



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea magistrale (*ordinamento ex D.M. 270/2004*)

in Scienze chimiche per la conservazione e il restauro

Tesi di Laurea Magistrale:

—

Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

L'EVOLUZIONE DI UN MATERIALE INNOVATIVO DAI MOLTI USI: LA PLASTICA.

Studio per la salvaguardia di opere polimeriche

Relatore

Prof. Renzo Ganzerla

Laureanda

Anna Cipriani

Matricola 822776

Anno Accademico 2014-2015

Indice

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Introduzione..... | 5 |
| 2 | La storia della plastica..... | 6 |
| 3 | Il materiale polimerico..... | 13 |
| 3.1 | La polimerizzazione..... | 13 |
| 3.2 | Le diverse classificazioni dei polimeri..... | 15 |
| 3.2.1 | Secondo i monomeri..... | 15 |
| 3.2.2 | Secondo la costituzione della catena..... | 16 |
| 3.2.3 | Secondo il comportamento con il calore..... | 16 |
| 3.2.4 | Secondo la struttura molecolare..... | 17 |
| 3.2.5 | Secondo le applicazioni..... | 18 |
| 3.3 | Metodi di lavorazione..... | 20 |
| 4 | Gli additivi..... | 22 |
| 4.1 | Riempitivi..... | 22 |
| 4.2 | Stabilizzanti..... | 24 |
| 4.2.1 | Gli antiossidanti..... | 24 |
| 4.2.2 | I disattivi di metalli..... | 25 |
| 4.2.3 | Gli stabilizzanti alla luce..... | 25 |
| 4.2.4 | Gli stabilizzanti termici..... | 25 |
| 4.3 | Plastificanti..... | 25 |
| 4.4 | Lubrificanti..... | 27 |
| 4.5 | Agenti espandenti..... | 27 |
| 4.6 | Ritardanti di fiamma..... | 28 |
| 4.7 | Agenti coloranti..... | 28 |
| 4.8 | Agenti antistatici..... | 28 |
| 5 | Il degrado..... | 28 |
| 5.1 | Degrado termico..... | 29 |
| 5.2 | Foto-degradazione..... | 30 |
| 5.3 | Ossidazione..... | 31 |
| 5.4 | Degrado biologico..... | 31 |
| 6 | Come individuare una plastica..... | 32 |
| 6.1 | Le tecniche semplici..... | 33 |
| 6.1.1 | Analisi visiva dell'aspetto della plastica..... | 33 |
| 6.1.2 | Analisi olfattiva dell'aspetto della plastica..... | 34 |
| 6.2 | Le tecniche analitiche..... | 34 |
| 6.2.1 | Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier in Riflettanza Totale Attenuata..... | 34 |
| 6.2.2 | Fluorescenza ai raggi X..... | 38 |
| 7 | Materiali presi in esame..... | 40 |
| 7.1 | Bachelite..... | 40 |
| 7.2 | Acetato di cellulosa..... | 40 |
| 7.3 | Polivinilcloruro (PVC)..... | 41 |
| 7.4 | Polietilene (PE)..... | 43 |
| 7.5 | Polistirene(PS)..... | 44 |
| 7.6 | Poliammidi(PA)..... | 45 |
| 7.7 | Rayon..... | 46 |
| 8 | Descrizione dei manufatti e stato di conservazione..... | 47 |
| 8.1 | Breve storia del disco..... | 47 |
| 8.1.1 | Disco 45 giri: Profondo rosso..... | 49 |
| 8.1.2 | Disco Decca..... | 51 |

| | |
|--|------------|
| 8.2 Le cuffie..... | 54 |
| 8.3 Il coltello..... | 57 |
| 8.4 La barchetta..... | 58 |
| 8.5 Le bambole..... | 60 |
| 8.5.1 Bambola Indiana..... | 61 |
| 8.5.2 Bambola Olandese..... | 63 |
| 8.5.3 Bambola Spagnola..... | 66 |
| 8.6 La pellicola..... | 68 |
| 8.7 Le fiches..... | 70 |
| 9 Risultati e discussioni..... | 71 |
| 8.1 Fenol formaldeide (bachelite)..... | 72 |
| 9.2 Acetato di cellulosa..... | 76 |
| 9.3 Polivinilcloruro..... | 80 |
| 9.4 Cloruro acetato di vinile..... | 82 |
| 9.5 Polietilene a bassa densità..... | 83 |
| 9.6 Polistirene..... | 86 |
| 9.7 Cellulosa rigenerata (rayon)..... | 88 |
| 9.8 Poliammide..... | 89 |
| 10 Conclusioni..... | 90 |
| 11 APPENDICE 1..... | 92 |
| 12 APPENDICE 2..... | 96 |
| 13 APPENDICE 3..... | 98 |
| 14 BIBLIOGRAFIA..... | 99 |
| 15 SITOGRAFIA..... | 108 |

1 Introduzione

Dalla voglia di sperimentare, alla ricerca di materiali sostitutivi delle materie primarie tradizionali sempre meno reperibili e più costose, l'uomo è arrivato a realizzare un prodotto innovativo dalla facile lavorazione e dalle ottime proprietà: la plastica. All'inizio viene usata per i beni quotidiani, e nel giro di 50 anni sostituisce gran parte dei materiali, per diventare poi la fonte per designer e artisti, che trovano nella plastica un composto facile da lavorare e che si presta alle più diverse forme e colorazioni. In particolare con il termine plastica si indicano i materiali semi-sintetici o sintetici dalle innumerevoli applicazioni dal settore degli imballaggi a quello alimentare, dell'edilizia, dei giocattoli, tessile, fino a quello medico. È stato scoperto un prodotto che rispondeva a tutti i migliori requisiti richiesti ad un materiale: la facile reperibilità, le caratteristiche chimiche ma soprattutto meccaniche innovative, la malleabilità, la trasformazione, la semplicità di colorazione, ed essere economico.

Ma la plastica presenta i primi segni di cedimento ed avendo un ruolo importante nelle opere degli artisti contemporanei, vanno salvaguardate.

L'obiettivo di questa tesi è di caratterizzare e riconoscere diversi tipi di plastiche, tra le più comuni adoperate per la realizzazione di oggetti di uso quotidiano, ma che possono diventare fonti museali. Gli oggetti concessi per lo studio appartengono ad una collezione privata, quindi si è pensato di basare la caratterizzazione attraverso analisi non invasive ma soprattutto non distruttive.

Nella prima parte viene raccontata la storia della plastica con le scoperte e i fallimenti che hanno portato ad un mondo sintetico, la descrizione di come è fatta una plastica, i suoi additivi e i metodi di individuarne la composizione.

Nella seconda parte si affronta la parte scientifica della tesi con la caratterizzazione analitica degli oggetti e il loro stato di conservazione.

2 La storia della plastica

La plastica definita come materiale semi-sintetico, cioè sintetizzato interamente dall'uomo, ha una storia molto recente, segnata da scoperte fortuite, famosi brevetti e insuccessi.

Durante il progresso industriale è stata la sostanza più studiata e sperimentata dagli uomini, che fino ad allora avevano modellato i materiali trovati in natura, per fabbricare oggetti di uso quotidiano. Sostanze con un peso molecolare alto, come il bitume, la cera d'api e molte altre sono state lavorate sia per scopi ornamentali sia per scopi utili. Importanti sono stati i materiali a base di proteine, come le corna e gli zoccoli¹ degli animali. Ma forse il più famoso polimero adoperato per secoli è stata una lacca, applicata in soluzione come finitura protettiva e decorativa del legno e del metallo chiamata Gommalacca²[1].

Agli inizi del 1700 C. Marie, un naturalista francese, durante un viaggio in Amazonia, scopre il caucciù, una gomma naturale molto elastica, utilizzata fin da subito[3].

Nel 1855, in Francia, viene brevettata da F. C. Lepage il miglior prodotto a base di polimeri animali, impiegando sangue di bue o bianco d'uovo per la fase polimerica continua, mescolato con polvere di legno come riempitivo, per la fase discontinua³[1].

Quindi, quando si parla di materie plastiche, ci si riferisce alle materie sintetizzate dall'uomo in sostituzione ai materiali tradizionali.

Le scoperte non sono più legate alla posizione geografica, perché non si ha bisogno della disponibilità di coltivazioni o giacimenti [w1], basta avere un laboratorio di chimica dove poter sperimentare le proprie idee.

I primi polimeri semi-sintetici sono databili tra la fine del XIX secolo e l'inizio del XX secolo, con l'intento di modificare chimicamente i polimeri naturali in modo da ottenere prodotti fisicamente

1 Le corna sono state usate per secoli come contenitori di bevande. Con il passare dei secoli l'uomo ha imparato a lavorarle e ha imparato che se venivano riscaldate, potevano essere schiacciate e assottigliate fino ad ottenere lastre sottili, più facili da manipolare e formare così oggetti di uso pratico, come le tabacchiere. Gli zoccoli degli animali, in particolar modo dei bovini, erano più duttili delle corna, quindi più facili da modellare. Nel XX secolo con questi vengono prodotti i bottoni, pressandoli fino ad ottenere lo spessore richiesto. Con la morte del marito della Regina Vittoria, Alberto, nel 1861 nasce la moda dei gioielli neri, per ricordare il lutto della famiglia reale. Vengono prodotte spille, fibbie bracciali ecc. modellando e colorando di scuro zoccoli o corna[1].

2 Un insetto, della famiglia delle Cocciniglie, vive su alcune piante indiane, di cui si nutre e il nutrimento lo converte in una sostanza resinosa di color rosso scuro chiamata lac, per proteggersi dai predatori[w2]. Viene raschiata dal legno, pulita e filtrata per produrre un materiale termoplastico, rigido e fragile. Viene aggiunta polvere di legno come riempitivo per creare una miscela facile da modellare a caldo e sotto pressione. In antichità la gommalacca veniva utilizzata per ricavarne il colorante. In inglese Shellac, è solubile in alcool[51]

3 Questo tipo di polimero naturale, è servito per la realizzazione di piccoli oggetti per la casa. Deve la sua fama alla Bois Durci Company che ha realizzato prodotti da scrivania come calamai, ma soprattutto placche decorative da muro, ovali o circolari, sulle quali venivano rappresentati volti illustri di poeti, scrittori, pittori, capi di stato o scene della mitologia greca.

più stabili e facili da lavorare.

La gomma è stata il primo polimero naturale ad essere studiato e modificato, perché pura era molto difficile da manipolare. Nel 1820 in Inghilterra T. Hancock, scoprì che macerando la gomma e riscaldandola si potevano creare diversi prodotti impermeabili, ma nessuno si dimostrava resistente.

Ma nel 1839 in America, C. Goodyear scoprì la gomma vulcanizzata, una miscela di lattice vegetale con diverse percentuali di zolfo. Il prodotto era una gomma elastica e resistente sia al freddo perché non diventava dura sia al caldo perché non diventava viscosa.

L'intuizione finale per la grande scoperta di una gomma impermeabile, resistente, elastica e modellabile arrivò quando decise di mescolare lattice con polvere di zolfo riscaldandola e raffreddandola velocemente, ma l'idea gli fu soffiata da Hancock che nel 1843 brevettò la scoperta. Sempre nel 1839 Goodyear scoprì che se si aumentava la percentuale di zolfo di un 25-50% mescolato con il lattice e prolungando i tempi di vulcanizzazione si otteneva una plastica più dura, rigida, scura e lucente molto simile all'ebano, per questo fu chiamata ebanite⁴[2].

H. Regnault nel 1835 scoprì il PVC il primo prodotto realizzato con il processo di polimerizzazione, e nel 1844 F. Walton produce il linoleum. Nel 1845/46 in Svizzera, F. Schoenbein presentò il primo polimero semi-artificiale, scoperto, accidentalmente, mescolando il cotone con acido solforico e acido nitrico, e ottenne il nitrato di cellulosa, che per l'aspetto ricordava l'ambra.

Studiando il nitrato di cellulosa nel 1862 in Inghilterra, A. Parkes brevettò la prima materia plastica in laboratorio, sciogliendo la nitrocellulosa (un estere nitrico di cellulosa di cotone o di legno molto infiammabile) in solventi, come la nafta, mescolati con oli vegetali come la canfora[w7], ottenne così la parkesine⁵.

Nel 1867 il socio in affari di Parkes, D. Spill, brevettò la Xylonite, un'evoluzione della Parkesine, rendendola più stabile[w7]. Pochi anni dopo, nel 1868, in America, J.W. Hyatt, partecipò al concorso promosso dalla ditta "Phelan and Collander", che richiedeva un materiale sostitutivo al

4 L'ebanite fu adoperata in sostituzione ai materiali tradizionali come il legno per le pipe, o come materiali isolanti e perfino per le prime dentiere.

5 Parkes porta per la prima volta la Parkesine all'Esposizione Universale di Londra del 1862. I requisiti di questo materiale volevano essere la brillantezza dei colori, la durezza che ricordasse quella dell'avorio, la trasparenza o l'opacità, il grado di flessibilità, la resistenza all'acqua. Presa la cellulosa, un polimero naturale viene nitrata con una miscela di acido solforico e acido nitrico per produrre nitrato di cellulosa, infine aggiungendo il plasticizzante, la nafta, si ottiene un materiale plasmabile. Mentre la trasformazione della gomma con lo zolfo viene definita la prima termoplastica semi-sintetica, la parkesine viene definita il primo materiale plastico semi-sintetico[1]. "usato allo stato solido, plastico o fluido, (che) si presentava di volta in volta rigido come l'avorio, opaco,, flessibile, resistente all'acqua, colorabile e si poteva lavorare all'utensile come i metalli, stampare per compressione, laminare". Con queste parole l'inventore descriveva la Parkesine[2].

costoso e ormai sempre meno reperibile avorio, per la costruzione di palline da biliardo, con un compenso di 10.000 dollari. Studiando la parkesine Hyatt, mescolò la nitrocellulosa solida con la canfora e l'alcool tutto sotto pressione[w7], e ottenne un materiale trasparente, resistente all'umidità e flessibile, che brevettò nel 1873 con il nome commerciale Celluloide⁶[w1].

Hyatt e Parkes si disputarono a lungo la priorità dell'invenzione. A questo punto si potrebbe dire che la nascita della celluloide è dovuta alla scoperta di Schönbein, nel 1845, ma la prima fabbrica industriale a produrla rimane la "Hyatts Celluloid Manufacturing Company" negli Stati Uniti[w1].

Nel 1882 J. H. Stevens, un chimico presso la fabbrica di Hyatt, scoprì un solvente adatto per diluire la celluloide, l'acetato di amile, in modo da creare una pellicola flessibile e trasparente di celluloide. Questa scoperta portò successivamente H. Reichenbach ad utilizzarla come pellicola per la fotografia e le immagini in movimento. Anche se era altamente infiammabile, tendeva a scolorire e a rompersi con il tempo, rimase la pellicola cinematografica più utilizzata fino al 1920, quando fu sostituita dall'acetato di cellulosa[w7].

Già nel 1865 P. Schützenberger e L. Naudin, in Francia, scoprirono l'acetilazione della cellulosa a partire dall'anidride acetica, e nel 1894 Croce e Bevan, brevettarono un procedimento per la preparazione del triacetato di cellulosa solubile in cloroformio.

Nel 1903 G. Miles, A. Eichengrun e T. Becker portano un notevole contributo commerciale scoprendo che se la cellulosa, altamente acetilata, viene sottoposta ad idrolisi, si ottiene un composto meno acetilato, il diacetato di cellulosa, che è solubile in solventi organici più economici come l'acetone[w8].

Nel 1908 un'azienda farmaceutica, la Bayer inizia la produzione di questo nuovo materiale plastico (Cellit). Nel 1909 A. Eichengrun solubilizza l'acetato di cellulosa in benzene e alcol, usando come plastificante il tricresilfosfato, producendo così lastre che non sono infiammabili. Inizialmente, la produzione commerciale di acetato di cellulosa utilizzava cloruro di zinco come catalizzatore, sostituito da acido solforico che era più economico e aveva tempi di produzione più brevi.

Da oltre 100 anni l'uso dell'acetato di cellulosa interessa diversi settori come l'aviazione, la cinematografia, le fibre sintetiche, la plastica, materiali adesivi.

Nel 1907 nel suo laboratorio a New York , il belga L. Baekeland scoprì un prodotto resinoso

6 La Celluloide, derivato della cellulosa, infatti si ottiene mescolando a caldo il nitrato di cellulosa, estratto dal cotone, dal legno o da altri vegetali, con la canfora[w1]. Questo termine divenne molto famoso, e il marchio fu depositato, fino a diventare un nome comune per definire tutti i materiali a base di cellulosa[w4]. In celluloide furono prodotti numerosi oggetti come pettini, spazzole, tasti per il pianoforte e montature da vista, ed è stata commercializzata come un sostitutivo economico dell'avorio, della tartaruga e del corno[w7].

ottenuto per condensazione del fenolo con la formaldeide, la bakelite⁷.

La caratteristica rivoluzionaria di questa nuova resina era di essere dapprima solubile e fusibile e in seguito insolubile e infusibile, dopo essere stata sottoposta al calore e ad un catalizzatore[w1].

La bachelite viene definita la prima plastica completamente sintetica.

Nel 1912 in Germania, F. Klatte, intuisce il processo per la produzione del polivinilcloruro (PVC), ma non ne rimane soddisfatto, perché continua ad essere un materiale troppo rigido e difficile da lavorare, bisogna aspettare ancora anni prima di assistere al successo di questo materiale[w5].

Ma nel 1926, W. Semon della B.F. Goodrich trovarono un procedimento per rendere il PVC lavorabile, bastava mescolarlo con degli additivi, i plastificanti. Si ottenne così un materiale più flessibile e facile da lavorare. Da quel momento l'uso del cloruro di polivinile servirà per la produzione dei dischi fonografici.

Nel 1913, in Svizzera J. E. Brandenberger inventa il Cellophane, il primo materiale a base cellulosa flessibile, trasparente ed impermeabile, viene prodotto in fogli sottili e utilizzato per l'imballaggio. Il PVC e il Cellophane vengono scoperti all'inizio del XX secolo ma sfruttati industrialmente solo molti anni dopo[w5].

Negli anni '20 inizia "la teoria della plastica" da parte di H. Staudinger, professore dell'Università di Friburgo, che avvia lo studio sulla struttura e sulle proprietà dei polimeri naturali e sintetici. Per la gomma naturale e per i polimeri sintetici dello stirene e della formaldeide e indica le formule a catena aperta. Le proprietà colloidali degli alti polimeri dipendono solo dal loro elevato peso molecolare, e per questo le chiamerà macromolecole.

Negli anni '30 inizia la nuova era della plastica, anni in cui il petrolio diventa la materia prima per la realizzazione di questi nuovi prodotti.

Nel 1935 W. Carothers sintetizza il nylon (poliammide), un materiale che grazie alle sue caratteristiche deve l'applicazione al mondo tessile, dalle calze per le donne ai paracaduti dei soldati, inizia così l'ascesa delle "fibre sintetiche".

Partendo dal lavoro di Carothers, R. Whinfield e J. T. Dickson nel 1941 brevettano il

⁷ Dopo aver inventato la carta fotografica Velox, Baekland, iniziò ad essere interessato all'elettrolisi e aggiunse insieme la formaldeide con il fenolo, aggiungendo un riempitivo, la polvere di legno. I primi oggetti realizzati, una macchina fotografica e un altoparlante, richiedevano una lavorazione lunga e temperature molto alte, circa 150°. Nel 1928 con l'urea-formaldeide si semplificò il processo con temperature più basse, intorno ai 70-80°, e l'eliminazione dei riempitivi. Il successo della bakelite fu mondiale, adoperando diverse colorazioni poteva imitare l'avorio, le pietre preziose, il marmo e il corallo. Anche se all'inizio veniva adoperata come una lacca elettricamente isolante per impregnare laminati, carta e tessuti[1], successivamente i suoi usi furono tantissimi e i più diversi come gioielli, utensili bellici, oggetti per la casa, ecc. Nel 1993 la Bakelite fu identificata come una Pietra Miliare della Chimica Storica Nazionale[w3].

polietilene tereftalato, conosciuto con l'acronimo di PET⁸.

Nel 1927 l'americana Union Carbide Chemicals crea i primi copolimeri cloruro-acetato di vinile che inizia ad essere fabbricato industrialmente solo a partire dal 1939[w4]. Se una plastica è databile prima del 1940, non si può affermare che sia stata prodotta secondo il metodo di stampaggio ad iniezione, perché questa tecnica lasciava un foro di riempimento come segno distintivo[4].

Durante gli anni '50 inizia la ripresa economica e si vede la scoperta del materiale più utilizzato per produrre laminati da arredamento, le resine melammina-formaldeide, conosciute con il nome commerciale di Formica, la più utilizzata tra queste. Mentre le "fibre sintetiche", come il poliestere e il nylon sostituiscono le fibre naturali, per una produzione moderna e alternativa[w5].

Si estende in quegli anni lo studio sul processo chimico della polimerizzazione e della copolimerizzazione, e aumenta con l'ascesa del polietilene, che viene utilizzato solo molti anni dopo la sua scoperta. Nel 1954 G. Natta in Italia scopre il polipropilene isotattico⁹[w5].

Gli anni '60 sono il vero "boom" della plastica, che la vedono come uno strumento sempre più presente nella vita quotidiana delle persone. Irrompe nel mondo della moda, dell'arte e del design. Tra il 1939 e il 1960 si è notato un aumento esponenziale della produzione di polistirene, policloruro di vinile, nylon e polietilene e l'eliminazione, sempre più marcata, dei materiali plastici semi-sintetici[4].

Con il passare degli anni e lo sviluppo della tecnologia, si arriva alla realizzazione dei tecnopolimeri, alcuni chiamati superpolimeri. Grazie alle loro proprietà di resistenza meccanica e termica hanno sostituito i metalli e le ceramiche.

Di questi polimeri fanno parte il policarbonato¹⁰, il polimetilpentene (TPX)¹¹, le resine acetaliche, il

8 Il PET subito dopo la seconda guerra mondiale viene utilizzato nel mondo tessile (Terylene), dove è ancora impiegato oggi, basta pensare al pile. Nel 1973 viene introdotto nell'imballaggio alimentare, da N. Wyeth che brevettò la bottiglia trasparente, resistente agli urti e leggera che conteneva le bevande gassate[w5].

9 Questo materiale si può definire come successo finale di un lungo studio sui catalizzatori di polimerizzazione dell'etilene, da cui ottennero una classe di polimeri altamente cristallini chiamati isotattici, perché caratterizzati dalla presenza di lunghe sequenze di unità monomeriche aventi la stessa configurazione.[w4] Grazie a questo Natta riceverà il Premio Nobel per la Chimica nel 1963, insieme a K. Ziegler, che era riuscito ad isolare il polietilene. Nel 1957, nello stabilimento della Montedison a Ferrara, viene prodotto industrialmente il polipropilene con il marchio "Moplen", aumentando la produzione a livello mondiale, fino ad oggi che vengono prodotti 15 milioni di tonnellate annuali[w4]. Sono le sue proprietà: essere leggero, resistente al calore, infrangibile, colorabile, facile da lavorare ed economico, che lo portarono in pochissimo tempo nella quotidianità di tutti. Stimolò anche l'interesse di molti maestri del design[5].

10 Nasce nel 1898, ma viene prodotto industrialmente e in gran quantità, solo dal 1959 in Germania e negli Stati Uniti. Oggi è considerato uno dei migliori tecnopolimeri con grandi prestazioni, infatti viene adoperato per la realizzazione dei caschi aerospaziali, per le lenti a contatto, e gli scudi antiproiettili[w4].

11 Utilizzato soprattutto per la realizzazione di materiali per i laboratori clinici, perché resistente alla sterilizzazione, e con un'ottima trasparenza.

polifenilene ossido, i polisolfoni, le poliimmidi¹², il polifenilene solfuro, il polibutilentereftalato[w4].
 Oggigiorno vivendo in un'epoca molto attenta all'inquinamento, si cerca di limitare la produzione di plastiche sintetiche tramite fonti non rinnovabili come il petrolio, e si desidera realizzare nuove e sempre più tecnologiche "plastiche verdi" grazie all'uso di fonti rinnovabili[5].

Nella *Tabella 1* viene mostrata una cronologia delle materie plastiche[w1][2]:

| Tabella 1 | |
|------------------|--|
| 1830 | Reichenbach distilla il petrolio greggio |
| 1835 | H.V. Regnault scopre casualmente il poli vinil cloruro |
| 1839 | C. Goodyear vulcanizza la gomma |
| 1844 | F. Walton produce il linoleum |
| 1845 | J. Byth e A. Hoffman dimostrano il processo di polimerizzazione del polistirene |
| 1845 | C.F. Schönbein ottiene il nitrato di cellulosa, punto di partenza per arrivare alla celluloidi |
| 1847 | J. J. Berzelius ottiene il primo poliestere |
| 1862 | Parkes brevetta la Parkesine |
| 1872 | E. Baumann dimostra la polimerizzazione del cloruro di vinile |
| 1894 | Produzione industriale dell'acetato di cellulosa |
| 1897 | A. Spitteler e W. Kiirsche brevettano la Galatite (caseina formaldeide) |
| 1898 | Scoperta del policarbonato |
| 1901 | O. Rohm polimerizza il metilmetacrilato |
| 1901 | Prime resine alchidiche |
| 1904 | Miles ottiene il diacetato di cellulosa |
| 1907 | L. Baekeland scopre la Bakelite (fenol formaldeide) |
| 1912 | Nasce l'acetato di cellulosa per le pellicole fotografiche |
| 1912 | I. Ostrominslensky produce il primo prodotto vinilico plasticizzato |
| 1919 | Nascono i polimeri aceto-vinilici -adesivi |
| 1920 | H. John ottiene l'urea-formaldeide |
| 1922 | H. Staudinger incomincia a studiare la struttura delle macromolecole |
| 1924 | E. Rossiter scopre l'Urea-tiourea formaldeide |
| 1928 | Rohm e Haas producono il polimetilmetacrilato in forma di resina |
| 1929 | Sviluppo industriale dello stirene e del polistirene in Germania |

12 Sono resine termoindurenti che non si alterano se sottoposte per periodi anche molto lunghi a temperature anche superiori a 300°C e che per questo vengono utilizzate sia nell'industria automobilistica per realizzare parti del motore delle autovetture che arrivano ad alte temperature, sia per la costruzione di forni a microonde.[w5]

| | |
|------|--|
| 1931 | Inizia la produzione industriale del PVC in Germania |
| 1931 | La ditta americana B.F.Goodrich Company produce la prima plastica vinilica plasticizzata |
| 1933 | Scoperta del polietilene a bassa densità |
| 1934 | R. Hill e J. Crawford scoprono il polimetilmetacrilato in forma rigida |
| 1935 | Henckel ottiene le resine melaminiche |
| 1936 | Inizia la produzione del polimetilmetacrilato in forma di lastre (Perspex) |
| 1937 | O. Bayer scopre il processo di polimerizzazione dei poliuretani |
| 1938 | W.H. Carothers scopre le poliammidi (Nylon) |
| 1939 | Depositato in Germania il brevetto sulle resine epossidiche |
| 1939 | Produzione del polietilene |
| 1940 | Produzione del PVC |
| 1941 | Inizia la produzione dei poliuretani |
| 1941 | J.R. Whinfield e J.D. Dickson scoprono il polietilenteraftalato |
| 1941 | Prime resine siliconiche |
| 1948 | I tecnici dell'aeronautica americana mettono a punto il plexiglass |
| 1953 | K. Ziegler ottiene il polietilene d'alta densità |
| 1954 | G. Natta ottiene il polipropilene isotattico |
| 1955 | Produzione dei poliuretani espansi |
| 1957 | Produzione del policarbonato |
| 1959 | Resine acetaliche |
| 1962 | Produzione delle poliimmidi |
| 1964 | Si ottiene il polifenilenossido |
| 1965 | Produzione dei polisolfoni |
| 1970 | Scoperta del polimetilpentene (TPX) |
| 1974 | Resine aramidiche (poliammidi aromatiche) |

3 Il materiale polimerico

I polimeri sono molecole molto lunghe chiamate macromolecole[10], caratterizzate da un elevato peso molecolare, sono materiali organici generalmente costituiti dagli elementi come il carbonio(C), l'ossigeno(O), l'azoto (N), il cloro (Cl), il fluoro (F) e lo zolfo (S). La parola *polimero* deriva dal greco “poly” molte e “meros” parti, infatti sono molecole ottenute unendo “a catena” piccole molecole semplici dette monomeri[11], tenute insieme mediante legami chimici.

La maggior parte dei polimeri si forma o da fonti naturali, il più delle volte dalla cellulosa, proteine o acidi nucleici e infatti vengono chiamati polimeri naturali, o per sintesi di monomeri e quindi detti polimeri sintetici, oppure i polimeri artificiali che vengono formati dalle modifiche chimiche dei polimeri naturali[8]. Le caratteristiche di un polimero dipendono dal tipo di monomero impiegato, dalla lunghezza delle macromolecole, dalla loro struttura e disposizione nello spazio. Il polimero può essere caratterizzato da catene lunghe o corte, lineari o ramificate e in questa catena polimerica esiste un raggruppamento atomico, chiamato unità ripetitiva, proprio per il suo ripetersi per un determinato numero nella macromolecola, atto a determinare la formazione del polimero. Il grado di polimerizzazione¹³ della macromolecola è specificato da questo numero. Bisogna ricordarsi, però, che il termine unità ripetitiva e monomero non indicano la stessa cosa, per cui con il primo si intende una parte di molecola, mentre con monomero si indica una molecola semplice.

3.1 La polimerizzazione

I polimeri si ottengono unendo i monomeri insieme, tramite una reazione detta polimerizzazione, in determinate condizioni di temperatura e pressione e alcune volte adoperando particolari sostanze, dette catalizzatori[10]. Quindi le reazioni di formazione dei polimeri vengono regolate da specifiche condizioni durante la sintesi, come la pressione, la temperatura, l'ambiente del mezzo di reazione e la concentrazione del monomero, ma in alcune circostanze devono essere aiutate da additivi, come acceleranti, inibitori, ritardanti. Si possono classificare i polimeri a seconda della loro reazione di formazione¹⁴:

i **polimeri di condensazione** si ottengono dall'unione di monomeri con gruppi attivi che tra loro formano legami covalenti, con l'eliminazione di molecole a basso peso molecolare chiamato

13 Il grado di polimerizzazione serve a determinare il numero di unità ripetitive del monomero che sono presenti nella catena polimerica. Questo serve a definire la lunghezza della catena, cioè il suo peso molecolare.

14 Nel 1929 W.H. Carothers classificò per primo i polimeri a seconda del loro meccanismo di sintesi, in polimeri di condensazione e in polimeri di addizione, che differiscono per la produzione, solo per i primi, di sottoprodotti. Nel 1953 P. Flory distinse la reazione di polimerizzazione in polimerizzazione a catena, di solito polimeri ottenuti per addizione, e polimerizzazione a stadi, di solito polimeri ottenuti per condensazione.

“condensato”, il più delle volte acqua[11]. I monomeri si fanno reagire o tal quali oppure diluendoli in specifici solventi. Per compiere questo tipo di reazione è richiesta energia quindi sono endotermiche. Il polimero si forma secondo una successione di reazioni di sintesi, dette reazioni di condensazione, e si possono ottenere prodotti diversi sia per peso molecolare, sia perché possono essere più o meno reticolati o ramificati. La formazione finale del polimero reticolato avviene grazie al meccanismo di stampaggio per mezzo del calore, o per l'immissione di indurenti[8].

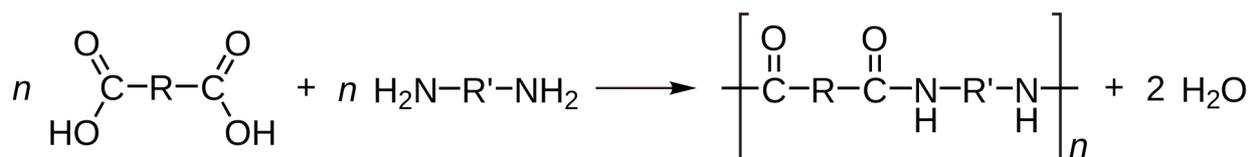


Figura 1: Esempio di reazione di condensazione tra un acido dicarbossilico e una diammina che producono il nylon e acqua

i **polimeri di addizione** si ottengono unendo i monomeri insieme, senza l'eliminazione di sottoprodotti[11], e quindi l'unità ripetitiva del prodotto è uguale al numero di atomi del monomero. Il peso molecolare del polimero equivale ad un multiplo del peso molecolare del monomero di partenza[8]. Chiamata polimerizzazione a catena, perché ogni passaggio della reazione deriva da quello precedente e consente quello successivo. Un esempio di polimero ottenuto per addizione è il polietilene. La polimerizzazione per addizione può essere omogenea se il monomero viene utilizzato tal quale o diluito in un solvente, oppure eterogenea quando il monomero viene sintetizzato sia emulsionato che disperso in un mezzo liquido[8]. Si possono avere diverse polimerizzazioni per addizione, a seconda delle molecole reattive:

polimerizzazione ionica (cationica o anionica) dove le specie attive sono i carbocationi o i carboanioni e la polimerizzazione radicalica dove le specie attive sono i radicali.

La polimerizzazione radicalica, avviene in tre fasi:

-INIZIAZIONE coinvolge due reazioni, la prima avviene in presenza di un iniziatore/catalizzatore, i più comuni sono i perossidi, molecola che si decompone tramite la rottura omolitica¹⁵ di un legame e permette la formazione di un radicale libero. Il radicale è molto reattivo e si può unire ad un monomero, generando un radicale primario, questa è la seconda reazione di iniziazione. Questa prima fase è una reazione lenta, perché porta alla creazione di un elemento instabile, e può iniziare per cause termiche, elettromagnetiche o chimiche.

-PROPAGAZIONE successivamente il radicale primario si unisce ad altri monomeri, formando una

¹⁵ La scissione è la rottura di un legame, che può avvenire in maniera omolitica quando gli elettroni si dispongono in maniera uniforme tra gli atomi, viceversa eterolitica quando non c'è uniformità.

catena polimerica, costituita da diverse unità ripetitive. L'unione può avvenire testa-testa, coda-testa, coda-coda.

-TERMINAZIONE alla fine la catena polimerica realizzata durante la reazione di propagazione si incontra con un'altra catena polimerica ottenuta dalla propagazione, e si uniscono formando il polimero, che avrà come unità ripetitive la somma delle unità ripetitive delle due catene polimeriche di propagazione. Nelle *Figure 2, 3, e 4* si può vedere un esempio delle diverse fasi del processo di poliaddizione radicalica, prendendo un perossido come radicale iniziatore e un monomero $\text{CH}_2=\text{CH-X}$.

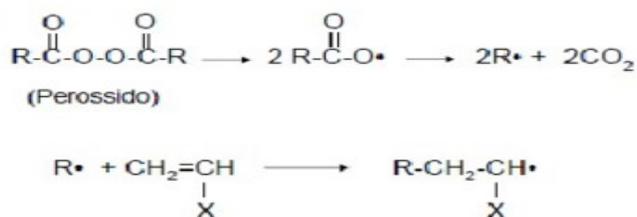


Figura 2: Iniziazione

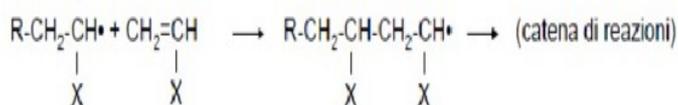


Figura 3: Propagazione

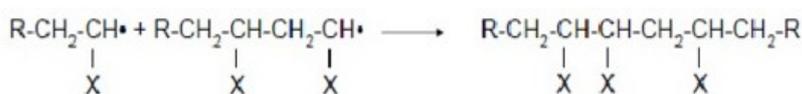


Figura 4: Terminazione

3.2 Le diverse classificazioni dei polimeri

Come già visto nel precedente paragrafo con la polimerizzazione, i polimeri possono essere classificati in diversi gruppi a seconda del parametro che si prende in considerazione.

3.2.1 Secondo i monomeri

I polimeri si possono diversificare secondo i monomeri che li costituiscono:

Se formati da un unico monomero, i polimeri vengono detti **omo-polimeri**, mentre se derivano da due o più monomeri sono detti **co-polimeri**[w6-w13]. Questi ultimi in base all'ordine dei

monomeri nella molecola, si classificano in:

- COPOLIMERO ALTERNATO, quando i monomeri si alternano l'uno dopo l'altro
- COPOLIMERO A BLOCCHI, quando diversi monomeri si intervallano a gruppi nella catena
- COPOLIMERO STATISTICO, quando i monomeri sono disposti in maniera casuale
- COPOLIMERO INNESTATO, quando il copolimero è composto da una catena lunga di un unico monomero, alla quale si attaccano catene più corte di un altro monomero[10].

Nella *Figura 5* si possono vedere i diversi tipi di copolimero.

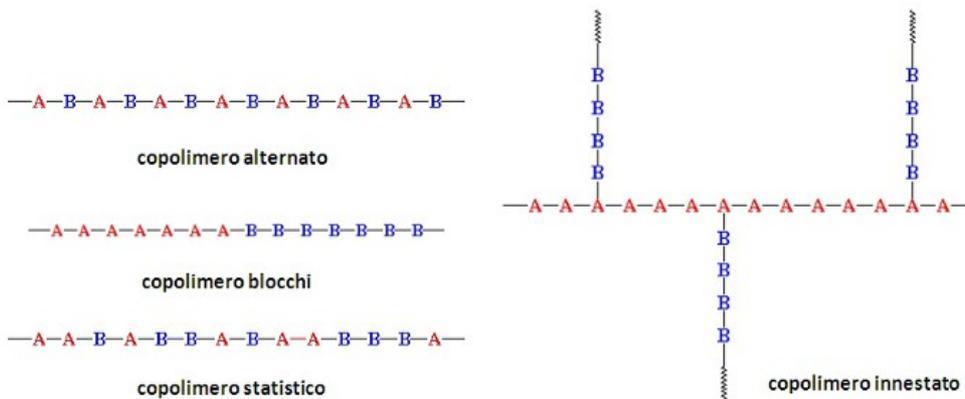


Figura 5: Le tipologie di struttura dei copolimeri

3.2.2 Secondo la costituzione della catena

Si possono distinguere secondo la costituzione della catena:

durante la polimerizzazione se un monomero si unisce ad altri due monomeri si ottiene un **polimero lineare**, mentre se un monomero si lega a tre monomeri si forma un **polimero ramificato** che è meno cristallino, perché più disordinato, rispetto ad un polimero lineare.

Se le macromolecole reagiscono tra di loro, formano dei legami molto forti dette reticolazioni, rendendo il materiale molto rigido[10], e il prodotto che si forma è detto **polimero reticolato**.

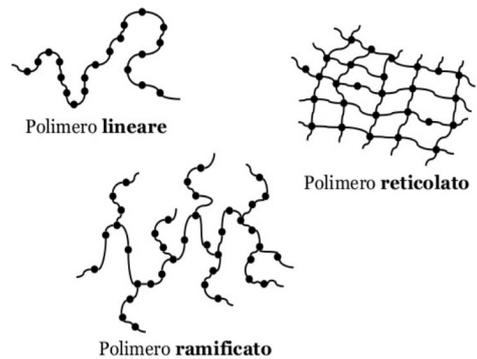


Figura 6: Diverse costituzioni della catena polimerica

3.2.3 Secondo il comportamento con il calore

La classificazione più nota dei polimeri, è quella data dal loro comportamento con il calore, che li

divide in:

-**polimeri termoindurenti** quelli che se vengono riscaldati sono molto morbidi, ma dopo essersi solidificati non possono essere scaldati nuovamente

-**polimeri termoplastici** quelli che possono essere scaldati più volte, senza cambiare la struttura chimica, infatti si ammorbidiscono con il calore e dopo si solidificano quando sono raffreddati

Quindi le materie termoplastiche possono essere usate per produrre oggetti che se vengono riscaldati, si ammorbidiscono e possono essere di nuovo plasmati, mentre le materie termoindurenti, possono essere fuse una sola volta, cioè una volta solidificate e presa la forma non possono più essere manipolate, neanche con il calore, perché restano solide[w10].

3.2.4 Secondo la struttura molecolare

I polimeri, allo stato solido, si possono classificare secondo la loro struttura molecolare:

in **polimeri amorfi**, cioè quando le molecole sono disposte in maniera disordinata nello spazio e al contrario in **polimeri cristallini**, quando le molecole sono disposte ordinatamente[10]. Le qualità dei polimeri amorfi sono la trasparenza, cioè possono essere attraversati dai raggi solari, la facilità di lavorazione, dato che ad una certa temperatura fondono, il non punto di fusione, cioè non serve una temperatura stabilita per mettere le molecole in movimento rompendo una struttura che non è ordinata. Le qualità dei polimeri cristallini sono l'opacità, cioè non vengono attraversati dai raggi solari anzi questi vengono riflessi, il punto di fusione, bisogna cioè arrivare ad una determinata temperatura per rompere la struttura ordinata e permettere così alle molecole di muoversi, la difficoltà di lavorazione, poiché sono plasmabili solo a specifiche temperature e bisogna raffreddarli in maniera da consentire la ricristallizzazione.

La disposizione delle molecole viene detta cristallizzazione, che è favorita da un raffreddamento molto lento della materia, in modo da consentire un ordine preciso alle molecole nello spazio, a differenza di un raffreddamento troppo veloce che produrrà polimeri amorfi. Inoltre viene favorita se le macromolecole sono lineari, e se le ramificazioni sono corte e piccole. Questo parametro si esprime tramite il grado di cristallizzazione, che è il rapporto tra la massa di polimero totale e quello che si è cristallizzato. Non esiste un polimero completamente cristallizzato, infatti vengono chiamati semi-cristallini, ma ne esistono di completamente amorfi, come ad esempio il Polistirene[10].

Infatti una volta assorbita questa energia le macromolecole sono in grado di muoversi, e aumentando la temperatura si arriva al movimento delle molecole che si piegano, si ruotano [10]. Per lavorare i polimeri si utilizza il calore, infatti è la forma di energia che permette il passaggio di

stato. Aumentando la temperatura si vede il cambiamento da solido a liquido detto fusione, cioè è il momento in cui avviene la rottura della struttura cristallina[10]. Esistono tre stati del polimero, il primo lo stato vetroso è quando il materiale si presenta rigido e fragile, il secondo lo stato gommoso il materiale è più morbido, fino ad arrivare all'ultimo allo stato fuso quando ormai il materiale si presenta liquido[6]. E così esistono due transizioni, la temperatura di transizione VETROSA quando il polimero passa da uno stato rigido ad uno stato più malleabile, e la temperatura di transizione di FUSIONE quando si passa da uno stato morbido allo stato liquido. Sapendo che durante il passaggio della temperatura vetrosa i polimeri vengono sottoposti a diversi cambiamenti strutturali, i polimeri per essere utilizzati bisogna mantenere una temperatura più bassa che di regola non può superare il 75% della temperatura di transizione vetrosa[10].

Quindi le temperature caratteristiche dei polimeri sono:

-la temperatura di transizione vetrosa (T_g)

-la temperatura di fusione (T_f) quando si hanno delle alte temperature che permettono il movimento delle catene, fino allo stato liquido del materiale

-la temperatura di distorsione sotto carico (HDT) è il livello massimo che si può considerare per l'utilizzo del polimero soprattutto se questo è soggetto a forze esterne

-la temperatura di degradazione (T_d)[10]

E' importante conoscere il comportamento del polimero alle diverse temperature, in modo da poter sapere con esattezza i cambiamenti strutturali del materiale, per non arrivare alla degradazione data dal calore. E quindi è possibile stabilire la temperatura di utilizzo dei polimeri, che per i materiali cristallini si avvicina a quella di fusione mantenendo fino a quella temperatura la propria forma e la propria rigidità, mentre i polimeri amorfi sono utilizzabili essendo più morbidi in temperature tra la T_g e la T_f [10].

Sicuramente però per lavorare i polimeri bisogna ottenere un materiale fluido, quindi essere nello stato fuso, facile da adoperare nelle moderne macchine industriali.

3.2.5 Secondo le applicazioni

La classificazione dei polimeri secondo le loro applicazioni li distingue in:

Le **materie plastiche** sono le sostanze con cui grazie alla temperatura e alla pressione si possono produrre oggetti di qualsiasi genere. Si possono diversificare in resine sintetiche quando derivano dalla sintesi dei monomeri, o resine artificiali quando si modificano chimicamente i polimeri naturali. Ad oggi sono i materiali più adoperati per la loro economicità, la loro resistenza, la durata, l'infrangibilità, la leggerezza e la bassa inerzia chimica portando così alla compatibilità con gli

alimenti.

Le **fibre** si presentano come materiali filamentosi e vengono adoperate soprattutto nella realizzazione di tessuti e fili, intrecciando le fibre. Le fibre sono tutte orientate verso la stessa direzione in modo da garantire una maggiore resistenza meccanica. Esistono diversi tipi di fibre le naturali composte da cellulosa, lino, cotone, o dalle proteine seta, lana. Le sintetiche quelle che derivano da materiali sintetizzati dall'uomo come le poliammidi, i poliesteri, il più famoso il nylon. E infine le tecnofibre create negli ultimi anni, hanno alte prestazioni di resistenza e sono molto leggere, in particolare le fibre in carbonio e in vetro.

Gli **elastomeri** sono polimeri naturali e sintetici, caratterizzati dalla loro elasticità una deformazione reversibile, dovuta alla struttura molecolare a maglie larghe, che anche se vengono tirate diverse volte dopo lo sforzo esterno, tornano come in origine [w9]. Inoltre devono avere una struttura amorfa, con catene flessibili ma che formano reticolazioni in alcuni punti per non avere una deformazione permanente. Per avere il movimento delle catene devono avere un livello di temperatura vetrosa nettamente inferiore al livello di temperatura in cui vengono utilizzate. Essendo polimeri si possono dividere in due classi: gli elastomeri termoplastici, dopo essere stati stampati possono essere rimodellati, oppure gli elastomeri termoindurenti che sono prodotti tramite il processo di vulcanizzazione, cioè si vede tramite l'uso di reattivi chimici l'unione delle catene del polimero. Questo processo serve a rendere i materiali plastici, come ad esempio il caucciù, più elastici e più resistenti ai cambiamenti atmosferici. Si può effettuare sia a caldo cioè durante la formazione, sia a freddo quando ormai gli oggetti di gomma sono stati creati[w12].

I materiali polimerici essendo molto adoperati nella vita quotidiana moderna, presentano grandi problemi per il Pianeta tra cui il loro smaltimento e le fonti non rinnovabili. Infatti derivano gran parte dei polimeri dal petrolio, cioè da fonti di derivazione fossile non rinnovabile, e non sono facilmente attaccabili dai microrganismi quindi la loro eliminazione richiede un tempo molto più lungo rispetto a materiali biodegradabili, e quindi un aumento dell'inquinamento ambientale.

Si stanno sviluppando negli ultimi anni, le ricerche per creare plastiche biodegradabili, come ad esempio gli innovativi sacchetti per la spesa, in polietilene, che se finiscono sotto terra vengono attaccati dai microrganismi e li eliminano.

3.3 Metodi di lavorazione

La *Tabella 2* riassume i più comuni metodi di lavorazione per la formazione di polimeri, tramite il calore.

| <i>Tabella 2</i> | | |
|------------------------------|---|--|
| Metodo | Materiali utilizzati | Caratteristiche |
| STAMPAGGIO PER COMPRESSIONE | Utilizzato maggiormente per le resine termoindurenti che diventano rigide completando il processo di reticolazione, ma con opportuni accorgimenti può essere adoperato anche per le resine termoplastiche | In polvere, scaglie o in pastiglie, ad una temperatura che può variare dai 130 ai 180°C, con una pressione dal valore di 150 a 800 Kg/cm ² generata da una pressa e per un tempo di lavorazione che va da 30 secondi ad alcuni minuti, il polimero viene introdotto in uno stampo riscaldato. La resina è sottoposta a diversi cambiamenti chimici e fisici, infatti prima arriva allo stato fluido e poi pian piano si solidifica. |
| STAMPAGGIO PER TRASFERIMENTO | Resine termoindurenti | La temperatura arriva ad un livello tale da ammorbidire il polimero rendendolo fuso senza consentire la reticolazione, che avverrà in uno stampo chiuso e riscaldato, dopo essere stato iniettato. Rispetto al metodo per compressione si ottimizzano i tempi, si riducono i livelli di pressione, e si possono stampare pezzi con dimensioni maggiori. È molto costoso come metodo. |
| STAMPAGGIO PER INIEZIONE | È un metodo utilizzato sia per i materiali termoplastici che termoindurenti | Il polimero fuso, viene iniettato in uno stampo freddo dove solidifica. È estremamente veloce come metodo infatti si compie in un intervallo di tempo tra 10 e 30 secondi, ad una temperatura di 250°C, e una pressione tra i 700 e i 2000 Kg/cm ² . |
| FORMAZIONE PER | Soprattutto per i | Il polimero allo stato fuso viene spinto attraverso |

| | | |
|--------------|--|--|
| ESTRUSIONE | materiali termoplastici , perché è essenziale che il materiale raggiunga lo stato fluido, o alcuni termoindurenti ad indurimento ritardato | una vite, e la sua forma dipende dalla tipologia di vite applicata. Il materiale deve mantenere la forma, finché non si raffredda. Metodo più diffuso per la realizzazione di tubi, barre e lastre. |
| CALANDRATURA | Resine termoplastiche | Per ottenere plastiche in formato di fogli o film. I granuli o le lastre di grosso spessore, di polimero, sono fatte passare sotto serie di rulli riscaldati ad alta pressione. |
| SPALMATURA | Resine termoplastiche | Per ottenere plastiche in formato di fogli. Vengono utilizzati solventi con cui viene miscelato il polimero, e poi viene riscaldato in modo da far evaporare i solventi in eccesso. Metodo adoperato principalmente sui tessuti. |
| COLATA | Sia materiali termoplastici che materiali termoindurenti | Il materiale plastico fuso, viene versato in stampi aperti, a pressione controllata o sottovuoto. Si fa avvenire la reazione di polimerizzazione, facendo gocciolare nello stampo un reagente |

4 Gli additivi

Nel corso dei secoli, per creare i materiali plastici sono state addizionate delle sostanze, con diverse caratteristiche, chiamate additivi. Questi potevano migliorare la lavorazione del polimero, renderlo più duro, più flessibile, più opaco, più resistente al fuoco, ecc. insomma potevano migliorare le qualità chimico-fisiche dei polimeri. Gli additivi possono essere di diversa natura chimica, cioè molecole inorganiche semplici come il talco, silicato di magnesio, che può aumentare l'opacità e la resistenza alla trazione, oppure molecole organiche complesse adoperate come stabilizzatori di luce o antiossidanti[4]. Queste sostanze aggiunte servono a donare più longevità ai materiali polimerici per un periodo di vita per cui sono stati creati non in eccesso. Nascendo le plastiche come prodotti del quotidiano, non si è pensato a renderli immortali anche se nell'ultimo secolo sono diventati vere e proprie opere d'arte che dovrebbero durare a lungo nel tempo, ma per molti gli additivi si sono esauriti, portando le prime forme di degrado.

A seconda del tipo di additivo utilizzato si possono ottenere diverse materie polimeriche.

Le caratteristiche richieste agli additivi sono:

- la stabilità durante la lavorazione, formando i polimeri ad elevati livelli di pressione e temperatura
- essere atossici, inodore e insapore, soprattutto per le plastiche adoperate per il cibo e le medicine
- non essere volatili per rimanere miscibili con il polimero per tutto il periodo di vita della plastica, che di solito è compreso da 1 a 50 anni
- basso costo
- la stabilità mentre la plastica viene adoperata

I più utilizzati sono:

4.1 Riempitivi

I fillers sono le sostanze rinforzanti, o meglio chiamate riempitivi o cariche, che conferiscono maggiore resistenza meccanica al materiale plastico abbassandone il costo, e possono essere di diversa natura, però utilizzati sempre come fibre o particelle. Includono materiali organici come polvere di cellulosa, legno, amido, fibre proteiche, oppure materiali inorganici come il solfato di bario, fibre di vetro, carbonato di calcio. E' importante la forma e la dimensione delle particelle, perché particelle grossolane portano il polimero ad essere più debole rispetto al materiale senza fillers. Quindi è determinante la compatibilità tra il polimero e il riempitivo per permettere una

totale coesione tra i due, spesso migliorata aggiungendo agenti di accoppiamento, come l'acido stearico che viene adoperato per il carbonato di calcio¹⁶. Vengono miscelati al polimero, e possono costituirne anche il 35% del materiale[10].

Solitamente sono inerti, e vengono aggiunti durante la lavorazione del materiale per migliorarne la manipolazione, la stabilità termica, la durezza, la resistenza alla compressione, l'effetto appiccicoso, l'opacità, il colore, la forza di trazione e la resistenza dimensionale[4]. Nella *Tabella 3* vengono schematizzati alcuni esempi, dei più comuni, riempitivi utilizzati per le materie plastiche[4].

| Tabella 3 | | |
|---------------------------------------|---|---|
| Riempitivo | Dove viene utilizzato | Caratteristiche |
| FARINA DI LEGNO o POLVERE DI CELULOSA | fenol-formaldeide (bachelite) | Per ridurre il restringimento durante la formazione e aumentare la resistenza alla compressione |
| CELLULOSA MACINATA FINEMENTE | urea-formaldeide melammina-formaldeide | Per ridurre il restringimento durante la formazione e aumentare la resistenza alla compressione |
| AMIDO VEGETALE | polietilene | Usato per i sacchetti biodegradabili, i batteri si alimentano dell'amido distruggendoli |
| METALLO IN SCAGLIE | polimeri elettricamente conduttivi | Usati per apparecchi telefonici, per superare l'interferenza elettromagnetica |
| FIBRE VETRO o NYLON o GRAFITE | composti aromatici | |

¹⁶ Per permettere una buona coesione tra polimero e riempitivo, in questo caso carbonato di calcio, si aggiunge acido stearico, il quale tramite i suoi gruppi polari si attacca alle particelle di riempitivo, mentre la sua catena alifatica si attacca al polimero[4]

| | | |
|-------------------|--|--|
| AMIANTO | | Come ritardante di fiamma, ma molto tossico |
| FIBRE di CARBONIO | | Fornisce un'elevata resistenza alla trazione, grande applicazione nel campo medico |

4.2 Stabilizzanti

La maggior parte di queste sostanze viene utilizzata, in dosi ridotte, per contrastare la degradazione delle materie plastiche dovuta in particolar modo all'ossidazione. Infatti se soggetti al calore, ad irradiazioni, o ad azione meccanica si generano reazioni radicaliche con la formazione di radicali liberi altamente reattivi, che portano ad una degradazione ossidativa¹⁷. Quindi gli stabilizzanti sono sostanze in grado di sostituire le macromolecole, durante la degradazione, in modo da auto-consumarsi, e poter così allungare il tempo di vita del materiale plastico. Devono essere compatibili con i polimeri, non devono essere volatili, non devono modificare il colore.

4.2.1 Gli antiossidanti

Sostanze aggiunte al polimero per evitare il processo di ossidazione. La caratteristica principale degli antiossidanti è la stabilità sia al calore che alle radiazioni luminose, alle quali il materiale plastico può essere sottoposto, cercando di impedire la fase di propagazione del processo di ossidazione, reagendo con i radicali liberi. Inoltre devono essere compatibili con i polimeri e avere una bassa volatilità in modo da non migrare verso la superficie, e quindi diminuire la sua concentrazione nel materiale[12], ed essere incolori in modo da non scolorire[w8]. Vengono divisi in antiossidanti primari e in quelli secondari, i primi detti anche assorbitori di radicali o terminatori di catena cedono il loro idrogeno al radicale perossidico in modo da interrompere la reazione a catena. Di questo gruppo i più comuni sono i fenoli inibiti stericamente [7], le ammine aromatiche oppure i sali metallici. Il fenolo più usato è l'idrossitoluene butilato (BHT), il suo limite è l'elevata volatilità che non lo rende idoneo a tutti i tipi di applicazioni, proprio per questo oggi vengono sostituiti dai polifenoli, il più conosciuto è Irganox 1010¹⁸. I secondari chiamati anche decompositori di idroperossido invece, scompongono i perossidi per formare prodotti più stabili

¹⁷ Si innesca una reazione a catena data dalla formazione di radicali liberi che in presenza di ossigeno formano radicali perossidici (ROO*), questo passaggio di reazione si chiama propagazione. Questi sottraggono molecole di idrogeno alla catena polimerica formando idroperossidi instabili (ROOH), e a loro volta si scompongono per creare nuovi radicali liberi[12]. L'ossidazione provoca scissione di catena o reticolazione, la prima si manifesta con una riduzione del peso molecolare e porta il polimero ad essere più morbido. Mentre la reticolazione si manifesta con un aumento del peso molecolare, e porta rigidità e quindi fragilità al polimero[4].

¹⁸ Nome commerciale di un antiossidante primario fenolico inibito stericamente.

evitando così la ramificazione della catena. I più utilizzati di questo secondo gruppo sono i fosfiti e i tioesteri. Quest'ultimi distruggono idroperossidi per formare prodotti stabili dello zolfo, donando un'elevata stabilità chimica però conferiscono uno sgradevole odore al polimero. Il fosfito più frequentemente usato è il tri-nonilfenilfosfito (TNPP).

4.2.2 I disattivi di metalli

Sono sostanze adoperate quando il materiale polimerico viene realizzato per entrare in contatto con alcuni metalli. Questo tipo di complessanti reagiscono con gli ioni metallici e formano un prodotto stabile, evitando così che i metalli sollecitino il processo di degradazione.

4.2.3 Gli stabilizzanti alla luce

Il processo di fotossidazione, può essere fermato, impedendo al polimero di assorbire le radiazioni ultraviolette che rompono i legami covalenti del polimero, provocando ingiallimento, irrigidimento, fratture, perdita di lucentezza. Gli stabilizzanti alla luce agiscono assorbendo le radiazioni e interrompendo la reazione di degrado, cioè formano degli schermi totali o selettivi che assorbono la luce prima che arrivi sulla superficie polimerica. Per formare uno schermo totale è molto utilizzato il pigmento nerofumo, aggiunto in giuste percentuali, altrimenti impartisce un colore diverso al materiale plastico. Un esempio di schermi parziali, invece, possono essere i 2-idrossibenzofenoni o i 2-idrossifenilbenzotriazoli, che assorbono solo nel campo ultravioletto tralasciando il campo del visibile, in modo da non modificare il colore del polimero, e dopo aver assorbito la radiazione la convertono in calore. Esistono anche gli stabilizzanti HALS(Hindered Amine Light Stabilizers), introdotti nel 1975, che hanno anche un effetto di termostabilizzanti.

4.2.4 Gli stabilizzanti termici

Questo tipo di additivi vengono aggiunti al polimero per proteggerlo quando viene sottoposto ad elevate temperature. L'applicazione principale è per stabilizzare i materiali contenenti cloro, che si degradano con il calore producendo un gas di cloruro di idrogeno, che scurisce il materiale.

Gli stabilizzanti termici possono essere divisi in primari e secondari, i primi reagiscono con il cloruro di idrogeno per rallentare il processo di degrado. I più comuni sono i sali metallici, come il piombo o lo stagno, oppure sali metallici misti, come bario e cadmio, bario e zinco, calcio e zinco, che però sono destabilizzanti provocando uno scolorimento del materiale polimerico. I secondari più comuni sono i fosfiti e i composti epossidici, come l'olio di soia o di lino epossidato, che funzionano sia da stabilizzanti termici che da plastificanti nei materiali contenenti cloro, reagendo con la catena polimerica per bloccare la mobilità del cloro.

4.3 Plastificanti

La caratteristica principale di queste sostanze liquide, se aggiunte ad alcuni materiali plastici, è donare flessibilità, resistenza e morbidezza ai polimeri rigidi, in modo da renderli fluidi e facili da maneggiare. Infatti servono per diminuire la rigidità del polimero in modo da consentire la lavorazione a temperatura ambiente o a basse temperature, senza far degradare termicamente il polimero durante il processo di formazione. Proprio per questo deve avere un alto punto di ebollizione. Inoltre riducono la fragilità e aumentano la resistenza meccanica dei prodotti plastici.

I plastificanti non devono essere volatili in modo da garantire l'elasticità al polimero, per tutto il tempo di vita stabilito, e devono essere ad alto peso molecolare per essere miscibili con la formulazione in modo da non migrare in superficie, e perdere così il loro effetto rendendo il polimero rigido e fragile. Le molecole di plastificante sono molto piccole e si vanno a posizionare tra le macromolecole polimeriche che non sono più tenute rigidamente insieme, in questo modo si fornisce mobilità. A livello molecolare quanto si plastifica un polimero non si va altro che a indebolire o rompere parzialmente alcuni legami, lasciandone intatti altri, da consentire maggior spazio intermolecolare da permettere la flessibilità al materiale. Il plastificante deve avere affinità con il polimero in modo che le molecole piccole si possono inserire omogeneamente tra le macromolecole durante la preparazione, altrimenti la flessibilità risulterà disomogenea.

Ad esempio le prime applicazioni di plastificanti si possono vedere con Parkes nel 1865 quando introduce l'olio di ricino nel nitrato di cellulosa, aumentando il consumo fino a quel momento limitato, moltiplicato poi nel 1870 con Hyatt il quale aggiunse la canfora¹⁹, sostituita nel 1910 dal tricresilfosfato²⁰ che agiva anche come ritardante di fiamma.

Questo tipo di additivo è soggetto a molteplici ricerche ancora oggi nelle industrie, per la giusta resa che si vuole ottenere, i più comuni comprendono esteri di acidi aromatici e alifatici, anidridi, esteri fosforici, oli idrocarburici e ftalati. Ad oggi i plastificanti più utilizzati sono gli ftalati²¹, esteri dell'acido ftalico, soprattutto per la lavorazione del PVC prodotti facendo reagire un alcool a catene lunga, lineare o ramificata con l'anidride ftalica, essendo i più convenienti a livello economico e i più versatili. Ma dal 1980 è iniziato uno studio sugli effetti che hanno sulla salute soprattutto dei

19 E' un chetone ciclico $C_{10}H_{16}O$, estratto da un terpene, il pinene. Si presenta come un solido bianco o trasparente, ceroso, con un forte odore pungente. E' presente in molti vegetali ma l'albero più utilizzato da cui viene estratta è il *Cinnamomum Camphora*, altrimenti viene estratta sinteticamente dalla trementina. Ha un punto di fusione a 180° e un punto di ebollizione a 204° . Per secoli i suoi usi sono stati in cucina, e in erboristeria, solo nell'età moderna viene utilizzata come plastificante.

20 E' un materiale incolore, viscoso e insolubile in acqua. Si ottiene dalla reazione di cresoli con ossicloruro di fosforo. Nel 1933 è stato sostituito dopo aver scoperto la sua elevata tossicità.

21 Gli ftalati sono sostanze liquide, incolori, insapori e inodori, insolubili in acqua e hanno bassa volatilità[14].

bambini, e dal 2007 in Europa è stata vietata la vendita di alcuni giocattoli. I più adoperati sono stati il 2-etilesil ftalato (DEHP), diisononilftalato (DINP) e diisodecilftalato (DIDP). A differenza di questi l'uso degli esteri di acidi alifatici, come l'acido adipico, acido sebacico o l'acido azelaico, forniscono una migliore resistenza a basse temperature ma ad un costo più elevato.

Altri plastificanti adoperati nelle industrie delle plastiche sono gli esteri epossidici, il più conosciuto ESBO, olio di semi di soia epossidato, che non migra facilmente in superficie, utilizzato soprattutto per il PVC. A questo gruppo sono inclusi il tall oil, l'olio di lino epossidato, i trimellitati²², tra i più famosi il TOTM trimellitato triottil e il TINTM il tri-isononiltrimellitato.

4.4 Lubrificanti

La funzione principale di questi additivi è migliorare la lavorabilità del polimero, diminuendo la sua viscosità e limitando la sua adesione alle pareti metalliche degli strumenti per la formazione a caldo. Si possono avere due tipi di lubrificanti quelli esterni che traspirano dal polimero nel momento della lavorazione, e formano una pellicola superficiale che non permetterà di attaccarsi alle apparecchiature metalliche. Questo è possibile perché sono più compatibili con i metalli rispetto che al polimero. I più comuni sono l'acido stearico, il calcio, il cadmio, il piombo, la cera come la paraffina o il sale di bario. Poi, invece, esistono quelli interni, sono a basso peso molecolare, che sono compatibili con il polimero, perché ne sostengono la migrazione allo stato fuso. Tra questi i più comuni sono gli stearati e le cere.

4.5 Agenti espandenti

Vengono adoperati per creare una struttura espansa, cioè quella in cui la matrice polimerica contiene celle di gas. Questo tipo di prodotti, chiamati schiume polimeriche, vengono realizzati alla fine del 1930. Gli agenti espandenti possono essere suddivisi in fisici, e sono soprattutto liquidi, oppure gas, che vengono dapprima sciolti nel polimero, e poi si espandono all'aumentare della temperatura e della pressione in fase di lavorazione. Tra questa categoria sono inclusi quelli a basso punto di ebollizione, per i liquidi, come gli alifatici, fluorurati e idrocarburi clorurati, per i gas l'aria, l'azoto e l'anidride carbonica. Oppure gli agenti espandenti chimici che ad alte temperature si decompongono producendo gas, che espanderanno la matrice polimerica. Gli agenti espandenti chimici esotermici producono calore durante la formazione, e per questo devono essere raffreddati per lunghi periodi se non si vuole avere un degrado termico del polimero e producono azoto, mentre quelli endotermici richiedono energia per decomporre e producono anidride carbonica.

²² Sono gli esteri dell'anidride trimellitica, e si ottengono facendo reagire l'anidride trimellitica con alcoli alifatici.

La sostanza chimica più utilizzata soprattutto per il PVC, è l'azodicarbonammide²³. L'importanza degli agenti espandenti è data per la realizzazione del polistirolo e schiume poliuretaniche.

4.6 Ritardanti di fiamma

Quasi tutti i polimeri bruciano facilmente con l'aumentare della temperatura, o se si accende una fiamma, quindi è necessario aggiungere una sostanza in grado di rallentare questo fenomeno.

In particolar modo le plastiche come il poliuretano e il PVC rilasciano gas tossici, ed essendo la plastica stata utilizzata in diversi settori a contatto con l'uomo, è estremamente importante adoperare i ritardanti di fiamma. Ormai di questi additivi ne esistono di diverse tipologie, sia che si miscolano con il polimero, sia che formano un vero e proprio legame chimico. Vanno ad agire su una delle tre cause fondamentali della combustione, cioè il calore, l'ossigeno o il combustibile, proteggendo così il polimero. Ad esempio gli idrati metallici, come il triidrato di alluminio o l'idrossido di magnesio, riducono il calore utilizzando l'evaporazione dell'acqua all'interno della loro struttura. Oppure i ritardanti contenenti il cloro si inseriscono direttamente nella reazione di combustione, spegnendola. Mentre il boro e il fosforo favoriscono la formazione del carbone, e il triossido di antimonio rallenta solo la velocità di reazione di combustione senza però arrestarla.

4.7 Agenti coloranti

Servono essenzialmente per la funzione estetica. Sono principalmente pigmenti organici e inorganici solubili e insolubili preparati in modo particolare per essere miscolati con il polimero. Di solito i coloranti organici danno una tonalità più brillante, invece gli inorganici sono stabili termicamente e alle radiazioni luminose. La scelta del colorante è determinata dalla sua compatibilità con il polimero.

4.8 Agenti antistatici

Sono additivi utilizzati per limitare l'elettricità statica, e impedire così depositi di polvere e sporco sulla superficie polimerica[13].

5 Il degrado

Con la scoperta delle materie sintetiche queste sono state preferite ai materiali tradizionali, per la loro facilità di lavorazione, il basso costo di produzione, possibilità di colorazione, risparmio di peso, quindi si credeva di aver brevettato materiali invulnerabili. Ma invece queste nuove scoperte avevano oltre a questi sorprendenti miglioramenti anche alcuni svantaggi, che si possono

²³ Una sostanza che si decompone a 190-230° C per produrre azoto, monossido e biossido di carbonio.

suddividere in fattori esterni e in quelli interni[60].

FATTORI ESTERNI l'instabilità è dovuta:

- all'esposizione ai raggi UV
- al calore
- contatto con sostanze chimiche esterne
- microrganismi
- all'umidità
- all'ossigeno
- agli agenti inquinanti
- all'utilizzo del materiale
- alle cause accidentali
- alle variazioni termo-igrometriche

FATTORI INTERNI:

- la natura chimica dei polimeri e le caratteristiche chimiche e fisiche
- la tipologia del processo di fabbricazione di un polimero
- la necessità di adoperare diversi additivi, ad esempio stabilizzanti e plastificanti, e la loro reattività

Il materiale polimerico può essere soggetto sia al degrado fisico e si vede un aumento della cristallinità e quindi un aumento di densità con derivanti tensioni, fessurazioni, deformazioni e sollevamenti[61]. Sia chimico, che avviene a livello molecolare, dipendendo dal tipo di agente degradante e dalla struttura del polimero, cambiando le proprietà chimico-fisiche del materiale a livello macroscopico[w31], provocando la rottura dei legami nelle catene polimeriche e così perdita di coesione, con un aumento della reattività chimica e una diminuzione del peso molecolare[61].

I tipi di degrado della plastica, riportati di seguito, riducono le sue proprietà meccaniche dando imperfezioni superficiali e riducendo il tempo di vita del materiale:

5.1 Degrado termico

La degradazione termica, dovuta alla reattività radicalica o alla presenza di idrogeni mobili nella catena, è prodotta dal calore, questo provoca la rottura dei legami della catena polimerica, creando piccoli frammenti con caratteristiche simili a quelle del polimero iniziale, portando alla formazione di prodotti volatili a basso peso molecolare. In mancanza di ossigeno la degradazione

termica procede secondo il meccanismo che coinvolge la catena polimerica cioè la depolimerizzazione, un processo radicalico a catena caratterizzato, come per la polimerizzazione, da tre fasi la dissociazione primaria cioè l'iniziazione, il trasferimento molecolare e la scissione cioè la propagazione, e infine favorito da alte temperature la terminazione. In *Tabella 4* sono riportate le fasi di depolimerizzazione di un generico polimero.

| Tabella 4 | |
|------------------|--|
| INIZIAZIONE | $RH + X \rightarrow R\bullet + XH$ |
| PROPAGAZIONE | $R\bullet + O_2 \rightarrow R O_2\bullet$ $R O_2\bullet + RH \rightarrow ROOH + R\bullet$ |
| TERMINAZIONE | $R O_2\bullet(R\bullet) + R O_2\bullet(R\bullet) \rightarrow \text{Inerti}$ |

Formandosi i gruppi ROOH, cioè gli idroperossidi si vede la ricomparsa di radicali liberi che erano stati formati dal composto iniziale X, in questo modo si avrà una reazione a catena della depolimerizzazione[59].

Il calore potrebbe agire sui sostituenti rompendone i legami, in questo modo non avviene una modifica della struttura ma solo della catena. Per aumentare la resistenza chimica il rimedio più diffuso è l'aggiunta di additivi[w31].

5.2 Foto-degradazione

La foto-degradazione avviene quando un prodotto è esposto a radiazioni UV (lunghezza d'onda 290-400 nm)[59].

Sapendo che le radiazioni di luce agiscono come un flusso di particelle, i fotoni appunto, se entrano in contatto con le molecole di un materiale, a seconda di determinate condizioni, interagiscono e si trasferiscono da uno stato fondamentale a bassa energia ad uno stato eccitato a più alta energia. Essendo le molecole, nello stato eccitato, instabili si diseccitano tornando a quello fondamentale senza avere trasformazioni chimiche, e per questo i processi di diseccitazione vengono detti fotofisici.

Il processo di diseccitazione fotochimico invece, utilizza l'abbondanza di energia dello stato eccitato per trasformare la molecola formatasi in questo stato in una nuova molecola nel suo stato fondamentale, questo comporta trasformazioni chimiche. Le reazioni fotochimiche accadono se le molecole del materiale assorbono le radiazioni luminose tramite un processo fotofisico, questo avviene se nella catena polimerica sono presenti i cromofori, cioè un gruppo di atomi capaci di assorbire la luce.

L'energia dei fotoni delle radiazioni UV è sufficientemente elevata per provocare la rottura di molti

dei legami covalenti presenti lungo le macromolecole sintetiche.

Quindi le molecole del polimero assorbono la radiazione passando ad un livello eccitato, poi avviene un trasferimento di energia con formazione di radicali liberi che portano alla rottura dei legami C-C della catena polimerica e alla formazione di macro-radicali, rendendo così vulnerabile all'azione batterica e all'azione dell'umidità il materiale[59]. La formazione di macro-radicali può provocare ulteriore scissione della catena, proporzioni disomogenee, reticolazione, nuova propagazione a monomero.

A seconda del processo finale a cui è stato sottoposto il polimero si vedranno cambiare le sue proprietà. Se si è avuto un processo di reticolazione il materiale mostrerà una minor flessibilità e una maggiore resistenza alla solubilizzazione, mentre con un processo di scissione ci sarà un aumento di solubilità dovuta alla riduzione del peso molecolare[60].

5.3 Ossidazione

La reazione dell'ossigeno con i polimeri organici è molto lenta[12]. Come dice Yvonne Shashoua²⁴ "La degradazione della plastica è una bomba a orologeria. Per questo e altri tipi di plastica la decomposizione è autocatalizzata: quando i legami iniziano a rompersi, rilasciano degli agenti chimici che attaccano le catene stesse dei polimeri. In sostanza, si tratta di un meccanismo autodistruttivo difficile da bloccare, una volta avviato"²⁵.

Però se nella catena polimerica si vengono a formare radicali liberi, per azione del calore o della luce, allora la reazione tra polimeri e ossigeno aumenta notevolmente di velocità, portando alla scissione della catena, alla reticolazione, o alla formazione di prodotti volatili[12]. Il processo di ossidazione viene chiamato foto-ossidazione o termo-ossidazione a seconda se è stata la luce o il calore a formare i radicali[60].

L'ossidazione avviene secondo un meccanismo radicalico a catena, mostrato in *Tabella 5*[12].

| Tabella 5 | |
|------------------|---|
| INIZIAZIONE | $P \rightarrow P\bullet$ (per azione del calore o luce) |
| PROPAGAZIONE | $P\bullet + O_2 \rightarrow POO\bullet$ $POO\bullet + P \rightarrow POOH + P\bullet$ |
| TERMINAZIONE | $2POO\bullet \rightarrow \text{Prodotti}$ |

Gli effetti di questo processo si possono notare con una notevole riduzione delle proprietà meccaniche come elasticità o rottura, e l'aggiunta di antiossidanti riduce l'ossidazione[w31].

²⁴ Ricercatrice al National Museum of Denmark a Copenhagen. Si occupa in particolare, della conservazione dei materiali plastici.

²⁵ Tratto dall'articolo [58] di G. Belardelli

5.4 Degradamento biologico

Il degrado biologico è l'attacco da parte di funghi e batteri su alcuni polimeri soprattutto naturali, a differenza di quelli sintetici che con l'aggiunta di additivi sono meno vulnerabili all'attacco microbico. In un ambiente con un elevato tasso di umidità può avvenire la rottura dei legami della catena polimerica a causa dell'interazione con le molecole d'acqua, questo è il processo di degradazione detto *idrolisi*[61].

Per tamponare il degrado bisogna conoscere il tipo di plastica di cui è realizzato il manufatto, infatti se conservare una plastica in un ambiente privo di ossigeno può essere la soluzione migliore non vuol dire che possa essere un trattamento universale perché ad esempio l'acetato di cellulosa se non viene conservato in un ambiente con un'adeguata ventilazione la formazione di acido acetico, conseguenza del degrado chimico, aumenterebbe la sua decadenza[58].

Nella *Tabella in Appendice 2* vengono elencate le principali manifestazioni di degrado superficiali della plastica[2-59-60].

6 Come individuare una plastica

In generale è importante individuare i tipi di plastica in modo da ottenere le informazioni necessarie sulla caratterizzazione e sul metodo di intervento da poter effettuare sul materiale plastico, conoscendo i tipi di degrado. Con questo è possibile arrivare ad un tipo di conservazione idoneo per ogni materiale, ad esempio se si conserva il nitrato di cellulosa che libera gas acidi, in una scatola ermetica sicuramente si aumenterà il degrado del polimero, viceversa potrebbe essere un metodo adatto a quei materiali come il PVC che vedono la migrazione di additivi volatili.

In questo modo caratterizzando la plastica si possono decidere i tipi di consolidanti, solventi per la pulitura o adesivi da dover utilizzare[4].

Sapendo che le plastiche non sono formate solo dai polimeri si possono scoprire tramite le tecniche analitiche la presenza di additivi e fillers. In questo studio di tesi si sono volute considerare solo le tecniche non invasive e soprattutto non distruttive cioè quelle che non provocano alterazioni dei manufatti, e non richiedono alcun tipo di preparazione del campione[w39]. Si è deciso di adottare questa strategia avendo in studio manufatti provenienti da una collezione privata e non avendo la possibilità di sacrificio a favore della ricerca. Questo è anche un sistema per immedesimarsi nelle grandi collezioni museali, in cui la diagnostica deve essere assolutamente non distruttiva in modo da non alterare le opere.

Inoltre bisogna ricordare che nelle industrie delle plastiche come nei laboratori di ricerca vengono utilizzate molte tecniche di analisi costosissime, che offrono informazioni specifiche sui materiali polimerici, ma che non sono ancora del tutto idonee per il mondo della conservazione[4].

In questo capitolo vengono descritte le tecniche utilizzate in questo studio per la caratterizzazione dei materiali sintetici e i loro additivi.

Si possono dividere in **tecniche semplici** e **tecniche analitiche**.

6.1 Le tecniche semplici

6.1.1 Analisi visiva dell'aspetto della plastica

La prima caratteristica visiva che si nota è il colore, che può andare da trasparente fino ad opaco, ma questo non può essere considerato come prova deterministica di identificazione perché con l'aggiunta di additivi, tra cui materiali coloranti si può avere una modifica dell'aspetto[4]. Infatti il colore può essere creato con l'aggiunta di pigmenti o cariche[1]. In ogni caso si può differenziare un materiale opaco dall'aspetto torbido lattiginoso soprattutto per i materiali termoplastici cristallini, o additivati con cariche naturali come le fibre di vetro[56]. Ad esempio il polietilene in forma di film o fogli appare torbido, non limpido proprio per la sua alta cristallinità che diffonde la luce. Infatti i materiali cristallini si presentano con un aspetto torbido, opaco, mentre i materiali amorfi sono trasparenti. Oppure un materiale non trasparente indica quelle plastiche colorate con tonalità molto coprenti da non permettere il passaggio di luce, o plastiche con elevate percentuali di cariche. Questi due tipi di materiali si differenziano dalle plastiche trasparenti, in cui la luce riesce a passare, mentre nei materiali traslucidi la luce si diffonde, infatti i trasparenti sono limpidi mentre i traslucidi non sono splendidi. Ad esempio i materiali incolori come il poliestere si mostra di color cristallo chiaro. È impegnativo poter descrivere l'opacità, perché alcune volte materiali sottili opachi si presentano molto traslucidi[4].

In particolare, il fenolo-formaldeide si presenta con una colorazione scura che varia dal nero al marrone scuro, al verde scuro, in alcuni casi, ma può essere anche screziato aggiungendo riempitivi come la farina di legno o la carta macerata. Invece se si usa per lo stampaggio si presenta con colori più delicati e pallidi, per simulare la giada o l'ambra.

Si può aggiungere che le superfici lucide derivano da materiali amorfi formati da stampaggio, e possono essere sia termoindurenti e sia termoplastici, senza aggiunta di carica al massimo a bassa granulometria. Mentre le superfici non lucide derivano da termoplastici cristallini oppure materiali con riempitivi come fibre in vetro[56]. Un'altra indicazione dell'aspetto può essere data dalla

presenza di marchi di fabbrica o di riciclaggio, e quindi si riescono ad ottenere informazioni sul paese di origine e sull'utilizzo che se ne può fare con quel materiale plastico.

Inoltre va ricordato che l'utilizzo di riempitivi può aumentare la ruvidezza e rendere la superficie plastica più rigida, come ad esempio le fibre di vetro o di carbonio che donano una trama superficiale irregolare e non omogenea[4].

6.1.2 Analisi olfattiva dell'aspetto della plastica

L'odore delle materie plastiche può aiutare per l'identificazione, se sottoposte al calore, ma è un test molto difficile da descrivere perché il metro di paragone è molto soggettivo. Infatti l'odore può essere generato dalla migrazione di un plastificante volatile o di un monomero, o dovuto alla degradazione. Il test può essere riprodotto ponendo il manufatto sotto una prova di riscaldamento oppure strofinando con un panno di cotone e quindi sviluppare calore di attrito[4]. In passato per produrre odore gli oggetti venivano passati sotto l'acqua calda per 30 secondi, in modo da evitare un campionamento, di solito comunque si inizia a sentire la loro profumazione dai 50°C. In questo studio non è stata effettuata questo tipo di prova per non danneggiare gli oggetti della collezione privata.

Alcuni odori sono stati descritti oggettivamente tipo l'odore di aceto prodotto dall'acetato di cellulosa, l'odore della canfora per riconoscere il nitrato di cellulosa, il PVC plasticizzato il suo odore ricorda una macchina nuova diversamente dal PVC non plastificato che risulta avere un odore più acre e si sente maggiormente la presenza di cloro. Mentre la bachelite ricorda un sapone antisettico, e il polistirene un forte odore acre dello stirene[1], il polietilene assomiglia all'odore di cera, paraffina[1].

Le tecniche semplici ovviamente non forniscono informazioni chimiche sui materiali sintetici, quindi bisogna utilizzare tecniche di identificazione che riescono a fornire informazioni concrete sui materiali.

6.2 Le tecniche analitiche

6.2.1 Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier in Riflettanza Totale

Attenuata

La spettroscopia infrarossa, il cui acronimo FTIR deriva dalla terminologia inglese Fourier Transform Infrared Spectroscopy, è una tecnica analitica che permette il riconoscimento di materiali organici, e in alcuni casi di materiali inorganici.

Nel campo della conservazione dei beni culturali è la tecnica analitica più utilizzata, essendo

un'analisi non distruttiva per identificare i polimeri. Infatti dalle ricerche all'inizio del 1990 per migliorare questa tecnica, è stato sviluppato un accessorio che ha permesso di realizzare esami non distruttivi, questo l'ha resa l'analisi ideale per l'interpretazione di opere plastiche nelle collezioni private e museali senza danneggiarle[4]. Viene utilizzata sia per l'individuazione dei gruppi funzionali²⁶ delle molecole organiche sia per effettuare una valutazione del fenomeno di degradazione. E' possibile, in questo modo, valutare i tipi di trasformazioni chimiche che avvengono nel materiale preso in analisi.

Il meccanismo si fonda sull'interazione tra una molecola e una radiazione, di tipo IR [22], che producono una banda di assorbimento. L'assorbimento della radiazione infrarossa provoca nella molecola, moti vibrazionali indicati come stretching (stiramento) e bending (piegamento)²⁷.

Le bande di assorbimento in uno spettro infrarosso mostrano tre importanti caratteristiche: frequenza²⁸, forma²⁹ ed intensità³⁰. Sono uniche per ciascuna singola molecola di materiale.

Ogni composto mostra uno spettro infrarosso³¹ distintivo che dipende dalla corrispettiva struttura molecolare. Lo spettro di ogni materiale fornisce un gran numero di informazioni, le quali possono essere elaborate e permettere così l'identificazione e la caratterizzazione di materiali sconosciuti. I campioni vengono sottoposti a radiazioni infrarosse provocando legami chimici che vibrano a

26 In chimica organica è detto gruppo funzionale una parte della struttura di una molecola caratterizzata da specifici elementi e da una struttura ben precisa, che conferisce al composto una reattività tipica e simile a quella di altri composti contenenti lo stesso gruppo.

27 Lo stiramento è il risultato di una continua variazione delle distanze di legame tra due atomi e può essere simmetrico o asimmetrico, il piegamento, invece, si riferisce alla modifica dell'angolo di legame sullo stesso piano o fuori dal piano su cui sono situati gli atomi considerati. L'apporto di energia necessaria per produrre ciascun tipo di moto vibrazionale dipende direttamente dalla forza e dalla polarità dei legami tra gli atomi della molecola analizzata.

28 La frequenza (ν) è il numero di oscillazioni per unità di tempo. La disposizione delle bande o frequenze determina la presenza di determinati gruppi funzionali in un materiale. L'interpretazione delle bande è più facile nella regione dei gruppi funzionali ($4000-1500\text{ cm}^{-1}$), mentre appare più difficile per la regione dell'impronta digitale, poiché molti gruppi funzionali assorbono a numeri d'onda simili in questa regione.

29 La forma delle bande fornisce informazioni che riguardano la funzionalità del gruppo del materiale, come anche la purezza. Tutte le bande di assorbimento si presentano in forma simmetrica, con sembianze di una campana con un picco massimo e uguali ali su ciascun lato. Se ci sono deviazioni della simmetria della banda, come una spalla o una inconsueta coda, queste indicano una banda di sovrapposizione. La presenza di una banda asimmetrica può anche indicare che il campione è una miscela o che è stato modificato, per esempio attraverso un'ossidazione. Teoricamente la forma di una banda è molto stretta. La larghezza di una banda può essere aumentata per interazioni inter e intra molecolari, come anche per sovrapposizione di bande. Bande larghe, come quella dovuta al legame idrogeno o a gruppi funzionali ionici molto caratteristiche. Bande doppie spesso sono prodotte da effetti di reticolo cristallino, che sono anche utili per la caratterizzazione di un materiale.

30 L'intensità della banda è l'ampiezza, altezza dell'onda. L'intensità relativa di una banda, in confronto con altre bande dello spettro, fornisce informazioni sulla quantità e il tipo di uno specifico gruppo funzionale presente nella molecola. Gruppi funzionali che sono responsabili di un grande cambiamento nel momento di dipolo di una molecola, produrranno bande di assorbimento molto intense.

31 Uno spettro infrarosso rappresenta la risposta del detector dello strumento ed è generalmente rappresentato con il grafico della percentuale di Trasmittanza o di assorbanza in funzione della frequenza infrarossa.

determinate frequenze e queste corrispondono a specifiche frequenze.

La regione dello spettro infrarosso può essere suddivisa in:

- vicino infrarosso (14000-4000 cm^{-1})
- medio infrarosso (4000-500 cm^{-1})
- lontano infrarosso (500-20 cm^{-1})

Un comune metodo di interpretazione di spettri FTIR consiste nel considerare due regioni spettrali del medio infrarosso: la zona dei gruppi funzionali (4000-1250 cm^{-1}) e la zona caratteristica detta impronta digitale (1250-700 cm^{-1}). La combinazione tra l'interpretazione della regione dei gruppi funzionali e il confronto della regione caratteristica con quelle contenute in librerie spettrali fornisce, nella maggior parte dei casi, l'evidenza sperimentale sufficiente ad identificare un composto. La tecnica tradizionale prevede la preparazione dei campioni cristallini macinandoli con il bromuro di potassio (KBr) realizzando una pastiglia con il diametro di un centimetro, questa preparazione però non serve per analizzare le plastiche. Sia i polimeri termoplastici che quelli termoindurenti non permettono una miscelazione omogenea con il bromuro di potassio, infatti i primi con il calore prodotto durante il processo di macinazione per creare la pastiglia, si ammorbidiscono e si uniscono con le particelle di KBr, non disperdendosi così in modo omogeneo, mentre i secondi sono molto fragili rompendosi non permettono una miscelazione omogenea[4].

Se il raggio entra in contatto con:

-una particella grande del materiale plastico, è più facile che sia emesso o riflesso piuttosto che assorbito e questo può causare la produzione di spettri di scadente qualità

-un film polimerico sottile, il campione può non essere preparato. Se questo però si presenta spesso, alto con valori di circa 0.5/0.75 mm, il raggio viene troppo assorbito e si rischia anche in questo caso di non avere uno spettro totalmente risolto[4].

Lo spettro mostra la presenza di tutti i componenti della plastica, come gli additivi, i coloranti o le cariche, quindi l'identificazione del polimero può apparire difficile, questo si può evitare preparando il campione secondo il processo di pirolisi oppure tramite estrazione in solvente, in modo da separare il polimero dagli additivi[4]. Le bande attribuibili agli additivi si trovano intorno ai 400, 700, 1000 cm^{-1} , anche se molto spesso si sovrappongono con le bande di altri componenti presenti nel materiale polimerico[4].

La Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier in Riflettanza Totale Attenuata (FTIR-ATR) costituisce uno dei metodi analitici strumentali mediante quale sono stati analizzati i campioni. La tecnica, sviluppata appunto dal 1990, consente di analizzare in modo non invasivo e non distruttivo la superficie dei manufatti artistici. Per eseguire le analisi FTIR-ATR il campione da studiare viene

messo in contatto con un elemento ad alto indice di rifrazione, un cristallo. La qualità degli spettri dipende, infatti, dall'intimo contatto fra cristallo ed il campione, dal numero di riflessioni e dall'elemento riflettente utilizzato (diamante, ZnSe, Si, Ge), il diamante ad esempio ha un indice di rifrazione maggiore rispetto alle plastiche comuni. In particolare quando il fascio entra in contatto con il campione riesce a penetrare all'interno del materiale per $2\ \mu\text{m}$, prima di essere riflesso da questo, il raggio che si viene a formare viene inviato al rivelatore, questo riesce a produrre uno spettro, caratteristico per ogni elemento, creato dal confronto delle frequenze assorbite con quelle presenti nelle radiazioni incidenti[4].

La scelta di analizzare i campioni mediante FTIR-ATR non è stata dettata solo perché costituisce un metodo facile, veloce e che non richiede nessuna preparazione del campione, ma anche perché è una tecnica che consente sia l'identificazione della composizione chimica dei campioni che dei prodotti di degrado.

I polimeri, essendo sostanze con strutture molecolari specifiche, mostrano assorbimenti precisi[47], e grazie a questo rendono la spettroscopia IR come miglior analisi per il riconoscimento dei polimeri. Come le altre sostanze naturali anche le materie sintetiche vengono caratterizzate in base all'assenza o presenza, nei loro spettri, dei gruppi funzionali³². Identificato il gruppo funzionale si può procedere con la ricerca del materiale.

Nella *Tabella* in *Appendice 1* vengono schematizzati i maggiori gruppi funzionali e la loro collocazione nelle diverse regioni[47].

Oltre ad individuare i componenti polimerici delle materie plastiche l'analisi di spettroscopia infrarossa permette di identificare la presenza di riempitivi.

Tra le sostanze più utilizzate come fillers ci sono[4]:

-silice: presenta un'ampia banda tra $950\text{-}1330$ massimo $1050\text{-}1100\ \text{cm}^{-1}$

-carbonato di calcio: mostra tre picchi identificati a 1420 , 870 e $710\ \text{cm}^{-1}$

-silicati: presenta un'ampia banda tra $850\text{-}1300$ massimo a $950\text{-}1100\ \text{cm}^{-1}$

-solfato di bario: mostra due caratteristici picchi a 1080 e $610\ \text{cm}^{-1}$

Per l'analisi in laboratorio è stato usato un FTIR Nicolet Nexus in modalità ATR. I campioni sono stati posti a diretto contatto con il cristallo usando un Miracle Micrometer Clamp associato ad un single reflection ATR plate. Gli spettri FTIR dei campioni studiati sono stati ottenuti in trasmittanza nella

³² Infatti i polimeri sono costituiti da catene molto lunghe di gruppi funzionali primari[2]

regione compresa tra 650-4000 cm^{-1} e per ogni campione sono state eseguite 64 scansioni.

6.2.2 Fluorescenza ai raggi X

In generale la fluorescenza è l'energia restituita insieme all'energia termica dopo avere eccitato un materiale, assorbendo energia, portandolo cioè da uno stato fondamentale ad uno stato eccitato sapendo che tenderà di ritornare allo stato fondamentale restituendo l'energia assorbita. La radiazione ottenuta per fluorescenza riesce ad essere identificativa per ogni materiale, e quindi in grado di caratterizzare la composizione e lo stato conservativo di un campione[55].

La fluorescenza a raggi X (XRF = *X-Ray Fluorescence*) è un'altra tecnica non distruttiva, con una buona sensibilità, con tempi e costi contenuti e la possibilità di effettuare tramite strumenti portatili le misure in situ[55]. In particolare consente di identificare la composizione degli elementi chimici caratteristici di un campione attraverso l'analisi della radiazione di fluorescenza X, emessa da questo, dopo averlo sottoposto ad eccitazione atomica ad alta energia[w39]. Si effettua sottoponendo la superficie di un campione, contenente atomi pesanti, ai raggi X a breve lunghezza d'onda o ai raggi gamma, riuscendo a liberare un elettrone dall'orbitale interno dell'atomo, e portare così ad un livello di energia lasciato libero. In questo modo l'atomo diventa instabile e gli elettroni rimanenti possono riempire il livello di energia libero emettendo radiazioni X, anche se con energia inferiore a quella incidente[4-55]. Dallo spostamento di un elettrone verso il guscio più interno, chiamato K, derivano due fotoni di energie diverse, $K\alpha$ e $K\beta$. Con la penetrazione del materiale da parte di un fascio di raggi X si producono fotoni con determinate energie, e questi danno uno spettro caratteristico[62]. Questa tecnica è tra le più vecchie e più usate nel campo della conservazione[62], ed è in grado di identificare i fillers, cioè le cariche inorganiche, i componenti metallici o i pigmenti, ma non riesce a caratterizzare e riconoscere i polimeri. Si possono individuare elementi come l'alluminio, il magnesio, il silicio o il ferro che si trovano nei riempitivi come le fibre di vetro[4].

Questa tecnica presenta dei limiti:

- non riesce a determinare la presenza di composti organici
- essendo un'analisi semi-quantitativa, non individua precisamente i segnali degli atomi leggeri
- rileva la presenza dell'atomo ma non la sua posizione nel campione

Per l'analisi in laboratorio è stato usato un XRF Niton XL3 della ditta Thermo Fisher Scientific.

Nella *Tabella 6* vengono indicate le diverse analisi analitiche, sia invasive sia non invasive, che si possono effettuare sulle plastiche[4].

Tabella 6

| Cosa riesce ad identificare | Tecnica analitica |
|---|---|
| Componenti polimerici | <ul style="list-style-type: none">• FTIR (Spectroscopy Fourier transform infrared)• Raman spectroscopy• py-GC-MS (Pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry)• DSC (Differential scanning calorimetry)• TGA (Thermo-gravimetric analysis) |
| Fillers | <ul style="list-style-type: none">• EDAX, EDX or EDS (Energy dispersive X-ray analysis)• XRF (X-ray Fluorescence)• FTIR |
| Plastificanti | <ul style="list-style-type: none">• GC-MS (Gas chromatography-mass spectrometry)• EDAX (Energy dispersive X-ray spectroscopy) |
| Ritardanti di fiamma e gli stabilizzatori | <ul style="list-style-type: none">• HPLC (High performance liquid chromatography)• TLC (Thin layer chromatography)• Electron dispersive X-ray spectroscopy and X-ray fluorescence |

7 Materiali presi in esame

Ormai di polimeri ne esistono a migliaia, e vengono identificati con sigle, per rendere più universale il loro riconoscimento. Per questa tesi sono stati presi in esame solo alcuni esempi di plastiche.

7.1 Bachelite

La bachelite è il nome dato dal suo inventore, alla prima resina fenolica termoindurente, formata per policondensazione del fenolo con la formaldeide in presenza di sostanze alcaline come catalizzatori. Si formano alcoli fenolici con gruppi metilolici, che per la presenza dell'ossidril fenolico sono molecole reattive, reagiscono secondo il processo di condensazione. Per formare le

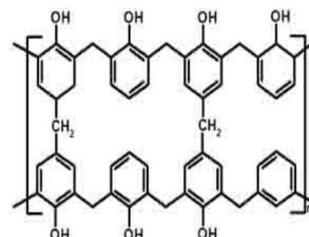


Figura 7: Formula della bachelite

catene polimeriche la molecola di formaldeide si unisce con due molecole di fenolo, formando legami $-\text{CH}_2-$. Di solito il rapporto tra fenolo e formaldeide è di 1:1, portando così alla formazione di catene lineari, se si aumenta il rapporto con più molecole di formaldeide si ha nella catena una ramificazione. Con aggiunta di formaldeide aumentano le ramificazioni, che si uniscono tra di loro, e così avviene reticolazione del polimero, rendendolo duro e rigido. Al polimero vengono addizionati riempitivi come farina di legno, cellulosa o farina fossile per aumentare la resistenza alla compressione e diminuire il restringimento durante lo stampaggio, lubrificanti, e coloranti. È identificata come la prima materia plastica, sintetizzata completamente dall'uomo. Il colore scuro la caratterizza, dovuto alla presenza di gruppi fenolici, che possono legarsi, senza ponti $-\text{CH}_2-$, in anelli aromatici condensati. Per trasformarle da materiale termoplastico a materiale termoindurente, le resine vengono sottoposte al processo di indurimento detto bachelizzazione grazie al calore e con determinati catalizzatori, queste resine venivano usate come materiale isolante[w22]. Molto utilizzata in passato per la realizzazione di oggetti come materiale elettrico, oggi è stata sostituita da plastiche più moderne.

7.2 Acetato di cellulosa

L'acetato di cellulosa, detta anche acetilcellulosa, è un polimero termoplastico di origine naturale, cioè proviene da una fonte vegetale la cellulosa e non come la maggior parte

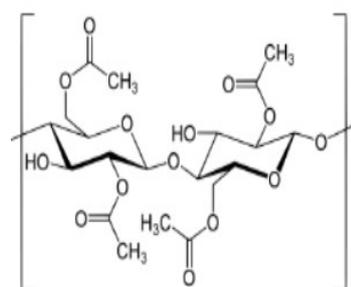


Figura 8: Formula dell'acetato di cellulosa

delle plastiche dal petrolio. Viene prodotto, secondo il processo di acetilazione, sintetizzando la cellulosa con l'anidride acetica in soluzione di acido acetico e acido solforico come catalizzatore.

I gruppi ossidrilici della cellulosa vengono sostituiti tutti o solo in parte, e in base al grado di sostituzione si ottengono prodotti di diversa natura (mono-, bi- e tri-).

Il grado di sostituzione è compreso tra 2 e 3 e si possono distinguere le diverse applicazioni, per formare la pellicola 2.9, per la plastica 2.5, e le fibre 2.6.

L'acetato di cellulosa viene prodotto partendo dal cotone idrofilo, lasciato in acqua per alcuni minuti, rimossa quella in eccesso e allentando le fibre, viene immerso in una soluzione di anidride acetica, acido acetico glaciale e il catalizzatore l'acido solforico concentrato. Rimane a riposo almeno 15 minuti senza riscaldarlo, e dopo la soluzione viene posta in un bagno d'acqua, ad una temperatura di circa 70° C per trenta minuti ottenendo una soluzione viscosa e omogenea. La soluzione viene versata in abbondante acqua, viene mescolata, ed è possibile notare la formazione del estere come una massa gelatinosa. Si può filtrare sotto vuoto, risciacquare in acqua, e una volta asciutto è pronto per formare un film.

Avendo una temperatura di fusione vicina a quella di degradazione, bisogna aggiungere stabilizzanti come il trifenilfosfato.

L'acetato di cellulosa risulta comunque essere un polimero con scadenti proprietà meccaniche, scarsa stabilità dimensionale e chimica. Infatti è un materiale fortemente degradabile, e non resiste nel tempo, e l'inizio del suo degrado è segnato dal forte odore di aceto causato dal processo di deacetilazione. Inoltre la migrazione del plastificante, il dietilftalato il più usato, porta alla collosità della superficie. Risente molto dell'umidità e delle alte temperature.

7.3 Polivinilcloruro (PVC)

Il PVC plastificato (PVC-P), ovvero addizionato di plastificanti che ne aumentano la morbidezza, è abitualmente stabilizzato con l'aggiunta di sali di calcio, bario e zinco.

Gli utilizzi del PVC sono innumerevoli, e una volta aggiunti prodotti plastificanti può essere modellato per stampaggio a caldo nelle forme desiderate. Può essere ridotto a pellicola oppure a liquido con cui vengono spalmati tessuti o rivestite superfici, serbatoi, valvole, rubinetti, vasche e fibre tessili artificiali.

Il polivinilcloruro, noto anche come cloruro di polivinile, è un polimero termoplastico e sintetico

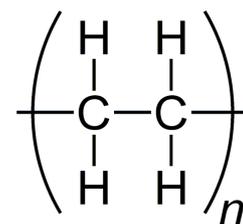


Figura 9: Formula del polivinilcloruro

ottenuto dal monomero cloruro di vinile, e deriva dal processo di polimerizzazione per addizione radicalica partendo da perossidi organici o inorganici. Ha una struttura amorfa e non ha una temperatura di fusione, ma si ammorbidisce intorno agli 80°C, infatti viene utilizzato tra i -10 ai 60°C. Costituito da una catena di atomi di carbonio legati a due atomi di idrogeno, alternati ad atomi di carbonio legati ad un idrogeno e un cloro. La presenza di quest'ultimo serve a tenere separate le catene in modo da rendere il polimero più sensibile ai solventi, infatti solubile in acetone ma insolubile in acqua, in benzina e in alcool etilico. Scoperto nel 1872, utilizzato nel 1930, solo dopo aver scoperto un metodo di sintesi, più economico, che utilizzava l'acido cloridrico e acetilene con sali di mercurio in fase gassosa ad una temperatura di 150°C, per preparare il cloruro di vinile, ma diffuso commercialmente dopo la Seconda Guerra Mondiale quando lo si usa per rimpiazzare le gomme tradizionali. Il processo di formazione con l'acetilene viene sostituito, da uno più conveniente, cioè la clorurazione dell'etilene in dicloroetano, e rottura catalitica a cloruro di vinile con formazione di acido cloridrico. Quest'ultimo può essere riutilizzato, inserendo la fase di ossiclorurazione dell'etilene durante la rottura catalitica. Il PVC ottenuto grazie al calore e alla pressione alta, risulta essere un materiale grezzo dai limitati utilizzi, e soprattutto risulta essere soggetto al degrado. E così per rendere il polimero più elastico sono stati aggiunti i plastificanti come gli esteri dell'acido ftalico, e variando la percentuale di plastificante utilizzato si possono realizzare diversi oggetti. Vengono addizionati altri additivi gli stabilizzanti termici, come i sali metallici di acidi grassi del Pb, Ba o Zn, oppure derivati metallorganici dello stagno, o composti epossidici, perché con il calore il polimero elimina acido cloridrico per decomposizione, con formazione di doppi legami che portano alla comparsa di una colorazione, dal rosa a un bruno scuro. Essendo un materiale inerte, facile da lavorare con una buona resistenza agli acidi, alla temperatura, all'acqua e al fuoco, viene impiegato in diversi settori, come isolante elettrico, per i giocattoli o le bottiglie, dalle industrie chimiche[w20].

7.4 Polietilene (PE)

Il polietilene, noto anche come politene, è il materiale più diffuso e utilizzato nel Mondo, per i suoi innumerevoli impieghi in diversi campi. Nasce nel 1932 come l'accidentale sottoprodotto di prodotti chimici organici di reazioni sotto l'alta pressione, in particolare, in seguito alla ricerca di reazioni dell'etilene con altri composti ad alte pressioni. È molto leggero come materiale, resistente all'acqua, alla benzina, alle soluzioni saline e alcool.

Non assorbendo liquidi può essere danneggiato solamente da

acidi ossidativi, come acido nitrico, acido solforico o alogeni. Infatti al polietilene vengono aggiunti additivi antiossidanti come i fenolici. Proprio per il suo scarso assorbimento e la sua completa atossicità, è il materiale plastico più utilizzato nel settore alimentare. Altre caratteristiche di questo materiale sono la resistenza all'abrasione e agli urti, stabilità dimensionale e facilità nel saldarlo. Viene sintetizzato dal monomero dell'etilene ad alta pressione, tra le 1000 e le 3000 atmosfere, e a una temperatura tra gli 80 e i 300°C, aggiungendo un iniziatore di radicali liberi come il perossido di benzoile, azodi-isobutironitrile o ossigeno. Essendo questa reazione esotermica, il polimero prodotto deve essere raffreddato per controllare il peso molecolare e la velocità di polimerizzazione. Nel 1951 K. Ziegler scoprì che per catalizzare il polietilene a pressioni più basse e ottenere così densità maggiori, si potevano usare i composti chimici organo-metallici, e si otteneva così un polimero più duro rispetto a quello a bassa densità. Ad oggi, come già detto, il polietilene è molto utilizzato, soprattutto per la produzione di contenitori alimentari, per la produzione di bottiglie dei detersivi, per la realizzazione delle borsette della spesa.

Il polietilene si può classificare a seconda della lunghezza della ramificazione e del peso molecolare, dovuto durante il processo di sintesi a causa della pressione e della temperatura:

Polietilene a bassa densità (LDPE)

Il polietilene a bassa densità è un polimero molto ramificato. Queste ramificazioni sono composte da gruppi etilici e butilici, o da ramificazione a catena lunga, e si possono trovare ad intervalli casuali per tutta la lunghezza della catena, evitando così il processo di cristallizzazione. Viene polimerizzato, attraverso reazione radicalica, dall'etilene ad un livello alto di pressione tra le 1020 e le 3400 atmosfere, e a 350°C[4]. Ha una densità di 0,90-0,94 g/cm⁻³. Si presenta così come un materiale duttile e poco rigido.

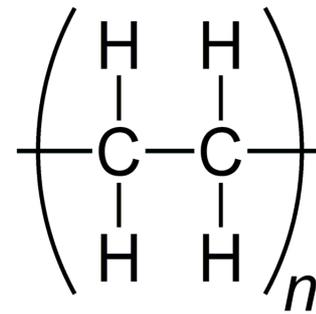


Figura 10: Formula del Polietilene

Polietilene ad alta densità (HDPE)

Il polietilene ad alta densità è quello che chimicamente si avvicina di più al polietilene puro, ed è costituito da molecole non o poco ramificate, e grazie a questo viene indicato come il polietilene lineare. Avendo un alto livello di cristallinità, risulta essere un polimero ad alta densità, con valori circa di 0.94-0,97 g/cm³[15]. Per ridurre questo livello di cristallinità alcuni polimeri vengono copolimerizzati con 1-alcene, detti anche catalizzatori di Ziegler-Natta, in modo da abbassare il livello. Avendo forze intermolecolari elevate è molto più resistente alla trazione, più rigido, più duro e con maggior resistenza chimica del LDPE.

Polietilene lineare a bassa densità (LLDPE)

Il polietilene lineare a bassa densità è formato da una catena di polietilene lineare, a cui si legano, a intervalli casuali, ramificazioni corte di gruppi alchilici, come etile, butile. Viene prodotto grazie alla reazione di copolimerizzazione dell'etilene, utilizzando i catalizzatori di Ziegler-Natta

Si può avere in questo tipo di polietilene ramificazioni a catena lunga, che limiteranno la cristallizzazione riducendo la densità, ma non si avrà la stessa complessità che si ha nel LDPE. Ha una densità con valori che variano da 0.90 a 0.94 g/cm³[15].

7.5 Polistirene(PS)

Il polistirene, noto anche come polistirolo, è un polimero aromatico e termoplastico, si presenta come un prodotto trasparente, igroscopico, con una buona durezza e rigidità, e facile da colorare utilizzando la colorazione a secco³³.

Solido a temperatura ambiente, mentre a temperature relativamente basse intorno agli 80°C si ammorbidisce per poi ripresentarsi allo stato solido raffreddandosi.

Si presenta come un materiale vetroso e non cristallino e proprio per il suo stato vetroso risulta fragile. È classificato come un idrocarburo, avendo una catena formata da atomi di carbonio con due atomi di idrogeno, uniti grazie ai legami covalenti con atomi di carbonio legati ad un gruppo fenilico.

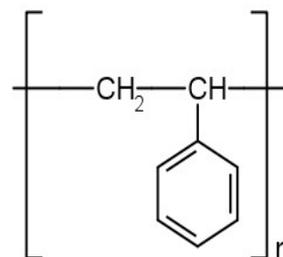


Figura 11: Formula del polistirene

³³ Per colorazione a secco del polistirene si intende che i pigmenti vengono aggiunti al polimero durante lo stampaggio, cioè miscelandoli a caldo dopo che il polimero è arrivato allo stato fuso

Viene prodotto, a temperatura ambiente, dalla polimerizzazione spontanea ma lenta del monomero stirene, il cui nome I.U.P.A.C³⁴ è feniletene³⁵. Per conservare il polimero serve aggiungere un inibitore di polimerizzazione, il più utilizzato è l'idrochinone, mentre per velocizzare il processo di polimerizzazione vengono aggiunti catalizzatori e a seconda della percentuale di catalizzatore e di temperatura con la quale si lavora si ottengono lunghezze di catena diverse. Invece per migliorare la fluidità durante lo stampaggio al polimero vengono aggiunti lubrificanti come lo stearato di zinco o di magnesio. La reazione di formazione è una polimerizzazione di addizione di tipo radicalica, e quindi si può dividere in tre fasi:

nella fase di iniziazione un catalizzatore, come il benzoilperossido, viene riscaldato e si divide in due radicali che in seguito possono reagire con il monomero, e si ha la formazione di un radicale sul carbonio.

nella fase di propagazione il radicale sul carbonio reagisce con una molecola di stirene. Quest'ultimo grazie alla rottura del doppio legame in un legame semplice, riesce a liberare gli elettroni che si possono legare con altre molecole e creando così la catena polimerica. Nella fase di terminazione due radicali liberi si legano tra di loro[w18]

Negli ultimi decenni è entrato in gran uso il polistirene espanso, cioè un prodotto molto leggero ottenuto aggiungendo al polimero agenti porofori, i più usati oggi sono l'anidride carbonica e il pentano, per far formare particelle gassose per espandere la struttura, prima che il polimero liquido si raffreddi e solidifichi. Viene maggiormente adoperato nel campo dell'imballaggio essendo molto resistente agli urti e nel campo dell'edilizia come isolante termico isolando dal rumore, dall'umidità e dal calore. Inoltre è resistente al fuoco, agli acidi tranne quelli ossidativi e all'acqua, mentre si scioglie nei composti aromatici e all'acetone. Dagli anni '90 è diventato il materiale plastico più economico[w17].

7.6 Poliammidi(PA)

Le poliammidi sono composti ad alto peso molecolare, caratterizzate dal gruppo ammidico CO-NH, con una struttura lineare[w8]. La sigla PA comprende un numero che rappresenta il numero di atomi di carbonio presenti nell'amminoacido. Possono essere prodotte tramite processo di

34 International Union of Pure and Applied Chemistry, organizzazione che si dedica alla ricerca e al progresso della chimica

35 Per ottenere lo stirene bisogna iniziare la reazione prendendo una molecola di benzene che si fa reagire con l'etene a 900°C e ad una pressione di 20 atm in ambiente acido, e si ottiene l'etilbenzene. Quest'ultimo si mescola con il vapore acqueo in presenza di ossido di ferro, che funge da catalizzatore, e così si ottiene il monomero stirene per formare il polistirene[w18]. La molecola di stirene è caratterizzata da un anello aromatico, un gruppo vinilico e un doppio legame.

polimerizzazione per condensazione tra una diammina e un acido di-carbossilico o tramite la polimerizzazione per l'apertura dell'anello di un lattame. Hanno ottime caratteristiche fisico-meccaniche, con una buona resistenza termica e chimica, e riescono ad essere lavorate secondo tutti i tipi di fabbricazione delle materie termoplastiche[w8]. A seconda del tipo di poliammide risentono più o meno dell'assorbimento d'acqua. Il materiale più diffuso in questa classe di polimeri sono i diversi tipi di Nylons, che si distinguono per il numero di atomi di carbonio. Il più commerciale è il Nylon 66 preparato facendo condensare l'esametildiammina (6 atomi di carbonio) con acido adipico (6 atomi di carbonio) a 200-265°C per 12 ore senza l'uso di catalizzatori, utilizzato dal 1935 per la produzione delle calze[4]. Questo polimero presenta una buona resistenza agli urti, all'abrasione e ai solventi.

7.7 Rayon

Il rayon è una fibra tessile semi-sintetica che si ottiene, tramite processi meccanici e chimici, dalla cellulosa, infatti viene anche detto la fibra della cellulosa rigenerata. La cellulosa del legno o del cotone riesce a produrre un

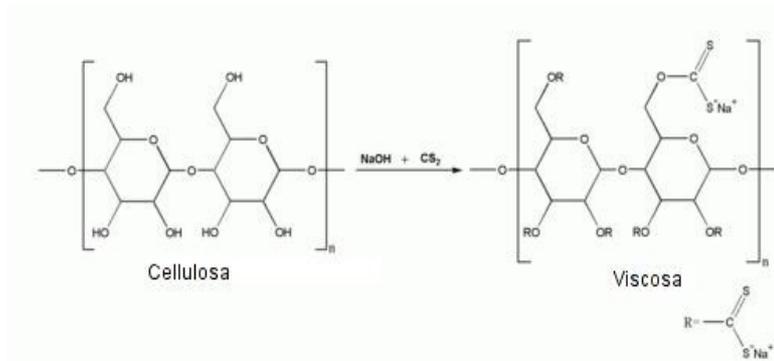


Figura 12: Formula del rayon

composto colloidale, la viscosa. Questo avviene facendo sciogliere la cellulosa al bisolfito in una soluzione di soda caustica a 20°C, si ottiene così un prodotto detto alcalicellulosa, che viene lasciato all'ossigeno dell'aria e subisce così una depolimerizzazione.

Questo prodotto una volta maturato viene fatto reagire con il solfuro di carbonio e si ottiene lo xantogenato di cellulosa. Quest'ultimo viene fatto reagire con la soda caustica diluita e si ottiene il prodotto finale gelatinoso, la viscosa, che verrà lavato e purificato dalla presenza di altri composti. Si fa passare il prodotto all'interno di ugelli e poi immerso in un bagno acido per ottenere il rayon, se invece lo si fa passare attraverso fessure si ottiene il cellophane, in entrambi i casi si riottiene cellulosa però rigenerata.

Riassumendo il processo della formazione del rayon viscosa:

- dalla cellulosa si ottiene l'alcalicellulosa
- dall'alcalicellulosa allo xantogenato di cellulosa

- dallo xantogenato alla viscosa
- durante la filatura c'è una rigenerazione della cellulosa[w17]

Il rayon viscosa si presenta di un colore bianco avorio, dopo averlo sbiancato, e può essere o lucido o semi-opaco, è un materiale igroscopico, con buona resistenza termica, scarsa resistenza agli acidi, se esposto ai raggi UV si indebolisce e ingiallisce, e con un caratteristico odore. È paragonata per assomiglianza alla seta, anche se differiscono tra loro per molti aspetti come la struttura chimica e la resistenza meccanica. Per produrre questo tipo di polimero si parte dalla cellulosa e si arriva tramite lavorazione, ad una soluzione vischiosa dalla quale si ottengono dei filamenti lunghi e sottili, ottenuti per evaporazione del solvente o grazie all'uso di altre soluzioni[w17]. Esistono diversi tipi di rayon, oltre a quello viscosa, che si diversificano sia per il processo di fabbricazione sia per le loro caratteristiche:

alla nitrocellulosa, sviluppato nel 1891

al cuprammonio, sviluppato nel 1890

all'acetato, che forma il triacetato di cellulosa

Per questi ultimi tre a differenza di quello alla viscosa che utilizza la cellulosa di legno, si adopera le cellulosa di cotone.

8 Descrizione dei manufatti e stato di conservazione

In questo capitolo vengono descritti i diversi oggetti più il loro stato di conservazione.

Per documentare lo stato conservativo degli oggetti e poter quindi stabilire i vari stadi di degrado , prima di iniziare qualsiasi analisi, si effettua una campagna di indagini fotografiche al fine di ottenere il maggior numero di informazioni possibili.

Infatti bisogna ricordare che le radiazioni elettromagnetiche del campo del visibile utilizzate per realizzare un'immagine di una fotografia sono le stesse percepite dall'occhio umano.

Le foto sono state realizzate tramite un corpo macchina modello "Canon 1000 D", con obiettivo "Canon 24-105 mm", f/4L, una priorità dei tempi a ¼", e senza flash. Per i diversi tipi di degrado citati di seguito si fa riferimento all'*Appendice 2*.

8.1 Breve storia del disco

Il disco è un supporto creato per riprodurre la musica, infatti formato da solchi circolari proprio in questi viene registrata la musica[w33]. Deve la sua invenzione ad E. Berliner³⁶ che lo brevettò nel 1888, come un disco con un diametro di 18 cm, fatto di vetro con polvere di carbone o nerofumo,

³⁶ Inventore tedesco(1851-1929), vissuto in America, a cui si deve anche l'invenzione del grammofono.

sul quale si potevano registrare dal minuto ai 2 minuti massimo. Incisa la melodia venivano immersi in acido, ma con l'evolversi veloce della tecnologia per realizzare i dischi, vennero subito sostituiti, questo anche per la scarsa qualità sonora. Berliner sostituì così il vetro con lo zinco ricoperto da cera d'api e poi immerso in acido, con un disco di 12 cm[41].

Al pubblico i dischi arrivarono intorno al 1895, in ebanite, un materiale che si ricavava dalla vulcanizzazione del caucciù e quindi simile alla gomma[41]. Questo materiale portò dei vantaggi, come la realizzazione in serie da un negativo, ma nello stesso tempo era molto instabile all'esposizione alla luce.

Dal 1897 al 1956 l'innovazione per la realizzazione dei supporti musicali viene data dall'introduzione della gommalacca come legante delle materie plastiche, cloruro di vinile[41].

Viene creato il 78 giri largo all'inizio 18 cm fino ad arrivare a 30 cm e pesante circa 360 g, chiamato così per il numero di giri effettuati in un minuto realizzato appunto in gommalacca[w33]. Sono caratterizzati da un'elevata fragilità. Dal 1901 due grandi novità entrarono nel mercato le copertine in cartone marrone che custodivano i dischi e l'incisione da entrambi i lati. I materiali si sostituirono con le richieste del mercato e con le scoperte tecnologiche, dalla celluloido, alla carta paglia pressata e ricoperta di nitrato di cellulosa, ai dischi economici realizzati con una miscela di carta e resine, fino alla condensite, un materiale che ricordava la bakelite, brevettato da Aylesworth J.W. sempre tramite condensazione del fenolo[41]. Con gli anni '30 vennero commercializzati i dischi in acetato, in particolare su una base di alluminio, sostituito poi dal vetro o cartone, ricoperta da nitrato di cellulosa e olio di ricino come plastificante, ma si catalogarono come i supporti più instabili[41]. Il polivinilcloruro riuscì ad essere il miglior materiale per la realizzazione dei dischi, infatti grazie a questo vennero ridotte i solchi riuscendo così a diminuire i giri al minuto, aumentando così la durata, si ottenne il 33 giri LP. Continuò la produzione del 78 giri ma risultava essere più leggero con solo 100 g di peso e più maneggevole. Nel 1949 fu lanciato il primo 45 giri[w33]. Il colore nero rimane il filo conduttore nella storia dei dischi.

8.1.1 Disco 45 giri: Profondo rosso

Mentre in *Figura 13* viene mostrata la copertina del disco, in *Tabella 7* sono mostrati il lato A e il lato B con i rispettivi dettagli ingranditi. In *Tabella 8* sono descritte tutte le caratteristiche del disco.



Figura 13: Copertina disco Profondo Rosso

Tabella 7

| | | |
|--|--|--|
| A photograph of the A-side of a 45 rpm record. The label is partially visible, showing the title "PROFONDO ROSSO" and the word "GOBLIN". | | A close-up photograph of the A-side label. The text includes: "disco depositato made in Italy", "STEREO-MONO", "S.I.A.E. Stato Cinema Rizzoli Film", "© 1975", "tutti i diritti riservati", "giri 45", "MDF. 070", "MDF. 070-A", "3'45\"", "Distribuzione Fonit-Cetra", "PROFONDO ROSSO (Simionetti-Morante-Pignatelli-Martino)", "GOBLIN", and "dalla colonna sonora originale del film omonimo". |
| A photograph of the B-side of a 45 rpm record. The label is partially visible, showing the title "DEATH DIES" and the word "GOBLIN". | | A close-up photograph of the B-side label. The text includes: "disco depositato made in Italy", "STEREO-MONO", "S.I.A.E. Stato Cinema Rizzoli Film", "© 1975", "tutti i diritti riservati", "giri 45", "MDF. 070", "MDF. 070-B", "4'37\"", "Distribuzione Fonit-Cetra", "DEATH DIES (Simionetti-Morante-Pignatelli-Martino)", "GOBLIN", and "dalla colonna sonora originale del film: « Profondo Rosso »". |

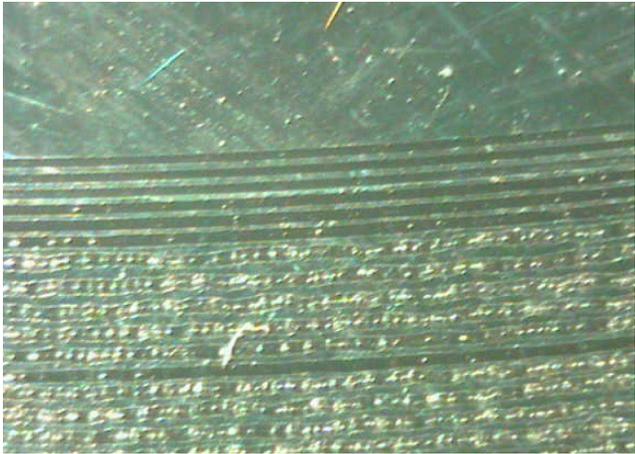
| Tabella 8 | |
|--------------------------|---|
| Artista | "Goblin" gruppo musicale formato da: Claudio Simonetti, Fabio Pignatelli, Massimo Morante, Walter Martino, Agostino Marangolo, Antonio Marangolo |
| Anno prima pubblicazione | 03/03/75 |
| Etichetta | Cinevox |
| Distribuzione | Fonit-Cetra |
| Numero di dischi | 1 |
| Durata Totale | 31 min 38 sec |
| Tracklist | LATO A 1. Profondo rosso: 3:45 2. Death Dies: 4:43 3. Mad Puppet: 5:49 LATO B 4. Wild Session: 5:00 5. Deep Shadows: 5:48 6. School at Night: 2:09 7. Gianna: 1:52[w35] |
| Formati | LP 33 Giri , Stereo 8, Musicassetta e 45 Giri |

Il lavoro dei "Goblin" viene pubblicato in diversi stati con modifiche per le copertine e le etichette. Per le stampe italiane la copertina del 45 giri è non apribile su tre lati, aperto il quarto per inserire il disco. È in cartone rosso, lucido con le scritte in nero. In alto viene rappresentato uno squarcio che indica una ferita da taglio[w35]. La label³⁷ è di colore nera con le scritte in risalto color argento[w34], dove sono riportati per entrambi i lati i nomi della "Cinevox Records" in alto al centro dentro un rettangolo, a sinistra si può leggere "disco depositato made in Italy, STEREO MONO, S.I.A.E., Bixio Cemsas, Rizzoli Film, 1975"; a destra "tutti i diritti riservati, giri 45, MDF. 070, MDF. 070-B, 3'45", Distribuzione Fonit-Cetra"; in basso al centro "PROFONDO ROSSO, (Simonetti-Morante-Pignatelli-Martino), GOBLIN, dalla colonna sonora originale del film "Profondo Rosso". Il lato B si differenzia per il titolo della musica "DEATH DIES" e la sua durata 4'37". Infatti questo disco contiene solo due canzoni dell'album dei "Goblin". Il diametro è di 18 cm.

³⁷ Label indica l'etichetta che si trova all'interno del disco, precisamente incollata [w36]

Stato di conservazione del disco Profondo Rosso

Il disco è stato conservato con cura, non presenta particolari deformazioni ne deturpazioni, se non i segni dovuti all'utilizzo. Dalle foto realizzate con il microscopio ottico a contatto³⁸ riportate in *Tabella 9* sono elencati i tipi di degrado.

| Tabella 9 | |
|---|--|
|  | <ul style="list-style-type: none">• ABRASIONE dovuta per il contatto avuto tra il disco e la puntina del giradischi• GRAFFI• DEPOSITI SUPERFICIALI |

8.1.2 Disco Decca

In *Tabella 10* viene mostrato il disco e l'ingrandimento della Label.

³⁸ Il microscopio ottico a contatto promuove l'indagine della superficie a livello morfologico. In questo caso le osservazioni sono state fatte grazie all'utilizzo di un microscopio ottico a contatto Dino-Lite AM4113 e le foto sono state ottenute tramite il rispettivo software DinoCapture 2.0

Tabella 10



Il disco è di colore nero con un diametro di 30 cm. La label presente su entrambi i lati, è di colore rosso con le scritte gialle, e in alcuni punti le scritte sono in rosso su sfondo giallo. In alto al centro c'è il nome della casa produttrice "DECCA. FONIT-FONODISCO ITALIANO TREVISAN-MILANO" The supreme records". In basso al centro "OVERTURE CUBANA George Gershwin PAUL WHITMAN E LA SUA ORCHESTRA DA CONCERTO. BM 10002-A" mentre nell'altro lato "10002-B". Nel lato destro per il lato A "64592 Parte I" per il lato B ""64593 Parte II".

La Fonit è una tra le maggiori aziende discografiche italiane, viene fondata a Milano nel 1911 da Mario Trevisan, e il nome deriva da "FONodisco Italiano Trevisan". Dopo la Prima Guerra Mondiale si unisce all'etichette della casa tedesca Polydor e di quella angloamericana Decca Records. Con lo scoppio della Seconda Guerra Mondiale le case discografiche modificano le etichette, con un'intestazione "FONIT-Fonodisco Italiano Trevisan-Milano" mantenendo il sottotitolo di Decca o Polydor[57]. Quindi il disco si può datare da quel periodo in poi.



Figura 15: Retro copertina disco Decca



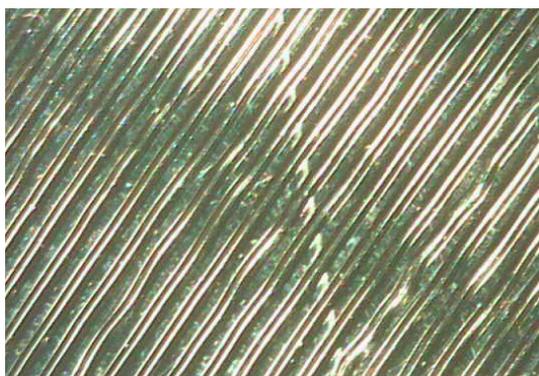
Figura 14: Avanti copertina disco Decca

È stato conservato dentro una copertina in carta, ormai ingiallita dal tempo, mostrata nelle *Figure 14 e 15*.

Stato di conservazione del disco Decca

Da una prima analisi visiva si può vedere che il disco ha subito un forte danno, la completa rottura in sette pezzi, probabilmente dovuta, per la sua altissima fragilità, in seguito ad una caduta. Nella *Tabella 11* sono riportati i segni del tempo osservati tramite microscopio ottico a contatto.

Tabella 11



- ABRASIONE dovuta per il contatto avuto tra il disco e la puntina del giradischi
- GRAFFI
- DEPOSITI SUPERFICIALI
- PERDITA DELLE CARATTERISTICHE FUNZIONALI
- DEFORMAZIONI dell'andamento dei solchi per azione meccanica

8.2 Le cuffie

Nelle *Figure 16 e 17* si possono vedere vecchie cuffie per radio di inizio XX secolo.

Sono formate da due dischi smontabili in plastica dura e di una colorazione molto scura, nera. Questi si avvitano alle placche di metallo, collegate tra loro tramite fili elettrici protetti da una copertura in filo, e da un arco in plastica che serviva da appoggiare in testa, per tenere salde le cuffie alle orecchie. Alla fine dei fili elettrici è attaccata una spina, di colore diverso rispetto alle cuffie, leggermente più chiara, ma sempre di plastica. Dalle ricerche effettuate è emerso che negli anni '20 non venivano adoperate queste spine, quindi probabilmente vedendo anche la diversa natura del materiale sintetico probabilmente è stata riadattata per poter



Figura 16: Le cuffie



Figura 17: Le cuffie

usare le cuffie anche successivamente.

Le cuffie erano conservate in un foglio di carta velina ormai ingiallita dal tempo, accompagnate da un biglietto scritto dal collezionista: "cuffie da radio 1922". Le placche in metallo mostrano i primi segni del tempo con un inizio di corrosione, però è ancora possibile leggere correttamente le sigle e i numeri incisi. Nella *Tabella 12* sono riportati i significati delle incisioni.

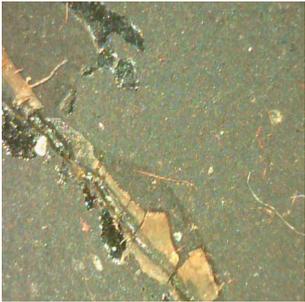
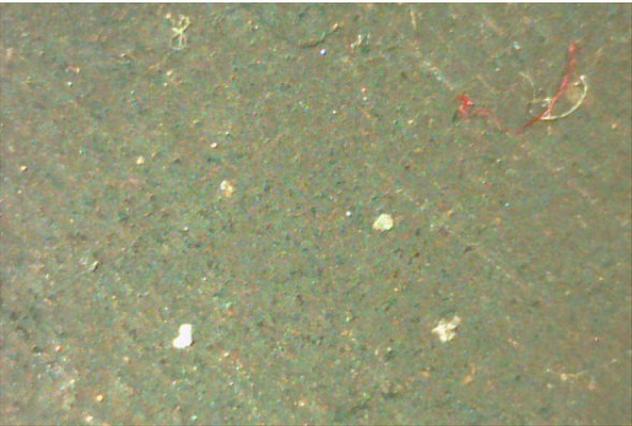
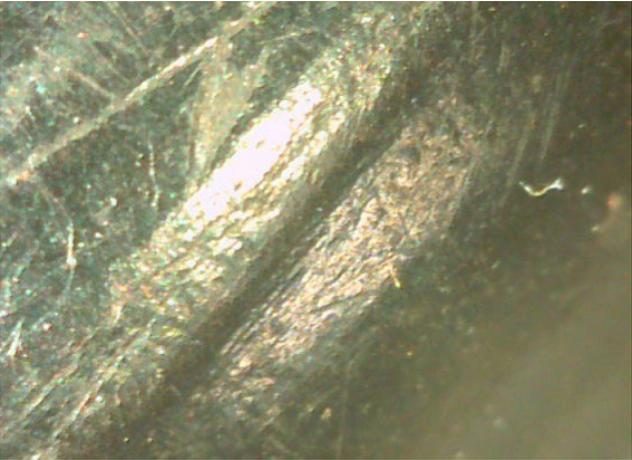
| Tabella 12 | | |
|---|-------------------------------|--|
|  | C ^{GNIE} | Sta per "Compagnie" e in italiano si può tradurre con società |
| | F ^{SE} | È la sigla per indicare che queste cuffie sono state prodotte in Francia, infatti vuol dire francese |
| | THOMSON-HOUSTON ³⁹ | Sono i cognomi dei due produttori |
| | B ^{IE} | È l'abbreviazione di "brevet" in francese vuol dire brevetto |
| | S.G.D.G. | La sigla per indicare "SANS GARANTIE DU GOUVERNEMENT" che tradotto in italiano senza garanzie di governo. In particolare S.G.D.G. non viene più utilizzato dal 1968, quindi le cuffie devono essere sicuramente antecedenti a questa data. |
| | n°25333 | È il numero del brevetto |
| | 4000 | È il numero che indica il modello |

Stato di conservazione delle cuffie

Sono l'oggetto più vecchio di questo studio e infatti i segni del tempo sono più evidenti rispetto al resto dei materiali. In *Tabella 13* si possono vedere i dettagli del degrado, realizzati tramite l'osservazione al microscopio ottico a contatto.

³⁹ Eliuh Thomson (1853-1937) è stato un ingegnere e inventore inglese, trasferitosi in America, e fondò insieme a Edwin J. Houston (1847-1914), la più importante società elettrica la Thomson-Houston Electric Company, in diversi paesi come Stati Uniti, Regno Unito e in Francia. Tra le invenzioni più grandiose ci sono una dinamo a tre bobine a regolazione automatica e uno scaricatore magnetico per i fulmini[w41].

Tabella 13

| | | |
|---|--|--|
|  |  | <p>Una delle due cuffie mostra i segni di una rottura e un tentativo di ricomposizione per mezzo di un adesivo. I residui di quest'ultimo si possono vedere dalla foto con il microscopio ottico a contatto, presenti sulla superficie</p> |
|  | <ul style="list-style-type: none">• Macchie bianche, visibili sulle plastiche scure, dovute alla presenza di farina di legno utilizzata come riempitivo[4]• DEPOSITI SUPERFICIALI• GRAFFI• BLOOMING | |
|  | <ul style="list-style-type: none">• ABRASIONE | |

8.3 Il coltello



Figura 18: Il coltello

Il manufatto rappresenta un coltellino con la lama estraibile. La struttura, come la lama sono in metallo, con evidenti segni di corrosione. All'esterno sono state applicati due rifiniture in plastica nera, attaccati con due chiodini per lato, mostrato in *Figura 18*.

Stato di conservazione del coltello

Nel coltello è visibile una forte degradazione, si vede la corrosione del metallo che costituisce la struttura interna del coltello, mostrata in *Figura 18*.

La parte in plastica presenta un degrado dato dall'utilizzo dell'oggetto e dalla manipolazione, ed è possibile vedere già ad occhio nudo la presenza di graffi, in *Tabella 13* sono riportati i tipi di degradazione osservati con il microscopio ottico a contatto.

Tabella 13



- FRATTURA DI TAGLIO in vicinanza dei chiodi
- DEPOSITI SUPERFICIALI
- GRAFFI

8.4 La barchetta



Figura 19: La barchetta

In *Figura 19* è mostrata una barchetta in plastica dura. Il manufatto è interamente in materiale sintetico, anche se si sente, muovendolo delicatamente, un'anima metallica probabilmente degli ingranaggi per permettere alla pala del timone di muoversi. È composta da uno scafo rosso, che costituisce l'opera viva dell'imbarcazione, cioè quella che si immerge, mentre l'opera morta cioè la parte emersa è bianca. Sopra lo scafo è presente la coperta, cioè la copertura superiore dell'imbarcazione, con i vetri trasparenti e il tetto blu e il pozzetto nella parte posteriore della barca, dove di solito si mette l'equipaggio. La pala del timone, sotto lo scafo, è di un colore più trasparente tendente al giallo. È lunga 27 cm.

È stata conservata all'interno della sua scatola originale in cartone, dove viene raffigurata il disegno della barchetta e il nome della casa produttrice: "Prefo", mostrata in *Figura 20*.



Figura 20: La scatola originale della barchetta

Stato conservazione della barchetta

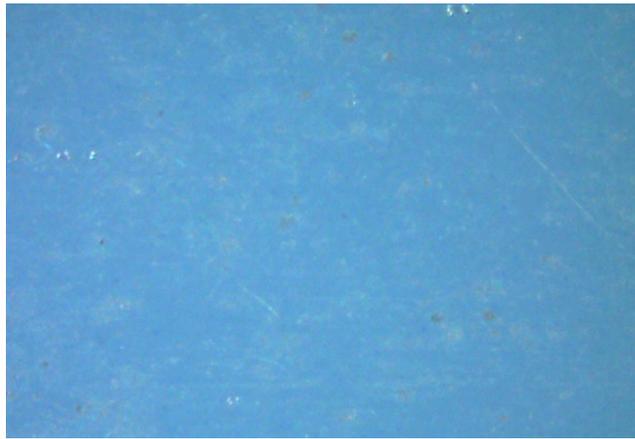
La barchetta si presenta in un buono stato di conservazione. La forte presenza di uno strato di polvere è la prima cosa che si nota, visibile anche dalla 19. Di seguito sono riportati i diversi tipi di degrado dell'oggetto, osservazioni ottenute tramite il microscopio ottico a contatto, mostrati in *Tabella 14*.

Mappatura delle osservazioni tramite microscopio ottico a contatto



Figura 21: Mappatura della barchetta

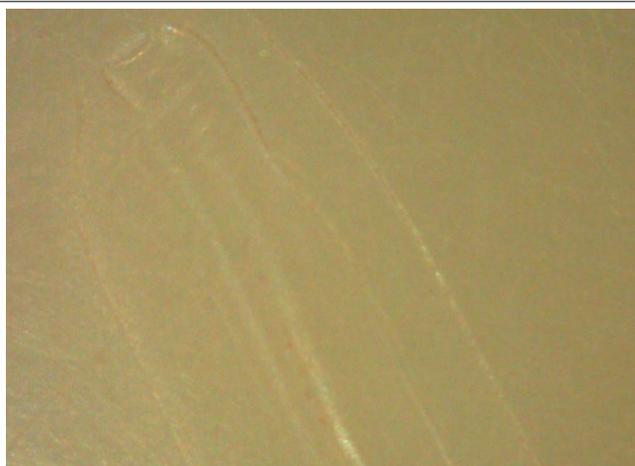
Tabella 14



- GRAFFI
- DEPOSITI SUPERFICIALI
- Macchie scure



- GRAFFI



- GRAFFI e solchi più profondi



- GRAFFI
- LISCIVAZIONE DEL PLASTIFICANTE
- DEPOSITI SUPERFICIALI

8.5 Le bambole

La bambola è un gioco per bambini che ha le sue origini fin dall'antichità. Le bambole greche erano fatte di osso, cera o argilla cotta, quelle romane di legno, di cera, d'avorio. Anche le bambole hanno sempre seguito la moda infatti hanno indossato vestiti seguendo le tendenze delle varie epoche. Nel 1700 costruite con legno, cera e cartapesta iniziarono a muoversi grazie ai carillon. Nell'ottocento ci fu il grande successo delle bambole in porcellana, considerate più come modelli da collezionismo che veri e propri giocattoli. All'inizio del XX secolo con l'avvento dei materiali sintetici anche le bambole risentirono di questi nuovi polimeri e così nacquero le bambole in celluloide con gli arti mobili, sostituita poi dalle sempre più moderne plastiche[w42].

La collezione privata ha fornito a questo studio tre diversi tipi di bambole, un modello indiano, un modello olandese e un modello spagnolo.

8.5.1 Bambola Indiana

La bambola in *Figura 22* rappresenta una Nativa Americana visibile dai dettagli dei vestiti, alta 30



Figura 22: Bambola indiana

cm, con la pelle di colore scura tendente al rosso, i capelli neri raccolti con due trecce, e gli occhi marroni chiari. I dettagli del viso come ciglia e sopracciglia sono stati disegnati, mentre la bocca è stata colorata di rosso. Il vestito in pelle, rosso e bianco con le rifiniture in pelliccia, e le scarpe sono stati incollati al corpo, quindi non sono intercambiabili come per la maggior parte delle bambole. Sul vestito e sulla fascia rossa per i capelli ci sono dei ricami con perline per impreziosire. Ha una sacca verde legata sulla schiena dove all'interno ci sono due neonati di pelle molto più scura. La testa si è staccata dal resto del corpo, forse per un incidente meccanico, e così si può vedere al suo interno la presenza del meccanismo per far aprire e chiudere gli occhi. È stata prodotta in Asia, infatti sulla nuca è stato stampato "Made in Hong Kong". Questi ultimi tre dettagli sono visibili nelle *Figure 23* e *24*.

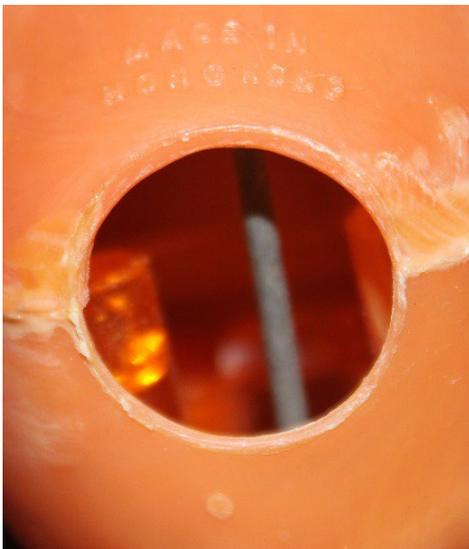


Figura 23: Dettaglio del "Made in Hong Kong", e la presenza del meccanismo all'interno della testa



Figura 24: Sacca verde con all'interno i due neonati

Stato di conservazione dellabambola indiana



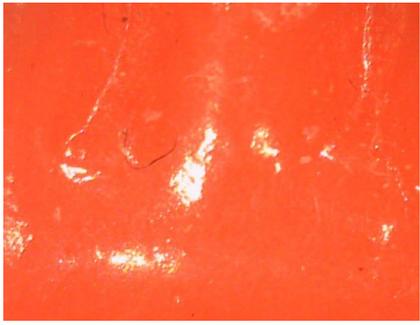
Figura 25: Degrado bambola Indiana

Il primo segno di degrado è sicuramente molto visibile, *Figura 25*.

C'è stato il distacco della testa dal resto del corpo, sicuramente per un urto accidentale. La bambola mostra un forte degrado, probabilmente dovuto alla non adeguata conservazione, e all'uso dell'oggetto. Sono presenti su tutto il corpo residui di adesivo, servito a tenere i vestiti e gli accessori attaccati alla bambola. È ricoperta da un sottile strato di polvere.

In Tabella 15 vengono mostrati i segni di degrado realizzati tramite l'osservazione con il microscopio ottico a contatto.

| Tabella 15 | | |
|------------------------|--|---|
| Mappatura osservazioni | Immagini microscopio-ottico a contatto | Tipo di degrado |
| | | <ul style="list-style-type: none"> • ESSUDAZIONI |
| | | <ul style="list-style-type: none"> • GRAFFI • ABRASIONE • ESSUDAZIONI • DEPOSITI SUPERFICIALI |

| | | |
|---|--|--|
|  |  | <ul style="list-style-type: none"> • GRAFFI • ABRASIONE |
| |  | <ul style="list-style-type: none"> • ESSUDAZIONI • DEPOSITI SUPERFICIALI • LISCIVAZIONE DEL PLASTIFICANTE |

8.5.2 Bambola Olandese



Figura 26: Bambola Olandese

La bambola in *Figura 26* rappresenta un'olandese, questo si può dire vedendo le calzature tipiche di quel Paese, e il costume tradizionale. Questo è composto da una cuffia bianca, ormai ingiallita, in pizzo con una punta al centro e altre due punte laterali, dalla quale spuntano i capelli biondi, un corpetto nero con le rose ricamate, la gonna molto colorata a righe, il grembiule nero, le calze in lana nere e gli zoccoli in legno che da secoli rappresentano le scarpe da lavoro dei contadini in Olanda. Il vestito è stato cucito sulla bambola, quindi non presenta dei bottoni o altri tipi di aperture per poterlo cambiare. È alta 24 cm, il colore della pelle è chiaro, i dettagli del viso sono disegnati, ciglia, sopracciglia e gli occhi azzurri, le gote sono colorate di un rosa più intenso e la bocca è rossa.

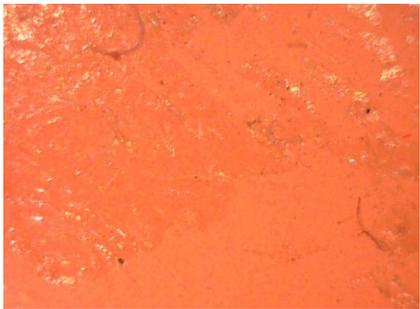
Sulla gonna, nel retro, è stata cucita un'etichetta in stoffa con il nome della fabbrica o negozio di produzione e i nome della città. "Dovina. ROTTERDAM-HOLLAND", mostrata in *Figura 27*.



Figura 27: Etichetta sul retro della gonna

Stato di conservazione della bambola olandese

La bambola si presenta apparentemente in un buono stato conservativo, ma da un'analisi più dettagliata si vede, grazie all'osservazione con il microscopio ottico a contatto un usura del tempo e dell'uso. In *Tabella 16* vengono mostrati i tipi di degrado.

| Tabella 16 | | |
|------------------------|--|---|
| Mappatura osservazioni | Immagini microscopio-ottico a contatto | Tipo di degrado |
| |  | Residui di colla utilizzata per attaccare i capelli sulla fronte della bambola |
| |  | <ul style="list-style-type: none"> • DEPOSITI SUPERFICIALI tra cui sporco e polvere • BLOOMING • ESSUDAZIONI • LISCIVAZIONE DEL PLASTIFICANTE |



Gamba destra

- GRAFFI hanno reso la superficie molto ruvida e facilita l'incastro di fili del vestito, sporco e polvere



- CRAQUELURE



- ESSUDAZIONI
- DEPOSITI SUPERFICIALI
- LISCIVAZIONE DEL PLASTIFICANTE



- ESSUDAZIONI
- LISCIVAZIONE DEL PLASTIFICANTE

8.5.3 Bambola Spagnola



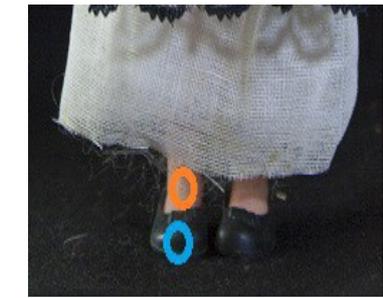
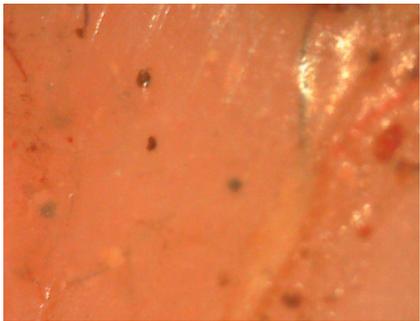
Figura 28: Bambola Spagnola

La bambola in *Figura 28* rappresenta una spagnola, vestita con gli abiti della tradizione. Una camicia bianca impreziosita da pizzi e ricami di rose, una gonna nera con ricami di fiori, un grembiule nero con dettagli in oro e pizzo nero, un fiocco sul petto realizzato con un cordoncino color oro, dei mutandoni bianchi nascosti sotto la gonna, e le scarpe nere in gomma che si possono togliere. Il dettaglio che fa capire che si tratta di una spagnola è il velo nero in testa, cioè la “mantilla” spagnola, che nasconde i capelli neri. Tutto il vestito è cucito sulla bambola, quindi difficile da sfilare. È alta 21 cm, i dettagli del viso come le ciglia e sopracciglia sono state disegnate, mentre gli occhi azzurri sono provvisti di un meccanismo che li fa aprire e chiudere.

Stato di conservazione della bambola spagnola

In *Tabella 17* vengono mostrati i diversi tipi di degrado della bambola spagnola, osservati tramite il microscopio ottico a contatto.

| Tabella 17 | | |
|------------------------|--|---|
| Mappatura osservazioni | Immagini microscopio-ottico a contatto | Tipo di degrado |
| |  | <ul style="list-style-type: none"> • ESSUDAZIONI • LISCIVAZIONE DEL PLASTIFICANTE |

| | | |
|---|--|---|
|  |  | <ul style="list-style-type: none"> • RESIDUI SUPERFICIALI polvere incastrata tra le dita |
|  |  | <ul style="list-style-type: none"> • Residuo di colla • CRAQUELURE |
|  |  | <ul style="list-style-type: none"> • ABRASIONE • GRAFFI |

8.6 La pellicola

In *Figura 29* è rappresentata una pellicola cinematografica con il formato 9,5 mm è chiamata anche

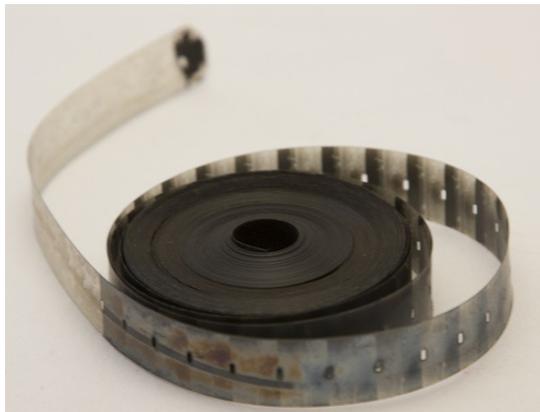


Figura 29: Pellicola

Bioframe, ed è stata prodotta dalla ditta francese “Pathè⁴⁰” che la commercializzò chiamandola “Pathè Baby”.

La caratteristica che la contraddistingue è la serie di fori al centro della pellicola.

Questa pellicola mostra una prima parte trasparente e poi inizia ad essere più scura, cioè la parte sviluppata. Infatti se viene messa controluce si possono vedere i frame. Fa parte di un gruppo di

pellicole conservate in una scatola di latta, tutte insieme arrotolate una sopra l'altra. Di solito viene conservata in una bobina metallica, l'originale si può vedere in *Figura 30* dove è incisa “Pathè baby Made in France”. Possono essere datate ad inizio del 1900.



Figura 30: Scatola di latta contenente le pellicole

Stato di conservazione della pellicola

La pellicola è forse l'oggetto che sta subendo di più il deterioramento, in particolare sta subendo le conseguenze di una conservazione non adeguata, la sistemazione in una scatola chiusa non è sicuramente stata la scelta ideale. Infatti i manufatti prodotti in acetato di cellulosa dovrebbero essere conservati ad una temperatura fresca e costante con un umidità ambientale non superiore al 50%. Se così non fosse l'acetato potrebbe perdere la sua elasticità fino allo scioglimento e alla

⁴⁰ La Pathé è una casa cinematografica fondata da C. Pathé nel 1896 a Vincennes, la quale controllava tutta la produzione dalla fabbricazione della pellicola alla distribuzione dei film.

produzione di acido acetico.

Infatti l'acetato di cellulosa è un polimero con scarsa stabilità chimica e dimensionale e non possiede grandi proprietà meccaniche. La poca stabilità si può attribuire al processo di idrolisi dell'acetato e alla liberazione di acido acetico, che pur non essendo un acido forte e ossidativo come quello liberato dal nitrato di cellulosa è comunque in grado di degradare il materiale polimerico. L'acido acetico è un sottoprodotto della deacetilazione, questa è il processo inverso dell'acetilazione che vede l'unione di un gruppo acetile con una molecola in questo caso invece viene eliminato un gruppo acetile.

Il degrado viene innescato dalle cattive condizioni ambientali, in presenza iniziale di acidi e con un'elevata umidità e temperatura in cui viene conservato l'oggetto, e il primo segnale di decadimento chimico è dato dal forte odore di aceto, definito anche "Sindrome dell'aceto", dovuto dal processo di deacetilazione, questo avviene insieme alla migrazione del plastificante che porta collosità superficiale.

Quindi è importante l'età degli oggetti, ovviamente con campioni invecchiati è più visibile il degrado, inoltre variazioni di umidità e temperatura sono più dannosi rispetto a valori costanti.

Il forte odore di aceto che si sente all'apertura della scatola, conferma il degrado che stanno subendo queste pellicole. In *Tabella 18* sono mostrate le varie forme di degrado sia per la pellicola sviluppata che per quella non sviluppata, tramite il microscopio ottico a contatto.

| Tabella 18 | |
|---|--|
| PELLICOLA NON SVILUPPATA | |
|  | <ul style="list-style-type: none">• RESIDUI SUPERFICIALI• LISCIVAZIONE DEL PLASTIFICANTE• MODIFICAZIONI DEL COLORE |

| | |
|--|---|
|  | <ul style="list-style-type: none"> • GRAFFI • LISCIVAZIONE DEL PLASTIFICANTE |
| PELLICOLA SVILUPPATA | |
|  | <ul style="list-style-type: none"> • GRAFFI • ABRASIONE • LISCIVAZIONE DEL PLASTIFICANTE |

8.7 Le fiches



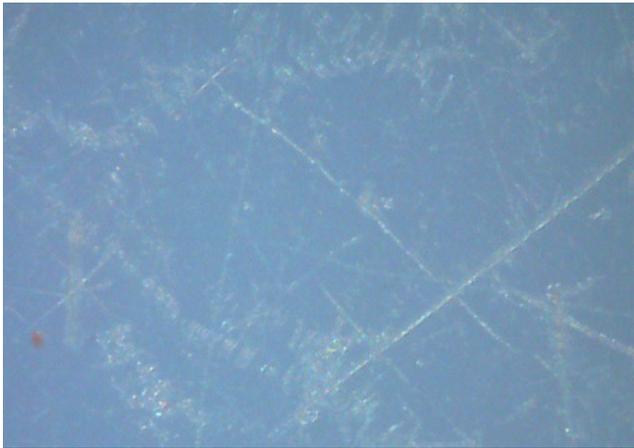
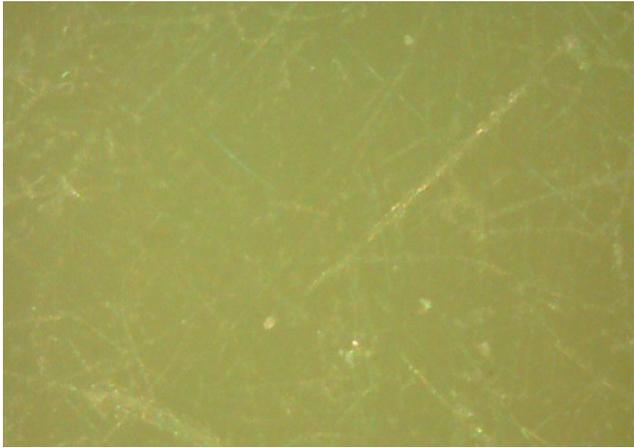
Figura 31: Fiches blu e verdi

La *Figura 31* rappresenta una collezione di dischi ovali in plastica. Dalle informazioni ottenute dal collezionista si tratta di vecchie fiches da gioco.

Possono essere datate a metà del '900 circa quando sulle fiches ancora non venivano incisi i numeri con i valori corrispondenti.

Stato conservazione delle fiches

Le fiches essendo oggetti che venivano molto manipolati per essere utilizzarli, riportano una forma di degrado data principalmente da graffi e abrasione. Questo è visibile sia ad occhio nudo sia osservandole tramite il microscopio ottico a contatto. In *Tabella 19* vengono mostrati i tipi di degrado delle fiches.

| Tabella 19 | |
|---|--|
|  | In entrambe le fiches, sia quella blu sia quella verde sono visibili gli stessi tipi di degrado: |
|  | <ul style="list-style-type: none">• GRAFFI• ABRASIONE• BLOOMING• DEPOSITI SUPERFICIALI• MODIFICAZIONE DEL COLORE |

9 Risultati e discussioni

La finalità dello studio di caratterizzare i campioni è quello di riuscire ad ottenere informazioni sulla loro composizione.

Per identificare la struttura dei campioni è stata eseguita un'analisi di spettroscopia infrarossa che ha permesso di mostrare i gruppi funzionali caratteristici dei polimeri[26]. Osservando gli spettri si possono vedere diverse intensità dovute per la sensibilità dello strumento o per la struttura del

polimero. Come detto lo scopo di questa indagine è esaminare lo spettro del campione prodotto dall'analisi IR, identificare i picchi e associarli ai moti vibrazionali delle unità che appartengono ai diversi polimeri[26]. Vengono poi confrontati, gli spettri, con la letteratura in modo da individuare il tipo di plastica che costituisce ogni singolo oggetto preso in analisi. Bisogna ricordarsi che le plastiche comprendono uno o una miscela di polimeri e, se aggiunti, diversi tipi di additivi. Ma per identificare una plastica, il componente determinante è il polimero, che ne costituisce gran parte della formulazione.

Per la discussione dei risultati delle analisi XRF sono stati commentati solo gli oggetti con forti presenze di elementi, tutte le concentrazioni dei vari componenti sono riportati in *Appendice 3*.

8.1 Fenol formaldeide (bachelite)

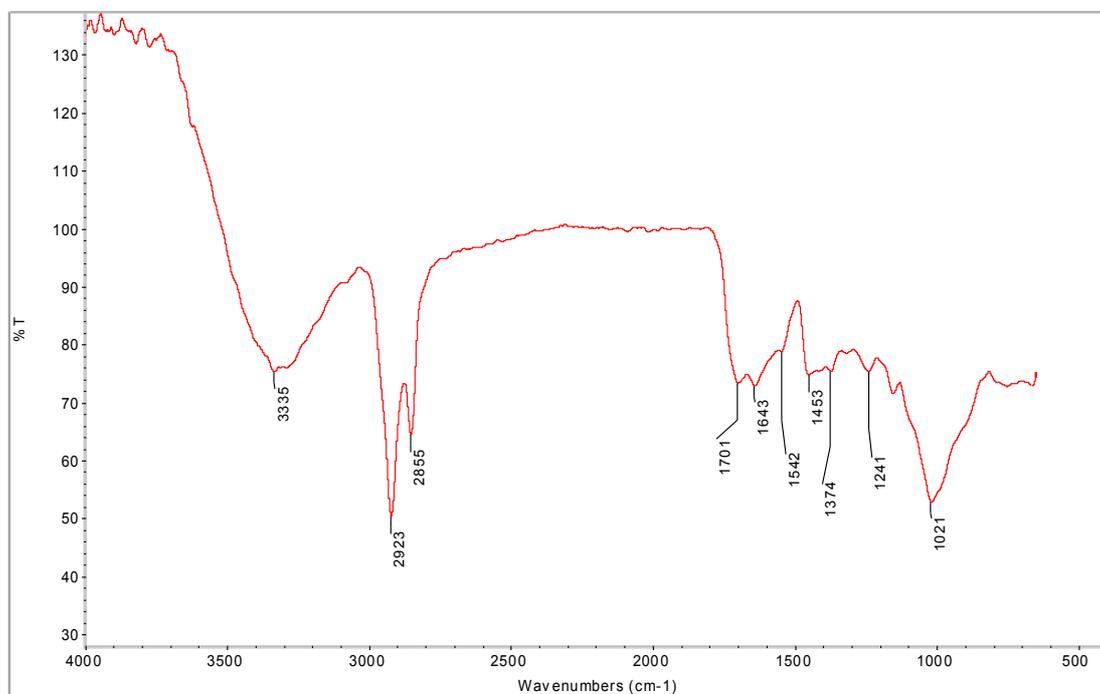


Figura 32: Spettro IR delle cuffie

Per riconoscere la bachelite, bisogna ricordarsi che essa è realizzata dalla reazione di sintesi tra fenolo e formaldeide, quindi dalla letteratura [27] sono stati assegnati i picchi caratteristici sia del fenolo sia della formaldeide. Nella *Tabella 20* vengono schematizzati i picchi caratteristici per determinare il fenolo e la formaldeide[27].

| Tabella 20 | | |
|-----------------------------------|---------------------------|-------------------------|
| Numero d'onda (cm ⁻¹) | Tipo di vibrazione | Gruppo Funzionale |
| FENOLO | | |
| 3308 | Stretching | -OH- |
| 3026 | Stretching | CH insaturo |
| 1594 | | C=C anello aromatico |
| 1498 | | C=C anello aromatico |
| 1475 | | C=C anello aromatico |
| 1370 | Bending | -OH- |
| 1224 | Stretching asimmetrico | -C-C-O- |
| 1170 | Deformazione in-plane | -CH- aromatico |
| 1153 | Stretching | -C-O- |
| 1073 | Stretching | -C-OH- |
| 1023 | | -C-OH |
| 999 | | -CH |
| 887 | | -CH |
| 810 | Stretching asimmetrico | -C-C-OH gruppo fenolico |
| 748 | Deformazione out-of-plane | -C-H aromatico |
| 690 | Bending | Anello |
| FORMALDEIDE | | |
| 3350 | Stretching | -OH |
| 2980 | Stretching | -CH |
| 2914 | Bending | -CH |
| 1644 | Stretching | C=O |
| 1447 | Bending | -CH |
| 1158 | Stretching | -C-O- |
| 1108 | | -C-OH |
| 1023 | | -C-OH |
| 992 | | -CH |
| 911 | | |
| 671 | | |

I picchi caratteristici del fenolo corrispondono a numeri d'onda di 1594, 1498, 1224, 1170, 999 e 748 cm⁻¹, mentre i caratteristici segnali della formaldeide sono indicati a 1108, 1023 e 992 cm⁻¹[27].

Lo spettro IR in *Figura 32* mostra la caratterizzazione della fenol-formaldeide indicata dalle sue

bande caratteristiche

Le bande a circa 3300 cm^{-1} indicano il legame ossidrilico OH, dovuto alla presenza del fenolo, composto aromatico, cioè molecole formate da anelli stabili di sei atomi di carbonio, in cui uno o più gruppi ossidrilici sono legati ai gruppi del benzene[4-19-20-21], in particolare in questo spettro il segnale al numero d'onda 3335 cm^{-1} , può essere attribuita allo stretching del legame OH.

Tra i numeri d'onda a 3000 e 2840 cm^{-1} si vedono i segnali di stretching vibrazionale simmetrico e asimmetrico del legame CH_2 , in questo spettro corrispondono a 2923 e 2855 cm^{-1} [4-21].

Il picco a 1643 cm^{-1} è attribuito alle vibrazioni di stretching dell'anello benzenico, cioè lo stretching del legame $\text{C}=\text{C}$ [4-20-21-27].

Il segnale a 1453 cm^{-1} indica la deformazione nel piano del legame CH_2 [4], mentre il picco a 1241 cm^{-1} mostra la deformazione nel piano dell'anello benzenico-O[4], cioè la vibrazione del gruppo fenolico[20]. Il picco a circa 1370 cm^{-1} corrisponde al fenolo OH, in particolare in questo spettro si nota a 1374 cm^{-1} [27]. Queste ultime bande sono caratteristiche per determinare la presenza del fenolo insieme alla banda a 3335 cm^{-1} [19].

In ultimo la banda a 1021 cm^{-1} corrisponde allo stretching vibrazionale del legame C-O del tratto $-\text{CH}_2\text{OH}$ -[4-20-21].

In questo spettro sono riconoscibili altri due picchi che corrispondono alla presenza di lignina⁴¹ nel materiale. Infatti fin dagli inizi del 1900 per ridurre il restringimento durante lo stampaggio e per garantire una maggiore resistenza durante la compressione, venivano aggiunti, durante la formazione, additivi come la farina di legno o la polvere di cellulosa, realizzati dagli scarti del legno, all'interno della fenol-formaldeide[4]. La lignina è stata addizionata per la sua somiglianza strutturale con la bachelite[6]. Infatti la lignina si può identificare tramite l'analisi IR grazie ad un caratteristico segnale intorno a 1505 cm^{-1} circa, prodotto dallo stretching dell'anello aromatico. In particolare in questo spettro è visibile nella banda (spalla) a 1542 cm^{-1} [22]. Questo segnale può diminuire nel tempo se il materiale viene esposto alla luce del sole o ai raggi UV [w28]. Invece le bande nell'intervallo tra 1705 - 1715 cm^{-1} possono essere collegate a gruppi carbonilici non coniugati[6], ed essere il risultato della degradazione della lignina. L'aumento di questa banda può essere attribuito alla scissione della catena che risulta dalla formazione dei radicali fenolici, mentre la sua diminuzione si presenta come il risultato delle reazioni di condensazione[21-22], dovuto dopo la scissione della catena che hanno liberato radicali formando legami idrogeno[21].

41 La lignina è un composto aromatico, al cui interno sono contenuti alcoli fenolici che la rendono reattiva e particolarmente acida [22]

Sapendo che la reazione di formazione della fenol-formaldeide si verifica per sostituzione elettrofila della formaldeide in una posizione libera dell'anello aromatico. E proprio la presenza di grandi quantità di gruppi ossidrilici derivati dalle unità fenoliche nella struttura della lignina, permettono l'attivazione di queste posizioni, rendendole reattive con la formaldeide[23], e infatti i gruppi formaldeide nel polimero reagiscono con i gruppi ossidrilici della lignina[4].

La degradazione della lignina può anche essere collegata sia allo stretching asimmetrico del legame C-H a circa 1465 cm^{-1} che diminuisce di intensità, sia ai fenoli liberi presenti nella struttura, che si possono individuare dallo stretching OH visibile nell'intervallo tra $3640\text{-}3530\text{ cm}^{-1}$ e lo stretching del legame C-O a 1205 cm^{-1} [22].

Tra gli elementi rilevati con l'analisi XRF è emersa una buona presenza di Fe, questo compare come possibile impurità nel materiale.

Osservando il confronto, *Figura 33* tra lo spettro delle cuffie e lo spettro di un secondo campione il coltello, è stato possibile determinare la composizione del materiale anche per questo attribuibile alla fenol-formaldeide. Tra i due non emerge una grande differenza se non per la presenza di un picco più evidente nello spettro del campione coltello a 1158 cm^{-1} che indica lo stretching del gruppo C-O[27].

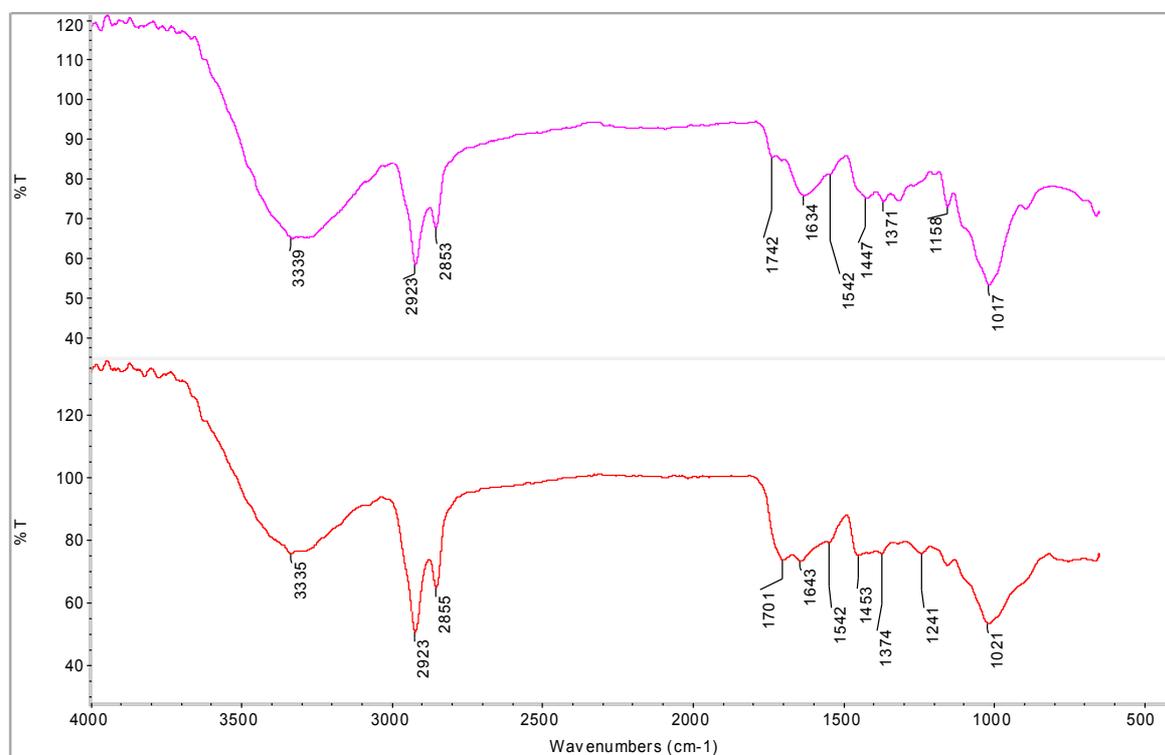


Figura 33: Spettro IR del coltello Spettro IR delle cuffie

Nella *Figura 34* viene mostrato lo spettro del campione coltello.

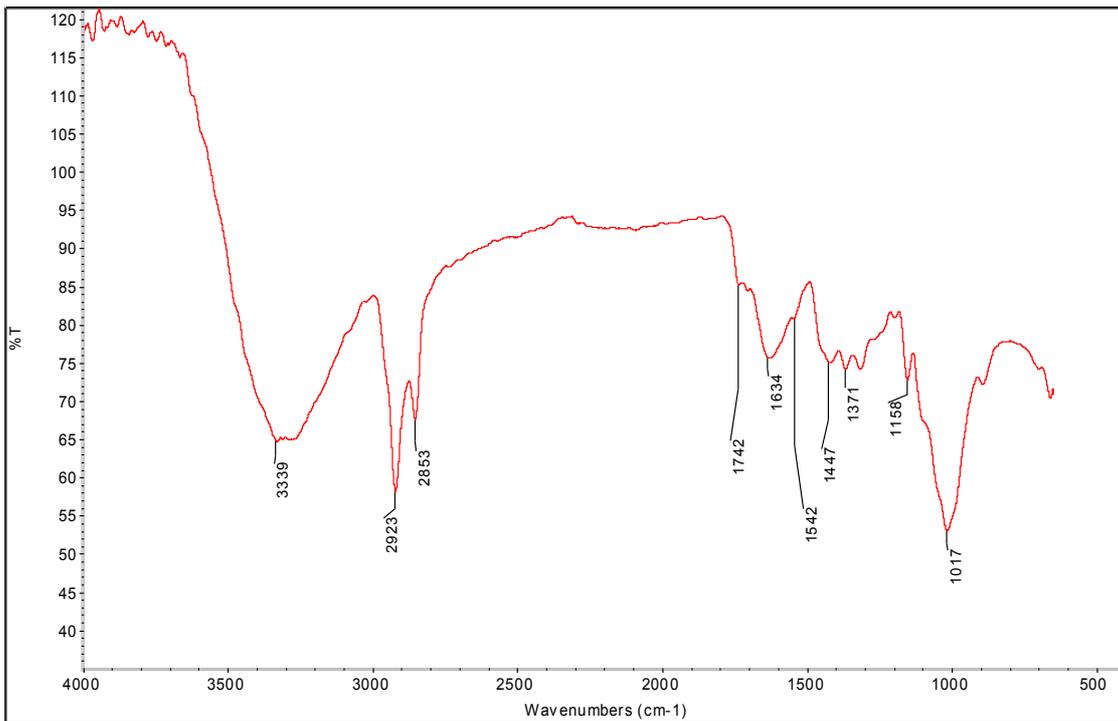


Figura 34: Spettro IR del coltello

9.2 Acetato di cellulosa

In *Figura 35* viene mostrato il confronto tra il campione della pellicola esposta con quello della pellicola sviluppata, e si può vedere che entrambi i campioni hanno la stessa composizione polimerica, infatti tra i due si nota una corrispondenza dei picchi anche se con una intensità leggermente diversa.

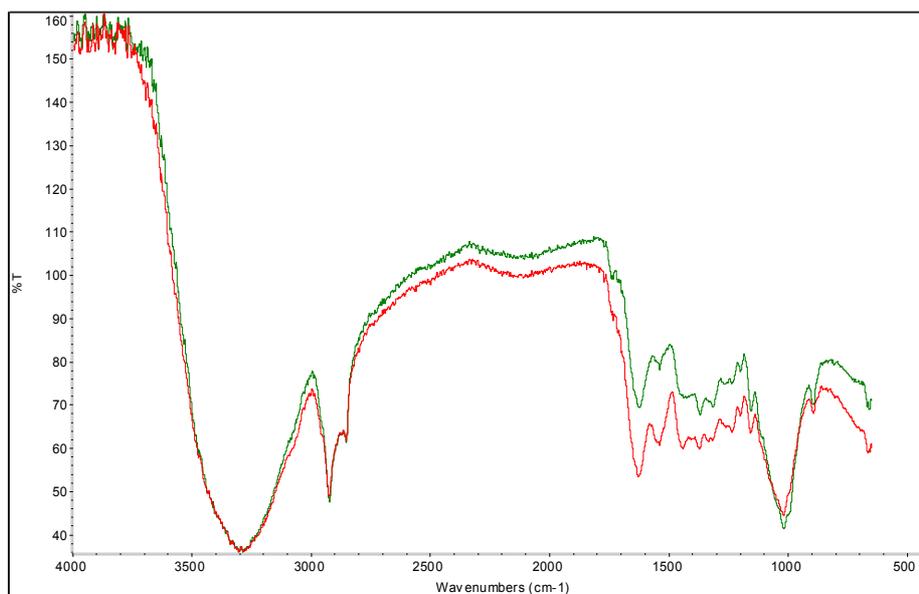


Figura 35: spettro IR pellicola esposta spettro IR pellicola sviluppata

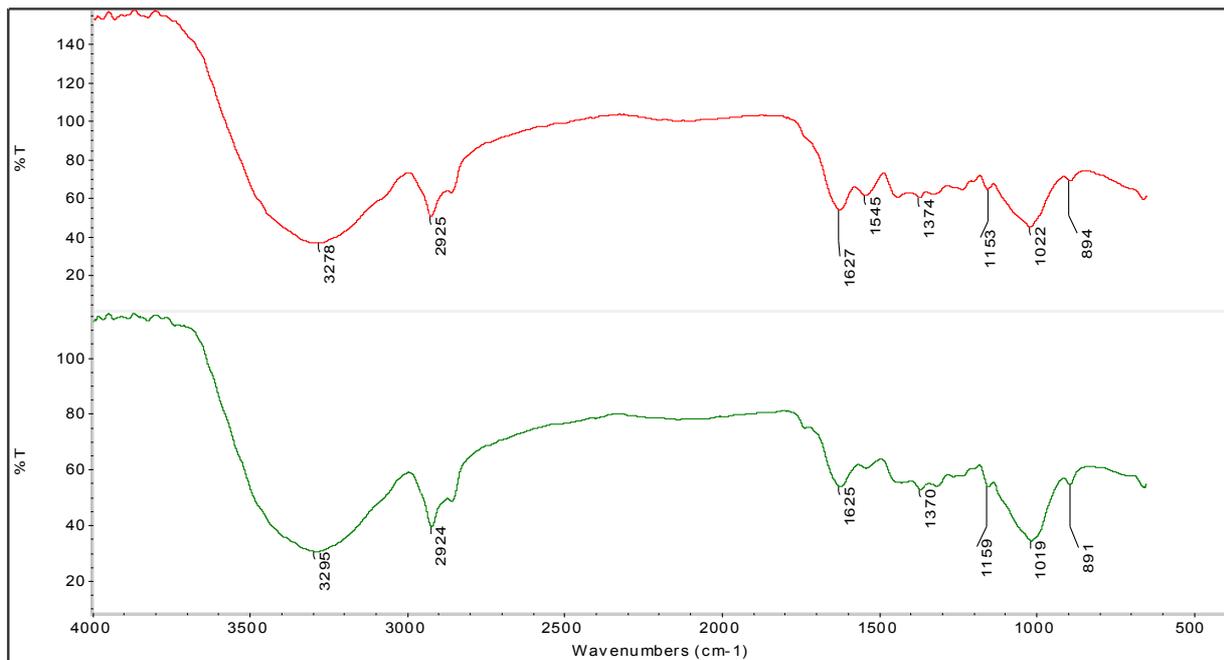


Figura 36: *spettro IR pellicola esposta* *spettro IR pellicola sviluppata*

Inserendo i numeri d'onda, *Figura 36*, è più visibile il confronto tra i due campioni.

Le bande dei due campioni corrispondono alle frequenze tipiche dell'acetato di cellulosa: si notano a circa 3480 cm^{-1} per il gruppo OH, a circa 1738 cm^{-1} per lo stretching del gruppo carbonile C=O[17-25-29], a 1215 cm^{-1} lo stretching del C-O e[25-29], a circa 1370 cm^{-1} il picco per indicare il legame C-H, che si può utilizzare per indicare la degradazione dell'acetato di cellulosa[17], e infine 1064 cm^{-1} per indicare lo stretching del legame C-O[4-29].

Le bande vibrazionali a 3278 e 3295 cm^{-1} [24] corrispondono agli stretching del gruppo OH che si uniscono per formare legami ad idrogeno, e quindi determinano la presenza di acqua, causa del degrado dell'acetato di cellulosa molto sensibile, appunto, all'assorbimento di umidità. Queste bande indicano la riduzione dei gruppi ossidrilici dovuto ai fenomeni di degradazione [40].

I picchi a 2924 e 2925 cm^{-1} si possono attribuire alle vibrazioni di stretching dei gruppi funzionali CH_3 [24-28-45].

Le bande di assorbimento a circa 1580 e 1600 cm^{-1} indicano le vibrazioni strutturali di un anello aromatico, in particolare sono presenti nello spettro della pellicola esposta mentre nella pellicola sviluppata si presenta come una banda meno intensa[28]. Il picco a circa 1589 cm^{-1} indica la formazione di prodotti insaturi ed è attribuibile allo stretching del legame C=C[39], nello spettro della pellicola esposta è visibile al numero d'onda di 1545 cm^{-1} .

Le bande a circa 1368 e 1009 cm^{-1} corrispondono alla localizzazione di un plastificante ftalato, il

trifenilfosfato, il più comune nella realizzazione dell'acetato della cellulosa[24-28].

Bisogna ricordare che per formare l'acetato di cellulosa vengono adoperate grandi quantità di plastificanti, e così l'interpretazione dei dati risulta essere più complessa visto che i picchi del plastificante si possono sovrapporre a quelli dell'acetato di cellulosa[17].

In particolare [24] a 1368 cm^{-1} fa corrispondere i vari modi di bending del legame C-H, [4] indica questo segnale come una deformazione planare del legame CH_2 , mentre [25] lo attribuisce ad una deformazione simmetrica del gruppo CH_3 , invece il picco a 1009 cm^{-1} , insieme al segnale a 1156 cm^{-1} , sono attribuibili agli stretching degli esteri C-O-C[24-25].

Negli spettri questi segnali si vedono a 1374 e 1022 per la pellicola esposta, mentre per la pellicola sviluppata si trovano a 1370 e 1019cm^{-1} .

Degradandosi il polimero ha una perdita dei gruppi acetati, quindi una diminuzione della grandezza del picco del legame C=O, in rapporto con i legami C-H per i materiali più degradati, e un aumento del picco O-H, tornando così a manifestarsi come cellulosa[17], questo si verifica maggiormente con l'aumentare della temperatura durante la decomposizione dell'acetato di cellulosa[39]. In *Tabella 21* vengono riportati i segnali caratteristici della cellulosa[40].

| Tabella 21 | | | |
|------------------------------|-----------------------------------|------------------------|----------------------|
| IDENTIFICAZIONE IR CELLULOSA | | | |
| Banda | Numero d'onda(cm^{-1}) | Tipo di vibrazione | Gruppo funzionale |
| Acqua assorbita | 3329 | Bending | OH |
| Banda zona amorfa | 2896 | Stretching | C-H |
| Banda cristallina | 1427 | | |
| Banda cristallina | 1371 | Stretching | C-H |
| Banda zona amorfa | 1157 | Stretching simmetrico | C-C; C-O; C=O |
| | 1107 | Stretching asimmetrico | Anello polisaccaride |
| | | Stretching | C-C; C-O |
| | 1052 | Stretching | C-C; C-O; C=O |
| | 1030 | Stretching | C-O anello |
| | 1005 | Stretching | C-O scheletro |
| | | | polisaccaridico |
| Banda zona amorfa | 897 | Stretching | C-O-C |

I segni di degradazione dell'acetato di cellulosa possono essere la formazione dei legami C=C, dovuti per il processo di acetilazione, o l'aumento dell'area dello stretching OH, dovuto il degrado alla forte instabilità del materiale[28-39].

Se i campioni fossero stati sottoposti ad alte temperature di circa 450°C ci sarebbe la scissione dell'anello glicosidico e la volatilizzazione del gruppo acetato in acido acetico, quindi le bande nell'intervallo tra 1800 e 900 cm^{-1} svanirebbero[39]. La presenza di bande tra i 900 e 800 cm^{-1} si possono attribuire alla formazione di un composto aromatico dovuto alla degradazione[39], e cioè a circa 898 cm^{-1} per il bending C-H. Infatti si mostrano a numeri d'onda di 891 cm^{-1} per il campione della pellicola sviluppata e 894 cm^{-1} per il campione della pellicola esposta.

Con il degrado del polimero gli spettri dell'acetato di cellulosa presentano una diminuzione di intensità a 1651 cm^{-1} , che indica lo stretching del legame C=O, prodotto a seguito della scissione dei legami glicosidici. Grazie quindi alla diminuzione di quest'ultimi e alla presenza di prodotti insaturi con la formazione di doppi legami C=C che aumentano con l'aumentare della temperatura, fino a circa 350°C[39]. La diminuzione di intensità della banda a 1630 cm^{-1} circa, indica la presenza del gruppo carbonilico[39], infatti se i campioni sono stati sottoposti ad alti livelli di umidità si vede la presenza della banda del bending dell'acqua a 1640 cm^{-1} che copre il legame carbonile[40]. La degradazione può essere determinata con il picco intorno a 1720 cm^{-1} che serve ad indicare lo stretching del gruppo carbonile[17-24].

Con il processo di acetilazione la banda del carbonile a 1746 cm^{-1} chiara ed evidente per un campione inalterato di acetato di cellulosa, scompare insieme all'aumento della ampia banda dell'ossidrile a 3400 cm^{-1} , e l'aumento di intensità della banda a circa 1646 cm^{-1} prodotta dall'acqua assorbita[45].

9.3 Polivinilcloruro

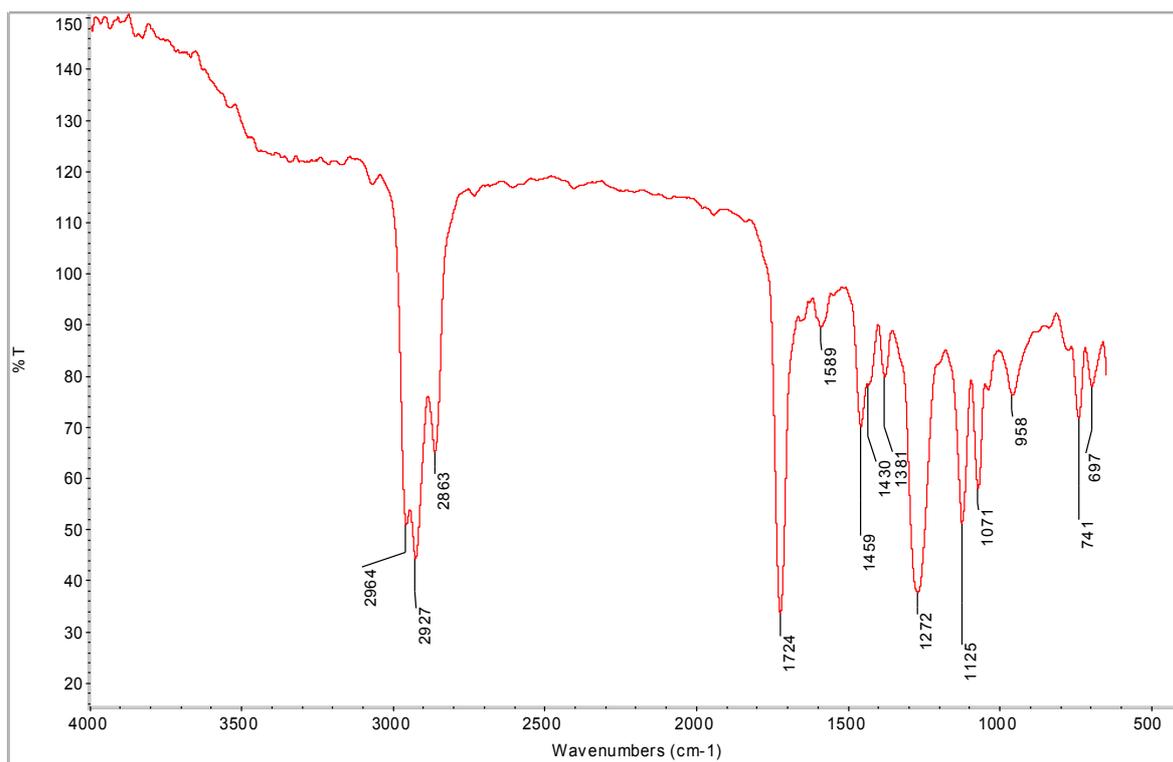


Figura 37: Spettro IR della scarpa bambola spagnola

Il PVC è un materiale polimerico relativamente stabile rispetto ad altri materiali come ad esempio l'acetato di cellulosa che risente soprattutto dell'umidità. È comunque facile trovare in letteratura un ampio picco con un numero d'onda di 3500-3400 cm⁻¹ circa, che indica il legame ossidrilico OH, causato da un forte assorbimento di acqua da parte del PVC[w27].

In questo spettro, *Figura 37*, si prendono in analisi i segnali del PVC, e si notano le sue bande caratteristiche a 2964, 2915, 2853 cm⁻¹ che corrispondono allo stretching simmetrico e asimmetrico del gruppo CH [w27] e allo stretching di CH₂. Infatti i picchi che si trovano in una fascia circa tra i 3000 e i 2800 cm⁻¹ corrispondono allo stretching del legame CH, il picco con il numero d'onda più alto lo stretching asimmetrico mentre quello con il più basso indica lo stretching simmetrico[w27]. In particolare nello spettro dell'oggetto preso in analisi, queste bande si trovano ai numeri d'onda di 2964, 2927 e 2863 cm⁻¹[25-4].

Il picco a 1459 e 1381 m⁻¹ corrispondono allo stretching del gruppo alifatico [w27] CH [4], mentre con il picco a 1430 m⁻¹ si indica la deformazione nel piano del gruppo CH₂[4-25].

La bande che determinano lo stretching del gruppo C-O si trovano a numeri d'onda di 1272, 1125 e 1071 cm⁻¹[4]. Per [4] il segnale a 958 cm⁻¹ indica lo stretching del legame C-C, che determina la

catena principale del PVC, mentre per [25] e [w27] lo stretching del legame C-C viene indicato a 1095 cm^{-1} e intorno ai 964 cm^{-1} si trova il segnale che determina la deformazione del CH_2 . Il picco a 741 cm^{-1} indica lo stretching del legame C-H, e infine a 697 cm^{-1} si trova lo stretching del legame C-Cl[4-25]. Grazie a questi picchi è stato facile caratterizzare il PVC come sostanza principale di questo campione, ma grazie al picco a 1724 cm^{-1} , che indica lo stretching del gruppo carbonilico C=O, si può sostenere che ci sono tracce di un plastificante [4-25], e in letteratura la banda caratteristica a 1740 cm^{-1} corrisponde al più comune tra i plastificanti del PVC, il 2-etililftalato (DEHP)[w29-4].

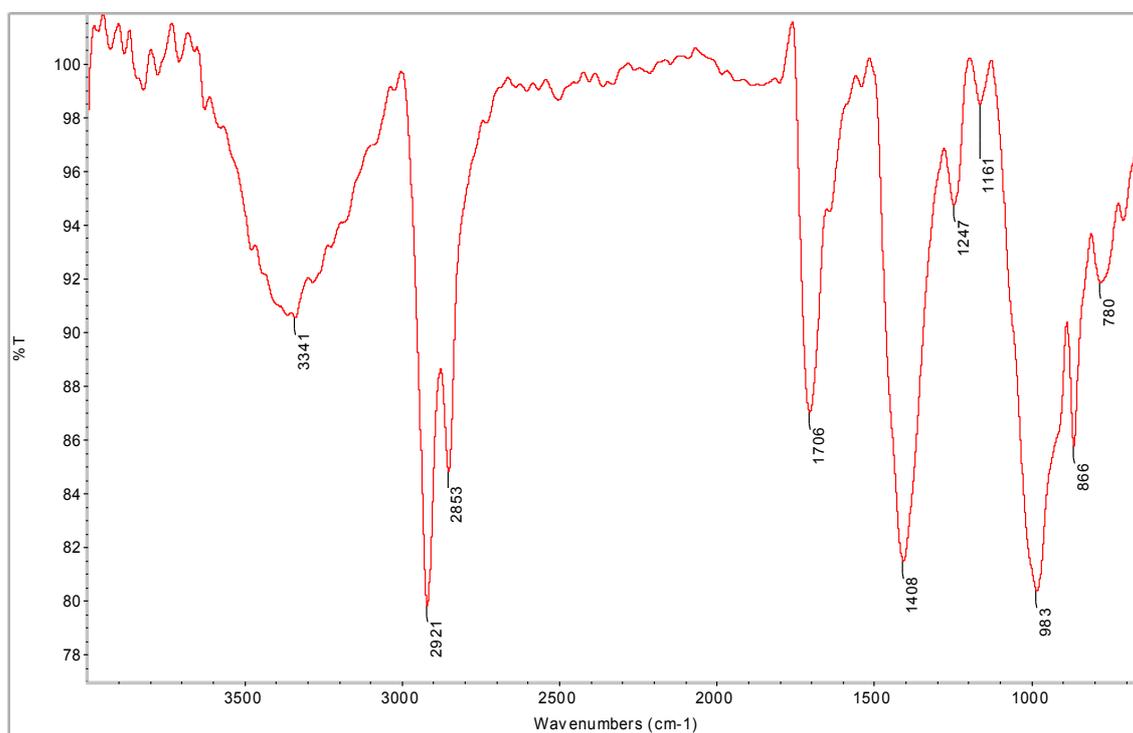


Figura 38: Spettro IR del disco Decca

Lo spettro in *Figura 38* invece rappresenta il campione del disco Decca, anche in questo caso si parla di PVC. Si riconoscono anche qui i picchi caratteristici del polimero.

Alcuni picchi del polimero vengono coperti dalle bande di altre sostanze presenti nel campione.

Subito si può notare la forte presenza di CaCO_3 , carbonato di calcio, utilizzato come riempitivo nelle regioni tra $1490\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$ per la vibrazione di stretching del gruppo CO_3^{2-} e tra $910\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ per il bending del legame O-C-O[51], infatti le bande caratteristiche che indicano la presenza di dosi elevate di CaCO_3 si possono notare a numeri d'onda di 1404 e 874 cm^{-1} [40-w28]. In particolare in questo spettro queste due bande si possono vedere molto intense e larghe a 1408 e 866 cm^{-1} . Inoltre si vede la presenza di una terza sostanza nel campione, la gommalacca utilizzata come

legante nella produzione dei vecchi dischi. I segnali caratteristici della gommalacca vengono riportati in *Tabella 22*[51].

| Tabella 22 | | |
|-----------------------------------|--------------------|-------------------|
| IDENTIFICAZIONE IR GOMMALACCA | | |
| Numero d'onda(cm^{-1}) | Tipo di vibrazione | Gruppo Funzionale |
| 3600-3200 | Stretching | OH |
| 3100-2800 | Stretching | C-H |
| 1740-1640 | Stretching | C=O |
| 1650-1600 | Stretching | C-C |
| 1480-1300 | Bending | C-H |
| 1300-900 | Stretching | C-O |

E infatti la gommalacca è visibile nelle bande a 1706 e 780 cm^{-1} .

La presenza di CaCO_3 viene confermata anche dall'analisi XRF che rileva un forte livello di Ca, utilizzato come riempitivo o carica.

9.4 Cloruro acetato di vinile

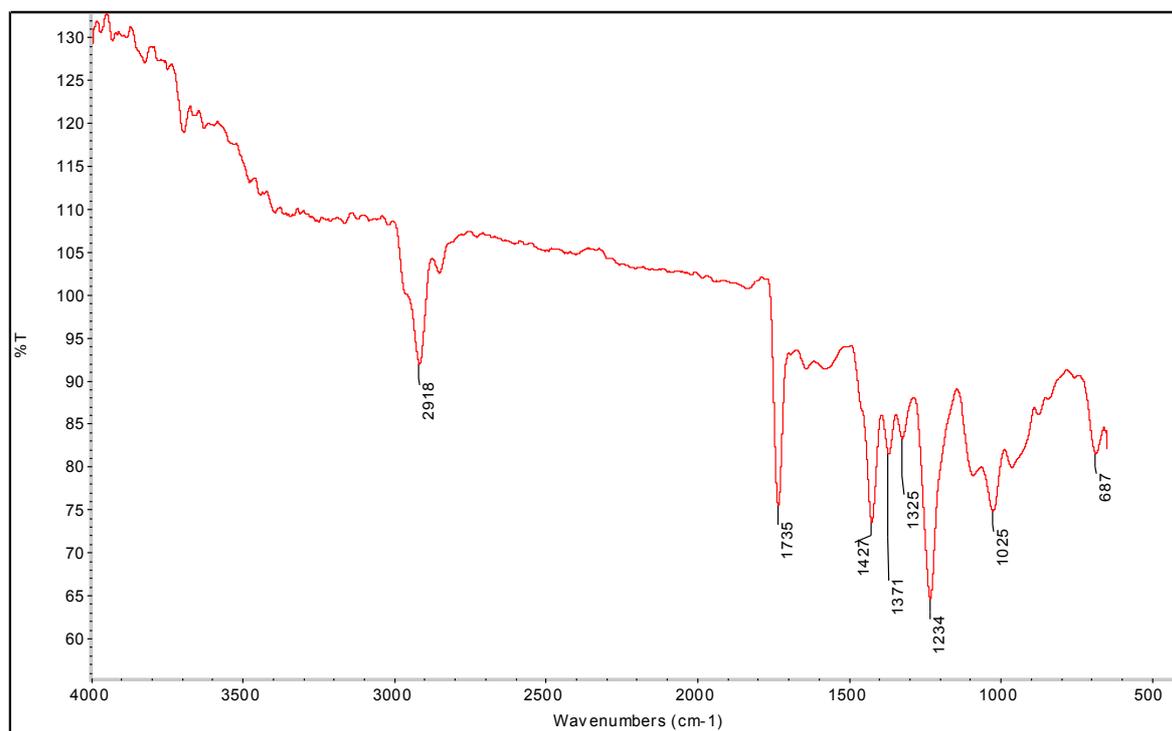


Figura 39: Spettro IR disco 45 giri

Per le sostanze composte si possono notare i picchi caratteristici di entrambi i componenti, però è possibile che i picchi siano più ampi, cioè che ci sia una sovrapposizione di bande, e meno definiti

se si analizzasse il materiale puro e quindi meno definito che per i materiali puri[35].

La *Figura 39* mostra lo spettro di assorbimento IR del copolimero, cloruro acetato di vinile del campione del disco 45 giri.

I picchi nell'intervallo tra 3000 e 2850 cm^{-1} corrispondono allo stretching simmetrico e asimmetrico del gruppo CH [w27] e allo stretching di CH_2 . In particolare nello spettro dell'oggetto preso in analisi, si vede un forte picco a 2918 cm^{-1} . La presenza dell'assorbimento dei gruppi dell'acetato è data dalla regione tra 1790 e 1680 cm^{-1} [36], in particolare a 1735 cm^{-1} si può notare lo stretching del legame carbonilico C=O[33]. La vibrazione di bending del gruppo C-H e CH_2 si verifica a 1427 cm^{-1} [35-36].

A 1234 cm^{-1} si trova il picco che indica lo stretching del legame C-O[35-36], e una struttura a doppio picco per indicare le vibrazioni del legame dei gruppi CH_2 rispettivamente a 1371 e 1427 cm^{-1} [35]. Il picco a 1325 cm^{-1} indica il bending del legame C-H[1], mentre a 1025 si può vedere lo stretching del legame -CH-OCOCH₃[36].

La banda collocata nell'intervallo tra 600 e 690 cm^{-1} è generalmente assegnata alle vibrazioni del legame C-Cl cm^{-1} [33], qui visibile a numeri d'onda di 687 cm^{-1} .

Dall'analisi XRF si può confermare la caratterizzazione del materiale come un cloruro vista l'elevata quantità di cloro.

9.5 Polietilene a bassa densità

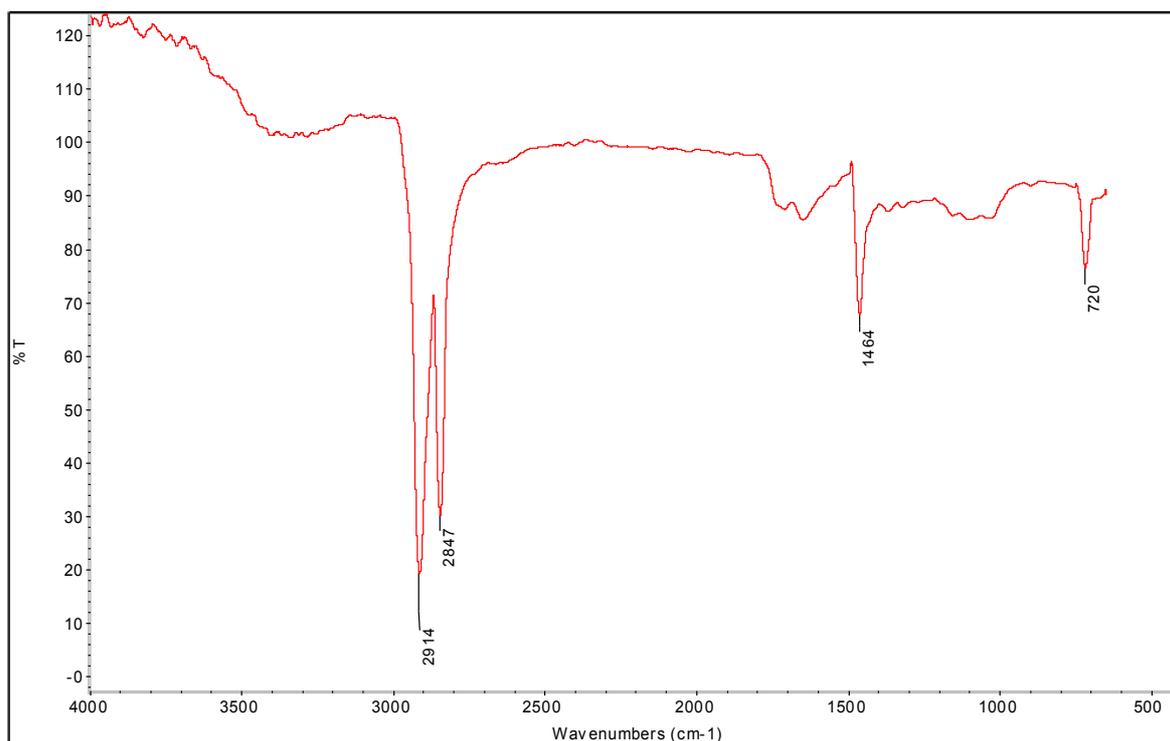


Figura 40: Spettro IR timone barchetta

Lo spettro, in *Figura 40*, mostra l'aspetto IR, inequivocabile, del polietilene a bassa densità, determinato dalle vibrazioni che vengono generate dai gruppi funzionali che lo compongono. Le bande vibrazionali caratteristiche di questo materiale polimerico, la cui struttura chimica è $-\text{[CH}_2 - \text{CH}_2\text{]}_n-$, dimostrano la presenza delle catene dei gruppi funzionali CH_2 , e sono collocate nelle zone a numero d'onda circa $2921, 2851, 1467$ e 725 cm^{-1} [31].

In particolare in questo spettro si possono vedere a 2914 cm^{-1} lo stretching asimmetrico e a 2847 cm^{-1} lo stretching simmetrico delle due bande molto intense dovute allo stretching dei gruppi funzionali CH_2 . A 1463 cm^{-1} invece corrisponde lo scissoring, e a 720 cm^{-1} il rocking[4-30-31].

Osservando la letteratura, l'assenza di bande nell'intervallo tra 1380 e 1300 cm^{-1} indica lo spettro del polietilene con una cristallinità al 100%[30], e in particolare se è presente la banda a 1342 cm^{-1} circa, questa indica il wagging del legame CH_2 [30-32].

Per la barchetta le misure per l'analisi XRF sono state effettuate in diversi punti, il tetto blu nel quale sono presenti il titanio e il cobalto, utilizzati come pigmenti bianco e blu, sulla parte bianca dove c'è un'elevata quantità di titanio che deriva dal TiO_2 utilizzato come pigmento bianco.

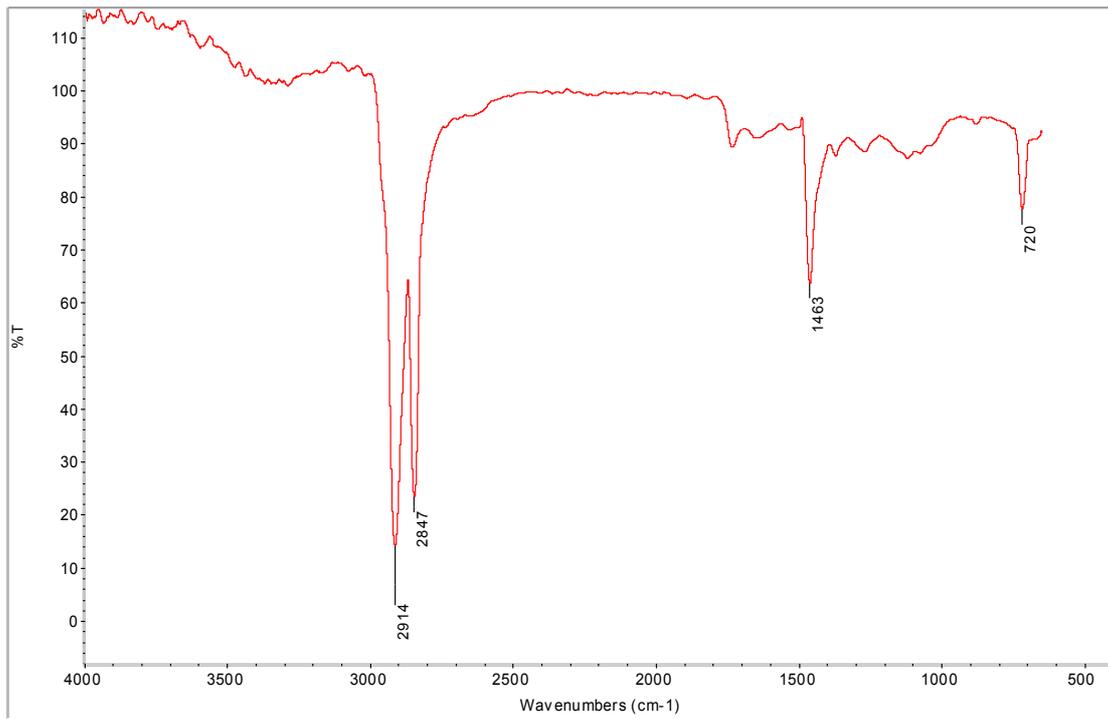


Figura 41: Spettro IR piede bambola spagnola

In *Figura 41* invece, viene mostrato lo spettro IR di un altro campione il piede della bambola spagnola. Anche in questo caso si può affermare, guardando il suo aspetto, che si tratta di polietilene. Infatti sono presenti le quattro bande caratteristiche del materiale polimerico, in particolare ai numeri d'onda di 2914, 2847, 1463 e 720 cm^{-1} .

9.6 Polistirene

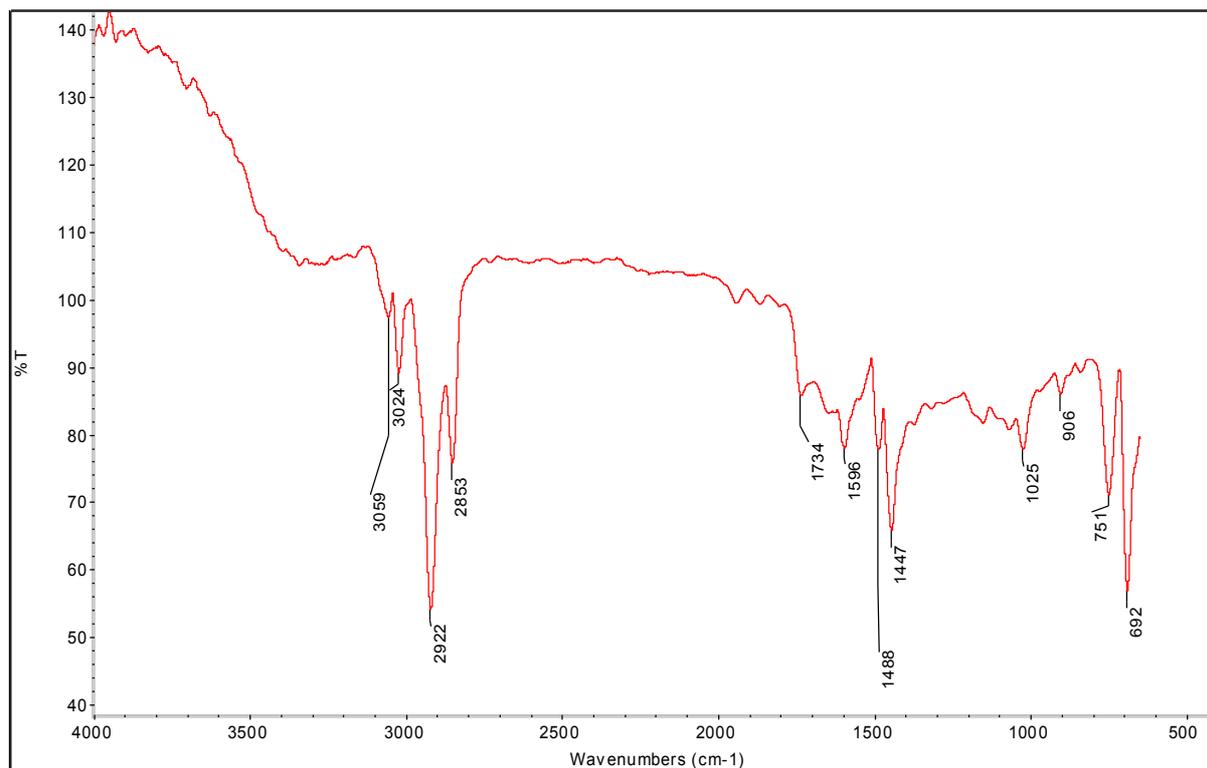


Figura 42: Spettro IR mano bambola olandese

Lo spettro IR in *Figura 42*, mostra la presenza di gruppi funzionali tipici del polistirene, un composto aromatico. Il polistirene mostra bande nitide a numeri d'onda circa 3025, 2913, 2845, 1600, 1492, 1451, 1155, 1028, 755 e 695 cm^{-1} [37]. I picchi tra i 3200 e 2700 cm^{-1} indicano i segnali dello stretching dell'alchene e degli anelli aromatici e quelli dello stretching C-C[w30].

In particolare a 3059 e 3024 cm^{-1} si vedono gli stretching aromatici del gruppo C=H e a 2922 e a 2853 cm^{-1} le tensioni simmetriche e asimmetriche del gruppo CH_2 [4-34-37]. Tra i valori 2000 e 1600 cm^{-1} si possono notare le bande deboli di vibrazione di combinazione di due segnali, lo stretching del gruppo funzionale del carbonile e dell'anello aromatico[w30-w31]. Questo è dovuto all'utilizzo di un iniziatore come il perossido di benzoile, che si divide in due radicali uguali e così è possibile notarli a questi valori[w30]. In particolare a 1734 cm^{-1} corrisponde il segnale dell'anello aromatico monosostituito[34]. Intorno ai valori di numeri d'onda di 1500 cm^{-1} si possono notare i segnali del doppio legame carbonio e del CH_2 [w30], infatti la banda a 1488 cm^{-1} identifica lo stretching del legame C=C e la deformazione del legame CH_2 è visibile nel segnale a 1447 cm^{-1} [34-37-w30-w31]. A numeri d'onda tra i 1225 e i 950 cm^{-1} corrispondono le bande dell'impronta digitale[w31], in particolare a 1025 cm^{-1} le flessioni del legame C-H nel piano, mentre a 906 e 751

cm^{-1} le deformazioni C-H fuori dal piano[4-34]. La banda collocata intorno a 700 cm^{-1} è generalmente assegnata alla vibrazione di bending del legame C-H fuori del piano[33], qui si può vedere a numero d'onda di 692 cm^{-1} , corrispondere quindi al bending non planare del legame C-H. Per l'analisi XRF la misura è stata effettuata sullo zigomo destro della bambola. Si rileva una forte presenza di Ca che deriva dal CaCO_3 usato come riempitivo o carica, e un'altrettanta quantità elevata è data dal Ti, derivante del biossido di titanio TiO_2 che si comporta come pigmento bianco.

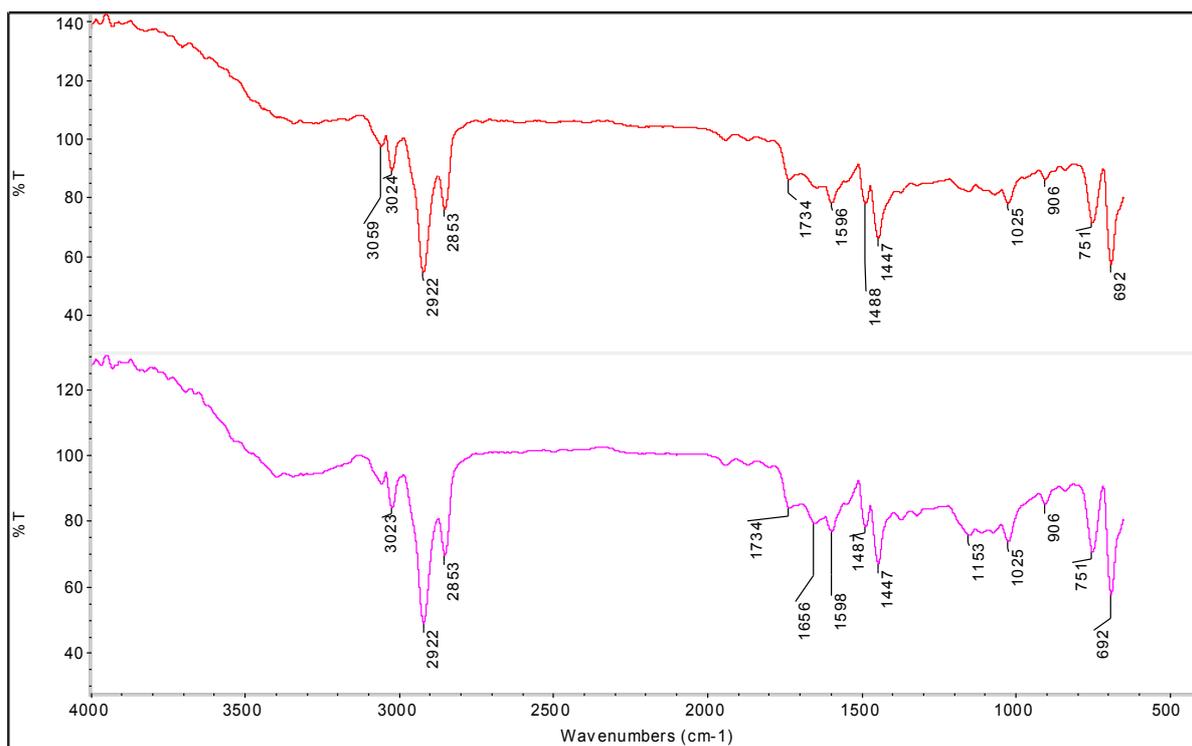


Figura 43: Spettro IR mano bambola olandese Spettro IR mano bambola indiana

In Figura 43, sono stati messi a confronto gli spettri dei campioni della mano bambola olandese con la mano della bambola indiana. Grazie a questo confronto, e dai confronti con le letterature, anche quest'ultimo spettro mostra le bande caratteristiche del polistirene, oltre ad una banda a 1656 cm^{-1} , che può essere attribuibile al degrado del polimero[37]. Possibile da vedere anche dalla formazione di una banda a 3290 cm^{-1} collegabile alla formazione di legami OH[37].

9.7 Cellulosa rigenerata (rayon)

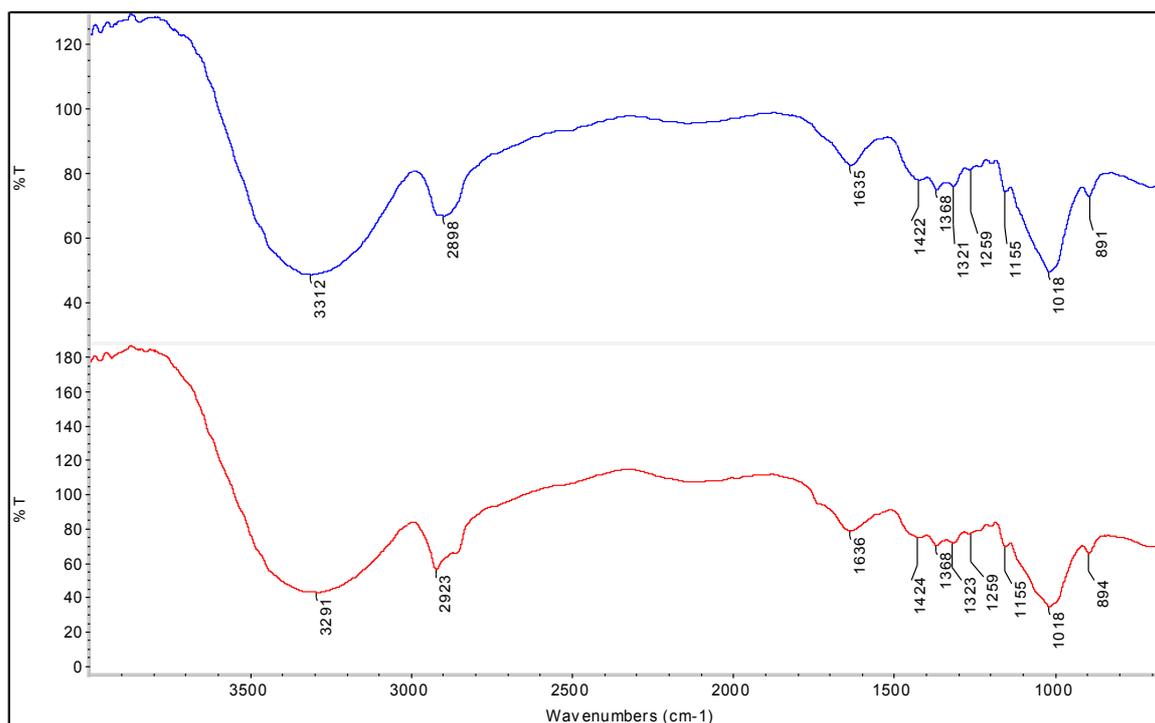


Figura 44: *Spettro IR dei capelli della bambola indiana* *Spettro IR dei capelli della bambola spagnola*

Gli spettri in *Figura 44* hanno numeri d'onda molto simili e si possono confrontare con il database del [w38], e corrispondono all'identificazione della cellulosa rigenerata. Questa è simile alla cellulosa, e infatti nello spettro IR presentano le stesse caratteristiche, intesa come polimero naturale ma con un peso molecolare inferiore. Se viene prodotta come fibre è chiamata Rayon alla viscosa, invece come un film sottile viene chiamata Cellophane[50]. In questo caso trattandosi per entrambi i campioni di capelli di bambole si parla di fibre, quindi del rayon. Rimane comunque difficile caratterizzare il tipo di fibra perché l'analisi FT-IR non permette di distinguere il cotone dal rayon, quindi servirebbero altre analisi come ad esempio il SEM[49-w37].

La regione tra 4000 e 3000 cm^{-1} è attribuita alle vibrazioni del gruppo OH dei legami idrogeno intramolecolare e intermolecolare[46], infatti la banda intensa e larga nell'intervallo tra 3600 e 3200 cm^{-1} è attribuibile agli assorbimenti dello stretching del legame OH[42-43-44-48-49-w37]. Negli spettri questa banda molto larga si può vedere a 3312 cm^{-1} per il campione dei capelli della bambola indiana e a 3291 cm^{-1} per quello dei capelli della bambola spagnola. Nella regione tra 3000 e 2800 cm^{-1} si notano le vibrazioni di stretching del legame C-H[42-43-44-46-48], visibili a 2898 e 2923 cm^{-1} , mentre a 1064 cm^{-1} lo stretching del legame C-O-C e a 895 cm^{-1} lo stretching del legame C-O-C[42-43-44]. Secondo lo studio [46] con l'aumentare della temperatura fino ad un

livello di 225°C, dove inizia l'ossidazione, l'intensità della banda a 895 cm^{-1} diminuisce[46]. Nella regione tra 1700 e 1550 cm^{-1} non ci dovrebbero essere bande se non una intorno a 1650 cm^{-1} corrispondente alla banda di deformazione OH [44], cioè corrisponde all'assorbimento d'acqua[46-48]. A 1427 cm^{-1} si nota il bending simmetrico del gruppo CH_2 , a 1375 cm^{-1} il bending del legame C-H, a 1330 cm^{-1} il bending nel piano del legame OH[44-46-48], a 1255 cm^{-1} la deformazione nel piano del legame OH[44-46-w37], e infine a 1165 cm^{-1} stretching asimmetrico del legame C-O-C[46-48-w37], e infatti nell'intervallo tra 1000 e 1100 si può notare un forte assorbimento per la cellulosa rigenerata[47].

9.8 Poliammide

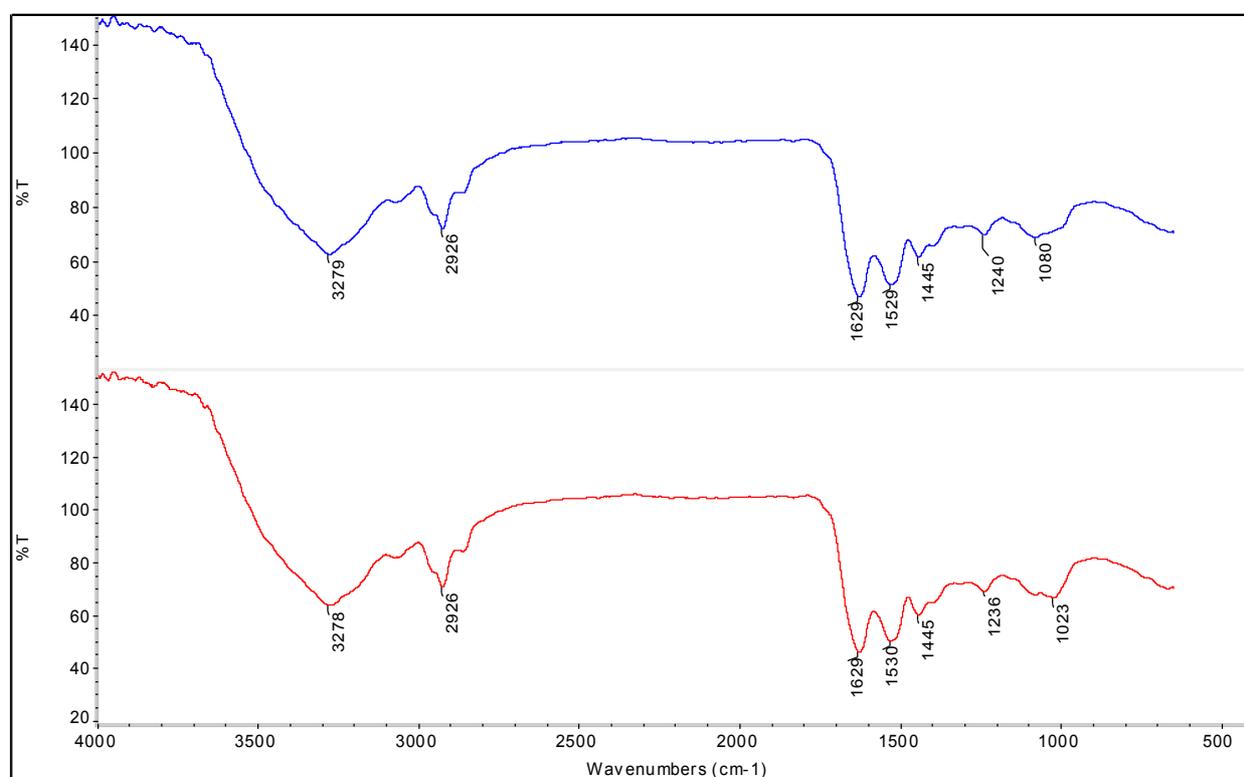


Figura 45: Spettro IR campione fiches blu Spettro IR campione fiches verde

Nella Figura 45 si vede il confronto tra lo spettro del campione della fiches blu e quello della fiches verde, si può notare che possono essere caratterizzati dalla stessa sostanza, una poliammide. In entrambi è molto visibile la banda intensa e larga nell'intervallo tra 3400-3250 cm^{-1} attribuibile allo stretching del legame N-H[51-53-54], ricordando che in un campione di poliammide si formano legami idrogeno tra un gruppo ammidico e un gruppo carbonilico[54]. Tra i 3100 e 2800 cm^{-1} invece si può notare lo stretching del gruppo C-H, tra 1700-1630 cm^{-1} la banda vibrazionale dello stretching del C=O[51-52-54], tra 1620 e 1550 cm^{-1} il bending del N-H[51-54] e tra 1480 e 1300 cm^{-1}

il bending del C-H[51-53]. La banda vicino a 1100 cm^{-1} è assegnata al $(\text{CO})_2\text{NC}$, cioè una deformazione dell'immide⁴²[52]. La banda a circa 1205 cm^{-1} è assegnata alla vibrazione di wagging del CH_2 [53]. In caso di modifiche, cioè degradazione si è notato da [52] che sono pochi i cambiamenti, se non una diminuzione d'intensità dei picchi.

In entrambe le fiches l'analisi XRF ha individuato la presenza di Ca e di P, il calcio come CaCO_3 utilizzato come riempitivo nel materiale plastico, mentre il fosforo come additivo.

10 Conclusioni

Lo scopo della tesi è caratterizzare i diversi oggetti di vita quotidiana realizzati in plastica e studiare i loro stati di conservazione in modo da definire le prime forme di degrado di cui sono affetti. Dalla sua creazione la plastica ha avuto uno sviluppo sempre più veloce e produttivo, dapprima nella sostituzione dei materiali tradizionali per i beni quotidiani, poi viene utilizzata dai più grandi designer e artisti per la realizzazione delle loro opere, pensando di trattare con un materiale invulnerabile.

Volendo basare lo studio sulle tradizionali scelte museali, cioè il non sacrificio e la completa conservazione, si sono volute effettuare analisi non invasive e tra le più facili ed economiche, inoltre trattandosi di una collezione privata non si volevano recare danni ai campioni.

Per questi motivi gli oggetti sono stati analizzati attraverso XRF e FTIR, in modo da ottenere le informazioni senza danneggiare le materie plastiche.

In questo studio si sono esaminati campioni databili in un intervallo di tempo dall'inizio del 1900, le pellicole, fino ai primi anni '70 del secolo, il disco 45 giri. Oltre a questi sono stati caratterizzati giochi come le bambole, la barchetta o le fiches, strumenti per riproduzioni audio come dischi e cuffie e infine un coltello. Si sono scelti articoli differenti tra di loro in modo da evidenziare la grande espansione della plastica nei diversi settori.

È stato facile determinare il tipo di polimero di cui erano costituiti gli oggetti, dalle analisi semplici fino alle conferme della spettroscopia IR, un po' meno è stato il riconoscimento degli additivi tramite la fluorescenza ai raggi X.

Sono stati presi in analisi solo alcune tra le migliaia plastiche che esistono oggi giorno, si è partiti dal riconoscimento dell'acetato di cellulosa, materiale semi-sintetico, per passare alla prima materia sintetica la bachelite, e poi continuare con il polistirene, polietilene a bassa densità, poliammidi, cellulosa rigenerata, PVC, e il cloruro acetato di vinile.

42 In chimica organica si definisce immide un gruppo funzionale composto da due acilici legati con un azoto.

Dalle analisi semplici, cioè dall'analisi dell'aspetto tramite il colore e l'odore dell'oggetto, si sono ottenute le prime indicazioni per continuare con un iter più scientifico, ad esempio il forte odore di aceto delle pellicole ha subito fatto pensare all'acetato di cellulosa confermato dallo spettro IR, oppure il colore scuro con macchie bianche dovute alla presenza di riempitivo polvere di legno emerso in superficie, hanno identificato la bachelite. La storia degli oggetti ha avuto un ruolo fondamentale facilitando il collocamento temporale. Anche con la composizione dei materiali si sono riuscite ad ottenere informazioni sulle date come ad esempio la presenza del plastificante nel PVC, del campione della scarpa nera della bambola spagnola, ha datato l'oggetto sicuramente antecedente al 1980 quando i plastificanti, come il DEHP, furono eliminati per la loro tossicità soprattutto per la realizzazione di giocattoli.

Con le informazioni ottenute dalla caratterizzazione è possibile decidere i parametri per una buona conservazione, come il luogo in cui conservare i manufatti che deve avere idonee condizioni climatiche con qualità dell'illuminazione e dell'aria, proteggere dagli allagamenti, incendi e infiltrazioni d'acqua, controllare le variazioni di temperatura e umidità. Quindi riconoscendo il materiale si possono decidere le migliori condizioni di conservazione. Ad esempio conservare le pellicole di acetato di cellulosa in una scatola chiusa accelera il loro degrado, perché avrebbero bisogno di un controllato ricambio d'aria.

Lo stato di conservazione per tutti gli oggetti ad una prima visione sommaria sembra in buone condizioni, ma osservandoli con il microscopio ottico a contatto si possono vedere le tipiche forme di degrado delle materie plastiche le più comuni per tutti sono i graffi e le abrasioni dovute al loro quotidiano utilizzo. Ricordando infatti che questi oggetti venivano adoperati è normale che presentino forme di degrado meccaniche.

In futuro potrebbe esser significativo, per garantire un lungo tempo di vita, una collocazione più idonea per tutti gli oggetti, quantomeno riducendo le variazioni di umidità.

11 APPENDICE 1

In questa Tabella sono riportate le regioni in cui si trovano i diversi gruppi funzionali[47].

| Numero d'onda (cm ⁻¹) | Regione | Gruppi funzionali | Polimeri |
|-----------------------------------|------------------------------|---|--|
| 4000-2600 cm ⁻¹ | -OH- e -NH- | Indica le ammine, le ammidi, gli alcoli o acidi organici | <p>Poliammidi: Nylon</p> <p>Resine fenoliche: Bachelite</p> <p>Poliuretani</p> <p>Glicoli polietilenici</p> <p>Alcoli polivinilici</p> <p>Esteri di cellulosa</p> <p>Alchidi</p> <p>Epossidi</p> <p>Può indicare l'assorbimento d'acqua da parte di alcuni materiali, e non la struttura</p> |
| 3200-2800 cm ⁻¹ | Stretching degli idrocarburi | C-H aromatici o vinilici (3100-3000 cm ⁻¹) | <p>Polistirene</p> <p>Resine fenoliche</p> <p>Poliuretani</p> <p>Epossidiche</p> <p>Plastificanti come Ftalati</p> |
| | | Banda stretta a 2980 cm ⁻¹ | Resine di silicone Olio |
| | | Metilenico (due bande strette a 2925 e 2850 cm ⁻¹) senza la banda carbonica | <p>Polietilene</p> <p>Polipropilene</p> <p>Butadiene</p> <p>Gomma naturale</p> |
| 2800-1800 cm ⁻¹ | Doppi o tripli legami | Gruppi nitrili o | Acrilonitrile-butadiene- |

| | | | |
|----------------------------|---|--|---|
| | | isocianati (2100cm ⁻¹) | stirene (ABS gomma), Acilonitrili: Orlon, Saran, F-120 Poliuretani: Adiprene L-100 |
| | | Composti aromatici monosostituiti (piccola banda tra 1950 e 1650 cm ⁻¹) | Polistirene Resina fenolica |
| 1800-1500 cm ⁻¹ | Doppio legame con il carbonio, in particolare il gruppo carbonile (1850-1650 cm ⁻¹) | Carbonile (1750-1700 cm ⁻¹) | Esteri: Mylar Acilici: Acriloyd Alchidi: Glyptal Polivinilacetati: AYAA Cloruri polivinilici plastificati Poliuretani: Adiprene L-100 Esteri di cellulosa: acetato di cellulosa). |
| | | Carbonile (1650 cm ⁻¹) | Poliammidi: Melmac, Nylon) Nitrati di cellulosa |
| | | Carbonile (1720 cm ⁻¹) | Epossidi esterificati Epossidi plasticizzati |
| | | Carbonile (1735 cm ⁻¹) con doppietto di banda a 1600-1585 cm ⁻¹ | Plastificanti ftalati Vengono spesso addizionati ai cloruri di polivinile, nitrati di cellulosa, resine alchidiche, o poliestere. |
| | | Carbonile debole o | Poliolefine: polietilene, |

| | | | |
|---------------------------|--------------------|---|---|
| | | assente (1750-1650 cm^{-1}) | polipropilene, Polistirene: Styrofoam Fluorocarboni: Teflon Resine fenoliche: Bakelite Cloruri polivinilici non plastificati: Geon Alcoli polivinilici: Elvanol Acrilonitrili: Orlon, Saran F-120 Cellulosa rigenerata: cellophane, rayon Etere di cellulosa: metilcellulosa, Ethycel Resine siliconiche e epossidiche. |
| | Assorbimento acqua | Larga banda a 1650 cm^{-1} | Acqua assorbita dal campione o dagli alogenuri alchilici |
| | Additivi | Uno o due sottili bande a (1585-1545 cm^{-1}) | Acidi organici Sali di acidi Stearati |
| | | Banda a 1510 cm^{-1} banda debole a 1610 cm^{-1} | Epossidi |
| 1500-500 cm^{-1} | Impronta digitale | Banda 1110-1000 cm^{-1} | Cellulosa rigenerata: cellophane, rayon Eteri di cellulosa: metilcellulosa, Ethycel Additivi inorganici Resine |

| | | | |
|--|--|---|--|
| | | | siliconiche(bande caratteristiche 1260 e 800) |
| | | Composti aromatici con bande strette (tra 1000-650 cm ⁻¹) | Polistirene Epossidi Resine fenoliche, Poliuretani Plastificanti ftalati |

12 APPENDICE 2

In questa Tabella sono riportati i diversi tipi di degrado che si possono trovare nelle materie plastiche.

| | |
|--------------------------------|---|
| ABRASIONE | è il deterioramento fisico conseguenza dell'uso, dovuto molto spesso quando l'oggetto solido entra in contatto con materiali con durezza uguale o superiore alla sua |
| BLISTERING | formazione di bolle e rigonfiamenti, conseguenza della formazione di gas sulla superficie |
| GRAFFI | danni meccanici accidentali |
| ESSUDAZIONI | sono la formazioni di piccolissime gocce viscosi e oleose sulla superficie, e si tratta del plasticizzante che migra verso l'esterno fino ad arrivare in superficie, o la migrazione di altri prodotti volatili |
| BLOOMING | sulla superficie si formano residui cristallini e opachi, causati dalla migrazione di additivi dall'interno allo strato più esterno |
| CRAQUELURE | Sono micro fessurazioni che si formano sia a livello superficiale che all'interno del materiale, queste sono dovute sia alla perdita di plasticizzante sia all'azione meccanica esterna |
| ATTACCO BIOLOGICO | Quando il materiale plastico viene attaccato da funghi, muffe e batteri, che molto spesso si nutrono del polimero. Con questa forma di degrado si possono vedere l'infragilimento del materiale, la formazione di macchie sulla superficie e la perdita di proprietà meccaniche |
| LISCIVAZIONE DEL PLASTIFICANTE | Indica il processo che prevede la separazione dei componenti di una sostanza solida, portandone in soluzione alcuni, in particolare la separazione del plastificante dalla plastica, rendendo la superficie del manufatto collosa al tatto |
| DEPOSITI SUPERFICIALI | La comparsa di residui sulla superficie |
| MODIFICAZIONI DEL COLORE | si perde il legante pittorico e questo può portare a sbiadimento, ingiallimento e infragilimento del materiale, questo è conseguenza dell'azione della luce |
| DEFORMAZIONI | Sono dovute per la perdita di plastificante, per la rottura delle lunghe catene polimeriche, per le diverse condizioni climatiche, come |

| | |
|--|---|
| | l'assorbimento di umidità, o per azione meccanica, se si ha un materiale polimerico sottilissimo si possono manifestare come ondulazioni |
| FRAGILITA' | il degrado rende le materie plastiche vulnerabili e poco maneggevoli, questo può avvenire a causa della perdita di plasticità |
| PERDITA' PROPRIETA' | diminuzione delle proprietà elettriche, termiche, ottiche ed meccaniche |
| PERDITA DELLE CARATTERISTICHE FUNZIONALI | Con il degrado vengono meno le caratteristiche principali funzionali |
| FRATTURE | <p>TIPI DI FRATTURA NEI POLIMERI</p> <p>STATICA:</p> <p>SOTTOSFORZO NORMALE per estensione delle catene</p> <p>PER STRAPPO da difetti</p> <p>DI TAGLIO con orli quasi combacianti</p> <p>A FATICA</p> <p>PER SCORRIMENTO DA VIBRAZIONI dipendente dalla frequenza</p> <p>ROTTURA REALE A FATICA duttile o fragile</p> <p>PER EFFETTO CHIMICO o altro, contaminanti, vuoti, inclusioni</p> |
| CRAZING | Questa forma di degrado fisico è un tipo di frattura e prevede il contatto di una sostanza dannosa fluida o agenti rigonfianti con il polimero portando fragilità del materiale, dovuta all'assorbimento del fluido e all'aumento di plasticità con conseguenti formazioni di crepe |

13 APPENDICE 3

In questa Tabella sono riportate le misure ottenute dall'analisi XRF espresse in concentrazione ppm.

| | Co | Fe | Ti | Ca | K | S | Ag | P | Si | Cl | Bal |
|-------------------------|------|------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|-------|
| CUFFIA | 0 | 2,5 | 0,24 | 2,58 | 1,75 | 0,46 | 0 | 0,45 | 1,81 | 0,13 | 90,25 |
| FICHES BLU | 0 | 0 | 0,25 | 5,99 | 0,03 | 1,3 | 0 | 1,78 | 0 | 0,08 | 90,51 |
| FICHES VERDE | 0 | 0 | 0,03 | 5,9 | 0,07 | 1,32 | 0 | 1,82 | 0 | 0,12 | 90,76 |
| PELLICOLA VERGINE | 0 | 0,04 | 0 | 2,01 | 0,15 | 7,86 | 0,24 | 0,87 | 0,47 | 0,54 | 87,72 |
| PELLICOLA SVILUPPATA | 0 | 0 | 0 | 0,22 | 0,09 | 0,49 | 0,37 | 0,06 | 0,03 | 0,06 | 85,14 |
| DISCO 45 GIRI | 0 | 0 | 0 | 0,08 | 0,03 | 2,21 | 0 | 0 | 0 | 44,4 | 55,24 |
| DISCO DECCA | 0 | 1,51 | 0,05 | 12,02 | 1,01 | 0,6 | 0 | 0 | 3,25 | 0,01 | 78,7 |
| NUCA INDIANA | 0 | 0,02 | 0,06 | 0,08 | 0,02 | 0,62 | 0 | 0,08 | 0,08 | 0,11 | 98,5 |
| NASO INDIANA | 0 | 0,02 | 0,03 | 0,2 | 0 | 0,67 | 0 | 0,03 | 0,16 | 0,07 | 98,27 |
| CAPELLI INDIANA | 0 | 0,01 | 3,87 | 0,1 | 0,02 | 1,03 | 0 | 0,06 | 0,12 | 0,22 | 94,31 |
| BAMBOLA OLANDESE | 0 | 0,48 | 10,35 | 14,68 | 0,08 | 1,35 | 0 | 0,04 | 0,29 | 0,19 | 71,77 |
| BAMBOLA SPAGNOLA | 0 | 0 | 1,91 | 0,03 | 0,06 | 0,37 | 0 | 0,06 | 0,09 | 0,11 | 97,18 |
| BARCETTA | | | | | | | | | | | |
| TIMONE | 0 | 0 | 0,02 | 0,01 | 0 | 0,12 | 0 | 0,03 | 0,04 | 0,06 | 99,65 |
| TETTO BLU | 1,12 | 0,01 | 0,45 | 0,04 | 0 | 0,21 | 0 | 0,05 | 0,06 | 0,05 | 97,33 |
| PARTE BIANCA | 0 | 0 | 3,95 | 0,11 | 0 | 0,42 | 0 | 0,04 | 0,17 | 0,07 | 94,87 |
| SCAFO ROSSO | 0 | 0 | 0 | 0,01 | 0,46 | 0,48 | 0 | 0 | 0,02 | 0,02 | 97,09 |
| SCAFO ROSSO.2 | 0 | 0 | 1,64 | 0,03 | 0,2 | 0,22 | 0 | 0,03 | 0,05 | 0,02 | 99,11 |

14 BIBLIOGRAFIA

- [1] Quye A., Williamson C.; "Plastics collecting and conserving"; pubblicato da NMS Publishing limited; 1999
- [2] Colucci M., Tesi di laurea "La plastica: tesori e opere da salvare progettazione di un allestimento manutentivo per le opere polimeriche"; Corso di laurea in Conservazione e restauro delle opere d'arte moderne e contemporanee ; Facoltà: Accademia di Belle Arti di Napoli; Anno Accademico 2013; Consultata on-line in data 11/08/2015
- [3] Trifoglio A.; "Plastica un materiale per il futuro"; pubblicato da Alinea Editrice; Giugno 2007; Consultato on line in data 25/11/2015
- [4] Shashoua Y., "Conservation of Plastics, materials science degradation and preservation"; pubblicato da Butterworth-Heinemann; 2008
- [5] Cecchini C., Petroni M., catalogo mostra "Plastic Days"; catalogo Silvana Editoriale; 2015; consultato on-line dal sito [http://www.aim.it/contents/files/ComunicatostampaPlasticDays\(1\).pdf](http://www.aim.it/contents/files/ComunicatostampaPlasticDays(1).pdf) in data 22/10/2015
- [6] Cangialosi F., "Stampaggio ad Iniezione scientifico"; prima edizione digitale 2012; Consultato on-line dal sito <https://books.google.it/books?id=820CAwAAQBAJ&pg=PA33&lpg=PA33&dq=temperatura+di+distorsione+sotto+carico&source=bl&ots=OG69yU4mr4&sig=iB840VGJ8II4q6gG6nWsQxnaqG0&hl=it&sa=X&ved=0ahUKEwi-wcGlk-XJAhVEchQKHTHOCyUQ6AEIJDAB#v=onepage&q=temperatura%20di%20distorsione%20sotto%20carico&f=false> in data 22/11/2015
- [7] Saechtling H., "Manuale delle materie plastiche"; pubblicato da Tecniche nuove; 2006 Consultato on-line dal sito https://books.google.it/books?id=WlpNd4MA_TIC&printsec=frontcover&dq=manuale+delle+materie+plastiche&hl=it&sa=X&ei=Zot3UpTyPPOZ0AXGhICADA&ved=0CEQQ6AEwAA#v=onepage&q=manuale%20delle%20materie%20plastiche&f=false in data 22/11/2015
- [8] Villavecchia V., Eigenmann G., Ubaldini I., "Nuovo dizionario di merceologia e chimica applicata, volume 5"; pubblicato da Hoepli Editore; 1975; Consultato on-line dal sito https://books.google.it/books?id=rZU5kEeKOEMC&printsec=frontcover&hl=it&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false in data 2/1/2016
- [9] Aglietto M., Bongiovanni R., "Sintesi di materiali polimerici 33° Convegno – Scuola AIM Mario

Farina”; pubblicato da Edizioni Nuova Cultura; collana AIM quaderni; 2012; Consultato on-line dal sito https://books.google.it/books?id=FiGwSVpaqE0C&pg=PA381&lpg=PA381&dq=processi+poliaddizione+radicalica&source=bl&ots=pAQXQ1Rcll&sig=3baK2hTU1SwTwaZdBi_T8GD3s_s&hl=it&sa=X&ved=0ahUKEwjE5-_koZXKAhUGhg8KHaZRCgoQ6AEITTAJ#v=onepage&q=processi%20poliaddizione%20radicalica&f=false in data 6/1/2016

[10] Cangialosi F., “Proprietà e lavorazione delle materie plastiche”; pubblicato da EuroPass Editore; 2005; Consultato on-line dal sito https://books.google.it/books?id=CzBAkfXON2oC&client=firefox-a&source=gb_s_navlinks_s in data 22/11/2015

[11] Kotz J. C., Treichel P. M., Weaver G. C.; “Chimica”; pubblicato da EdiSES; 2007

[12] Frache A., Camino G., “Degradazione, stabilizzazione e ritardo alla fiamma di polimeri”; pubblicato da Edizioni Nuova Cultura; 2012; consultato on-line dal sito <https://books.google.it/books?id=8WNgIHQXjWsC&pg=PA33&lpg=PA33&dq=o-idrossibenzofenoni&source=bl&ots=ZruLCNokAl&sig=n42LcVmMLzA54L-cYpv9Qw85Bfg&hl=it&sa=X&ved=0ahUKEwiGpfGt24DKAhWJtBoKHS1VBQoQ6AEIzAD#v=onepage&q=o-idrossibenzofenoni&f=false> in data 9/11/2015

[13] glossario sulla plastica, “le parole della plastica” pubblicato da Plastics Europe

[14] Boschello M., Tesi di laurea “Utilizzo di plastificanti di origine naturale in compound di polivinilcloruro (PVC)”; Corso di laurea in Ingegneria dei materiali; Facoltà: Università di Padova Dipartimento di Ingegneria Industriale ; Anno Accademico 2011/2012 Consultata on-line in data 28/9/2015

[15] Peacock A. J., “Handbook of polyethylene: structures, properties, and applications, Volume 57 di plastics engineering”; pubblicato da CRC Press; 2000; consultato on-line dal sito https://books.google.it/books?id=OPuWyxwJwJwC&printsec=frontcover&hl=it&source=gb_s_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false in data 2/1/2016

[16] Vlahou R., “Le pellicole in acetato di cellulosa cause ed effetti del degrado”; articolo pag 10 della rivista: ATF rivista di storia e fotografia; anno X, numero 19; Giugno 1994; consultato on-line dal sito http://rivista.aft.it/aftriv/controller.jspaction= rivista_browse& rivista_id=11& rivista_pagina=10# pagina_10 in data 23/12/2015

[17] Littlejohn D , Pethrick R. A., Quye A., Ballany J. M., articolo: “Investigation of the degradation

of cellulose acetate museum artefacts”; Polymer Degradation and Stability 2012; consultato on-line dal sito www.elsevier.com/locate/polydegstab in data 23/12/2015

[18] “Acetato di cellulosa un materiale ad uso quotidiano a base biologica con un secolo di storia”; Solvay Acetow consultato on-line dal sito http://www.solvay.com/en/binaries/Cellulose-Acetate_Brochure_20130103_it-174723.pdf in data 23/12/2015

[19] dispense “Infrared Spectral Interpretation”; pubblicato da Thermo Fisher Scientific; 2008-2009

[20] Reetuka Raj , B.Tiwari, articolo: “Spectroscopic Investigation of Manganese (II) Bakelite Composite” pubblicato da: International Journal of Emerging Technologies and Engineering (IJETE) ISSN: 2348–8050 ICRTIET-2014; Conferenza avvenuta in data 30-31 Agosto 2014; Consultato on-line dal sito; <http://www.ijete.org/wp-content/uploads/2014/09/IC-66.pdf> in data 11-1-2016

[21] Aneesh Kumar K. V., Ningaraju S., Munirathnamma L.M., Ravikumar H. B., Ranganathaiah C., articolo: “Electron beam induced microstructural changes and electrical conductivity in Bakelite polymer RPC detector material: A positron lifetime study”; pubblicato da IOP Publishing; 11° International Workshop on Positron and Positronium Chemistry; consultato on-line dal sito <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/618/1/012032/pdf;jsessionid=984803F0852757DC9DB594E6E42034C0.c1> in data 9-1-2016

[22] Udea I., Tesi di laurea “Analisi conoscitive per valutare le condizioni di conservazione dell'opera Codex Vitae di Anna moro Lin”; Corso di laurea in Scienze Chimiche per la conservazione ed il restauro; Facoltà: Università Ca'Foscari Venezia; Anno Accademico 2011/2012 Consultata on-line in data 10/12/2015

[23] Tejado A., Peña C., Labidi J., Echeverria J.M., Mondragon I.,” Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol–formaldehyde resin synthesis”; pubblicato da Elsevier; online dal 14 Luglio 2006; a disposizione per il sito di Science Direct; consultato on-line dal sito http://www.if.ufrj.br/biolig/art_citados/Physico-chemical%20characterization%20of%20lignins%20from%20different%20sources%20for%20use%20in%20phenol-formaldehyde%20resin%20synthesis.pdf in data 11-1-2016

[24] Egizi F., estratto di tesi di laurea: “Applicazione della spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR) per la caratterizzazione dei materiali costitutivi di alcuni negativi appartenenti alle collezioni dell'Aerofototeca Nazionale (AFN) e del Gabinetto Fotografico Nazionale (GFN)”; Corso di laurea in Tecnologie per la Conservazione e il Restauro dei Beni Culturali ; Facoltà: Università degli Studi della Tuscia – Dipartimento di Scienze dei Beni Culturali; Anno Accademico 2013/2014 Consultata on-line in data 11/10/2015

- [25] Gómez-Sánchez E., Simon S., Koch L., Wiedmann A., Weber T., Mengel M., articolo: "ATR-FTIR Spectroscopy for the characterisation of magnetic tape materials"; pubblicato da MORANA RTD; questo articolo si basa sulla presentazione fatta alla 9° Conferenza Internazionale dell' IRUG (Infrared and Raman Users' Group) a Buenos Aires, Argentina, 3-6 Marzo 2010; Guest editor: Prof. Dr. Maier M. S.; consultato on-line dal sito <http://www.morana-rtd.com/e-preservation-science/2011/GomezSanchez-13-06-2010.pdf> in data 10-1-2016
- [26] Marletta L., esperienza di laboratorio "-3- Polimerizzazione Dello Stirene- Radicalica"; Corso di Chimica industriale II; Anno Accademico 2011/2012; consultato on-line dal sito <http://it.scribd.com/doc/149373150/3-Polimerizzazione-Dello-Stirene-Radicalica#scribd> in data 21/12/2015
- [27] Poljanšek I., Krajnc M., articolo "Characterization of Phenol-Formaldehyde Prepolymer Resins by In Line FT-IR Spectroscopy"; Facoltà di chimica e tecnologie chimiche; Università di Ljubljana; Ricevuto 03 Giugno 2005; consultato on-line dal sito <http://acta-arhiv.chem-soc.si/52/52-3-238.pdf> in data 19-01-2016
- [28] Toja F., Nevin A., Comelli D., Levi M., Cubeddu R., Toniolo L., articolo "Fluorescence and Fourier-transform infrared spectroscopy for the analysis of iconic Italian design lamps made of polymeric materials"; Springer Standard Collection; Pubblicato 16 Novembre 2010; consultato on-line dal sito <http://link.springer.com/article/10.1007/s00216-010-4323-2> in data 19/1/2016
- [29] Qaiser A., Hyland M., Patterson D. A., articolo "Surface and Charge Transport Characterization of Polyaniline-Cellulose Acetate Composite Membranes"; The journal Physical Chemistry; consultato on-line dal sito <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp109455m> in data 19/1/2015
- [30] Galimberti R., Tesi di laurea "Metodi computazionali allo stato dell'arte per la spettroscopia vibrazionale di polimeri semicristallini"; Corso di laurea specialistica in Ingegneria dei Materiali; Facoltà: Scuola di Ingegneria dei Processi Industriali; Anno Accademico 2011/2012 Consultata on-line in data 28/11/2015
- [31] Pellizon Birelli M., Fazio G. "La Spettroscopia di assorbimento infrarosso, una tecnica analitica per la caratterizzazione chimico-fisica dei materiali"; Engineering Concrete; Ponzano Veneto (TV) consultato on-line dal sito <http://www.enco-journal.com/journal/ej30/birelli.html> in data 17/1/2016
- [32] laskarakis A., Gioti M., Pavlopoulou E., Poulakis N., Logothetidis S., articolo: "A spectroscopic Ellipsometry Study of PET Membranes from IR to VIS-FUV" 2004/2005 fascicolo 1 da pag 95

consultato on-line 17-1-2016

[33] Gaurab , Banerjee A.N., “Fourier Transform Infrared Spectroscopic Studies of the Poly(styrene-co-acrylonitrile) and Poly(vinyl chloride-co-vinyl acetate) Blends” Journal of applied polymer science; 23 Agosto 1996; consultato on-line dal sito

[http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970222\)63:8%3C991::AID-APP5%3E3.0.CO;2-N/epdf](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1097-4628(19970222)63:8%3C991::AID-APP5%3E3.0.CO;2-N/epdf) in data 13-1-2016

[34] Yovani A., Bermúdez L., Salazar R., articolo “Synthesis and characterization of the polystyrene-asphaltene graft copolymer by FT-IR Spectroscopy”;CTF Ciencia Tecnologia y Futuro 27 Novembre 2008; consultato on-line dal sito <http://www.scielo.org.co/pdf/ctyf/v3n4/v3n4a11> in data 13-1-2016

[35] Füllbrandt M., Purohit P.J., Schönhals A.,“Combined FTIR and Dielectric Investigation of Poly(vinyl acetate) Adsorbed on Silica Particles”; Berlino; consultato on-line dal sito <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ma400461p> in data 13-1-2016

[36] Salehi-Mobarakeh H., Roudboneh M.H.,”Study of Vinyl Acetate Partitioning in Emulsion Copolymerization of Vinyl Chloride-Vinyl Acetate by FTIR and HNMR Spectroscopy”; Journal of Polymer Research; pubblicato da Springer ; 2 Maggio 2006; consultato on-line dal sito

http://download.springer.com/static/pdf/814/art%253A10.1007%252Fs10965-006-9062-x.pdf?originUrl=http%3A%2F%2Flink.springer.com%2Farticle%2F10.1007%252Fs10965-006-9062-x&token2=exp=1452699409~acl=%2Fstatic%2Fpdf%2F814%2Fart%25253A10.1007%25252Fs10965-006-9062-x.pdf%3ForiginUrl%3Dhttp%253A%252F%252Flink.springer.com%252Farticle%252F10.1007%252Fs10965-006-9062-x*~hmac=92806b5eebd1c409ff7db160c4b80ba94ef16a4050ef5e53245ea5588f73f682 in data 13-1-2016

[37] Pushpadass H. A., Weber R. W., Dumais J. J., Hanna M., articolo “Biodegradation characteristics of starch–polystyrene loose-fill foams in a composting medium”; Elsevier, Volume 101 pag 7258-7264; Ottobre 2010; consultato on-line dal sito <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410007212> in data 20/1/2016

[38] Oldak D., Kaczmarek H., Buffeteau T., Sourisseau C., articolo“Photo- and bio-degradation processes in polyethylene, cellulose and their blends studied by ATR-FTIR and Raman spectroscopies”; Journal of materials science 40; pag 4189-4198; 2005; consultato on-line dal sito <http://download.springer.com/static/pdf/541/art%253A10.1007%252Fs10853-005-2821-y.pdf?originUrl=http%3A%2F%2Flink.springer.com%2Farticle%2F10.1007%252Fs10853-005-2821->

y&token2=exp=1453302675~acl=%2Fstatic%2Fpdf%2F541%2Fart
%25253A10.1007%25252Fs10853-005-2821-y.pdf%3ForiginUrl%3Dhttp%253A%252F
%252Flink.springer.com%252Farticle%252F10.1007%252Fs10853-005-2821-
y*~hmac=0dcf71b4eedb19f1b54c9e1d3189fb692fd75d17758e32daf020b586381e3bdc in data
20/1/2016

[39]da Conceicao M., Lucena C., Ellen A., de Alencar V., Mazzeto S. E., de A. Soares S., articolo "The effect of additives on the thermal degradation of cellulose acetate"; pubblicato da Elsevier; pag 143-145; 2003; consultato on-line dal sito http://ac.els-cdn.com/S0141391002003968/1-s2.0-S0141391002003968-main.pdf?_tid=259b1750-c04e-11e5-97fb-00000aacb35d&acdnat=1453387937_01d62701bfd706c455ca07b0d177d580 in data 21/1/2016

[40] Cipriani A., tesi di laurea triennale "Caratterizzazione chimico-fisica e proposta di restauro di un tomo ottocentesco proveniente dagli archivi della CCIAA di Venezia"; Facoltà di scienze Molecolari e Nanosistemi; Corso di laurea Tecnologie per la Conservazione e restauro; Anno Accademico 2012-2013

[41] Pretto N., tesi di laurea: "Un modello per la fruizione filologica di documenti sonori storici: virtualizzazione web-based di un grammofono per la riproduzione di dischi fonografici digitalizzati" Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Informatica; Università di Padova; Anno Accademico 2013-2014; consultato on-line dal sito http://tesi.cab.unipd.it/45448/1/tesi_pretto.pdf in data 24/1/2016

[42] Kaur I., Sharma N., Kumari V, articolo "Graft Copolymerization of Acrylamide onto Rayon by Chemical and Radiation Methods"; Fibers and Polymers 2013, Vol.14, pagine 507-517; 2012; consultato on-line dal sito http://download.springer.com/static/pdf/9/art%253A10.1007%252Fs12221-013-0507-7.pdf?originUrl=http%3A%2F%2Flink.springer.com%2Farticle%2F10.1007%252Fs12221-013-0507-7&token2=exp=1453658758~acl=%2Fstatic%2Fpdf%2F9%2Fart%25253A10.1007%25252Fs12221-013-0507-7.pdf%3ForiginUrl%3Dhttp%253A%252F%252Flink.springer.com%252Farticle%252F10.1007%252Fs12221-013-0507-7*~hmac=0df345a18ff06011aa4e7f6ff926b9f53182bc00290224844f9c58a66061d946 in data 24/1/2016

[43] Kaur I., Sharma N., Kumari V, articolo "Modification of fiber properties through grafting of acrylonitrile to rayon by chemical and radiation methods"; Science Direct; Volume 4; Issue 6; Pagine 547-557; November 2013; consultato on-line dal sito <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2090123212001026> in data 24/1/2016

- [44] Kuzmina O., Heinze T., Wawro D., articolo "Blending of Cellulose and Chitosan in Alkyl Imidazolium Ionic Liquids"; ISRN Polymer Science; 2012; consultato on-line dal sito <http://www.hindawi.com/journals/isrn/2012/251950/> in data 24/1/2016
- [45] Denga L., Younga R.J., Kinlocha I.A., Zhub Y., Eichhorn S.J., articolo "Carbon nanofibres produced from electrospun cellulose nanofibres"; Elsevier; Volume 58; Pagine 66-75, Luglio 2013; consultato on-line dal sito <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000862231300170X> in data 24/1/2016
- [46] Karacan I., Soy T., articolo "Structure and properties of oxidatively stabilized viscose rayon fibers impregnated with boric acid and phosphoric acid prior to carbonization and activation steps"; Springer Science; New York; 2012; consultato on-line dal sito http://download.springer.com/static/pdf/382/art%253A10.1007%252Fs10853-012-6970-5.pdf?originUrl=http%3A%2F%2Flink.springer.com%2Farticle%2F10.1007%2Fs10853-012-6970-5&token2=exp=1453661525~acl=%2Fstatic%2Fpdf%2F382%2Fart%25253A10.1007%25252Fs10853-012-6970-5.pdf%3ForiginUrl%3Dhttp%253A%252F%252Flink.springer.com%252Farticle%252F10.1007%252Fs10853-012-6970-5*~hmac=0df6c35c7b36a4f0f03e939267909b4549bc75aefb8daa4fd66f1c69c3204563 in data 24/1/2016
- [47] Rosselli G., dispense "Spettroscopia infrarossa in scienza della conservazione". Consulto on-line dal sito <http://docenti.unicam.it/tmp/2441.pdf> in data del 18/11/2015
- [48] Rojas J., articolo "Effect of Polymorphism on the Particle and Compaction Properties of Microcrystalline Cellulose"; consultato on-line dal sito <http://www.intechopen.com/books/cellulose-medical-pharmaceutical-and-electronic-applications/effect-of-polymorphism-on-the-particle-and-compaction-properties-of-microcrystalline-cellulose> in data 18/12/2015
- [49] Alfieri I., articolo "Analisi campioni Mondovì"; Parma; ottobre 2007; consultato on-line dal sito <http://www.galileoparma.it/Chem%20Trails%20-%20Analisi%20Mondov%EC.pdf> in data 24/1/2016
- [50] Frediani P., "Chimica delle Macromolecole" Università degli studi di Firenze; Anno Accademico 2006/2007; consultato on-line dal sito <http://shahar.altervista.org/files/Macromolecole%202007.pdf> in data 24/1/2016
- [51] Derrick M. R., Stulik D., Landry J.M., "Infrared Spectroscopy in Conservation Science"; Scientific Tools for conservation; The Getty Conservation Institute; Los Angeles; 1999; Appendice II

- [52] Cooper J.B., Julian B., Morrison H., Song P., Albin S, Zheng J., articolo "Surface characterization of pulsed UV-laser modified polyamide films"; Elsevier; pagine 180-190; 1997; consultato on-line dal sito http://ac.els-cdn.com/S0040609097001387/1-s2.0-S0040609097001387-main.pdf?_tid=ead5b6b8-c39d-11e5-ace3-00000aacb35f&acdnat=1453752052_d04be29b1506b3a8ab01d248fb685b60 in data 25/1/2016
- [53] Porubská M., Szöllos O., Kónová A., Janigová I., Jasková M., Jomová K., Chodák I., articolo "FTIR spectroscopy study of polyamide-6 irradiated by electron and proton beams"; Elsevier; Polymer Degradation and Stability, pagine 523-531; 2012; consultato on-line dal sito http://ac.els-cdn.com/S0141391012000365/1-s2.0-S0141391012000365-main.pdf?_tid=cea0d0de-c39f-11e5-9736-00000aab0f26&acdnat=1453752863_5fd1a084f23e55cfa7bcd798f9916991 in data 25/1/2016
- [54] Antony A., Fudianto R., Cox S., Leslie G., articolo "Assessing the oxidative degradation of polyamide reverse osmosis membrane-Accelerated ageing with hypochlorite exposure"; Elsevier; Journal of Membrane Science 347; pagine 159-164; 2010; consultato on-line dal sito http://ac.els-cdn.com/S0376738809007480/1-s2.0-S0376738809007480-main.pdf?_tid=b1975452-c3a1-11e5-aa82-00000aab0f26&acdnat=1453753674_71ec4937f408eae5884c71078a3b9153 in data 25/1/2016
- [55] Ricci M. A., "Fisica Applicata ai Beni Culturali"; Dipartimento di Fisica E. Amaldi; Università degli Studi Roma Tre; Roma; 2003; consultato on-line dal sito <http://webusers.fis.uniroma3.it/liquidsgroup/didattica/disparte.pdf> in data 28/1/2016
- [56] Haenle S., Harsch G., Hellerich W., "Prontuario delle materie plastiche" 2° edizione; pubblicato da Tecniche nuove; 1986
- [57] Vinay G., "Gershwin"; Edizioni di Torino; 1992; pagina 326; consultato on-line dal sito https://books.google.it/books?id=qHJva0z_P_oC&pg=PA326&pg=PA326&dq=decca+fonit+fonodisco+italiano&source=bl&ots=90jxe5vKAU&sig=ABt-FLpl8JeJwscIMObrpc4VtQM&hl=it&sa=X&ved=0ahUKEwibsO277tPKAhUHOBokHfRLBMAQ6AEIjAB#v=onepage&q=decca%20fonit%20fonodisco%20italiano&f=false in data 31/1/2016
- [58] Belardelli G., articolo "Plastica, tesori da salvare. E' corsa contro il tempo"; Giornale la Repubblica, sezione scienze; 24 Giugno 2010; consultato on-line dal sito http://www.repubblica.it/scienze/2010/06/24/news/plastica_tesori_da_salvare_si_studia_la_cura_anti-et-5079019/ in data 17/1/2016

[59] Santulli C., "Degradazione dei polimeri"; Università di Roma La Sapienza; Dipartimento di Ingegneria Elettrica; consultato on-line dal sito http://www.carlosantulli.net/degradazione_polimeri.pdf in data 10/1/2016

[60] Martuscelli E., "PLASTICS IN ART (IN CULTURAL HERITAGE) PLASTICS FOR ART (FOR CULTURAL HERITAGE)"; Programma GIORNATA AIM; dedicata a "Il restauro e la diagnostica degli oggetti d'arte e di design in plastica"; 31/10/2008; consultato on-line dal sito <http://www.eziomartuscelli.net/files/l%20polimeri%20nell'arte,%20i%20polimeri%20per%20l'arte.pdf> in data 29/12/2015

[61] Zago G., tesi di laurea "Studio dei materiali plastici a base poliuretanic: alcuni casi di studio dal Triennale Design Museum di Milano"; Corso di Laurea magistrale (ordinamento ex D.M. 270/2004) in Scienze e tecnologie chimiche per la conservazione ed il restauro; università Ca'Foscari; Venezia; 2013-2014; pagine 46,47; consultata on-line dal sito <http://dspace.unive.it/bitstream/handle/10579/3494/812646-1162890.pdf?sequence=2> in data 31/1/2016

[62] Gigante G., Ridolfi S., "La tecnica della Fluorescenza a raggi X"; consultato on-line dal sito http://www.sbai.uniroma1.it/~giovanni.gigante/Materiale_didattico/La%20Fluorescenza%20dei%20raggi%20x.pdf in data 12/1/2015

15 SITOGRAFIA

- [w1] <http://www.cgf.it/storia-della-plastica>: consultato 19 ottobre 2015
- [w2] <http://users.libero.it/petemalu/glacca01.html>: consultato 20 ottobre 2015
- [w3] <http://www.bakelite.it/bakelite-storia.cfm>: consultato 20 ottobre 2015
- [w4] <https://www.google.it/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=12&ved=0ahUKEwiB64KEj6LJAhVDLw8KHVwAVUQFghSMAAs&url=http%3A%2F%2Fwww.iccazzulani.it%2Fareadocenti%2Findex.php%3Faction%3Ddlattach%3Btopic%3D694.0%3Battach%3D846&usg=AFQjCNFhCjv1Em7ZVf1op3-ts9BlrlSymQ>: consultato 25 ottobre 2015
- [w5] <http://www.corepla.it/la-storia-della-plastica>: consultato 13 novembre 2015
- [w6] <http://www.chimicare.org/curiosita/la-chimica-nella-vita-domestica/e-l%E2%80%99uomo-creo%E2%80%99-la-plastica-alla-scoperta-della-bachelite/>: consultato 12 novembre 2015
- [w7] <http://www.britannica.com>: consultato 10 novembre 2015
- [w8] <http://www.xpolymers.it>: consultato 8 novembre 2015
- [w9] <http://tecnologicamente.jimdo.com/studio/la-plastica/>: consultato 29 ottobre 2015
- [w10] <http://www.plasticseurope.it>: consultato 28 novembre 2015
- [w11] http://www.crati.it/por_calabria/Sito/Pannello5/cose_plastica.html: consultato 13 ottobre 2015
- [w12] <http://scuolagaribaldi.altervista.org/PLASTICAweb.pdf>: consultato 15 novembre 2015
- [w13] <http://www.polymertechnology.it/bacheca/NanocompositeForm/page0/files/ChimMacromoI-IntroCorso.pdf>: consultato 23 novembre 2015
- [w14] <http://www.unife.it/ing/meccanica/insegnamenti/chimica-organica/allegati/polimeri-1>: consultato 28 novembre 2015
- [w15] <http://www.resinex.it/tipi-di-polimeri/pe.html>: consultato 2 gennaio 2016
- [w16] <http://www.materieplastiche.eu/pe-pp-pvc/polietilene.html>: consultato 2 gennaio 2016
- [w17] www.treccani.it: derivati della cellulosa, polistirene, fenol formaldeide, bachelite
- [w18] <http://www.chimicamo.org/chimica-organica/polistirene.html>: consultato 3 gennaio 2016
- [w19] <http://www.whatischemistry.unina.it/it/maglps.html>: consultato 3 gennaio 2016
- [w20] <http://www.chimica-online.it/materiali/fibre-tessili/polivinilcloruro.htm>: consultato 3 gennaio 2016
- [w21] <http://www.materieplastiche.eu/images/stories/documenti/schede-tecniche-pvc.pdf>:

consultato 2 gennaio 2016

[w22] <http://www.designindex.it/materiali/design/bachelite.html>: consultato 2 gennaio 2016

[w23] http://www.icpal.beniculturali.it/allegati/fotografie_fattori_di_degradazione_chimico_fisici.pdf: consultato 23 dicembre 2015

[w24] <http://vivalascuola.studenti.it/come-ottenere-lacetato-di-cellulosa-131862.html>: consultato 23 dicembre 2015

[w25] <http://www.dipchi.unict.it/wp-content/uploads/2012/02/lez-2-parte.pdf>: consultato 22 dicembre 2015

[w26] <http://www.polymertechnology.it/bacheca/nanocompositeform/page0/files/2-introduzione.pdf>: consultato 22 dicembre 2015

[w27] <https://sites.google.com/site/isumate453lab3group8/data/polyvinyl-chloride-pvc>: consultato 21 ottobre 2015

[w28] <http://xoomer.virgilio.it/pfcalvini>: consultato 2 gennaio 2016

[w29] <http://lschimica.unipr.it/Lucidi%20plastificanti%20PVC.pdf> <http://it.scribd.com/doc/149373150/3-Polimerizzazione-Dello-Stirene-Radicalica#scribd>: consultato 15 ottobre 2015

[w30] <http://www.polimerica.it/> consultato 12 agosto 2015

[w31] <http://chimica.campusnet.unito.it/didattica/att/7ce1.0654.file.pdf> consultato 23 novembre 2015

[w32] <https://www.nkkk.or.jp/pdf/IR-polymer.pdf>: consultato 14 gennaio 2016

[w33] <http://www.remusic.it/IT/Breve-storia-del-disco-1d20a800>: consultato 24 gennaio 2016

[w34] <http://37.9.234.11/approfondimenti/dossier/item/colonne-sonore-goblin-profondo-rosso> consultato 18 gennaio 2016

[w35] <http://www.vinileshop.it/vinili/colonne-sonore/296-goblin/454-profondo-rosso-lp-vinile.html> consultato 15 gennaio 2016

[w36] <http://www.saluzzishrc.com/blog/2014/02/dischi-in-vinile-glossario-dei-termini-tecnici/> consultato 24 gennaio 2016

[w37] http://www.mccroneatlas.com/viewer/text.asp?IMAGE_ID=237471&PARTICLE_ID=1100&TECHNIQUE_ID=4&MODE=FTIR: consultato 24 gennaio 2016

[w38] www.irug.org: consultato 24 gennaio 2016

[w39] <http://www.brera.unimi.it/istituto/archeo/xrf.html>: consultato 28 gennaio 2016

[w40] <http://www.maps.unipd.it/sites/maps.unipd.it/files/Presentazione%20tecnologia%20XRFx.pdf>:consultato 28 gennaio 2016

[w41] <https://museo-storico-della-comunicazione.culturalspot.org/asset-viewer/cuffie-radio-thomson/8gHngYGatL0kMA?hl=it>:consultato 10 ottobre 2015

[w42] http://www.ilpaeseideibambinichesorridono.it/storia_della_bambola.htm: consultato 28 gennaio 2016