittura murale blu	105,46	83,40
Pittura murale rossa	104,48	82,39
Pittura murale bruna	20,07	81,30
Alluminio	82,49	88,34
Ottone	94,24	88,01
Bronzo	101,79	92,80

Tab.78: angoli di contatto su campioni tal quali e dopo trattamento protettivo.

Deviazione standard: per campioni non trattati =  $\pm 0,49^\circ$ ;

per campioni trattati =  $\pm 0,49^\circ$ .

Come nel caso della water drop absorption, i valori misurati sui campioni vergini sono molto diversi fra loro e seguono lo stesso ordine della prova di assorbimento della goccia. Infatti entrambe le analisi sono legate al livello di idrofobicità dello strato. L'angolo di contatto è stato misurato anche sui materiali metallici, i quali hanno valori che si aggirano attorno al limite fra sostanza idrofobica e non idrofobica.

Una volta depositato il doppio strato protettivo, anche qui in analogia con il water drop test, i valori si stabilizzano, per tutti i materiali ad un valore di poco inferiore alla soglia dei  $90^\circ$ .

Il film sintetizzato, quindi, è da considerarsi debolmente idrorepellente, visto che si trova al confine riconosciuto fra idrofobicità e idrofilicità.

### 5.3.1 Trattamento con plasma atmosferico

Dopo più di una settimana di riposo a temperatura ambiente, i campioni hanno subito il trattamento di rimozione al plasma atmosferico. Il plasma utilizzato è stato solo il plasma Tigres portatile, pensando ad un futuro utilizzo nel mondo del restauro. La superficie dei campioni è stata suddivisa graficamente in aree quadrate di lato di circa 1,5cm.

#### Modalità puntuale

Il trattamento è stato effettuato sia in modalità puntuale che in scansione con torcia a mano.

Il trattamento puntuale è stato eseguito a due diverse altezze e diversi tempi in ogni area delimitata graficamente. Di seguito vengono riportate immagini schematiche della suddivisione dei campioni e le foto dei campioni dopo il trattamento.

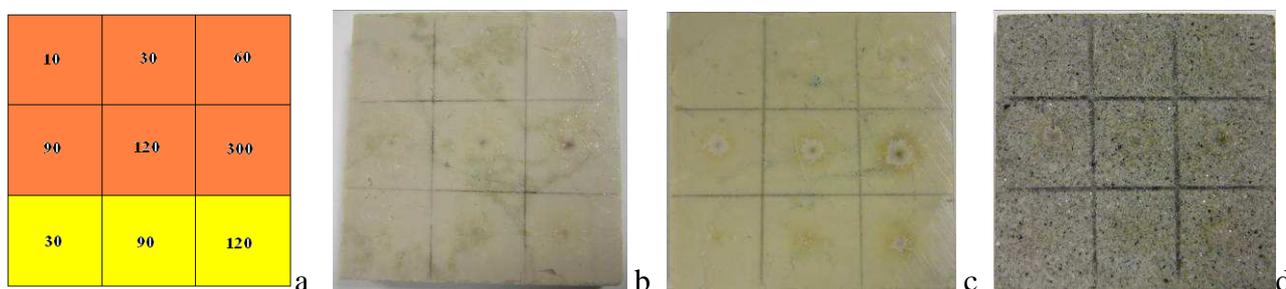


Fig.128: foto dei campioni dopo trattamento puntuale al plasma Tigres. (a) schematizzazione delle aree di lavoro, (b) pietra d'Istria fronte, (c) retro e (d) pietra serena.

Sulle aree evidenziate in arancione la distanza fra ugello del plasma e campione è di 0,6cm. Sulle aree gialle la distanza è di 1cm. I numeri al centro di ogni area indicano i secondi di trattamento di rimozione in quel punto.

I campioni suddivisi in questo modo sono pietra d'Istria (fronte e retro) e pietra serena. Dalle foto non si riesce ad apprezzare l'effettivo livello di pulitura ottenuto. Si può dire che ad una distanza di 0,6cm già a 30secondi di trattamento si hanno i primi risultati, a 60secondi il substrato è ben visibile ed andando avanti con i tempi di rimozione lo spot si allarga notevolmente superando il mezzo centimetro di diametro.

Ad una distanza di 1cm, invece, l'effetto della pulitura è decisamente più scarso: solo a 90secondi di trattamento si arriva al substrato e a 120secondi lo spot è di circa 3mm su tutti e tre i campioni.

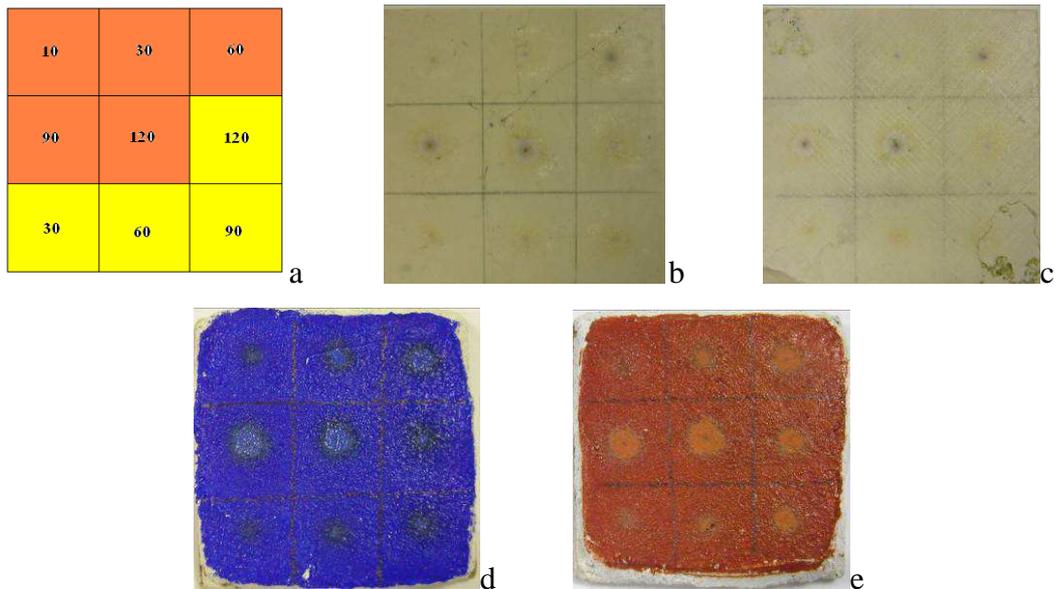


Fig.129: foto dei campioni dopo trattamento puntuale al plasma Tigres. (a) schematizzazione delle aree di lavoro, (b) Biancone fronte, (c) retro, (d) ed (e) intonaci dipinti a tempera.

Sulle aree evidenziate in arancione la distanza fra ugello del plasma e campione è di 0,6cm. Sulle aree gialle la distanza è di 1cm. I numeri al centro di ogni area indicano i secondi di trattamento di rimozione in quel punto (da notare che nel campione di intonaco con pittura blu sono stati invertiti gli spot da 90 e 120secondi a 0,6cm).

I campioni suddivisi in questo modo sono Biancone (fronte e retro), intonaco con pittura a tempera blu e rossa. Dalle foto non si riesce ad apprezzare l'effettivo livello di pulitura ottenuto nei campioni di Biancone, mentre la rimozione è molto più evidente sulle pitture. Si può dire che i risultati ottenuti coincidono con quelli descritti precedentemente per le altre pietre per entrambe le distanze analizzate.

Sui campioni di intonaco la cosa è più evidente in quanto si va a riscoprire il colore naturale della pittura. Anzi, questa è probabilmente stata ulteriormente schiarita dalla sua iniziale tonalità proprio per azione del plasma.

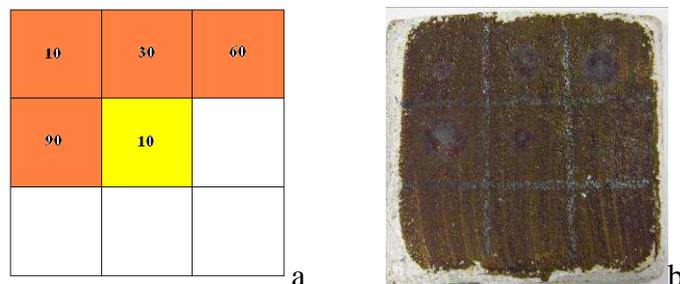


Fig.130: foto dei campioni dopo trattamento puntuale al plasma Tigres. (a) schematizzazione delle aree di lavoro, (b) intonaco dipinto ad affresco.

Sulle aree evidenziate in arancione la distanza fra ugello del plasma e campione è di 0,6cm. Sull'area gialla la distanza è di 1cm. I numeri al centro di ogni area indicano i secondi di trattamento di rimozione in quel punto.

Il campione suddiviso in questo modo è solo l'intonaco con pittura bruna ad affresco, in quanto sono state fatte meno prove visti i risultati negativi. Come si vede dalla foto, l'azione del plasma non rimuove il protettivo, ma crea degli spot scuri. Questo può essere dovuto al fatto che il campione in questione è quello con la minor stabilità termica.



Fig.131: foto dei campioni dopo trattamento puntuale al plasma Tigres.

(a) schematizzazione delle aree di lavoro, (b) Q-panel.

Per i campioni metallici le prove di rimozione sono state fatte solo a distanza ugello-campione di 0,6cm. È stata riportata solo la foto del Q-panel in quanto nelle foto delle due leghe di rame non si riesce a notare l'effetto del trattamento.

I risultati sono stati gli stessi su tutti e tre i campioni metallici: il film si creta, ma non viene rimosso, neanche a seguito di una blanda pulitura meccanica con un cottoncino umido.

## Modalità a scansione

Il trattamento a scansione è stato eseguito tenendo ferma la torcia e spostando a mano il campione. È stato eseguito su un'area che comprende due dei quadrati precedentemente disegnati sui campioni, fatta eccezione per la pietra d'Istria che ha subito più trattamenti, e poi l'intonaco dipinto ad affresco e i metalli sui quali la prova è stata eseguita restringendo l'area ad un solo quadrato, visti i risultati negativi ottenuti in modalità puntuale. La distanza ugello-campione è di 0,6cm.

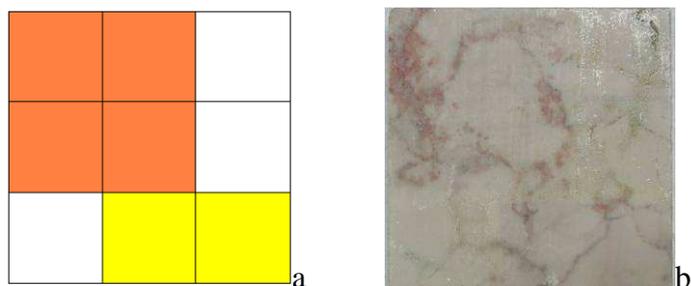


Fig.132: foto dei campioni dopo trattamento a scansione al plasma Tigres.

(a) schematizzazione delle aree di lavoro, (b) pietra d'Istria.

Nella rappresentazione schematica si notano le due aree colorate. L'area rossa è stata trattata con scansioni ripetute fino ad ottenere il massimo livello di pulitura. I cicli di scansione sono stati molti, per una durata totale di circa 30 minuti, ma nonostante ciò la rimozione non è risultata completa. Restano, infatti, piccole aree ricoperte dal film, soprattutto nei punti in cui lo spessore era maggiore. Ricordando la rimozione in modalità puntuale, però, i risultati erano simili a quelli ottenuti per gli altri campioni. Il fatto che la rimozione in scansione, come si vedrà meglio in seguito, è andata bene sugli altri substrati, ma non su questo, fa pensare che la causa possa essere il film stesso. Questo, infatti, è l'unico campione sul quale il protettivo non era stato steso in modo omogeneo, ma presentava una pennellata più corposa, con evidenti solchi delle setole in ogni pennellata.

Si è fatto un altro tentativo sull'area gialla, che sembra avere delle pennellate leggermente più omogenee. Lo spazio è stato dimezzato e si è proseguito per 25 minuti per cercare di arrivare ad una pulitura più completa, ma il risultato è di poco migliore. Sembra infatti che dopo circa 15 minuti il livello di pulitura non avanzi più.

Dalla foto è facile notare che le venature del provino sono diventate rosse, soprattutto nell'area evidenziata di arancione nel disegno schematico, dove le passate sono state più insistenti, lente e numerose. Questo potrebbe essere dovuto alle impurezze della pietra stessa, degli ossidi di ferro idrati gialli (goetite o limonite,  $\text{FeOOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ), che in seguito a riscaldamento perdono l'acqua d'idratazione virando ad un colore rosso (ematite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

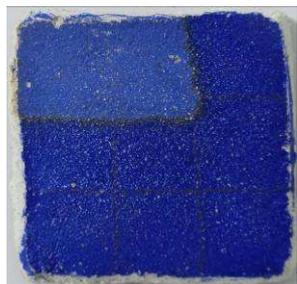
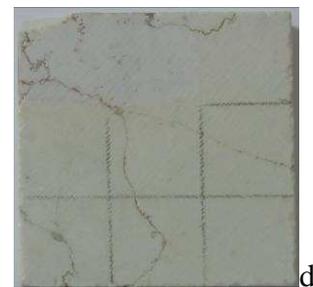
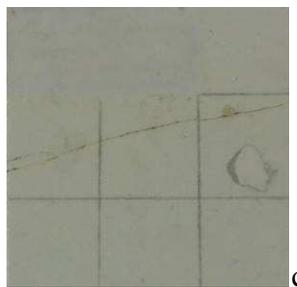
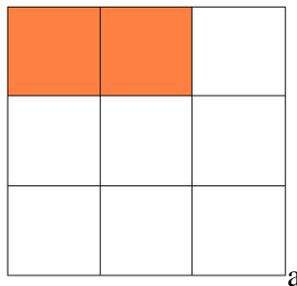


Fig.133: foto dei campioni dopo trattamento a scansione al plasma Tigres.

(a) schematizzazione delle aree di lavoro, (b) pietra d'Istria retro, (c) Biancone fronte,  
(d) Biancone retro, (e) pietra serena, (f) e (g) intonaci dipinti a tempera.

Nella rappresentazione schematica è evidenziata in giallo l'area che è stata trattata per quanto riguarda i seguenti campioni: retro della pietra d'Istria, Biancone (fronte e retro), pietra serena, intonaci con tempera blu e rossa.

Su tutti questi campioni sono stati fatti due cicli di scansioni, così da assicurare la massima rimozione evitando di lasciare spazi non trattati fra due passate parallele. Si è proceduto con velocità diverse a seconda della facilità di rimozione e sono stati cronometrati i tempi necessari al completamento dei cicli di pulitura:

- Pietra d'Istria – retro = 08:20 minuti;
- Biancone = 10:00 minuti;
- Biancone – retro = 08:20 minuti;
- Pietra serena = 10:37 minuti;
- Tempera blu = 05:40 minuti;
- Tempera rossa = 05:04 minuti.

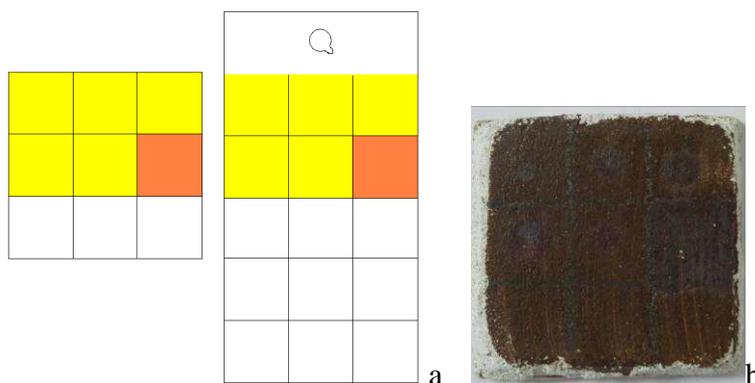


Fig.134: foto dei campioni dopo trattamento a scansione al plasma Tigres.

(a) schematizzazione delle aree di lavoro, (b) intonaco dipinto ad affresco.

Sui campioni che in modalità puntuale hanno dato scarsi risultati si è deciso di ridurre l'area, come mostrato in figura. La zona gialla è quella interessata dalla rimozione in modalità puntuale e quella arancione è l'area dedicata alla rimozione a scansione. Sono stati trattati così l'intonaco dipinto ad affresco e il Q-panel. La foto del metallo non è stata riportata in quanto non si riesce a percepire l'effetto del plasma dall'immagine. Le due leghe di rame non sono state trattate al plasma.

Il trattamento è durato 03:00 minuti sull'intonaco e 05:30 sul metallo.

L'intonaco è annerito come nelle prove puntuali e sul metallo si è formata una rete di crettature sul film, il quale è però rimasto ben adeso al substrato.

Sui campioni dopo trattamento al plasma atmosferico sono state rifatte le analisi colorimetriche, water drop absorption, angolo di contatto. Tutte queste analisi sono state effettuate sui campioni trattati in modalità a scansione per la maggior area a disposizione (sono stati analizzati solo i campioni lapidei e gli intonaci dipinti a tempera). In oltre le analisi colorimetriche non potevano essere effettuate sui campioni trattati in modalità puntuale, in quanto il centro degli spot risulta occupato da una macchia scura che andrebbe a compromettere la misura del colore. Probabilmente questa macchia è dovuta all'usura dell'elettrodo centrale della torcia. L'elettrodo continua a consumarsi durante il lavoro ed il flusso di gas ne porta delle particelle sul campione e le fissa sulla superficie.

### Colorimetria

<b>Campioni dopo trattamento al plasma atmosferico</b>			
<b>Substrato</b>	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>
Pietra d'Istria	73,67	1,30	10,74
Pietra d'Istria retro	78,92	0,61	6,41
Biancone	84,13	0,51	8,79
Biancone retro	86,80	0,53	5,37
Pietra serena	61,55	-0,52	8,01
Pittura murale blu	45,59	4,16	-38,36
Pittura murale rossa	49,04	22,98	25,38

Tab.79: coordinate colorimetriche dopo trattamento a scansione al plasma atmosferico.

Deviazioni standard:  $L^* = \pm 0,33$ ;

$a^* = \pm 0,21$ ;

$b^* = \pm 0,25$ .

Andiamo ora ad analizzare i risultati ottenuti per ogni campione.

La pietra d'Istria aveva valori coincidenti per quanto riguarda il campione vergine e quello con il protettivo. Dopo il trattamento con plasmaticres il valore resta ancora stabile per tutti e tre i parametri considerati dalla misura.

Sul retro dello stesso campione dopo la deposizione del film si erano verificate variazioni nei valori di  $L^*$  e  $b^*$ . Dopo la pulitura al plasma  $L^*$  e  $b^*$  si avvicinano molto al valore che avevano nel campione vergine ed  $a^*$  resta invariato.

Per il Biancone dopo la deposizione  $L^*$  e  $b^*$  avevano subito una leggera variazione. Dopo pulitura al plasma  $L^*$  resta stabile sul valore del campione trattato con il protettivo, mentre  $b^*$  torna a sovrapporsi perfettamente ai valori del campione vergine.

Anche il retro dello stesso campione ha subito variazioni su L\* e b\*. Dopo trattamento al plasma L\* resta ai valori del campione protetto e b\* torna ai valori del campione vergine.

La pietra serena è il campione che ha subito il più grande calo di luminosità, mentre b\* si è spostato solo leggermente. Dopo rimozione L\* torna a sfiorare i valori del campione non trattato, mentre b\* resta ai valori del campione con film protettivo.

L'intonaco dipinto di blu è il secondo campione in ordine di cambiamenti più evidenti, anche lui per quanto riguarda la luminosità che cala. Anche gli altri due dati subiscono delle variazioni, ma non importanti. Dopo trattamento di rimozione il valore di L\* non solo torna a salire, ma addirittura sale a valori superiori rispetto al campione vergine (già ad occhio nudo si notava che il film risultava più chiaro del campione originale). Ma anche gli altri due valori presentano variazioni molto grandi (a\* cala molto e b\* cresce considerevolmente) portando la pittura a livelli inferiori di saturazione.

Per l'intonaco con pittura rossa per quanto riguarda la coordinata L\* le variazioni sono le stesse viste per il campione precedente, quindi c'è uno schiarimento del substrato rispetto al colore originale. Per quanto riguarda a\*, che restava invariata prima e dopo la deposizione, in seguito al trattamento di rimozione cala, mentre b\* torna al valore del campione vergine. Quindi anche in questo caso c'è un leggero calo nel grado di saturazione del campione rispetto al campione originale, anche se meno evidente rispetto al campione con la pittura blu.

### Water drop absorption

Il test di assorbimento è stato effettuato nuovamente dopo il trattamento di pulitura al plasma.

I risultati vengono riportati nella seguente tabella.

Substrato	Tempo	
	Non trattati	Dopo plasma
Pietra d'Istria	58:06	35:49
Pietra d'Istria retro	39:15	36:55
Biancone	30:57	33:29
Biancone retro	18:32	19:03
Pietra serena	0:34	16:10
Pittura murale blu	1:29:12	10:01
Pittura murale rossa	1:23:52	10:52

Tab.80: tempi di assorbimento dei campioni vergini e dei campioni dopo trattamento di rimozione al plasma atmosferico.

Deviazioni standard: campioni non trattati =  $\pm 2$ sec;

campioni trattati dopo pulitura al plasma =  $\pm 2,5$ sec.

Come si vede dalla tabella, considerando i tempi misurati e le relative deviazioni standard, il retro della pietra d'Istria ed il Biancone (fronte e retro) in seguito a trattamento di rimozione al plasma atmosferico tornano a capacità di assorbimento simili a quelle precedenti al trattamento protettivo.

Il fronte della pietra d'Istria, invece, subisce un evidente calo del valore. Questo può essere dovuto al fatto che su questo campione, probabilmente a causa della matericità delle pennellate, la rimozione non è stata completa, lasciando delle disomogeneità sulla superficie.

La pietra serena ora ha un tempo di assorbimento molto più elevato rispetto al campione tal quale. Questa pietra è molto porosa, quindi il protettivo sarà penetrato in profondità. Il plasma però, ha un'azione superficiale, quindi probabilmente il protettivo è stato rimosso in superficie, ma non in profondità, frenando la penetrazione dell'acqua durante il test.

Infine i due intonaci dipinti a tempera erano i campioni con maggiori proprietà idrofobiche, mentre dopo il trattamento al plasma atmosferico sono i campioni che più assorbono acqua. L'idrorepellenza di questi campioni era dovuta allo strato pittorico. Il plasma però, rompe facilmente i legami delle molecole organiche, e quindi ha degradato il legante della tempera all'uovo facendo perdere idrofobicità allo strato.

### Angolo di contatto

Anche le misure degli angoli di contatto sono stati rifatti a seguito del tentativo di rimozione al plasma atmosferico. I dati sono riportati nella seguente tabella.

Substrato	Angolo di contatto	
	Non trattati	Dopo plasma
Pietra d'Istria	96,57	56,51
Pietra d'Istria retro	83,94	75,20
Biancone	50,78	62,17
Biancone retro	26,17	28,51
Pietra serena	0,00	37,21
Pittura murale blu	105,46	44,81
Pittura murale rossa	104,48	34,25

Tab.81: angolo di contatto dei campioni vergini e dei campioni dopo trattamento al plasma atmosferico.

Deviazione standard: per campioni non trattati =  $\pm 0,49^\circ$ ;

per campioni trattati =  $\pm 0,66^\circ$ .

Per le nuove misure dell'angolo di contatto le conclusioni sono abbastanza in linea con quelle ottenute a seguito del water drop absorption test. Quindi retro della pietra d'Istria e Biancone (fronte e retro) sono i campioni i cui valori variano meno.

Il fronte della pietra d'Istria cala notevolmente il suo valore di angolo di contatto, ma c'è sempre da tenere in considerazione, come detto precedentemente, che si tratta del campione sul quale la rimozione è stata più difficoltosa e non completa.

La pietra serena ha aumentato il suo angolo di contatto probabilmente a causa del protettivo penetrato in profondità nella pietra stessa.

Ed infine i due intonaci hanno perso idrofobicità a causa del degrado del legante pittorico a seguito del trattamento al plasma atmosferico.

## SEM-EDS

Dopo il trattamento di rimozione al plasma alcuni campioni sono stati analizzati al SEM per confermare l'effettiva rimozione dello strato protettivo. Sono stati scelti dei campioni indicativi, per non doverli analizzare tutti. Le analisi sono state fatte sul retro della pietra d'Istria, sulla pietra serena e su un intonaco, quello con la tempera blu.

Vengono di seguito riportate per ogni campione le foto al SEM ai vari ingrandimenti con elettroni secondari e retro-diffusi e i grafici della composizione elementare riscontrata sulla superficie del campione in esame.

### Pietra d'Istria – retro

La prima indagine è stata fatta in punti dove fosse ancora presente il film protettivo.

Si è scelta una zona con un'imperfezione (porosità che hanno assorbito parte della soluzione) per avere più situazioni diverse nella stessa foto.

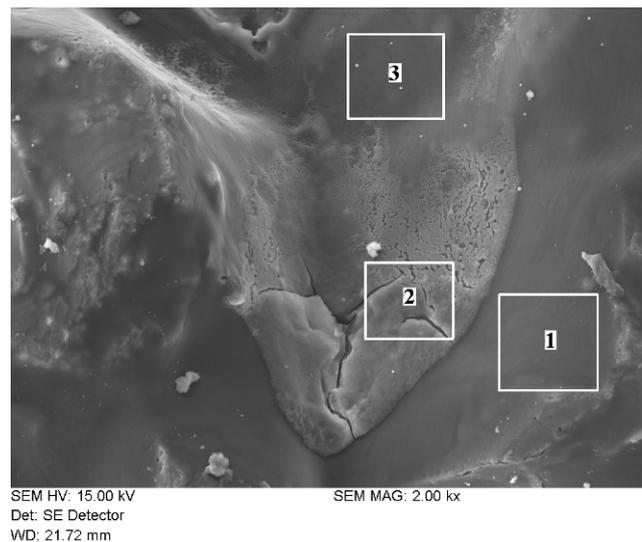


Fig.135: punti sui quali è stata effettuata l'analisi elementare.

L'immagine si riferisce ad un punto del campione in cui non è stata effettuata la rimozione, ma dove il film ha una disomogeneità dovuta alla penetrazione della soluzione all'interno dei pori della pietra. L'analisi elementare è stata fatta in tre diversi punti segnati in figura.

Punto 1: luogo in cui il film si presenta omogeneo. L'analisi elementare conferma la presenza di silicio del sol-gel ibrido e non evidenzia la presenza di componenti tipici della pietra, che quindi è completamente coperta dal protettivo.

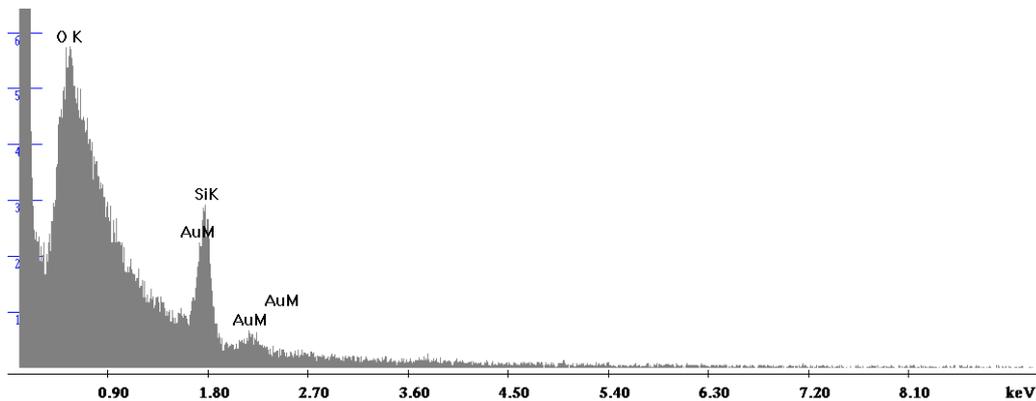


Fig.136: analisi elementare al SEM-EDX sul punto 1.

Punto 2: il silicio del sol-gel è ancora presente in grandi quantità (ci si trova su di una colatura della soluzione, contenente probabilmente un eccesso di silani vista la colorazione chiara alle foto con elettroni retro-diffusi) ma compare anche del calcio, caratteristico della pietra, forse a causa delle fratture che permettono al fascio di elettroni di arrivare fino al substrato e ai segnali di ritorno di arrivare fino al rivelatore.

Punto 3: anche qui appaiono sia silicio che calcio, ma probabilmente in questo caso la causa non sono delle fratture, ma l'assottigliamento del film che cola verso l'interno del poro.

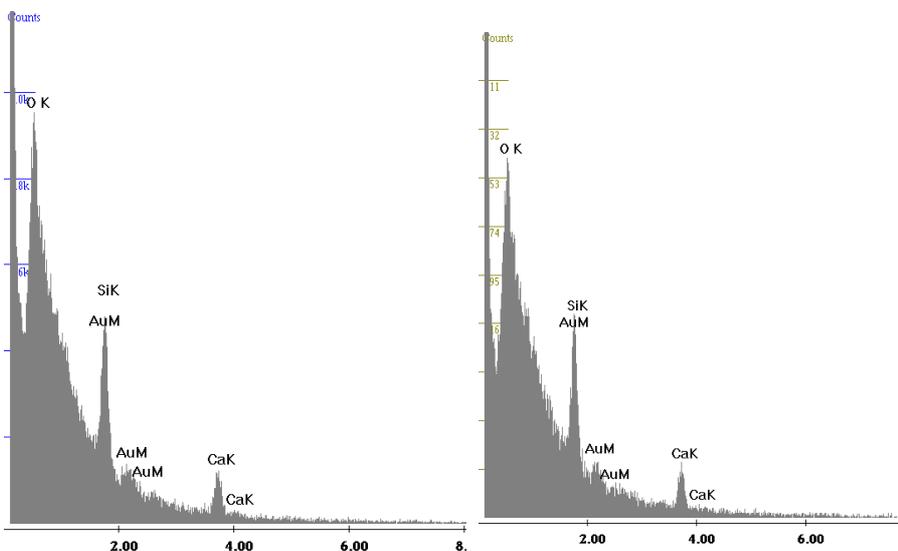


Fig.137: analisi elementare al SEM-EDX sul punto 2.

Fig.138: analisi elementare al SEM-EDX sul punto 3.

Successivamente si è andati ad indagare l'area nella quale è stata effettuata la rimozione.

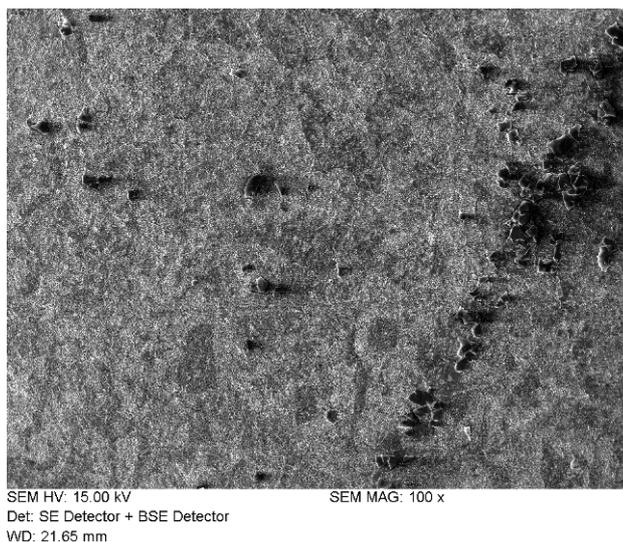


Fig.139: immagini al SEM dell'area trattata al plasma della pietra d'Istria: 100X.

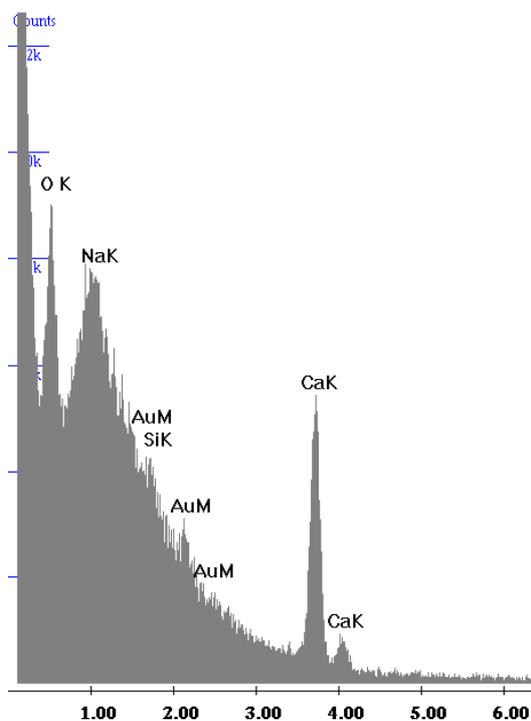


Fig.140: analisi elementare dell'area trattata al plasma.

Da queste immagini si vedono alcuni piccoli frammenti di protettivo rimasti sulla superficie, ma la pulitura è quasi completa. Ne è prova anche l'estrema omogeneità dei colori dell'immagine a 100X con elettroni retro-diffusi.

Il grafico dell'analisi elementare mostra il segnale del calcio elevato, sintomo del fatto che si è effettivamente giunti al substrato. Silicio e sodio possono essere dovuti a impurità argillose della pietra stessa.

### Pietra serena

La seconda pietra analizzata al SEM è la pietra serena. Le analisi sulla zona ancora rivestita dal protettivo non vengono riportate, in quanto coincidenti con quelle della zona non trattata del precedente campione.

Spostandosi nella zona della rimozione:

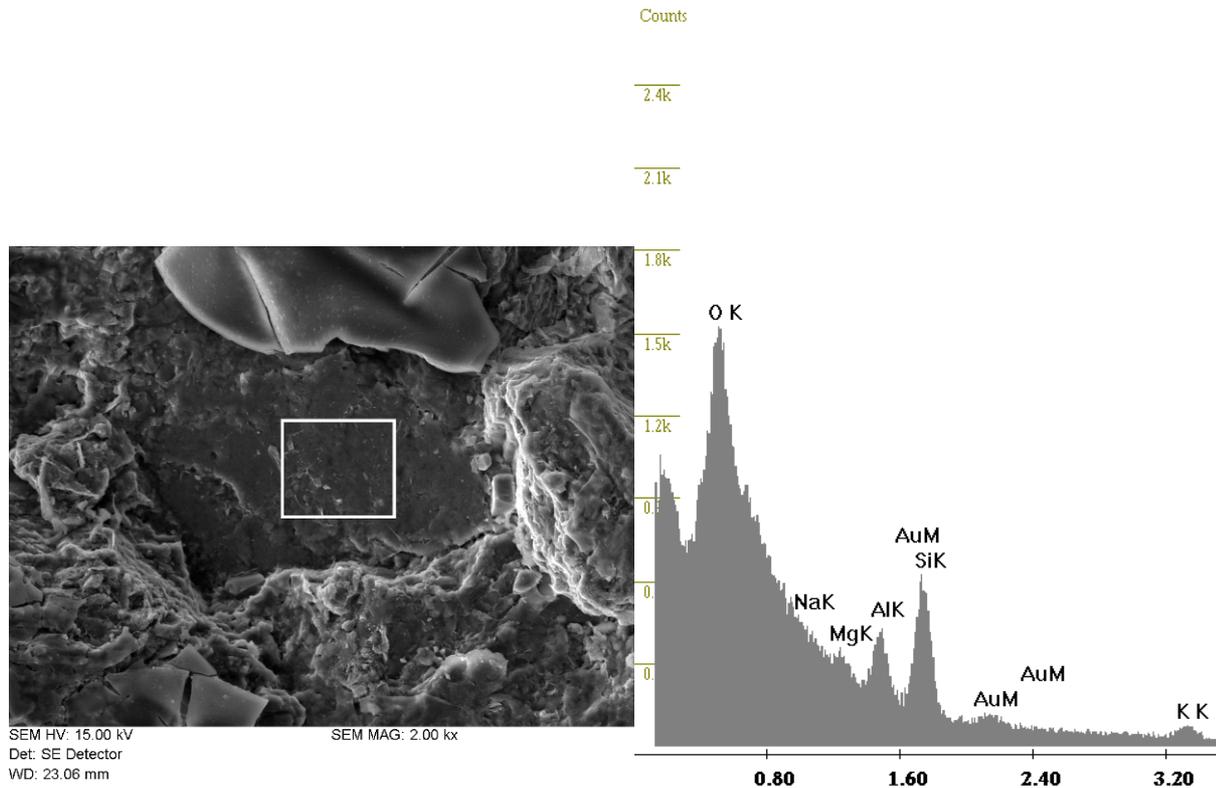


Fig.143: immagini al SEM del punto in cui è stata effettuata l'analisi elementare e relativo grafico.

I risultati dell'analisi elementare evidenziano gli elementi costituenti la pietra serena, materiale costituito prevalentemente da quarzo, feldspati, miche e frammenti di altre rocce silicatiche e carbonatiche. Dalle immagini si vedono piccoli frammenti di film protettivo, visibili solo al SEM, rimasti nell'area interessata dal trattamento al plasma.

### Intonaco con tempera blu

L'ultimo campione analizzato al SEM è uno degli intonaci a tempera. Le analisi sulla zona ancora rivestita dal protettivo non vengono riportate, in quanto coincidenti con quelle della zona non trattata della pietra d'Istria.

Come ultima area da analizzare al SEM si va a vedere l'area interessata dal trattamento al plasma.

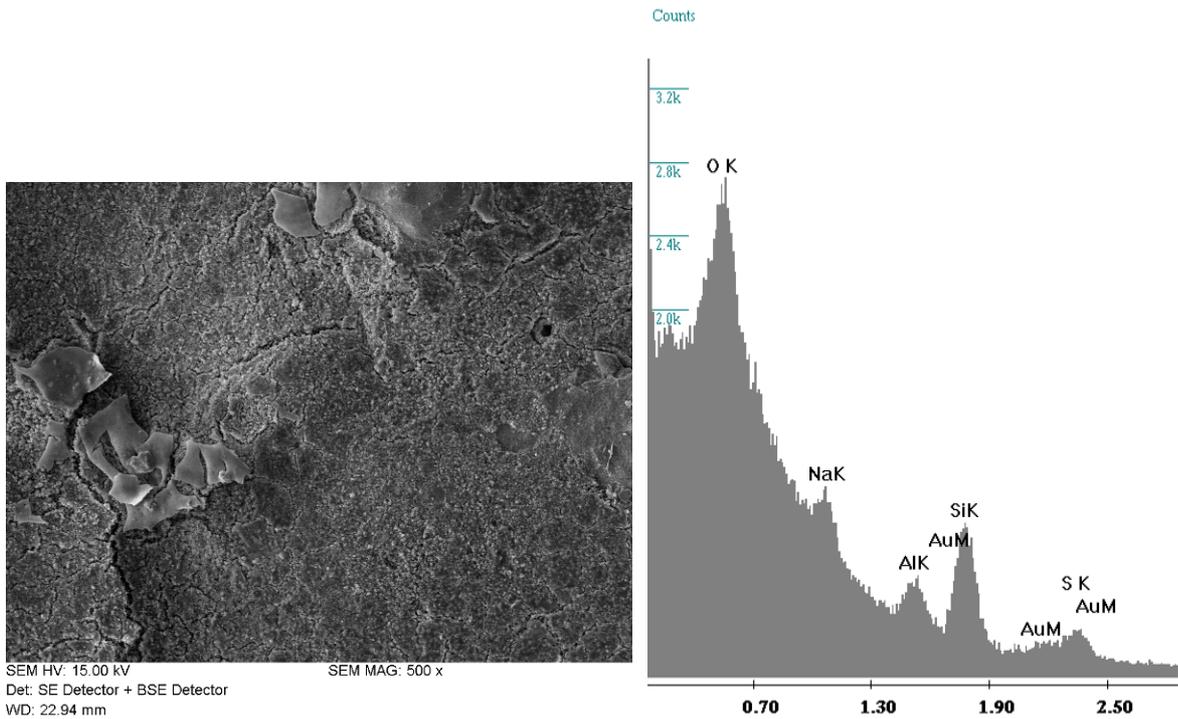


Fig.146: immagini al SEM dell'area trattata al plasma dell'intonaco dipinto (500X) e relativo grafico di composizione elementare..

L'analisi fatta in quest'area mostra la composizione elementare dello stato pittorico, infatti il blu oltremare è un silicato di sodio ed alluminio e solfuro di sodio di formula  $\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$ .

## CONCLUSIONI

Lo scopo di questo lavoro di tesi era quello di sintetizzare un nuovo prodotto per la protezione di materiali lapidei e metallici a partire dal metodo sol-gel, che fosse rimovibile tramite una innovativa tecnica di pulitura: il plasma atmosferico.

Tale necessità nasce dalla crescente importanza data alla reversibilità dei prodotti per il restauro.

L'utilizzo della tecnica sol-gel è motivato dalla possibilità di creare rivestimenti ibridi organico-inorganici, le cui proprietà (ad esempio durezza, idrofobicità, trasparenza, ecc...) possono essere modulate in funzione delle esigenze unendo le caratteristiche di prodotti diversi in un unico film finale.

Le caratteristiche ricercate per questi film erano in particolare trasparenza e durezza (resistenza al graffio). L'idrofobicità è una caratteristica richiesta principalmente nel caso di protettivi da applicare a pietra, mentre se l'applicazione avviene su metalli, questa può essere trascurata.

Ma ciò che più interessa a questo progetto è la possibilità di rimuovere lo strato protettivo dal supporto sfruttando il plasma atmosferico, il quale, come è stato visto da ricerca bibliografica e prove sperimentali in laboratorio, non è in grado di intaccare materiali completamente inorganici.

Andando ad analizzare il film protettivo finale sintetizzato si può dire che è stato ottenuto un prodotto trasparente, che quindi rispetta l'estetica del materiale trattato.

Anche la durezza è buona. Infatti, mentre entrambi i polimeri testati (Paraloid B72 ed Elvacite 2016) vengono segnati già dalla matita più morbida in dotazione, il film finale arriva ad una durezza pari ad H2.

L'idrofobicità ottenuta con questo strato è maggiore rispetto a quella dei polimeri organici precedentemente nominati ed utilizzati nel restauro, ma comunque ha un valore che si trova al confine normalmente riconosciuto fra materiali idrofili ed idrofobi.

Ma, come già detto, il punto principale di tale ricerca era la formulazione di un protettivo rimovibile al plasma atmosferico.

Per la pulitura al plasma si è scelto di puntare l'attenzione soprattutto verso la strumentazione portatile presente in laboratorio, la quale ha minor potenza rispetto alla strumentazione fissa. Vista la difficoltà del plasma nel trattare materiali inorganici, oltre alla creazione di materiali ibridi, si è deciso di utilizzare un doppio strato protettivo, il primo composto da un polimero organico ed il secondo dal sol-gel ibrido organico-inorganico sintetizzato.

Le prove nel corso della sperimentazione sono state effettuate su più substrati: silicio, vetri sodalime, pietre, intonaci dipinti a tempera e ad affresco e metalli.

Si è notato che su vetro, pietre ed intonaci dipinti a tempera i risultati sono stati positivi e veloci permettendo di arrivare facilmente ed in poco tempo al substrato. Ma gli intonaci hanno avuto problemi diversi: il dipinto a tempera a seguito del trattamento al plasma atmosferico sbiadisce e perde idrorepellenza, probabilmente a causa del degrado del legante. Mentre l'affresco scurisce.

Per quanto riguarda silicio e metalli, invece, sono state riscontrate maggiori difficoltà (per il silicio in modo particolare). Questo potrebbe essere dovuto alla diversa capacità di dispersione del calore dei diversi materiali: vetro e pietra non sono buoni conduttori termici, quindi disperdono meno calore, tenendolo concentrato nell'area di interazione fisica fra campione e piuma del plasma, aumentandone l'effetto termico. Mentre metallo e silicio disperdono più facilmente il calore diminuendo l'efficacia della pulizia con tale tecnica.

<b>Substrato</b>	<b>Conducibilità termica a 20° (W/mK)</b>
Silicio	148
Ottone	70-116
Acciaio	22-105
Bronzo	58-65
Pietra arenaria	1,30-1,75
Vetro	0,5-1
Pietra calcarea compatta	0,7
Intonaco di calce	0,7

Si può concludere che il protettivo a doppio strato utilizzato può trovare applicazione nella protezione di materiali lapidei in quanto si presenta trasparente, abbastanza resistente al graffio, ha una leggera proprietà idrorepellente ed è possibile rimuoverlo con il plasma atmosferico, lasciando sulla superficie solo piccole particelle di film invisibili ad occhio nudo.

Non è invece applicabile su materiali metallici (in quanto la rimozione con questa tecnica non è efficiente, probabilmente perché si viene a perdere la parte termica dell'azione dello strumento), su dipinti a tempera e ad affresco (perché la rimozione danneggia il film pittorico).

È comunque da tenere in considerazione il fatto che tale lavoro è stato fatto su substrati e film protettivi non invecchiati. Nella realtà del restauro, i protettivi che si cerca di rimuovere sono spesso invecchiati, hanno subito modifiche chimico-fisiche a causa del tempo, di restauri e trattamenti precedenti, di particolari situazioni ambientali ed antropiche. E possono essere stati applicati su

substrati anch'essi degradati da tempo, sali, cicli gelo-disgelo o altri fattori che possono influenzare il rapporto substrato-protettivo e l'azione della rimozione.

## **RINGRAZIAMENTI**

I miei ringraziamenti vanno al professor Renzo Ganzerla, che ha accettato di essere mio relatore.

Al professor Alvise Benedetti, che mi ha fornito l'aggancio per andare a sviluppare la tesi al C.I.V.E.N.

Ai ricercatori del laboratorio che mi hanno sopportata e seguita in questi mesi.

Allo zio Salvatore, che è sempre con me.

Ai miei genitori, che mi hanno sempre sostenuta ed appoggiata.

A tutte le persone che mi hanno sopportata in questo periodo.

E anche a coloro che mi hanno negato il loro appoggio, perché mi hanno dato quel pizzico di rabbia che sempre aiuta a trovare un po' di carica in più.

## BIBLIOGRAFIA

- Reserch in conservation, "Stone Conservation. An Overview of Current Research", C.A. Price, The Getty Conservation Institute, 1996.
- Reserch in conservation, "Stone Conservation. An Overview of Current Research", Second Edition, Eric Doehne & Clifford A. Price, The Getty Conservation Institute, 2010.
- "The Conservation of Wall Paintings", Sharon Cather Editor, The Getty Conservation Institute, 1987.
- "Lectures on Materials Science for Architectural Conservation", Giorgio Torraca, The Getty Conservation Institute.
- "Polimeri di sintesi per la conservazione della pietra", Leonardo Borgioli, il prato, ristampa con aggiornamenti del testo del 2002.
- "Polimeri di sintesi per la conservazione della pietra", Marisa Laurenzi Tabasso.
- Appunti del corso di "Polimeri per il restauro".
- Le pietre nell'architettura: struttura e superfici, "Controllo della reversibilità di trattamenti protettivi effettuati con polimeri fluorurati su materiali lapidei", Mara Camaiti, Rossella Ingoglia, Giovanni Moggi (Montefluos, Unità di Bussi), Adolfo Pasetti (Syremont, Milano), Andrea Scala (Montefluos, Unità di Bussi), Bressanone 1991.
- Tesi di laurea triennale, "Caratterizzazione di pastelli", corso in Scienze e Tecnologia Chimiche per la Conservazione ed il Restauro, Sara Compagnin, a.a. 2009-2010.
- Tesi di laurea magistrale, "Studio della rimozione mediante plasma atmosferico di prodotti polimerici di sintesi da superfici lapidee", corso in Scienze Chimiche per la Conservazione e il Restauro, Emanuele Verga Falzacappa, 2011.
- Tesi di laurea magistrale, "Studio di un metodo innovativo per la rimozione di graffiti spray da substrati lapidei: il plasma jet", corso in Scienze Chimiche per la Conservazione e il Restauro, Anna Monici, 2010-2011.
- ELSEVIER, "Atmospheric pressure plasmas: A review", Claire Tendero, Christelle Tixier, Pascal Tristant, Jean Desmaison, Philippe Leprince, 2006.
- Plasma Processes and Polymers, "Cleaning of Wall Paintings and Architectural Surfaces by Plasma", Christina Pflugfelder, Nils Mainusch, Ivo Hammer, Wolfgang Viol, 2007.
- "Introduzione alla fisica del plasma", appunti dal corso di Fisica del plasma, Claudio Chiuderi, 2004.
- "Sol-gel technology for thin films, fibers, performs, electronics, and speciality shapes", Lisa C. Klein, Centre for Ceramics Research College of Engineering Rutgers, 1988.

- “Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing”, C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer, Academic press Inc., 1990.
- Mauritz- Sol Gel Research, “Sol-Gel Chemistry”
- Army Research Laboratory, “Overview of Sol-Gel Science and Technology”, Sandra K. Young, 2002.
- Surfactant science series, “Colloidal silica. Fundamentals and Applications”.
- Chem. Mater. 2001, 13, 3422-3435, “Hybrid Sol-Gel-Derived Polymers: Applications of Multifunctional Materials, Geraihard Schottner.
- Journal of Sol-Gel Science and Technology 26, 47–55, 2003, “Silica-Based and Transition Metal-Based Inorganic-Organic Hybrid Materials—A Comparison”, Ulrich Schubert, Institute of Materials Chemistry, Vienna University of Technology, Getreidemarkt 9, A-1060 Wien, Austria.
- Chem. Mater. 1996, 8, 1667-1681, “Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol-Gel Approach”, Jianye Wen and Garth L. Wilkes, Department of Chemical Engineering, Polymer Materials and Interfaces Laboratory, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia 24061.
- Chem. Mater. 1995, 7, 2010-2027, Review, “Hybrid Inorganic-Organic Materials by Sol-Gel. Processing of Organofunctional Metal Alkoxides”, Ulrich Schubert, Nicola Husing and Anne Lorenz.
- Journal of Materials Chemistry, “Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites”, Clément Sanchez, Beatriz Julià, Philippe Belleville and Michael Popall, 2005.
- ELSEVIER, “Formation of silica/epoxy hybrid network polymers”, Steven R. Davis, Adrian R. Brough, Alan Atkinson, 2003.
- ELSEVIER, “Organically modified silica: Synthesis and applications due to its surface interaction with organic molecules”, Sukalyan Dash, Soumyashri Mishra, Sabita Patel, Bijay K. Mishra, 2008.
- <http://www.chim.unipr.it/lab-vetro/solgel.htm>
- ELSEVIER, “DFT study of molecular structure and vibrations of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane”, Iva Movre Sapic, Lahorija Bisticic, Vesna Volovseka, Vladimir Dananic, Kresimir Furic, 2009.
- ELSEVIER, “Spectroscopic and corrosion resistance characterization of GLYMO–TEOS Ormosil coatings for aluminum alloy corrosion inhibition”, Tammy L. Metroke, Olga Kachurina, Edward T. Knobbe, 2002.

- ELSEVIER, “HMMM cured corrosion resistance waterborne ormosil coating for aluminum alloy”, S.S. Pathak, A.S. Khanna, T.J.M. Sinha, 2007.
- ELSEVIER, “DFT study of molecular structure and vibrations of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane”, Iva Movre Sopic, Lahorija Bisticic, Vesna Volovsek, Vladimir Dananic, Kresimir Furic, 2009.
- ELSEVIER, “Amine catalysed silicon–oxygen bond formation”, Kaustavmoni Deka, Rupam Jyoti Sarma, Jubaraj B. Baruah, 2005.
- ELSEVIER, “Non-hydrolytic sol–gel synthesis of epoxysilane-based inorganic–organic hybrid resins”, Sunirmal Jana, Mi Ae Lim, In Chan Baek, Chang Hae Kim, Sang Il Seok, 2008.
- ELSEVIER, “Synthesis and characterization of hydrophobic silica nanocomposites”, Walid A. Daoud, John H. Xin, Xiaoming Tao, 2006.
- ELSEVIER, “Organic modification of TEOS based silica aerogels using hexadecyltrimethoxysilane as a hydrophobic reagent”, Nagaraja D. Hegde, A. Venkateswara Rao, 2006.
- J Sol-Gel Sci Technol, “TEOS/HDTMS inorganic–organic hybrid compound used for stone protection”, Feigao Xu, Dan Li, Hean Zhang, Wei Peng, 2012.