



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea magistrale in Scienze chimiche per la conservazione e il restauro

Tesi di Laurea

—
Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

Studio e analisi del degrado di leganti polimerici utilizzati per il ritocco pittorico

Relatore

Ch. Prof. Renzo Ganzerla

Correlatore

Giulia Gheno

Laureando

Chiara Semenzato

Matricola 831990

Anno Accademico

2014 / 2015

Indice

Introduzione.....	2
Aquazol®	4
Laropal® A 81	10
Pigmenti e coloranti.....	16
Rosso Veneto	18
Rosso di Cadmio.....	18
Rosso Alizarina	19
Giallo di Cadmio	19
Giallo di Cromo	20
Verde Malachite.....	20
Verde ossido di Cromo.....	20
Blu Oltremare artificiale.....	20
Blu Ftalocianina.....	21
Bianco di Titanio	21
Preparazione dei campioni	23
Invecchiamento artificiale	25
Tecniche analitiche	27
Spettrofotometria FTIR-ATR	27
Colorimetria	29
Gloss.....	32
Valutazione della variazione cromatica per le stesure di solo legante	33
Aquazol®500	34
Laropal®A81	37
Valutazione della variazione percentuale di gloss per le stesure di solo legante	39
Valutazione della variazione delle proprietà ottiche per le stesure pigmentate.....	41
Rosso Veneto	41
Rosso di Cadmio.....	44
Rosso Alizarina	46
Giallo di Cadmio.....	49
Giallo di cromo.....	52
Verde malachite.....	55
Verde ossido di cromo	58

Blu Oltremare artificiale.....	60
.....	62
Blu ftalocianina	63
Bianco di titanio	66
FTIR-ATR.....	71
Aquazol® 500	71
Laropal® A81	76
Conclusioni.....	80
Bibliografia	81

Introduzione

La questione del ritocco pittorico è un argomento ancora molto delicato e controverso nell'ambito della conservazione e del restauro, dal momento che rappresenta la fase di intervento che si attua direttamente sulla superficie visiva e quindi sulla componente espressiva dell'opera d'arte.

Con il termine ritocco (o integrazione) viene infatti indicata l'operazione di riassegnare, per mezzo di vari sistemi, il colore ad una lacuna, definita da Brandi come un'*interruzione del tessuto figurativo* [1], ricostituendo così un contatto tra le parti interrotte e senza attuare una ricostruzione di fantasia.

Modificare la materia o la cromia, può, però, pregiudicare l'aspetto complessivo, il valore e il significato di un'opera, creando un falso sia in qualità di documento storico sia in quanto oggetto artistico, poiché l'opera d'arte è unica e irripetibile. Le questioni da valutare sono numerose: qual è l'importanza dell'aspetto percepibile per il significato dell'opera? Qual è l'importanza dei vari materiali? È corretto integrare? Le lacune sono tutte uguali o devono essere trattate diversamente?

Numerose sono le teorie che si sono avvicendate sull'argomento e varie le soluzioni proposte, alla ricerca di un sistema valido per rendere giustizia all'opera nella sua duplice natura di oggetto storico ed artistico; i diversi metodi di integrazione sviluppati (*tinta neutra, rigatino, astrazione e selezione cromatica*), non tengono in considerazione solo la tipologia di lacuna, ma sono anche influenzati dalle esigenze culturali e il gusto dell'epoca.

Tuttavia, l'avvicinarsi nel tempo delle varie filosofie di restauro ha comportato notevole stress per le opere, qualora abbiano subito numerosi interventi con l'uso di prodotti non sempre chimicamente stabili o del tutto reversibili, anche di nuova formulazione, e con il rischio di dover poi utilizzare sostanze aggressive per rimuoverli. Proprio per questi motivi è necessario individuare dei materiali il più possibile conformi alle esigenze delle opere e alla sensibilità culturale.

Caratteristiche importanti da considerare nella scelta dei materiali per un intervento di ritocco sono la reversibilità dell'integrazione, la ritrattabilità e, nondimeno, la durabilità dell'intervento.

Nel presente progetto di tesi è stata studiata la stabilità di due leganti polimerici utilizzati, negli ultimi anni, come medium per il ritocco pittorico: Aquzol®500 e Laropal®A81.

Il lavoro è inserito nel progetto di Dottorato intitolato *Degradation kinetics and long term behaviour of polymers and nanomaterials used in Work of Art* (Gheno G.) ed è il proseguimento della tesi di Laurea triennale intitolata *Studio della stabilità termo e foto-ossidativa di film pittorici* di Umattino Anna [2].

I polimeri sono stati caratterizzati tramite FTIR-ATR e sono stati sottoposti a invecchiamenti naturali e termo-ossidativi, alle temperature di 80°C e 120°C, in forma di film su superfici inerti.

Le stesure sono state realizzate con i polimeri tal quali e con cariche pigmentanti costituite da Rosso Veneto, Rosso di Cadmio, Rosso Alizarina, Giallo di Cadmio, Giallo di Cromo, Verde Malachite, Verde ossido di Cromo, Blu Oltremare artificiale, Blu Ftalocianina e Bianco di Titanio.

Sono state ripetute analisi colorimetriche, di gloss e di spettroscopia ATR a intervalli di tempo incrementali fino ad un massimo di circa 5000 ore di invecchiamento con lo scopo di valutare la stabilità dei medium polimerici e l'influenza delle varie cariche pigmentanti sulla degradazione delle stesure.

Aquazol®

Aquazol® è il marchio che contraddistingue una famiglia di polimeri termoplastici, ad elevata prestazione, sviluppata, prodotta e distribuita esclusivamente da *Polymer Chemistry Innovations, Inc.* (PCI). La *Dow Chemical Company* è stata la prima a brevettare, nel 1977, questo polimero dalle insolite caratteristiche, tra le quali troviamo la completa miscibilità con svariati altri materiali polimerici (per i quali ci si aspettava la possibilità di implementarne le proprietà adesive); spesso in queste miscele è stata osservata una singola temperatura di transizione vetrosa T_g [3]. Negli anni '90 la *Dow Chemical Company* concesse la licenza di produzione del polimero alla PCI che lo commercializzò con il nome Aquazol®.

Il polimero è la poli(2-etil-2-ossazolina) [4] [5] (*Fig.1*); si tratta di un'amide terziaria alifatica non ionica - detta anche PEOX - che viene prodotta in quattro diversi pesi molecolari¹: Aquazol®5, 50, 200, 500 (questi numeri, moltiplicati per mille, indicano il peso molecolare medio del polimero che varia quindi da 5.000 a 500.000 uma) [4]. Nel presente lavoro è stata studiata solamente la formulazione Aquazol® 500.

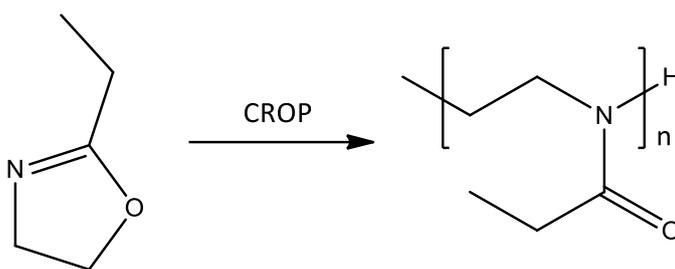


Fig. 1 Reazione di polimerizzazione della poli(2-etil-2-ossazolina)

Il PEOX presenta interessanti proprietà come la completa solubilità in acqua e in un'ampia gamma di solventi polari organici, quali alcoli e chetoni; la presenza di domini polari e apolari nelle macromolecole conferisce una parziale idrofilicità al polimero, consentendogli di interagire con i suddetti solventi, ma anche di aderire a superfici e materiali di diversa natura.

Tra le altre caratteristiche fondamentali [6] [7] si possono elencare:

- bassa viscosità (nonostante la lunghezza delle catene polimeriche);
- stabilità termica;
- elevata flessibilità anche a bassi livelli di umidità relativa;
- indice di rifrazione (1.52) molto simile a quello del vetro (1,46-1,97) [8];
- reversibilità in acqua o in solventi polari o mediamente polari;
- biodegradabilità;
- biocompatibilità;

¹ I quattro pesi molecolari sono tutti completamente miscibili tra loro, senza separazione di fase.

- atossicità (solubilità in acqua, carattere non ionico e combustione pulita) [9].

Le numerose proprietà di questo polimero hanno portato al suo uso nei campi più disparati. In particolare, la biocompatibilità e la sua atossicità, collegate alla struttura chimica di tipo peptoid², hanno spostato l'interesse verso applicazioni in campo biomedico, tra le quali la possibilità di supportare le molecole bioattive dei farmaci [10] [11]. È inoltre utilizzato negli inchiostri per stampanti, nei rivestimenti, nei prodotti per la cura personale e viene utilizzato come macro-monomero per la sintesi di svariati copolimeri a blocchi [12].

Incentivato dalle caratteristiche di solubilità in acqua e di atossicità, il primo studio globale sulle proprietà fisiche e chimiche realizzato sull'Aquazol® risale a metà degli anni '80 [3]; solo all'inizio degli anni '90 è stato effettuato il primo studio ai fini di un suo possibile utilizzo nel campo della conservazione e del restauro [7]. Viste le numerose proprietà individuate da Chiu *et al.* (1986), infatti, il nuovo studio condotto da Wolbers *et al.* (1994) era incentrato in particolare sulla valutazione della stabilità del polimero.

Ai fini conservativi, risultava particolarmente interessante il range di solubilità in funzione di un potenziale utilizzo del prodotto su superfici pittoriche complesse, ma non era noto se le numerose qualità e proprietà del polimero sarebbero rimaste inalterate nel tempo. Il gruppo di ricerca ha, quindi, eseguito invecchiamenti accelerati di tipo foto-ossidativo (UVA: $\lambda=340$ nm) per valutare la stabilità della resina alla luce; i risultati dell'invecchiamento, e l'eventuale il tipo di alterazione subito come la reticolazione o l'ingiallimento, sono stati valutati con misure di viscosità, pH, resistenza a trazione, TGA-DTA, SEC, test di risolubilizzazione, FTIR e colorimetria. Complessivamente, i risultati ottenuti da Wolbers *et al.*, indicano che il prodotto non scolorisce, non ingiallisce, è termicamente stabile e non mostra formazione di prodotti di ossidazione, tuttavia la Tg risulta più bassa (55°C) per campioni realizzati con soluzioni acquose (effetto forse dovuto ad acqua residua o ad una diminuzione del peso molecolare) rispetto a quanto riportato da Chiu *et al.* e le misure viscosimetriche, termiche e cromatografiche indicano che il polimero tende a depolimerizzare piuttosto che a reticolare.

² I peptoidi presentano una struttura simile a quella dei peptidi; la differenza fondamentale sta nel fatto che nei peptoidi la catena laterale è legata all'atomo di azoto presente sulla catena principale, mentre nei peptidi è legata al carbonio- α (Fig.2). Questa differenza, generalmente, rende la catena polimerica incapace di formare legami idrogeno intramolecolari, impedendo la formazione di strutture secondarie e terziarie (come nelle proteine), anche se talvolta si presentano delle eccezioni. [81]

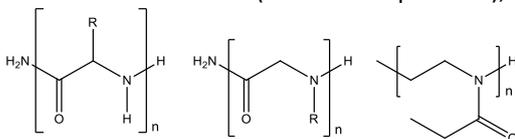


Fig.2 Strutture peptidica, peptoide e PEOX

A seguito dello studio di Wolbers *et al.*, nel campo della conservazione dei beni culturali, l'Aquazol® è stato originariamente testato come collante per vetro (dato il caratteristico indice di rifrazione). È stato poi utilizzato per la preparazione delle dorature, come sostituto della colla di coniglio e di altre colle animali, consolidante per strati pittorici, tessuti e oggetti lignei [6] [13], legante per dipingere su vetro e mobili, legante per sostituire la gomma arabica negli acquerelli [14] e per la reintegrazione pittorica su olio.

L'Aquazol® non nasce come prodotto per il restauro – come la maggior parte dei prodotti polimerici utilizzati in questo settore – ciò nonostante, è stato ampiamente testato sul campo, ma studiato in laboratorio in misura limitata.

Ulteriori studi sull'Aquazol®, anche se non altrettanto esaustivi, giungono solamente negli ultimissimi anni [15] [16] [17]; di questi, solo Camaiti *et al.* (2011) valutano nuovamente la stabilità foto-ossidativa dell'Aquazol®500, utilizzando una radiazione comprendente non solo la porzione UVA dello spettro, ma anche quella UVB ($\lambda > 280$ nm). La valutazione della stabilità foto-ossidativa è stata effettuata mediante misure colorimetriche, GPC, DSC, FTIR e HPLC-SEC.

I risultati mostrano una progressiva perdita di massa del polimero, anche dopo 3000 ore di invecchiamento e un'importante riduzione della solubilità, tuttavia la GPC non rivela un aumento del peso molecolare; l'analisi FTIR mostra la comparsa di nuovi picchi, assegnati alla formazione di gruppi estero-lattoni e di ammidi secondarie dovute a reazioni di ossidazione e depolimerizzazione. I dati colorimetrici³ evidenziano un notevole aumento nei valori del parametro b^* (aumento della componente cromatica gialla) e una significativa diminuzione del parametro L^* (diminuzione della luminosità o brillantezza). Il tutto comporta un complessivo rilevante cambiamento nell'aspetto del polimero.

Per quanto concerne gli altri due studi [16] [17], l'obiettivo è quello di caratterizzare chimicamente il polimero attraverso analisi in pirolisi gascromatografia/spettrometria di massa (Py-GC/MS) o individuare il polimero all'interno di matrici complesse attraverso analisi con lo spettrometro di massa ad esposizione diretta (DEMS).

Sintesi

Come già accennato, l'Aquazol® è un derivato della 2-etil-2-ossazolina e viene comunemente sintetizzato attraverso polimerizzazione cationica per apertura di anello (**Cationic-Ring Opening Polymerization**). Caratteristica fondamentale di questo tipo di polimerizzazione è che, nelle appropriate condizioni di reazione, consente di ottenere un polimero con una stretta distribuzione del peso molecolare [17].

³ Vedere par. Colorimetria

La CROP delle 2-ossazoline sostituite è stata descritta per la prima volta nel 1966 (Kagiya *et al*). I lunghi tempi di reazione e le limitate possibilità di applicazione, hanno però portato a dimenticare questa classe di polimeri fino agli anni '90. I recenti sviluppi, invece, ne hanno sancito la rinascita, soprattutto per le potenzialità di utilizzo nel settore dei biomateriali [11].

La polimerizzazione cationica è un tipo di polimerizzazione a catena; solitamente i monomeri coinvolti sono di natura vinilica e possono avere uno o due sostituenti che devono essere in grado di stabilizzare il centro attivo, sia esso di natura radicalica o ionica. Nel caso della CROP si utilizzano monomeri eterociclici, la cui tensione di anello rappresenta, per buona parte, la *driving force* per la polimerizzazione. La formazione del centro attivo sul monomero e la conseguente propagazione della reazione, portano all'apertura dell'anello con la formazione di catene polimeriche lineari.

Nelle reazioni CROP possono essere impiegati vari tipi di iniziatore come acidi di Lewis, acidi di Brønsted, fotoiniziatori, sali organici o alchil alogenati, che attivano la specie propagante; per quanto concerne la polimerizzazione delle 2-ossazoline vengono anche tipicamente utilizzati i *p*-toluensolfonati (tosilati) [3] [18] [19].

Meccanismo di reazione

L'azoto presente nel monomero è basico e nucleofilo; questo viene attaccato dall'iniziatore elettrofilo formando una specie cationica stabilizzata per risonanza⁴ e abbastanza reattiva da poter in seguito subire un attacco nucleofilo da parte del monomero stesso, che si verifica selettivamente sul carbonio in posizione 5.

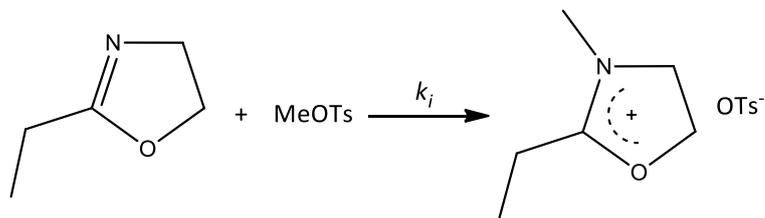
A questo punto, è noto [12] [18] [19] [20] che le successive reazioni di propagazione possano avvenire in due diversi modi a seconda del tipo di iniziatore adoperato, ovvero con una specie propagante di natura ionica oppure covalente.

Nel primo caso (*Fig.2*), l'attacco nucleofilo viene portato dall'atomo di azoto del monomero sul carbonio in posizione 5 della specie propagante, con conseguente rottura del legame O(1)–C(5). Consecutivamente avviene l'isomerizzazione del gruppo (–C=N–O–) al più stabile gruppo ammidico (–C(=O)–N–) con crescita della catena polimerica.

⁴ Anche la natura del controione influenza la stabilità della specie propagante

Ionica

Iniziazione



Propagazione

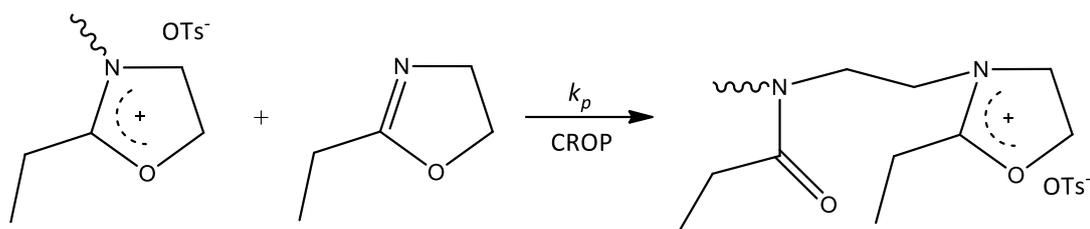


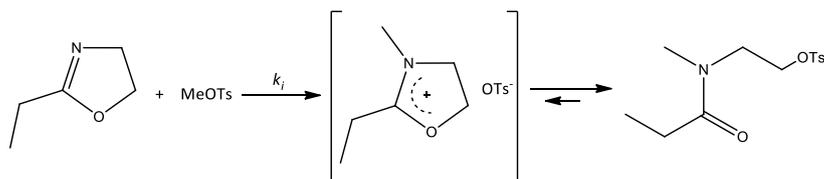
Fig. 3 Polimerizzazione con specie propagante di natura ionica

Nel secondo caso (Fig.4), l'anello della specie propagante viene attaccato e aperto dal controione, qualora quest'ultimo presenti maggiore nucleofilicità rispetto al monomero, con cui forma un legame covalente; a questo punto la propagazione avviene per reazione dipolo-dipolo tra la specie propagante covalente e il monomero. In entrambi i casi la propagazione avviene con meccanismo di reazione S_N2 ⁵. Ad ogni modo, vari studi [18] sembrano confermare che la polimerizzazione possa avvenire esclusivamente per via cationica utilizzando alchil solfonati come iniziatori. Data la natura vivente di questo tipo di polimerizzazioni, non è presente una fase di terminazione anche se, qualora non ci siano le appropriate condizioni, si possono verificare diversi tipi di reazioni parassite quali la ricombinazione con il controione, il riarrangiamento o il transfer.

⁵ È quindi possibile che si verifichi un certo equilibrio tra la specie propagante covalente e quella ionica con conseguente combinazione dei due processi di propagazione (Fig.4)

Covalente

Iniziazione



Propagazione

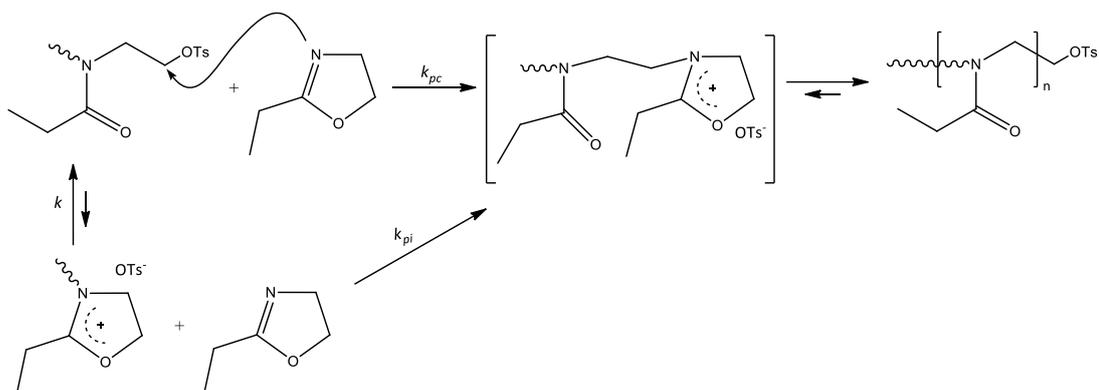


Fig. 4 Polimerizzazione con specie propagante covalente

Caratterizzazione

Nell'ambito del progetto di Dottorato sono state eseguite analisi TGA e DSC sul polimero. È stata determinata una $T_g=49,4^\circ\text{C}$; l'analisi DSC evidenzia una $T_m=108^\circ\text{C}$ con una perdita di peso del 4% e successivamente una $T_m=430^\circ\text{C}$ con una perdita di peso del 96%.

Laropal®A 81

Laropal® è il nome commerciale di una famiglia di resine sintetiche prodotte da BASF (Badische Anilin-und Soda-Fabrik); attualmente BASF rende disponibili tre resine aldeidiche della famiglia Laropal®: A81, A101 e LR9008 [21].

Da sempre le resine naturali sono sostanze ampiamente utilizzate in campo artistico e, conseguentemente, conservativo in virtù delle eccellenti proprietà ottiche e dell'effetto estetico, oltre che protettivo⁶ che conferiscono ai dipinti (soprattutto ad olio e a tempera) a seguito dell'operazione di verniciatura.

L'essenziale problema di questi prodotti naturali tradizionali è rappresentato dall'instabilità chimica, con conseguente viraggio a tonalità giallo-brune, opacizzazione e crettatura dello strato di vernice; dato che lo scopo della verniciatura è essenzialmente di tipo estetico, è evidente che tale alterazione vada ad inficiarne completamente il risultato ottico sull'opera, il che implica la necessità di rimuovere lo strato alterato per poterlo sostituire. Vista l'instabilità e anche la difficoltà nel rimuovere queste vernici, c'è interesse nell'individuare una valida alternativa sintetica ad uso conservativo, tuttavia molti polimeri sintetici possiedono ottima stabilità chimica, ma scarse proprietà ottiche [22].

Sembra che la diversità nell'aspetto delle stesure, dei vari polimeri sintetici, sia strettamente legata alla differente viscosità della soluzione e quindi alla distribuzione del peso molecolare della sostanza adoperata nella verniciatura; l'utilizzo di resine sintetiche a basso peso molecolare (LMW) potrebbe rappresentare una soluzione al problema.

Le resine naturali sono per lo più costituite da monomeri e da piccole frazioni polimeriche, per cui la loro distribuzione del peso molecolare è significativamente inferiore rispetto a quella dei comuni polimeri [22] [23]; le vernici sintetiche a basso peso molecolare riescono ad imitare le resine naturali livellando le microscopiche asperità delle superfici pittoriche, riducendone lo *scattering* e aumentandone la saturazione dei colori e la brillantezza.

Le resine a basso peso molecolare possono essere divise in tre gruppi in base alla composizione chimica: resine policicloesanoniche (chetoniche), resine idrocarburiche idrogenate e resine ureo-aldeidiche.

La prima resina a base di cicloesanone e metil-cicloesanone fu brevettata in Germania nel 1930 [24] e venne commercializzata con il nome MS2® da *Howards of Ilford*

⁶ La funzione protettiva si esplica essenzialmente nel costituire una superficie di sacrificio che protegga gli strati pittorici dalle abrasioni, dalla polvere e dallo sporco, ciò nonostante le vernici hanno principalmente una funzione estetica [79] [83]

(Regno Unito) e AW2[®] da BASF (Germania)⁷. Con il supporto di Garry Thomson, allora Consulente Scientifico alla National Gallery di Londra, *Howards of Ilford* sviluppò nel 1959 una forma ridotta della resina MS2[®], nominata MS2A[®], in cui i gruppi carbonilici venivano ridotti a idrossilici attraverso l'uso di boroidruro di sodio, con lo scopo di ottenere una resina più stabile da utilizzare per la conservazione delle opere d'arte. Nel 1963 l'azienda modificò il processo di produzione della resina MS2A[®] sostituendola con una nuova resina denominata MS2B[®] ottenuta per riduzione della resina AW2[®] prodotta da BASF. Tuttavia, la produzione venne interrotta nel 1967 quando BASF sostituì AW2[®] con Ketone Resin N[®] prodotta per condensazione di solo cicloesanone con processo discontinuo. Anche Ketone Resin N[®] venne soppiantata definitivamente nel 1982 dalla resina chetonica Laropal[®]K80, comunque costituita da poli-cicloesanone, prodotta in continuo.

Le prime resine chetoniche vennero commercializzate principalmente come additivi per aumentare la brillantezza, il corpo e la durezza di vernici alchidiche e smalti in nitrato di cellulosa; nondimeno già dagli anni '40-'50 si cominciarono ad utilizzare resine a base di chetoni ciclici e formaldeide, come rivestimenti per la conservazione delle opere d'arte, in particolare in sostituzione alle resine naturali, quali mastice e dammar. Difatti, nonostante le resine chetoniche siano più propense ad auto-ossidarsi, in confronto ad altre tipologie di prodotti a base di metacrilati o vinil acetati, risultano più adatte alla verniciatura dei dipinti per le loro proprietà estetiche.

A seguito di vari studi [24] [23] [25] sulle proprietà di queste resine era nata la necessità, per l'uso conservativo, di individuare prodotti più resistenti alle radiazioni UV e più adatti alla miscelazione con pigmenti. Le resine chetoniche mostravano la tendenza a perdere rapidamente solubilità in solventi non polari, a sviluppare macchie opache, ad ingiallire e ad infragilirsi a causa del degrado alla luce dei gruppi chetonici e dei doppi legami; l'eliminazione di questi gruppi, nelle resine ridotte, ha effettivamente portato un notevole miglioramento della stabilità rispetto alle corrispettive resine non ridotte, anche se ciò ha comportato una cresciuta fragilità dei film⁸.

In sostituzione, sono state introdotte le resine aldeidiche prodotte per condensazione di aldeidi alifatiche a basso peso molecolare, con urea.

La resina aldeidica Laropal[®]A81, studiata nel presente lavoro, è una resina a basso peso molecolare prodotta per condensazione di formaldeide, isobutiraldeide e urea, insolubile in acqua e solubile in solventi a media ed alta polarità [26].

⁷ La composizione delle due resine era in realtà leggermente diversa, in quanto MS2[®] era costituita esclusivamente da metil-cicloesanone, mentre AW2[®] era costituita da una miscela dei due monomeri

⁸ La fragilità dei film in resina chetonica è attribuita alla formazione di legami idrogeno che influenzano notevolmente la flessibilità del film; le resine chetoniche ridotte risultano più fragili proprio per l'aumentato numero di gruppi idrossilici che incrementano l'effetto ponte a idrogeno [24]

Gamblin Conservation Colors

All'inizio degli anni '90 si sentiva il bisogno di realizzare nuovi prodotti per la reintegrazione pittorica; in questo ambito si è sviluppato il progetto di collaborazione tra Mark Leonard⁹, Jill Whitten¹⁰, René de La Rie¹¹ e la *Gamblin Artists Colors Co.*¹² indirizzato allo sviluppo di un nuovo materiale per il ritocco pittorico che risultasse più stabile e sicuro per l'operatore, più lavorabile e con ottime proprietà ottiche [27]. Già era stato studiato [24] [25] come colori da ritocco, contenenti resine a basso peso molecolare, presentassero migliori proprietà ottiche rispetto alle pitture a base polimerica¹³; per cui il primo tentativo di creare una *palette* di colori fu svolto utilizzando una resina aldeidica sperimentale purificata, prodotta in piccole quantità proprio da BASF. Le resine aldeidiche risultarono infatti più appropriate come medium pittorici per il fatto di essere leggermente polari e di riuscire a bagnare i pigmenti più facilmente.

La sperimentazione è consistita in vari stadi successivi. Una prima fase di prova ha visto la selezione di un set di pigmenti ad elevata stabilità, cercando anche di sostituire delle tinte che di norma si ricavano da pigmenti organici tradizionali e che notoriamente risultano altamente instabili alla luce, come il giallo indiano o la lacca di Garanza. Si è quindi determinata la granulometria ottimale dei pigmenti, il rapporto di miscelazione pigmento/legante e il metodo di miscelazione. La fase seguente ha visto la partecipazione di vari restauratori che hanno infine testato i colori sul campo.

Visti i risultati complessivamente positivi della sperimentazione, nel 1997 è stata prodotta una nuova serie di *palette* a base di Laropal®A81 (prodotta sempre da BASF in maggior quantità rispetto alla resina sperimentale), distribuita allo stesso gruppo di restauratori per ulteriori verifiche. I *feedback* ricevuti dagli operatori hanno poi condotto gli autori ad approntare alcune modifiche al prodotto finale, tra cui la composizione della soluzione solvente e la riformulazione in vasetti di vetro, anziché

⁹ Ha lavorato come restauratore al Metropolitan Museum of Art di New York (1978-1993); dal 1983 si è unito allo staff del J. Paul Getty Museum come restauratore e capo dipartimento per il restauro dei dipinti, dal 2012 è il capo restauratore al Dallas Museum of Art

¹⁰ Restauratrice di dipinti, ha conseguito una B.F.A. alla University of Texas ad Austin e ha ricevuto diverse certificazioni e riconoscimenti nel suo campo; dal 1995 ha lavorato come *guest conservator* al J. Paul Getty Museum e come restauratrice nel dipartimento scientifico della National Gallery of Art a Washington D.C. dal 1997 al 1998. Ha tenuto anche diverse conferenze e workshop per restauratori sull'uso dei nuovi materiali per la verniciatura e il ritocco pittorico

¹¹ Laureato in chimica all'università di Amsterdam, dove ha conseguito anche il Dottorato, ha lavorato come chimico al Metropolitan Museum of Art di New York ed è stato a capo della ricerca scientifica alla National Gallery of Art a Washington D.C.; attualmente è ricercatore associato presso il Centre de Reserche sur la Conservation des Collections di Parigi e presso L'università di Amsterdam

¹² Azienda produttrice di prodotti e colori per artisti fondata da Robert Gamblin nel 1980

¹³ D'altro canto per il ritocco pittorico è ancora ampiamente diffuso l'uso di colori a vernice a base di resine naturali proprio per le proprietà ottiche che conferiscono ai colori e che non possono essere ottenute con altri leganti comunemente utilizzati [78] [80]

nei classici tubetti in alluminio zincato, per permettere la miscelazione del prodotto in caso di separazione del pigmento.

Il progetto di ricerca si è concluso nel 2000 con l'entrata sul mercato della linea *Gamblin Conservation Colors* costituita da una selezione di 21 pigmenti in resina Laropal®A81; ad oggi la *palette* originale ha visto un ampliamento della selezione a 50 tinte [28].

Studi successivi

Come quanto già visto per l'Aquazol®, gli studi condotti sulla resina Laropal®A81 sono relativamente esigui e piuttosto recenti e sono per lo più improntati su prove di utilizzo della resina sul campo, piuttosto che su test strutturati per valutarne le proprietà nel tempo; inoltre buona parte di questi studi valutano principalmente il possibile utilizzo della resina come vernice finale [29] [30] piuttosto che come medium per colori da ritocco pittorico.

Per quanto concerne l'uso come colori da ritocco, vengono generalmente studiati i colori Gamblin, in confronto ad altri colori a vernice commerciali comunemente utilizzati allo scopo e raramente vengono studiate delle *palette* realizzate con la resina pura e i pigmenti; l'intento generale è quello di valutare la stabilità dei vari prodotti a seguito di invecchiamenti accelerati, per lo più di tipo foto-ossidativo, ricreando le condizioni espositive di un ambiente museale, o termo-igrometrico, per valutare l'impatto dei vari materiali utilizzati nell'integrazione [31]. Gli invecchiamenti sono stati solitamente protratti per non più di 3000 ore e le alterazioni analizzate e valutate con misure colorimetriche, spettri FTIR e test di solubilità. I vari gruppi di ricerca forniscono comunque dati coerenti sulla stabilità alla luce dei colori Gamblin e della resina Laropal®A81, e sull'aspetto finale delle integrazioni in quanto i colori risultano brillanti e la superficie liscia ed omogenea [32] [33] [34] [35] [36].

Sintesi

Come già accennato, Laropal®A81 è una delle resine a basso peso molecolare ureo-aldeidiche (dette anche resine amminiche) di cui fanno parte le resine a base di urea-formaldeide, di melammina-formaldeide e, per l'appunto, di urea-isobutiraldeide-formaldeide (UIF).

Nonostante si conoscano i monomeri utilizzati per la sintesi di queste resine, i processi di produzione sono coperti da brevetto e sono pochi gli studi volti ad individuare la struttura finale del prodotto.

Di fatto esistono diversi brevetti per la produzione di resine aldeidiche UIF depositati da Petersen *et al.* [37] [38] [39] per conto di BASF. Zeng *et al.* [40] [41] [42], invece, oltre a sintetizzare la resina in laboratorio, hanno anche valutato l'influenza del rapporto molare dei tre reagenti sulla struttura finale e sulle proprietà della resina,

proponendone anche la struttura molecolare (valutata sulla base di analisi FTIR, $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$).

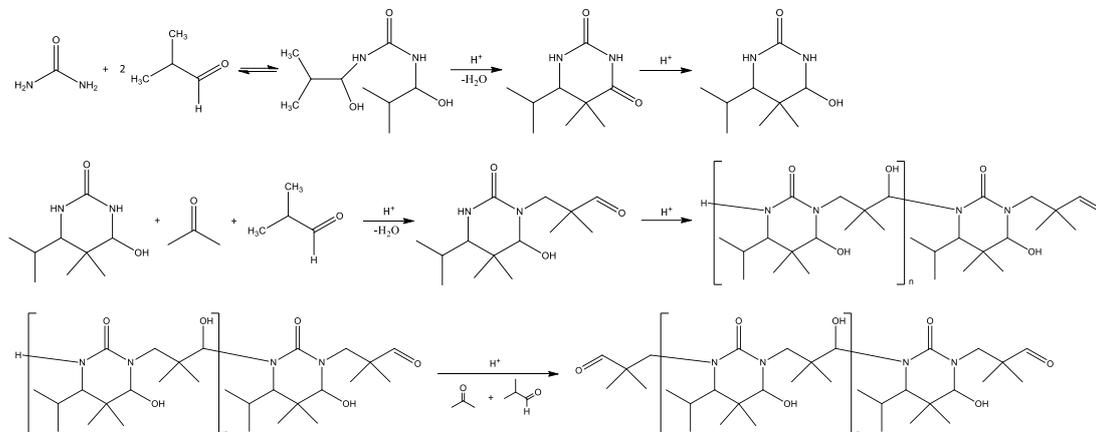


Fig. 5 Meccanismo di reazione di polimerizzazione di una resina UIF a due stadi

Meccanismo di reazione

Secondo la letteratura [37] [38] [39] [40] [41] [42], la resina UIF viene prodotta per policondensazione¹⁴ di urea, isobutiraldeide e formaldeide, a caldo, in presenza di un catalizzatore acido.

La reazione tra i tre monomeri può avvenire in due stadi [41] o in un unico stadio [42] e le analisi, in particolare NMR, eseguite sulle resine ottenute mostrano strutture molecolari diverse per i due processi; nel metodo a due stadi avviene prima la reazione tra urea e isobutiraldeide in ambiente acido a formare 4-idrossi-6-isopropil-5,5-dimetil-tetraidro-pirimidin-2-one che reagisce poi con la formaldeide e l'isobutiraldeide nel secondo stadio a formare la resina (Fig.5).

Il metodo ad unico stadio prevede che i tre monomeri reagiscano contemporaneamente, sempre in ambiente acido, per condensazione, fino a formare la resina (Fig.6).

¹⁴ La policondensazione è un tipo di polimerizzazione a stadi; spesso vengono utilizzati come sinonimi, tuttavia sono due concetti diversi che non sempre coincidono. Un esempio calzante è rappresentato dal poliuretano che polimerizza per *addizione* senza che si formino molecole di scarto, mentre la maggioranza degli altri monomeri polimerizzano per *condensazione*, quindi liberando una piccola molecola come acqua, anidride carbonica o ammoniaca; entrambe le forme di reazione fanno parte delle polimerizzazioni a stadi.

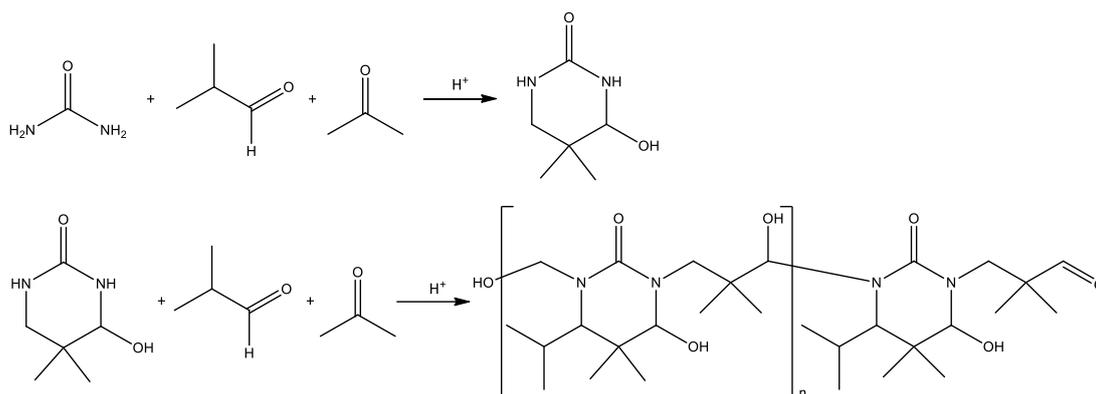


Fig. 6 Meccanismo di reazione di polimerizzazione di una resina UIF a uno stadio

La resina Laropal®A81, dai risultati conseguiti da Bonaduce *et al.* [43], ottenuti attraverso diverse tecniche spettroscopiche (GC/MS, Py-GC/MS e FIA-ESI-Q-ToF), risulta essere prodotta con meccanismo a due stadi. I risultati incrociati delle tre tecniche analitiche hanno, inoltre, permesso di caratterizzare la struttura molecolare della resina che risulta coincidere con quella proposta da Zeng *et al.*

Caratterizzazione

Nell'ambito del progetto di Dottorato sono state eseguite analisi TGA e DSC sul polimero. È stata determinata una Tg=65,5°C; l'analisi DSC evidenzia una Tm=187°C con una perdita di peso del 3% e successivamente una Tm=421°C con una perdita di peso del 97%.

Pigmenti e coloranti

Il *pigmento* è un materiale allo stato solido dotato di colore proprio, finemente suddiviso in polvere, che ha la peculiarità di non essere solubile nel mezzo disperdente, sia esso un solvente o un *medium* pittorico. Il termine *colorante* indica invece una sostanza (generalmente organica) completamente solubile nel mezzo disperdente; preso da solo può anche non essere colorato, o può alterare la sua colorazione a seconda di come viene utilizzato, inoltre è in grado di legarsi in modo stabile ad un supporto, attraverso reazioni chimiche o fotochimiche, conferendogli così colore.

La differenza è fondamentale sotto vari punti di vista, in quanto il pigmento è in grado di colorare il supporto autonomamente, mentre il colorante necessita di assumere le caratteristiche di pigmento in polvere, per combinazione e fissazione con una base inorganica come argilla, gesso o *allume di rocca* ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$). In tal modo si ottengono le lacche che possono essere considerate effettivamente dei pigmenti, anche se non presentano le medesime capacità coprenti dei comuni pigmenti inorganici e risultano sempre un po' trasparenti.

I pigmenti derivano da materiali di diversa natura e possono essere convenientemente catalogati in base al colore, al metodo di produzione, o in base alla composizione chimica, che ne determina la stabilità nel tempo e la reattività rispetto ad altre sostanze; è noto infatti che pigmenti contenenti rame o piombo siano incompatibili con i solfuri (e conseguentemente con i pigmenti che li contengono) che ne provocano l'annerimento, che pigmenti a base di ferro siano tendenzialmente molto stabili, tranne il *Blu di Prussia* che reagisce in ambiente alcalino, mentre i carbonati si sciolgono in ambiente acido.

I coloranti vengono distinti in base alla classe chimica di appartenenza del *Colour Index*, ma possono essere catalogati anche in base al metodo tintoriale, con particolare riferimento alla colorazione delle fibre (uso principale dei coloranti organici fin dall'antichità). Si possono per cui distinguere:

- Coloranti al tino – esistono in due forme di cui una incolore e solubile, l'altra colorata e insolubile; il supporto viene impregnato con la forma solubile e si sfrutta un processo ossidativo per passare all'altra forma;
- Coloranti diretti – contengono gruppi solfonici che si legano direttamente alla fibra a pH neutro;
- Coloranti acidi o basici – formano legami salini col supporto in ambiente non neutro
- Coloranti al mordente – il colorante viene fissato al supporto tramite una molecola che funge da *trait d'union*;

- Coloranti a sviluppo – la colorazione viene sviluppata con una reazione chimica direttamente con il supporto.

Se i pigmenti inorganici sono tendenzialmente stabili, i coloranti organici sono generalmente più sensibili alle alterazioni acido-base, all'umidità, ma soprattutto alla luce che tende a scolorirli e a diminuirne la brillantezza. Alcuni dei coloranti sintetici moderni, tuttavia, come i cosiddetti HPP¹⁵ o le ftalocianine, sono invece molto stabili.

L'uso di sostanze colorate da parte dell'uomo risale ai dipinti rupestri di epoca preistorica; le prime sostanze utilizzate come colori erano facilmente reperibili in natura, principalmente argille bianche, carbone e terre colorate, passando per tutte le sfumature di verdi, gialli, rossi e bruni. Solo con il sorgere delle prime civiltà vengono introdotte nella tavolozza nuove sostanze (soprattutto minerali naturali) e anche nuovi colori come i blu; degno di nota è sicuramente il *Blu egiziano*, il più antico pigmento sintetico, frutto di una complessa e laboriosa preparazione a base di sabbia, rame e *Natron*¹⁶, punto chiave del preparato. Un altro pigmento dall'ingegnosa preparazione e sorprendente durabilità è il *Blu Maya*, individuato presso diverse popolazioni mesoamericane (Maya, ma anche Toltechi e Aztechi); solo recentemente si è compresa la composizione di questo pigmento a base di indaco inglobato in un'argilla bianca locale.

Oltre all'introduzione di nuovi pigmenti, si riescono a ricavare anche coloranti dal mondo vegetale, come l'indaco dall'*Indigofera tinctoria* (o *guado* quando ricavato dalla pianta *Isatis tinctoria*), la *Robbia* dalla *Rubia tinctorum*, lo zafferano dal *Crocus sativus* e dal mondo animale come il *Kermes* dall'insetto *Coccus ilicis* e la nobile *Porpora di Tiro* ricavata da molluschi della specie *Murex*.

Nuove soluzioni sintetiche vengono sviluppate solo nel Medio Evo, in genere per poter continuare ad utilizzare i pigmenti già noti, ma senza dover estrarre i minerali naturali che talvolta risultavano molto rari e quindi costosi; un esempio è il *Vermiglio* sintetizzato a partire da mercurio e zolfo, ma precedentemente ricavato dal minerale cinabro.

Dalle civiltà antiche fino al XVIII secolo le tavolozze restano sostanzialmente invariate; il 1704 è una data fondamentale poiché viene realizzato il *Blu di Prussia* ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$), che va a sostituire i pochi pigmenti blu naturali utilizzati fino ad allora.

È solo nei primi decenni dell'Ottocento che si verifica il vero sviluppo dei pigmenti inorganici sintetici, grazie ai progressi della chimica e alla scoperta di nuovi

¹⁵ High Performance Pigments, categoria dei pigmenti sia organici sia inorganici, che esibiscono una maggiore durata nel tempo e resistenza alla luce (*lightfast*), al calore e agli agenti chimici

¹⁶ Carbonato idrato di sodio ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ottenuto per evaporazione di acque superficiali; in Egitto veniva raccolto presso l'oasi di *Natrum* e aveva lo scopo di abbassare la temperatura di fusione del composto

metalli come cromo e cobalto. Il pigmento sintetico moderno più importante è sicuramente il *Bianco di Titanio* sintetizzato solo nel XX secolo, come altri pigmenti a base di cadmio (*Giallo e Rosso di Cadmio*).

Parallelamente allo sviluppo dei nuovi pigmenti inorganici, si individua un importante progresso anche dell'industria tintoria e, di conseguenza, nella realizzazione di nuovi coloranti; si deve però aspettare il 1856 per vedere il primo colorante organico sintetico, quando William Henry Perkin realizzò il *Malva*, un colorante all'anilina che segnerà una svolta nell'industria della chimica dei coloranti organici. Difatti nel 1868 viene sintetizzata l'*Alizarina*, che costituisce la componente principale della *Lacca di Robbia*, l'*Indaco* e altre sostanze precedentemente estratte da piante o animali, fino ad introdurre composti totalmente nuovi e più stabili di cui gli ultimi sono le ftalocianine, introdotte nel 1935.

Di seguito sono descritti i pigmenti e coloranti utilizzati in questo lavoro di tesi, comprendenti una selezione di otto pigmenti e due coloranti organici, scelti in modo da creare una tavolozza che contenesse le principali tinte e classi chimiche.

A parte il *Verde Malachite* che è stato sintetizzato in laboratorio, gli altri prodotti fanno parte della linea di *Pigmenti puri per artisti* offerta da CTS.

Rosso Veneto

Pigmento puro in polvere costituito da una terra naturale composta principalmente da ematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, C.I. Pigment Red 102), argille e silicati [44]. Probabilmente è stato il primo pigmento utilizzato dall'uomo; è presente e utilizzato in tutte le civiltà sotto numerose denominazioni e viene apprezzato ancora oggi per l'elevata stabilità e intensità di colore. La caratteristica colorazione rossa di questa terra è conferita dalla presenza del ferro(III), ma essendo un prodotto naturale, tale colorazione può risultare estremamente variabile a seconda della zona di provenienza e può spaziare da tonalità più gialle (C.I. Pigment Yellow 42 e 43) dovute alla presenza di Limonite ($\text{FeO}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$), a toni più bruni per la Goethite ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$), a tonalità più violacee per la presenza di impurezze di manganese (MnO_2 , C.I. Pigment Black 14) [44] [45].

Rosso di Cadmio

Pigmento sintetico inorganico dalla colorazione rosso brillante ed elevato potere coprente, costituito da una soluzione solida di solfoseleniuro di cadmio (CdSeS , C.I. Pigment Red 108) [46]. Nonostante la scoperta del cadmio risalga al 1817 (Friedrich Stromeyer, Germania) [47], la possibilità di utilizzare prima il solfuro di

cadmio (CdS) come pigmento giallo e in seguito altri composti colorati del cadmio fu riconosciuta solo a metà del XIX [48] [49] secolo, tuttavia la carenza di questo metallo ne ha limitato l'applicazione ad uso artistico fino al 1910.

Dato che è costituito da una combinazione di CdS di colore giallo e di CdSe di colore rosso, è possibile ottenere numerose tonalità intermedie aranciate semplicemente modificando la percentuale di selenio nella miscela¹⁷. Non è compatibile con pigmenti a base di piombo o rame in quanto formano solfuri di colore scuro.

Rosso Alizarina

Pigmento rosso-arancione di sintesi ottenuto dal colorante organico antrachinonico *alizarina* (C.I. Natural Red 8) (Fig.7); anticamente veniva estratta dalle radici della *Rubia tinctorum* ed utilizzata come colorante per tingere fibre tessili o pelli e pergamene, oppure come lacca supportata su allume di rocca,

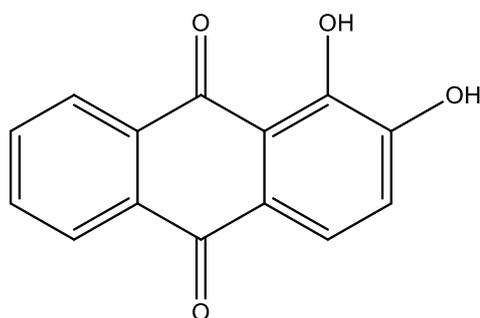


Fig. 7 1,2-diidrossiantrachinone (alizarina)

nota come *lacca di Robbia* o *di Garanza*. Nel 1826 il chimico francese Pierre Jean Robiquet [50] individuò il principio colorante della *lacca di Robbia* nell'alizarina che nel 1868 diventa il primo colorante naturale riprodotto sinteticamente [51]. Anche se riprodotto per via sintetica non è un pigmento stabile e tende a scolorire qualora irradiato da luce solare [52].

Giallo di Cadmio

Pigmento sintetico inorganico di colore giallo brillante è il primo pigmento scoperto a base di cadmio e venne individuato per la prima volta nel 1817, da Friedrich Stromeyer, come impurezza del carbonato di zinco. È costituito da solfuro di cadmio (CdS, C.I. Pigment Yellow 37), ma è in grado di formare soluzioni solide, estendendo la gamma di colori dei pigmenti commerciali [46]; difatti sostituendo parzialmente il cadmio con lo zinco si ottiene un pigmento giallo-verdastro (C.I. Pigment Yellow 35), mentre sostituendo lo zolfo con il selenio si ottengono progressivamente tonalità più aranciate (C.I. Pigment Orange 20) e rosse (C.I. Pigment Red 108) a seconda del grado di sostituzione [53]. È un pigmento tendenzialmente molto stabile, ma come il rosso di cadmio non è compatibile con pigmenti a base di piombo o rame [46].

¹⁷ Si tratta di una caratteristica del CdS, in quanto i membri del reticolo cristallino possono essere variamente sostituiti da altri elementi; in questo caso si tratta della sostituzioni dello zolfo da parte del selenio [46]

Giallo di Cromo

Pigmento inorganico sintetico a base di cromato di piombo (PbCrO_4 , C.I. Pigment Yellow 34), con buon potere coprente ed elevata brillantezza, può presentare diverse sfumature dal giallo-verde (per la presenza di solfato di piombo, PbSO_4), all'arancione e al rosso. Il cromo metallico è stato isolato per la prima volta nel 1797 da Luis Nicolas Vauquelin che lo individuò nel minerale *crocoite* (individuato in Siberia), ma il pigmento ad uso artistico venne prodotto e commercializzato dal 1818, quando furono identificati depositi di *chromite* (minerale contenente ossidi misti di ferro e cromo) in Francia e negli Stati Uniti. È storicamente noto [54] che questo pigmento non sia molto stabile ed esibisce la tendenza ad imbrunire quando esposto alla luce e all'aria (soprattutto se in presenza di solfuri), inoltre la presenza di un metallo pesante e tossico come il piombo ha portato a rimpiazzarlo con altri pigmenti tra cui il giallo di cadmio [55] [56] [57] [58] [59].

Verde Malachite

È probabilmente il più antico verde conosciuto, utilizzato dall'antichità fino al 1800, è un minerale di rame secondario pseudomorfo dell'Azzurrite; costituito da carbonato basico di rame ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, C.I. Pigment Green 39), veniva ricavato dall'omonimo minerale naturale, ma può anche essere sintetizzato. È un pigmento perlopiù stabile (a seconda del legante in cui è disperso), ciò nonostante la natura carbonatica lo rende molto sensibile all'ambiente acido, mentre il rame può interagire con i solfuri contenuti in altri pigmenti [45]. La malachite utilizzata nel presente studio è stata sintetizzata in laboratorio.

Verde ossido di Cromo

Commercializzato dalla seconda metà del XIX secolo e composto esclusivamente da sesquiossido di cromo anidro (Cr_2O_3 , C.I. Pigment Green 17), viene spesso confuso con l'ossido di cromo idrato (preparato per la prima volta da Pannetier nel 1835, ma brevettato da Guignet nel 1859); quest'ultimo è meglio conosciuto come *Verde di Guignet* o *Viridian* (C.I. Pigment Green 18) ed era molto apprezzato dagli Impressionisti per il verde intenso, tendente al blu, simile al verde smeraldo (altamente tossico). Dato il colore opaco e un po' olivastro, l'ossido di cromo anidro non ha riscosso il medesimo successo, nonostante sia un pigmento tra i più coprenti e stabili a disposizione [60].

Blu Oltremare artificiale

Originariamente ricavato dalla assai costosa pietra semipreziosa *Lapislazzuli*¹⁸, venne sostituito nel XIX secolo dalla versione sintetica decisamente più

¹⁸ La pietra è composta principalmente dal minerale Lazurite, un silicato di sodio e alluminio con impurezze di solfuri ($\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4, \text{S}, \text{S}_2, \text{S}_3, \text{Cl}, \text{OH})_2$) [77] che nella forma di anione

economica e dal colore più intenso e privo di impurità. Già nel XVI-XVII secolo le riserve di Lapislazzuli cominciarono a scarseggiare rendendo il pigmento sempre più costoso e prezioso, tanto che nel 1824 la *Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale* di Parigi dispose un considerevole premio in denaro per chi fosse riuscito a crearne un valido sostituto sintetico, dal prezzo abbordabile; nel 1828 il premio venne assegnato a Jean Baptiste Guimet e il nuovo pigmento, denominato *Oltremare di Guimet*, fu introdotto nel mercato, tuttavia gli artisti rimasero diffidenti nell'utilizzarlo fino a quasi fine secolo. La composizione ($\text{Na}_{6-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$, C.I. Pigment Blue 29) è complessa e simile a quella della Lazurite anche se non ne condivide le impurezze tipiche dei materiali naturali, il che permette, anche per la diversa morfologia delle particelle, un facile riconoscimento dei due pigmenti con un semplice microscopio ottico. Data la natura silicatica è un pigmento molto stabile alla luce e all'ambiente alcalino, ma sbiadisce assumendo una colorazione grigiastra in ambiente acido [45] [61].

Blu Ftalocianina

Si tratta di un colorante organico di sintesi molto stabile [62] [63] [64] [46], con una struttura porfirinica (*Fig.8*) in grado di complessare molti elementi della tavola periodica; le ftalocianine vennero brevettate nel 1929, entrarono in commercio come coloranti a metà degli anni '30 e al momento costituiscono il 90-95% del mercato dei colori blu e verdi [45]. La struttura di base e composizione delle ftalocianine è sempre la stessa, ma le varie sfumature dal blu al verde sono date dal metallo complessato al centro della struttura (solitamente rame) e dalla presenza di alogeni come cloro e bromo legati alla molecola.

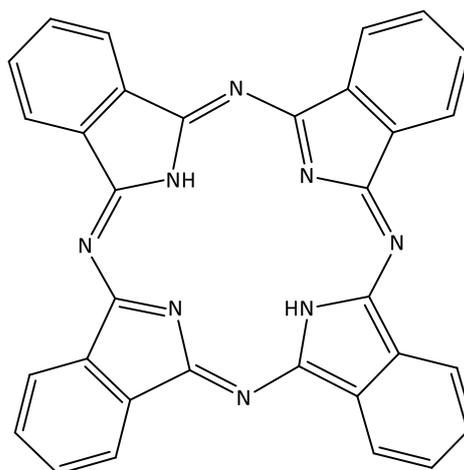


Fig. 8 Struttura di base di una ftalocianina

Bianco di Titanio

Pigmento sintetico inorganico, composto unicamente da biossido di titanio (TiO_2 , C.I. Pigment White 6), è il bianco più brillante e coprente nella storia dell'arte; Introdotto nel mercato nel 1918, è considerato il vero erede della *Bianca* ed ha soppiantato tutti bianchi preesistenti, in virtù del basso assorbimento di radiazioni nella parte visibile

radicalico S_3 sembrano essere i principali responsabili della colorazione blu; veniva importata dall'Afghanistan, da cui ne deriva il nome ultra maris, ovvero oltre il mare

dello spettro e dell'elevato indice di rifrazione (2.55 per l'anatasio e 2.80 per il rutilo) [65], inoltre è estremamente stabile e atossico.

In natura esiste come minerale in tre forme polimorfe di cui la più pura e termodinamicamente stabile è il *rutilo*; il rutilo e l'*anatasio* vengono comunemente utilizzate come pigmenti, mentre la *brookite* è difficile da produrre.

Preparazione dei campioni

Tutti i prodotti utilizzati nella realizzazione dei campioni sono stati acquistati presso la ditta CTS.

Con i polimeri Aquazol®500 e Laropal®A81 sono state realizzate delle stesure da sottoporre ad invecchiamento naturale e ad invecchiamento artificiale; inoltre sono stati ripresi i campioni realizzati per il progetto della tesi di laurea triennale [2], per proseguirne gli invecchiamenti, al fine di ottenere una valutazione del comportamento dei prodotti a medio e lungo termine.

Come supporto per le stesure, si è deciso di utilizzare un materiale inerte come il vetro; tutti i vetrini sono stati preventivamente sottoposti a lavaggi successivi con acqua e acetone.

Entrambi i prodotti utilizzati come leganti, Aquazol®500 e Laropal®A81, sono venduti in forma di pellets da sciogliere; seguendo le indicazioni delle schede tecniche fornite da CTS l'Aquazol®500 è stato solubilizzato in acqua distillata, mentre il Laropal®A81 è stato sciolto in acetato di butile [5] [26].

Per la preparazione dei leganti, in modo da ottenere una consistenza adatta alla stesura, una porzione di prodotto solido è stato posto in un recipiente e coperto dal rispettivo solvente, favorendo la dissoluzione, per quanto possibile, miscelando delicatamente con l'ausilio di una bacchetta di vetro; difatti, mentre l'Aquazol®500 si è dissolto in tempi piuttosto celeri per un polimero di così elevato peso molecolare, dimostrando l'effettiva ottima solubilità in acqua, il Laropal®A81 ha impiegato diverse ore per solubilizzarsi completamente.

Sono state realizzate, per ogni legante, trentaquattro stesure a pennello su altrettanti vetrini; è stata realizzata una stesura singola il più possibile sottile ed omogenea, cercando di eseguire l'operazione di carico/scarico del pennello nel modo più riproducibile.

Tutti i campioni preparati sono stati lasciati asciugare in condizioni di laboratorio e stivati al buio.

I campioni così realizzati sono stati suddivisi in due set contenenti diciassette vetrini per ogni legante, che sono stati sottoposti agli invecchiamenti termo-ossidativi, alle temperature di 80°C e 120°C; sono stati selezionati quattro vetrini (uno per legante e per temperatura di invecchiamento) da utilizzare come *riferimento* nelle varie misurazioni colorimetriche, mentre i restanti vetrini sono stati utilizzati per le analisi FTIR-ATR.

Per la realizzazione delle stesure pigmentate (dal progetto di tesi di Umattino Anna), sono stati utilizzati i leganti Aquazol®500 e Laropal®A81, preparati come quanto già detto sopra e dieci pigmenti selezionati: Rosso Veneto, Rosso di Cadmio, Rosso Alizarina, Giallo di Cadmio, Giallo di Cromo, Verde Malachite, Verde ossido di Cromo, Blu Oltremare artificiale, Blu Ftalocianina e Bianco di Titanio.

Le varie paste pigmentate sono state realizzate aggiungendo i leganti ai pigmenti goccia a goccia e lavorando gli impasti con una spatola, fino ad ottenere l'omogeneità e la consistenza adeguate alla stesura.

Sono stati realizzati, per ogni legante, tre set di campioni contenenti ciascuna dieci stesure pigmentate e una stesura di solo legante per un totale di trentatré vetrini; i campioni sono stati realizzati con una singola stesura a pennello sufficientemente sottile, cercando di eseguire campiture omogenee e non trasparenti.

Ogni set è stato sottoposto ad un tipo di invecchiamento: naturale, termo-ossidativo a 80°C e termo-ossidativo a 120°C.

Tutti i campioni sono stati sottoposti a misurazioni colorimetriche e di gloss prima degli invecchiamenti, così da ottenere tutti i parametri di riferimento; le misure sono state ripetute a intervalli di tempo incrementali.

Invecchiamento artificiale

I test di invecchiamento accelerato vengono condotti con il principale scopo di stabilire, in tempistiche relativamente contenute, la stabilità chimica e fisica di un materiale; i normali processi di deterioramento, che coinvolgono tutti i materiali, vengono così accelerati per appurare quali siano i fenomeni di alterazione che coinvolgono il materiale testato, stimando anche quale possa essere la sua durabilità nelle normali condizioni di utilizzo previste [66].

Anche se la condizione più realistica per verificare la stabilità di un materiale è l'invecchiamento naturale, questo richiede tempistiche troppo lunghe di studio; è possibile simulare le comuni variazioni ambientali in camere climatiche, per esempio alternando ciclicamente la luce al buio, o elevata umidità a bassa umidità (anche contemporaneamente); per accelerare i tempi di invecchiamento dei materiali, i campioni vengono sottoposti a condizioni intensificate ed estreme.

Tuttavia non è possibile correlare con accuratezza un invecchiamento accelerato con l'invecchiamento naturale, ma si possono ricavare utili informazioni riguardo la suscettibilità del materiale e le alterazioni che lo interessano.

A tal fine, è necessario individuare le caratteristiche principali del materiale studiato, il campo di applicazione e, di conseguenza, i parametri da monitorare (colore, forza tensile ecc.) e le soglie di variazione accettabili, alla fine del trattamento. Numerosi fattori ambientali possono influire sulla stabilità di un materiale e possono quindi essere utilizzati ai fini di un invecchiamento accelerato; tra questi individuiamo:

- l'ossigeno;
- la luce;
- il calore;
- l'umidità.

Prima di procedere con l'invecchiamento è quindi indispensabile scegliere quali fattori prendere in considerazione e impostare le condizioni operative del trattamento.

Nel presente lavoro di tesi, sono stati condotti invecchiamenti accelerati di tipo termo-ossidativo, in stufe alle temperature di 80°C e 120°C, e invecchiamenti naturali in ambiente controllato di laboratorio. Si ricorda che sono stati studiati contemporaneamente campioni di natura multi-materica, composti dal legante addizionato con pigmento, e campioni di solo legante, così da poter valutare l'influenza delle singole componenti sul risultato finale dell'invecchiamento [67].

Le temperature, per l'invecchiamento termo-ossidativo, sono state scelte in modo da superare la temperatura di transizione vetrosa (T_g) dei polimeri studiati e, per questo, dovrebbero teoricamente comportare lo stesso tipo di degrado.

La temperatura di 80°C è stata scelta in quanto è di poco superiore alla temperatura massima raggiungibile da un materiale plastico in esposizione solare naturale (76°C) [66]; poiché è noto [67] che la velocità di decorrenza di una reazione aumenta all'aumentare della temperatura, quella dei 120°C è stata una scelta arbitraria con il fine di condurre un invecchiamento forzato.

Il confronto tra le due temperature di invecchiamento consentono di verificare se effettivamente i polimeri degradano allo stesso modo o se vanno incontro a processi diversificati a seconda della temperatura.

Tecniche analitiche

I vari campioni realizzati sono stati studiati mediante diverse tecniche analitiche, con lo scopo principale di monitorare e valutare le variazioni di alcuni parametri, indotte dagli invecchiamenti artificiali. In particolare sono state ottenute informazioni riguardo:

- variazioni cromatiche dei film pittorici;
- variazioni della brillantezza superficiale;
- valutazione della composizione chimica dei polimeri e di eventuali trasformazioni delle strutture, quali la formazione di nuovi gruppi funzionali.

Spettrofotometria FTIR-ATR

Spettrofotometria Infrarossa

La spettrofotometria infrarossa è una tecnica di spettroscopia di assorbimento molecolare che permette l'identificazione dei gruppi funzionali caratteristici di composti inorganici e organici; il principio su cui si basa è che, ad eccezione di pochi composti omonucleari, tutte le molecole assorbono radiazione infrarossa ed ogni specie molecolare fornisce uno spettro di assorbimento unico che ne permette il riconoscimento.

L'energia della radiazione infrarossa è in grado di eccitare transizioni tra livelli energetici vibrazionali e rotazionali di una molecola i cui atomi si comportano come oscillatori armonici. Nella realtà è presente una certa anarmonicità dovuta all'energia dei legami tra gli atomi e alla loro massa, per cui tanto maggiore è la forza del legame e tanto maggiore sarà la frequenza di vibrazione per quel dato livello vibrazionale, mentre più pesanti sono gli atomi e minore sarà la frequenza di vibrazione; condizione necessaria alla transizione vibrazionale è il cambiamento di dipolo delle molecole. Si possono avere quindi due tipi di vibrazioni: lo *stretching*¹⁹ e il *bending*²⁰.

La spettrofotometria infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR) utilizza l'interferometro di Michelson, un dispositivo che consente di scansionare tutte le frequenze della radiazione generata dalla sorgente e con il quale è possibile misurare, attraverso la visione delle frange di interferenza di due raggi luminosi, il ritardo

¹⁹ Stiramento del legame chimico che consiste in una variazione della distanza interatomica; può essere *simmetrico* (ν_s) o *asimmetrico* (ν_a)

²⁰ Deformazione dell'angolo di legame, simmetrica o asimmetrica, che può avvenire sul piano o fuori dal piano su cui giace tale angolo; si possono avere allora il *rocking* (ρ), lo *scissoring* (δ), il *wagging* (w) e il *twisting* (τ)

causato da due cammini ottici differenti; in questo modo si ottiene un miglior rapporto segnale/rumore e un maggior potere risolutivo, oltre a ridurre i tempi di scansione.

Spettrofotometria FTIR in riflettanza totale attenuata

La spettroscopia infrarossa in modalità ATR (dall'inglese *Attenuated Total Reflectance*) è un tipo di analisi superficiale abbinato all'analisi FTIR che consente di esaminare i campioni allo stato solido, senza l'esigenza di preparazioni preliminari e senza distruggerli o danneggiarli.

In particolare consente l'analisi diretta su singoli strati pittorici poiché il raggio IR viene diretto con un certo angolo di incidenza su un cristallo ad alto indice di rifrazione (2.38-4.01) [68] e viene riflesso internamente creando un'onda *evanescente* che si estende nel campione posto a diretto contatto con il cristallo; poiché la profondità di penetrazione del raggio all'interno del campione si aggira attorno a qualche micrometro (0.5 – 5 μm), [68] l'aderenza al cristallo viene garantita applicando una pressione sul campione.

Nelle regioni dello spettro IR in cui il campione assorbe energia, l'onda evanescente ne risulterà attenuata; l'energia così alterata ritorna al raggio IR che esce all'estremità opposta del cristallo per entrare nel rivelatore dello spettrometro.

Per ridurre il problema del contatto tra campione e cristallo, si utilizzano cristalli molto piccoli (circa 2mm di diametro) [68] che possono essere costituiti da vari materiali tra i quali il seleniuro di zinco (ZnSe) o il diamante; la piccola area consente di applicare una maggior pressione con una forza limitata, ma permette una singola riflessione del raggio, comunque sufficiente ad ottenere uno spettro, dati i bassi livelli di rumore.

L'analisi FTIR-ATR è stata utilizzata a scopo qualitativo, per individuare i principali assorbimenti e gruppi funzionali dei due polimeri; sono state condotte misurazioni prima e dopo gli invecchiamenti artificiali così da poter valutare eventuali variazioni della struttura chimica originaria. Per le analisi FTIR-ATR è stato utilizzato uno spettrofotometro THERMO SCIENTIFIC Nicolet Nexus 670 con cella per le indagini ATR (cristallo in zinco seleniuro, area di campionamento di 0,75 mm², profondità di campionamento circa 1 μm). Gli spettri sono stati registrati tra 4000-650 cm⁻¹ effettuando 64 scansioni, con una risoluzione di 4 cm⁻¹. L'elaborazione degli spettri è stata eseguita con il software OMNIC 6.0a della Thermo Nicolet.

Colorimetria

La colorimetria è una tecnica analitica non invasiva che consente di misurare e definire il colore di una superficie direttamente, senza alterarla e senza dover prelevare campioni; non esiste una scala fisica come il peso o la lunghezza per misurare il colore, è una percezione soggettiva e non una particolare proprietà dell'oggetto.

Il colore di un oggetto dipende da numerosi fattori, in primis dall'osservatore; per quanto l'occhio umano sia un organo biologico evoluto e sensibile, mostra una certa variabilità percettiva²¹ da individuo a individuo e lo stimolo viene poi ulteriormente elaborato dal cervello in modo differente. Oltre alla qualità dell'apparato sensoriale e all'interpretazione soggettiva dell'informazione, altri fattori che determinano come appare un colore sono:

- il contesto percettivo (cosa c'è nell'intorno dell'oggetto/colore che si sta osservando);
- il tipo di sorgente luminosa che illumina l'oggetto/colore (illuminante);
- la direzione di osservazione (alcune superfici possiedono caratteristiche direzionali, per cui il colore percepito può cambiare con l'angolo di osservazione dell'oggetto/colore);
- la natura della superficie dell'oggetto/colore.

Lo spazio colore CIE L*a*b*

Data la complessità e la variabilità del fenomeno percettivo, è nata l'esigenza di individuare dei parametri in grado di descrivere il colore in maniera oggettiva, così da poterlo classificare con un sistema standardizzato.

Partendo dalla *Teoria percettiva di Young–Helmholtz* (Teoria del tristimolo, basata sulla sensibilità spettrale dei tre tipi di coni²² retinici), la prima teoria matematica del colore è stata pubblicata nel 1853 da Hermann Günther Grassmann nel volume *Zur Theorie der Farbenmischung (Sulla teoria della mescolanza dei colori)* con il quale introdusse lo spazio vettoriale tridimensionale, dove le terne di parametri indipendenti che definiscono i colori sono dei vettori. Adottando le curve spettrali reali del sistema visivo umano, non è possibile riprodurre tutti i colori, quindi nel 1931 la *Commission Internationale de l'Éclairage* propose uno spazio colore (CIE31) (Fig.9)

²¹ L'occhio umano è in grado di percepire i colori poiché le radiazioni luminose della porzione visibile dello spettro stimolano la retina; talvolta questa porzione può risultare più o meno estesa a seconda dell'individuo, senza contare che esistono disfunzioni dei fotorecettori, come nel daltonismo, che alterano notevolmente la percezione

²² Sono i fotorecettori dell'occhio, concentrati nella fovea, deputati alla visione dei colori (fotopica); si differenziano in tre tipologie (rosso, verde e blu) a seconda della sensibilità spettrale

in grado di rappresentare tutte le tinte percepibili dall'occhio umano, attraverso tre primari standard *immaginari* (Osservatore Standard), ovvero tre funzioni

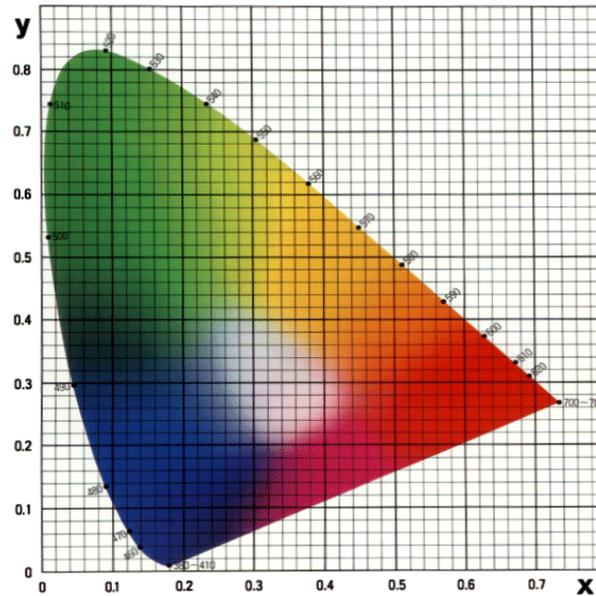


Fig. 9 Spazio colore CIE31

colorimetriche definite *coordinate di cromaticità* (x, y, z), che consentono l'individuazione matematica del colore, oggettiva e assoluta.

Da questi tre valori è possibile ricavare altri spazi colore attraverso delle trasformazioni matematiche, esigenza derivante dal fatto che il modello proposto è anisotropo; il modello attualmente utilizzato come standard per l'interscambio di dati colorimetrici è lo spazio colore CIE $L^*a^*b^*$ (CIE 1976) (Fig.10), un sistema percettivamente uniforme e indipendente dal dispositivo.

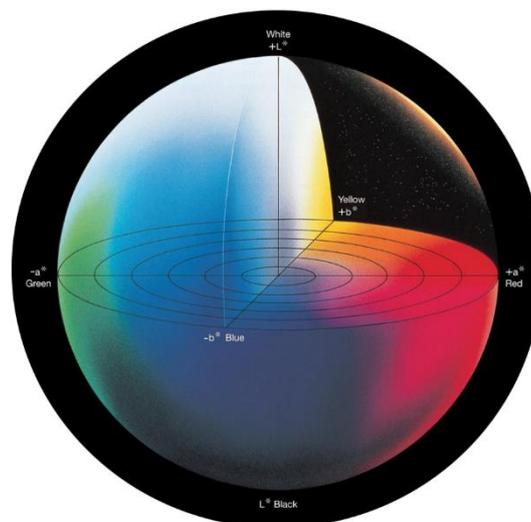


Fig. 10 Spazio colore CIE1976

Questo è infatti uno spazio euclideo tridimensionale rappresentato da una sfera con assi L^* , a^* e b^* :

- L^* rappresenta la *luminosità*, è l'asse verticale e assume valori compresi tra 0, luminosità minima (nero) e 100, luminosità massima (bianco);
- a^* è l'asse orizzontale, infinito in entrambe le direzioni, che rappresenta il verde nella porzione negativa e il rosso in quella positiva;
- b^* è l'asse orizzontale, infinito in entrambe le direzioni, che rappresenta il blu nella porzione negativa e il giallo in quella positiva.

In questo spazio, la differenza tra due punti viene calcolata con il parametro ΔE^*_{ab}

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

Rappresenta la distanza euclidea tra due punti dello spazio colore e può essere considerata come la differenza di colore percepita dall'occhio; è un parametro molto importante in quanto permette di valutare la variazione cromatica dell'oggetto/colore nel tempo.

Per le analisi ci si è avvalsi di uno spettrofotometro, strumento in grado di fornire oltre che i parametri colorimetrici L^* , a^* e b^* (ed ulteriori parametri colorimetrici riferiti ad altri spazi colore), anche gli spettri di riflettanza. Lo spettro di riflettanza permette di individuare, all'interno della porzione visibile dello spettro elettromagnetico, quali frequenze vengono assorbite dalla superficie e, di conseguenza, quali lunghezze d'onda vengono riflesse dalla stessa.

Per far questo, lo strumento è dotato di una sfera integratrice; questa consente di raccogliere tutta la porzione di luce che non viene assorbita dalla superficie e che viene quindi riflessa o diffusa. L'uso della sfera consente anche di effettuare la misurazione su tutta la luce riflessa (SCI), oppure escludendo la porzione riflessa specularmente e misurando solo quella diffusa nelle altre direzioni dello spazio (SCE); la componente speculare viene riflessa dalla superficie come in uno specchio ed è più intensa per una superficie lucida, mentre per una superficie opaca o ruvida diminuisce molto ed è più intensa la luce diffusa.

La misurazione dei parametri colorimetrici sui campioni è stata condotta a scopo qualitativo e quantitativo, per valutare il tipo e l'entità delle variazioni cromatiche, come l'ingiallimento o lo scolorimento, indotte dagli invecchiamenti.

Per le analisi colorimetriche è stato utilizzato uno spettrofotometro portatile UV-Vis modello CM 2600d Konica – Minolta con sfera integratrice, angolo di 10° , illuminante standard D65 (temperatura di colore 6500K), spot di osservazione di 8mm di diametro. Sono state eseguite tre misure per ogni campione (poggiandoli su un foglio bianco da stampa) e i dati si riferiscono sempre alla media delle misure.

I dati sono acquisiti in riflettanza dal software Spectra Magic NX 2.

Gloss

Il *gloss* è una particolare proprietà ottica di una superficie, che è in grado di riflettere la luce specularmente [69] e che può essere definita come *brillantezza*. È un fenomeno particolarmente evidente su superfici che appaiono lucide, poiché la luce incidente viene riflessa principalmente in un'unica direzione (specularmente) (*Fig.11a*). Superfici che appaiono opache, non solo riflettono la luce incidente nella direzione speculare, ma anche la diffondono in tutte le direzioni dello spazio (*Fig.11b*); più la luce viene diffusa uniformemente e più opaca appare la superficie.



Fig. 11 Riflessione della luce incidente nella direzione speculare (a) e diffusa in tutte le direzioni dello spazio (b)

Il valore di gloss viene misurato in *unità di gloss* (GU) tramite un glossmetro che confronta la luce riflessa dalla superficie in esame, in confronto ad una superficie standard di vetro nero con uno specifico indice di rifrazione [69]; lo strumento utilizzato consente di eseguire le misure a tre angoli standard (20°, 60° e 85°) ognuno dei quali meglio descrive il grado di gloss della superficie. La geometria ottimale viene scelta in base al valore in unità di gloss registrato sul campione a 60°; la geometria a 60° può essere utilizzata per la maggior parte delle superfici, tuttavia se il valore in unità di gloss è molto elevato ($GU > 70$), si è in presenza di una superficie lucida, meglio descritta dalla geometria a 20°, mentre per superfici opache, con bassi valori di gloss ($GU < 10$), è preferibile la geometria a 85°.

È un'analisi non invasiva molto semplice e veloce, che permette di monitorare l'aspetto percettivo della superficie nel tempo; in questo lavoro è stata utilizzata per valutare qualitativamente e quantitativamente eventuali variazioni della brillantezza superficiale dei campioni, indotte dagli invecchiamenti.

Le misure di gloss sono state raccolte con un glossmetro con geometria a 20°, 60° e 85°; i dati sono stati raccolti eseguendo due misurazioni, di cui la seconda dopo aver ruotato il vetrino in senso orario di 90° (i campioni venivano poggiati su un foglio bianco da stampa); i dati si riferiscono sempre alla media delle misure e vengono presentati come variazione percentuale secondo la seguente formula:

$$\Delta gloss\% = \frac{gloss_{t_i} - gloss_{t_0}}{gloss_{t_0}} \cdot 100$$

Risultati e discussioni

Valutazione della variazione cromatica per le stesure di solo legante

Di seguito vengono riportati i grafici con i risultati colorimetrici per le stesure di solo legante, a seguito dell'invecchiamento naturale e degli invecchiamenti termossidativi a 80°C e 120°C; per la colorimetria viene considerato il ΔE^{23} , ovvero l'entità della variazione cromatica, plottato in funzione di tempi incrementali di invecchiamento, come parametro significativo ai fini della valutazione della stabilità dei prodotti.

L'analisi colorimetrica ha consentito di raccogliere anche i singoli parametri colorimetrici L^* , a^* e b^* permettendo l'analisi delle componenti principali responsabili della variazione cromatica e dell'andamento del ΔE ; vengono ugualmente presentati i grafici relativi alla variazione delle componenti principali in funzione del tempo di invecchiamento.

È stato altresì valutato di mostrare solamente il dato in SCI (con la componente speculare inclusa) poiché fornisce una visione complessiva della superficie del campione, inoltre il dato in SCE risultava ridondante e non portava alcuna nuova informazione.

²³ Vedi *Colorimetria*

Aquazol®500

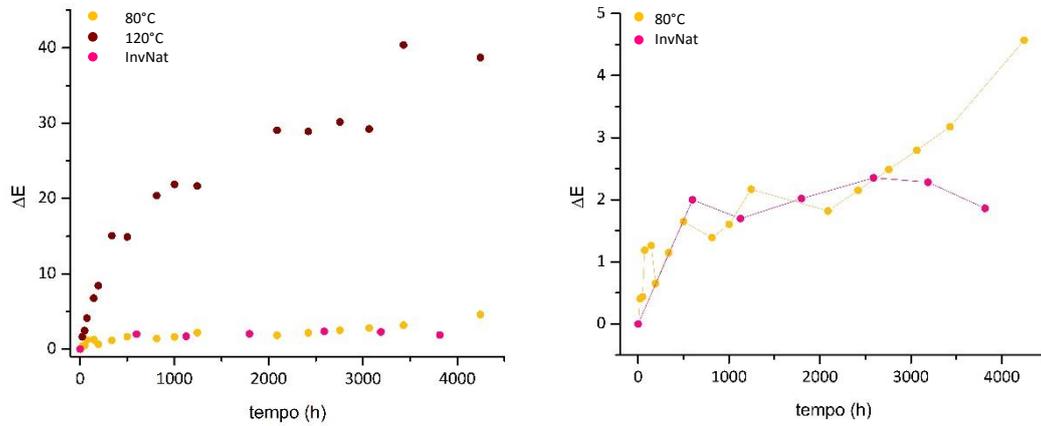


Fig. 12 Variazione cromatica in funzione del tempo di invecchiamento per il legante Aquazol®500, sottoposto a invecchiamento naturale e termo-ossidativo a 80°C e 120°C (sulla destra il grafico viene amplificato per mostrare gli andamenti per l'invecchiamento naturale e termo-ossidativo a 80°C

Per entrambi i polimeri (*Fig.12 e 15*) si può notare un aumento del parametro ΔE che tuttavia interessa maggiormente l'Aquazol®500; si può altresì notare come, per entrambi i polimeri, l'andamento del grafico sia diverso a seconda del tipo di invecchiamento.

Per l'Aquazol®500 si registra a 80°C un relativamente blando e costante aumento di ΔE fino ad un massimo di **4,57** a 4246 ore, mentre a 120°C si osserva un importante incremento del parametro, con un andamento lineare ($r^2=0,9952$) fino a $\Delta E=15,05$ a 336 ore, a seguito delle quali si ha un graduale incremento dello stesso, ma con un netto cambio di pendenza; il valore massimo è stato registrato a 3430 ore con un **$\Delta E=40,38$** . Si vuole far notare come l'invecchiamento naturale ricalchi esattamente gli 80°C con un massimo di **$\Delta E=2,35$** a 2590 ore; sembra che si formi una divergenza tra i due invecchiamenti dopo le 4000 ore, da valutare a tempi maggiori.

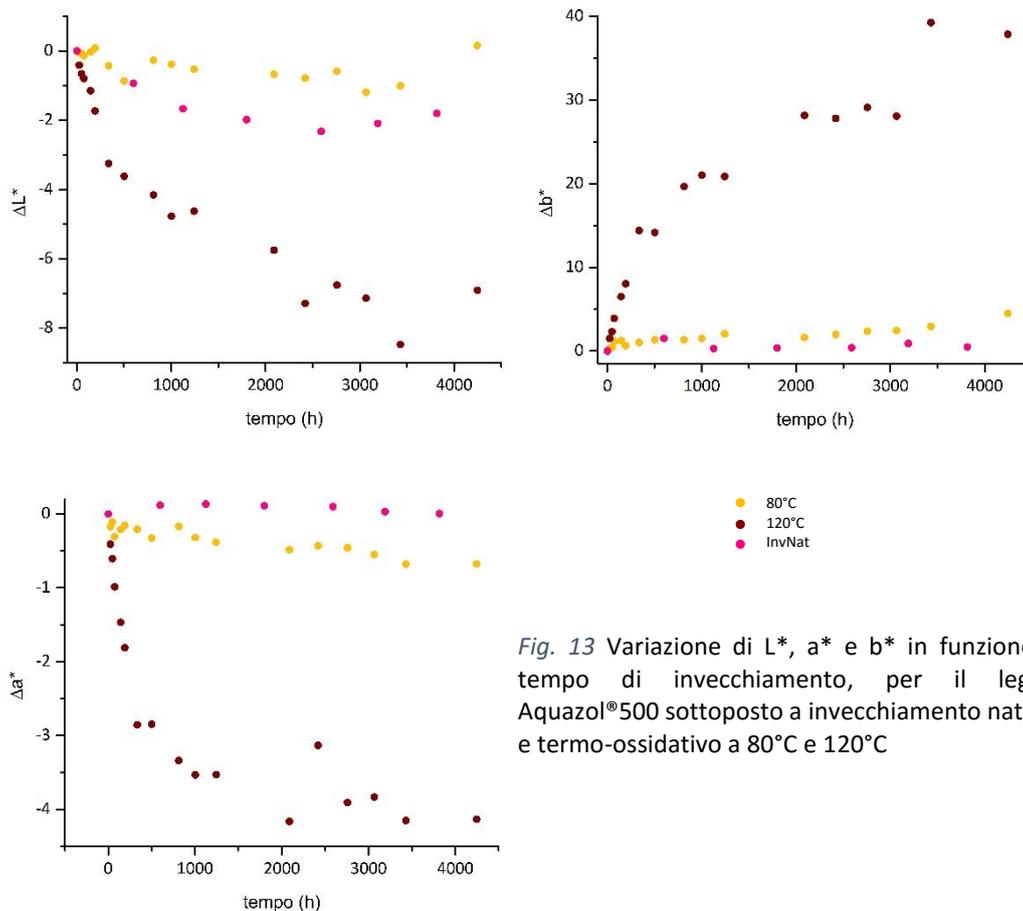


Fig. 13 Variazione di L^* , a^* e b^* in funzione del tempo di invecchiamento, per il legante Aquazol®500 sottoposto a invecchiamento naturale e termo-ossidativo a 80°C e 120°C

Come si può vedere dall'analisi delle componenti principali, il parametro che determina in maniera preponderante l'andamento delle curve è b^* ; l'aumento di questo parametro indica che il colore si sta spostando verso la porzione gialla dello spazio colore, il che risulta inoltre perfettamente visibile ad occhio nudo²⁴ sui

²⁴ Si ricorda che l'occhio umano sembrerebbe in grado di percepire $\Delta E > 1$, tuttavia l'occhio è molto più sensibile ad alcuni colori rispetto ad altri e ne percepisce più o meno facilmente le variazioni; è stato calcolato per l'uomo $\Delta E \approx 2,3$ JND (Just Noticeable Difference: rappresenta la soglia di percezione, ovvero la quantità minima di stimolo che consente di produrre una variazione percepibile dell'esperienza sensoriale) [75]

campioni invecchiati a 120°C (Fig.14). Il valore massimo di Δb^* raggiunto a 80°C è di 4,52 a 4246 ore, mentre a 120°C è di 39,26 a 3430 ore. Dal punto di vista qualitativo si può notare come Δa^* e ΔL^* decrescano e in particolare sembra che a 120°C i valori di Δa^* abbiano raggiunto un *plateau*, mentre ΔL^* è ancora in fase di stabilizzazione. Osservando i dati dell'invecchiamento naturale si può notare che per i parametri Δa^* e Δb^* non ci sono grosse variazioni e sono comunque minori rispetto all'invecchiamento a 80°C, mentre per il parametro ΔL^* la variazione è significativamente maggiore con un massimo di $\Delta L^* = -2,32$ a 2590 ore.

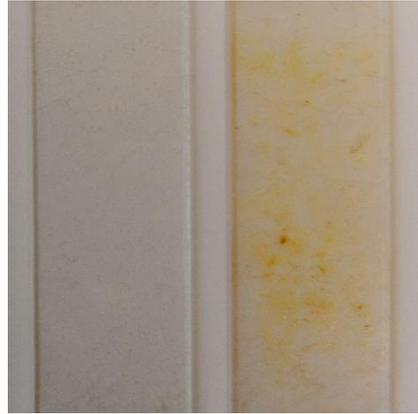


Fig. 14 Campioni di Aquazol®500 invecchiati a 80°C e 120°C fino a 4246 ore

Laropal®A81

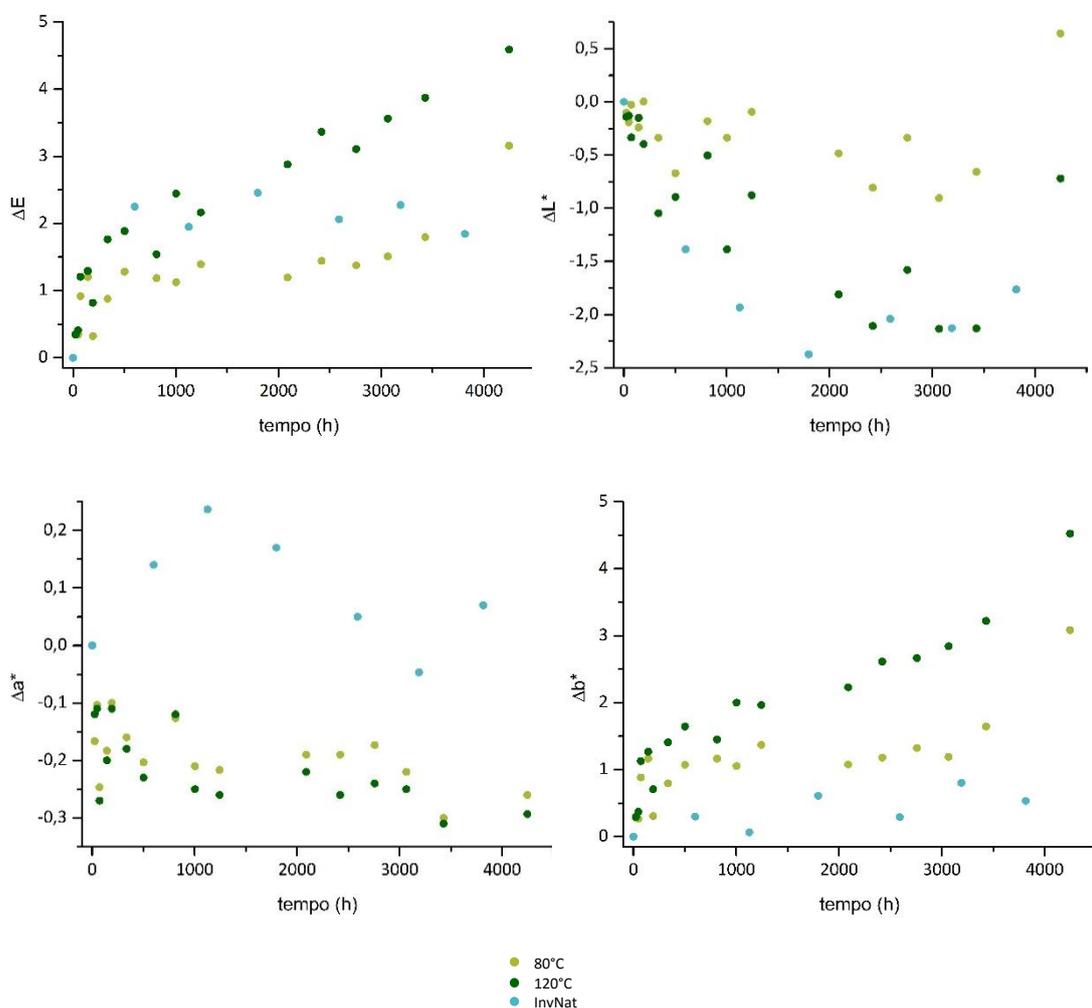


Fig. 15 Variazione cromatica e variazione delle componenti principali in funzione del tempo di invecchiamento, per la stesura di Laropal®A81

Per quanto riguarda il Laropal®A81 la variazione cromatica è complessivamente molto inferiore rispetto all'Aquazol®500. A 80°C il valore di ΔE si stabilizza attorno a 1,2 per buona parte dell'invecchiamento, per poi aumentare sensibilmente dopo circa 3000 ore; l'aumento più significativo è stato registrato tra 3430 e 4246 ore con un valore massimo di $\Delta E=3,16$. Il comportamento a 120°C risulta diverso e mostra un costante aumento del valore del parametro, fino ad un massimo di $\Delta E=4,59$ a 4246 ore. È interessante notare come l'invecchiamento naturale esibisca un comportamento paragonabile a quello termo-ossidativo a 120°C fino a circa 2000 ore, contemporaneamente mostra variazioni cromatiche superiori agli 80°C fino a circa 3500 ore, con un massimo di $\Delta E=2,46$ a 1798 ore.

Come nel caso precedente, anche per il Laropal®A81 la componente principale che determina la variazione cromatica è b^* , con una variazione massima di 3,08 in seguito a 4246 ore di invecchiamento a 80°C e di 4,52 a 120°C. Per quanto riguarda gli altri due parametri colorimetrici, non è determinabile un vero andamento anche se i valori di Δa^* risultano tutti negativi, mentre quelli di ΔL^* mostrano una decrescita, cui segue rialzo improvviso dei valori dopo 3430 ore, da valutare a seguito di ulteriore invecchiamento. Per l'invecchiamento naturale invece la componente principale più significativa è ΔL^* con una variazione massima di 2,37 a 1798 ore, superiore a quella degli invecchiamenti termo-ossidativi, mentre per Δb^* la variazione è piuttosto ridotta, con un massimo di $\Delta b^*=0,8$ a 3190 ore; è interessante notare come, al contrario degli invecchiamenti termo-ossidativi, il valore di Δa^* presenti valori positivi, con un massimo di $\Delta a^*=0,24$ a 1126 ore.

Valutazione della variazione percentuale di gloss per le stesure di solo legante

Di seguito sono riportati i grafici con i risultati della variazione di gloss per le stesure di solo legante a seguito dell'invecchiamento naturale e degli invecchiamenti termossidativi a 80°C e 120°C. Vengono presentati i grafici con la variazione percentuale (vedi *Gloss*) in funzione di tempi incrementali di invecchiamento; si è scelto di considerare la geometria di misura a 60° che risulta essere la più significativa per

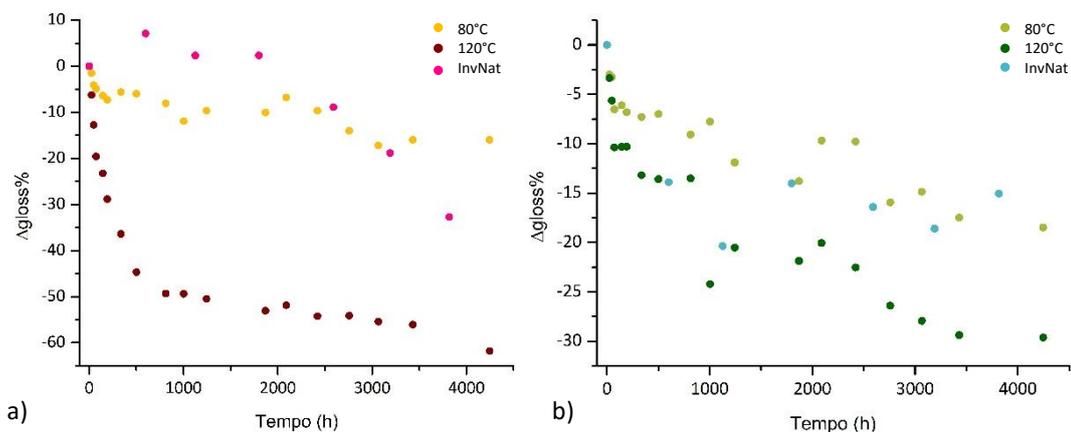


Fig. 16 Variazione di gloss percentuale in funzione del tempo di invecchiamento per i leganti a) Aquazol®500 e b) Laropal®A81

entrambi i polimeri.

In entrambi i grafici si può notare come ambedue i polimeri siano interessati da una significativa diminuzione di gloss, molto più accentuata per l'Aquazol®500 a 120°C (in particolare nelle prime 500 ore) e di entità paragonabile per entrambi i polimeri a 80°C. Come per la colorimetria, è da valutare l'andamento dei dati a tempi di invecchiamento più lunghi in quanto nessuno dei due polimeri, a entrambe le temperature, sembra aver raggiunto la fine della cinetica. La massima variazione di $\Delta\text{gloss}\%$ per l'Aquazol®500 è stata raggiunta a 3066 ore, con una diminuzione del **-17,2%** a 80°C, e a 4246 ore con una diminuzione del **-61,8%** a 120°C; per il Laropal®A81 è stata registrata una diminuzione di $\Delta\text{gloss}\%=-18,5\%$ a 80°C e di **-29,6%** a 120°C, per entrambe le temperature a 4246 ore. Si può notare come, per l'invecchiamento naturale dell'Aquazol®500, la variazione di gloss aumenti inizialmente, per poi calare vistosamente superando quella a 80°C, mentre per il Laropal®81 la tendenza è inizialmente simile a quella dei 120°C, ma poi rallenta con un andamento più simile agli 80°C; i valori massimi raggiunti per i due polimeri sono rispettivamente $\Delta\text{gloss}\%=-32,7\%$ a 3816 ore e $\Delta\text{gloss}\%=-20,4\%$ a 1126 ore.

Per tutti i grafici, di entrambi i polimeri, non è ancora stato raggiunto un *plateau*, anche se l'Aquazol®500 sembra molto vicino a raggiungerlo, a significare che le cinetiche non sono ancora terminate per cui, proseguendo l'invecchiamento, ci si può ragionevolmente aspettare un ulteriore incremento della variazione cromatica.

Tab. 1 Variazione massime colorimetriche e di gloss percentuale registrate per i leganti Aquazol®500 e Laropal®A81

Invecchiamento	AQUAZOL			LAROPAL		
	80°C	120°C	InvNat	80°C	120°C	InvNat
ΔE_{\max}	4,57	40,38	2,35	3,16	4,59	2,46
ΔL^*_{\max}	0,15	-8,47	-2,32	0,64	-2,13	-2,37
Δa^*_{\max}	-0,68	-4,16	0,13	-0,30	-0,31	0,24
Δb^*_{\max}	4,52	39,26	0,91	3,08	4,52	1,48
$\Delta \text{gloss}\%_{\max}$	-17,2%	-61,8%	-32,7%	-18,5%	-29,6%	-20,4%

Dai dati raccolti e presentati in tabella (Tab.1), è evidente che la stesura di Aquazol®500 invecchiata a 120°C evidenzia la massima variazione di tutti i parametri indagati.

Per entrambi i polimeri, l'analisi delle componenti principali mette in evidenza che per l'invecchiamento ossidativo, sia a 80°C sia a 120°C, il parametro che incide maggiormente sulla variazione cromatica della stesura è b^* , il che indica lo spostamento della tinta verso il giallo. Diversa è la situazione per l'invecchiamento naturale, per il quale i risultati mostrano che è il parametro L^* ad incidere maggiormente sulla variazione cromatica, indicando una diminuzione della luminosità delle stesure.

Per ambedue i polimeri e per tutti i tipi di invecchiamento si riscontra la diminuzione del grado di gloss, ad indicare un' aumentata opacità dei film. È interessante notare che, per entrambi i polimeri, la variazione maggiore interessa le stesure invecchiate a 120°C, ma contemporaneamente le stesure invecchiate a 80°C mostrano una variazione inferiore a quanto registrato per l'invecchiamento naturale.

Complessivamente sembra che, tra i due polimeri, sia il Laropal®A81 a mostrare una maggiore stabilità.

Valutazione della variazione delle proprietà ottiche per le stesure pigmentate

Di seguito sono riportati i grafici relativi ai dati colorimetrici e di gloss per le stesure pigmentate; come per i soli leganti viene considerato il ΔE , in funzione di tempi incrementali di invecchiamento, come parametro sintomatico della stabilità dei campioni e, qualora fosse ritenuto rilevante, vengono riportati i grafici relativi alle componenti principali.

Vengono riportati i dati raccolti in modalità SCI e solo per gli invecchiamenti termossidativi a 80°C e 120°C.

Le misure di gloss sono presentate come variazione percentuale di gloss in funzione del tempo di invecchiamento, raccolte con geometria a 60°.

Rosso Veneto

Aquazol®500

La variazione cromatica registrata per le stesure è relativamente contenuta ad entrambe le temperature di invecchiamento; si può notare come per la stesura con Aquazol®500 la distribuzione dei dati raccolti a 120°C risulti più stretta e direzionata rispetto ai dati raccolti a 80°C, che presentano uno scarto iniziale nei valori delle prime 1000 ore, cui segue un assestamento, con una distribuzione piuttosto larga dei dati, attorno ad un valore ΔE di circa 1. I valori massimi registrati per le due temperature, 80°C e 120°C, sono rispettivamente $\Delta E=6,03$ a 804 ore e $\Delta E=4,95$ a 6182 ore.

L'analisi delle componenti principali mostra una distribuzione coerente dei dati solo per i parametri L^* e b^* ; in particolare i valori di ΔL^* sono apparentemente assestati poco sopra $\Delta E=1$, anche se a 80°C è stato registrato un iniziale aumento dei valori, con decrescita entro le prime 1000 ore, mentre a 120°C si vede un andamento quasi speculare con una decrescita iniziale, seguita dal graduale aumento dei valori. Analizzando i valori di Δb^* si osservano due comportamenti opposti a 80°C e a 120°C; nel primo caso i valori sono tutti negativi e assestati attorno ad un valore $\Delta b^*=-1,5$ circa ($\Delta b^*_{\max}=-2,45$ a 3833 ore), mentre a 120°C i valori sono tutti positivi ($\Delta b^*_{\max}=4,78$ a 6182 ore) e sembra che possano ulteriormente aumentare nel tempo.

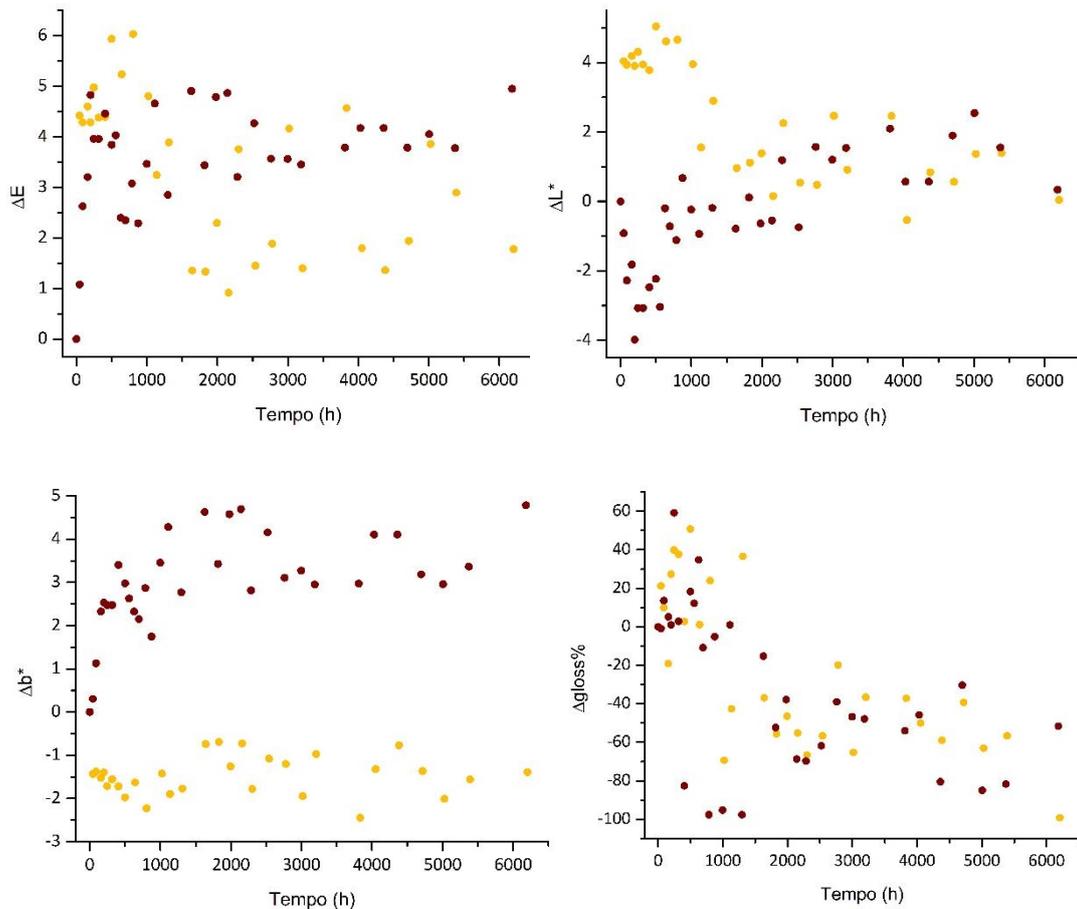


Fig. 17 Variazione cromatica, delle componenti colorimetriche L* e b* e di gloss percentuale, in funzione del tempo di invecchiamento, per la stesura pittorica formata da Aquqazol®500 e Rosso Veneto

Laropal®A81

Nel grafico relativo al ΔE del Laropal®A81 si può osservare una distribuzione abbastanza coerente dei valori, in particolare dopo le 2000 ore dove si osserva un assestamento delle due curve attorno ad un valor medio abbastanza definito, più evidente per gli 80°C, ma probabilmente da valutare a tempi più lunghi di invecchiamento. Si registra una variazione massima di ΔE di 3,89 a 4052 ore, a 80°C, e di 4,19 a 159 ore, per i 120°C L'analisi delle componenti principali consente di individuare in L* la componente più significativa; i dati relativi alle due temperature mostrano un andamento simile con una fase di oscillazione dei dati nelle prime 1000 ore, seguita dall'assestamento dei valori attorno a $\Delta L^* = -2$ a 80°C ($\Delta L^*_{\max} = -3$ a 4382 ore) e $\Delta L^* = 1$ a 120°C ($\Delta L^*_{\max} = 4,55$ a 246 ore).

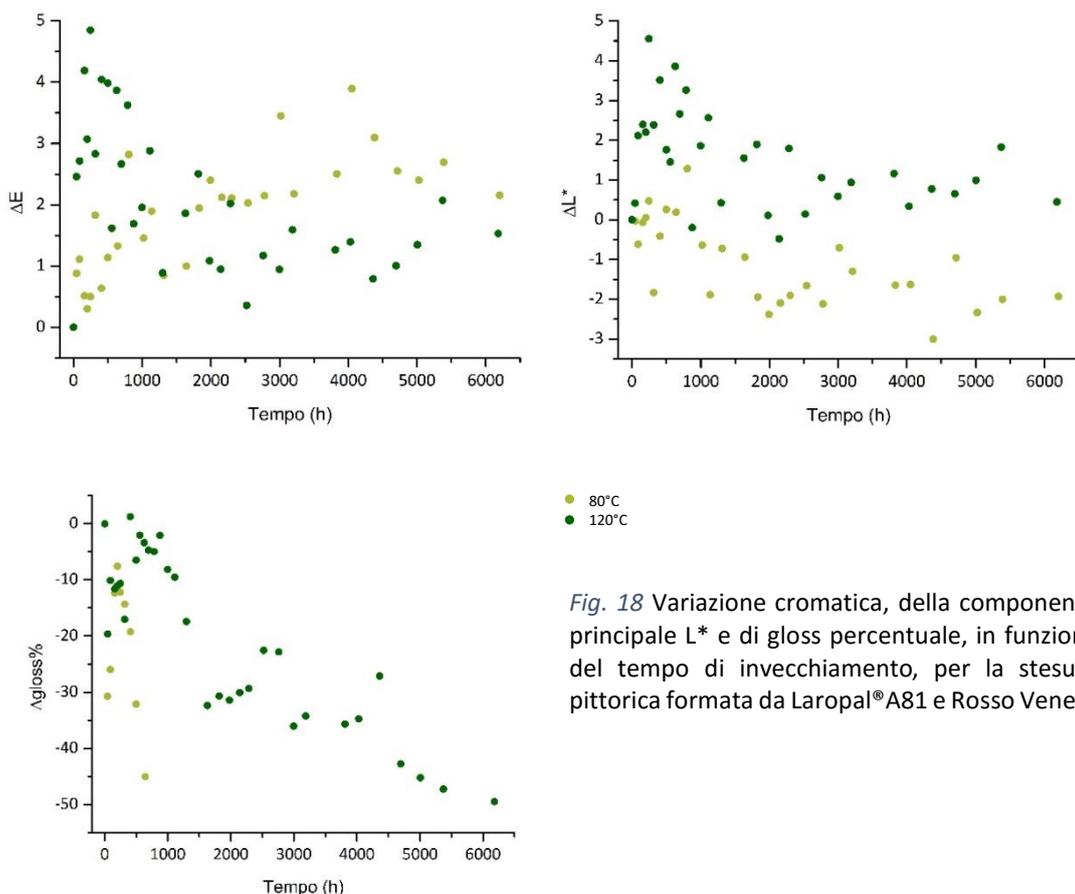


Fig. 18 Variazione cromatica, della componente principale L* e di gloss percentuale, in funzione del tempo di invecchiamento, per la stesura pittorica formata da Laropal®A81 e Rosso Veneto

Per quanto riguarda le misure di gloss si osserva per l'Aquazol®500 una forte oscillazione dei valori nelle prime 1000 ore di invecchiamento, ad entrambe le temperature, e assumono poi un andamento pressoché decrescente con una cinetica presumibilmente non ancora conclusa; i valori massimi registrati sono **Δgloss%=99,2%** (80°C) a 6203 ore e **Δgloss%=97,7%** (120°C) a 786 e 1296 ore. Anche per il Laropal®A81 a 120°C si osserva una progressiva decrescita dei valori, ma con una variazione complessiva decisamente inferiore; il valore massimo di **Δgloss%=49,4%** è stato registrato a 6182 ore. I dati relativi alla stesura a 80°C si interrompono a 641 ore a causa della rottura del vetrino e non consentono di fare una valutazione realistica della variazione di gloss (valore massimo **Δgloss%=45%** a 641 ore).

Rosso di Cadmio

La variazione cromatica è complessivamente abbastanza contenuta, ma un po' più rilevante per le stesure di Aquazol®500, tuttavia non si osserva uno specifico andamento dei dati che mostrano comunque una tendenza all'aumento dei valori per entrambi i leganti e le temperature.

Aquazol®500

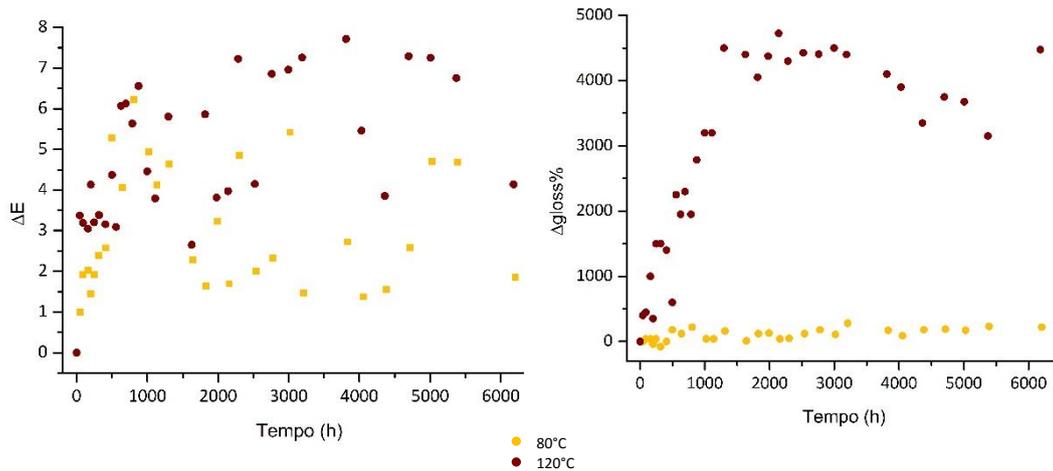


Fig. 19 Variazione colorimetrica e di gloss percentuale in funzione del tempo di invecchiamento per la stesura pittorica formata da Aquazol®500 e Rosso di Cadmio

Per le stesure di Aquazol®500 si registrano variazioni massime di $\Delta E=6,22$ a 804 ore e di $\Delta E=7,72$ a 3811 ore rispettivamente a 80°C e a 120°C; l'analisi delle componenti principali non fornisce particolari chiarimenti.

L'analisi del gloss fornisce dati decisamente più esaurienti rispetto ai dati colorimetrici; si può notare per le stesure di Aquazol®500 un deciso aumento dei valori per entrambe le temperature di invecchiamento, tuttavia l'andamento a 80°C risulta più graduale e distribuito nel tempo, mentre a 120°C il raggiungimento dei valori massimi avviene entro circa 2000 ore e sembra poi assestarsi (anche in questo caso si dovrà valutare il comportamento a tempi più lunghi); la variazione massima di $\Delta gloss\%=280\%$ è stata osservata a 3208 ore (80°C) e di $\Delta gloss\%=4725\%$ a 2141 ore (120°C).

Laropal®A81

Nelle stesure di Laropal®A81 si osserva, rispettivamente a 80°C e a 120°C, una variazione massima di $\Delta E=5,37$ a 4052 ore e di $\Delta E=4,62$ a 2759 ore; anche in questo caso l'analisi delle componenti principali non fornisce ulteriori informazioni.

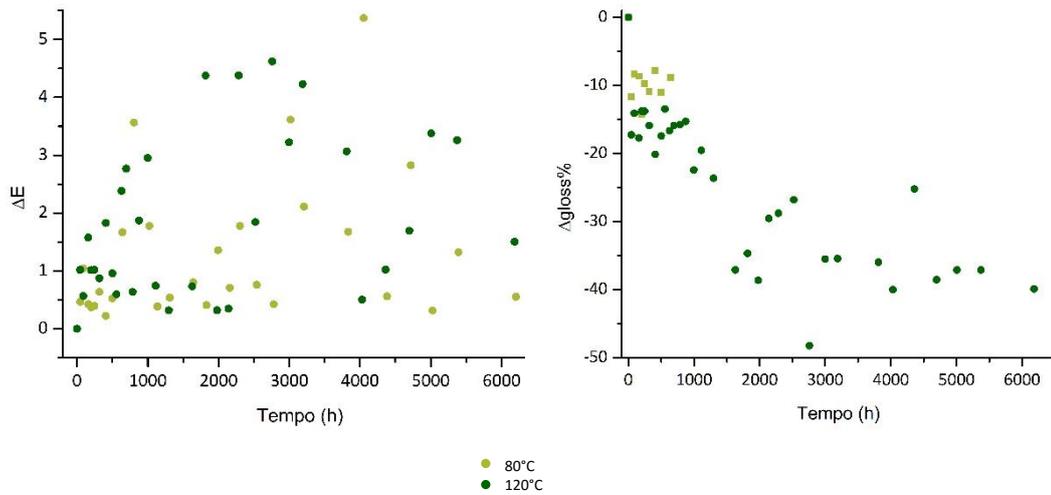


Fig. 20 Variazione cromatica e di gloss percentuale in funzione del tempo di invecchiamento per la stesura pittorica formata da Laropal(R)A81 e Rosso di Cadmio

Per la stesura di Laropal®A81 a 120°C si osserva invece una progressiva diminuzione dei valori, anche questi probabilmente in fase di assestamento, con una variazione massima di **Δgloss%=48,3%** a 2759 ore; i dati relativi alla stesura a 80°C si interrompono a 641 ore a causa della rottura del vetrino e non consentono di fare una valutazione realistica della variazione di gloss a lungo termine (valore massimo **Δgloss%=-14,3%** a 200 ore), anche se sono complessivamente assestati attorno ad un valore Δgloss%=10%.

Rosso Alizarina

Quelle con il rosso alizarina sono tra le stesure che presentano la maggiore variazione cromatica a 120°C con entrambi i leganti. Per quanto riguarda le stesure invecchiate a 80°C la variazione cromatica è decisamente inferiore e paragonabile a quella vista per i pigmenti precedenti, anche se i valori più elevati sono raggiunti dal Laropal®A81.

Aquazol®500

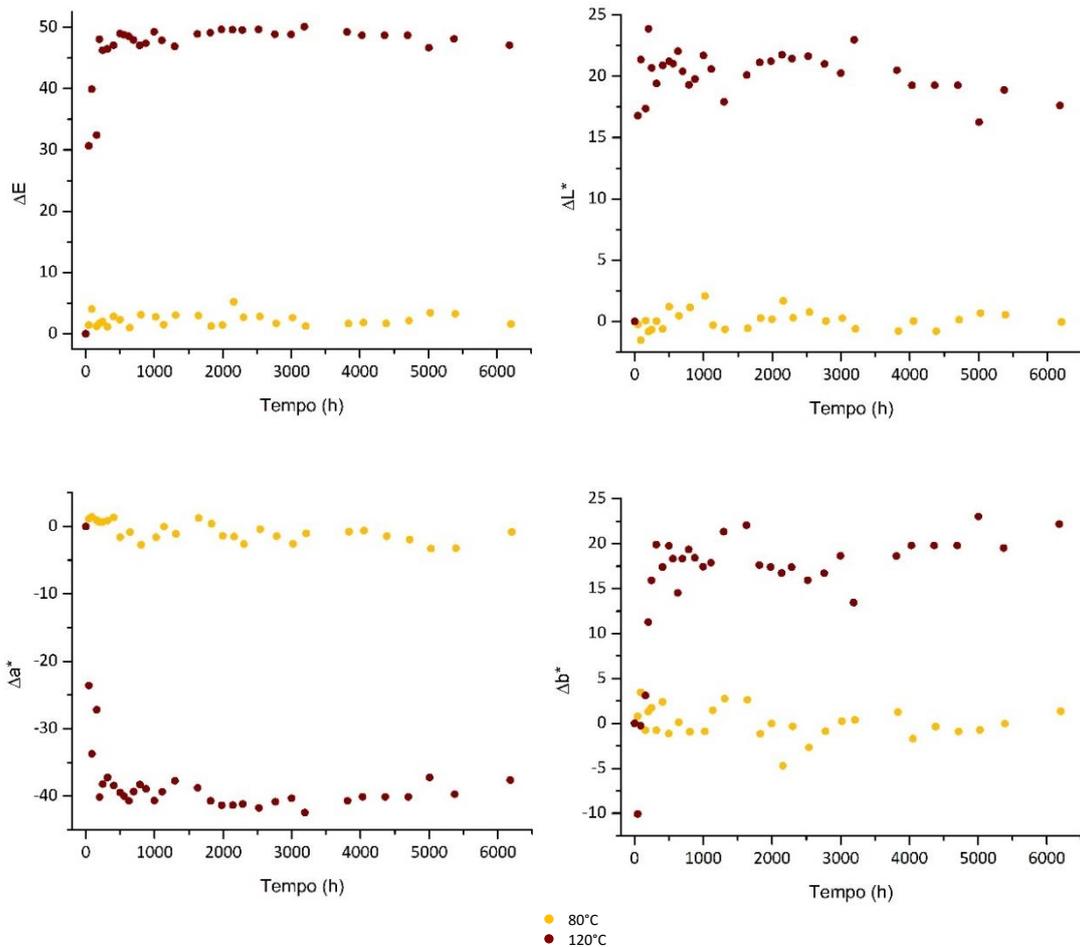
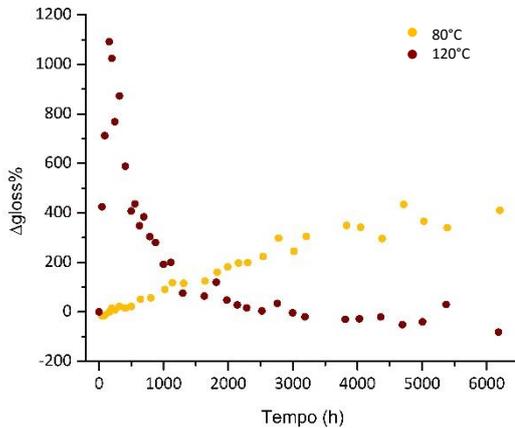


Fig. 21 Variazione cromatica e delle componenti principali in funzione del tempo di invecchiamento, per la stesura di Aquazol®500 e Rosso Alizarina

Le stesure con Aquazol®500 presentano una variazione massima di $\Delta E=5,22$ per gli 80°C a 2158 ore e di $\Delta E=50,12$ per i 120°C a 3188 ore; si può notare come a 80°C l'andamento dei dati sia pressoché stabile attorno a $\Delta E=2$, mentre a 120°C il valore di ΔE supera le 30 unità dopo appena 45 ore di invecchiamento per poi aumentare progressivamente e stabilizzarsi attorno a $\Delta E=48$ già a 200 ore. L'analisi delle componenti principali sottolinea quanto già visto per il ΔE , mostrando un andamento abbastanza stabile, attorno allo zero, per i valori a 80°C per tutti i tre parametri ed

evidenziando delle curve con un *plateau* abbastanza definito a 120°C; si può inoltre notare come la componente più incisiva sia Δa^* con un valore massimo di $-41,76$ a 3208 ore, mentre gli altri due parametri hanno giocato un ruolo paritario, con un valore massimo di $\Delta L^*=23,88$ a 200 ore e di $\Delta b^*=23,02$ a 5006 ore.



Le misure di gloss per le stesure di Aquazol®500 mostrano un costante aumento della variazione di gloss a 80°C con un valore massimo di **$\Delta gloss\%=434,3\%$** a 4717 ore, mentre a 120°C si può notare un forte aumento dei valori fino ad un massimo di **$\Delta gloss\%=1092,0\%$** a 159 ore e progressiva decrescita fino all'assestamento dopo circa 3000 ore attorno a $\Delta gloss\%=30\%$.

Fig. 22 Variazione del grado di gloss percentuale in funzione del tempo di invecchiamento, per la stesura di Aquazol®500 e Rosso Alizarina

Laropal®A81

Come già accennato anche per le stesure di Laropal®A81 l'andamento dei dati è molto simile a quanto visto per l'Aquazol®500; per la stesura invecchiata a 80°C si può vedere che il valore di ΔE aumenta con una certa costanza fino a raggiungere un valore massimo di 16,45 a 6203 ore e l'analisi delle componenti principali evidenzia come siano Δa^* e Δb^* a determinare maggiormente questa variazione. Difatti ΔL^* oscilla, per tutta la durata dell'invecchiamento, in maniera pressoché costante attorno al valore -1 , mentre Δa^* , a seguito di un leggero calo e assestamento dei valori per la maggior parte dell'invecchiamento, mostra una tendente crescita dopo circa 4000 ore con un valore massimo di 5,97 a 6203 ore; Δb^* evidenzia dall'inizio un aumento dei valori con una variazione massima raggiunta di 15,33 sempre a 6203 ore. La stesura invecchiata a 120°C mostra un repentino aumento del valore di ΔE simile a quanto visto in precedenza, anche se le 30 unità vengono superate dopo 89h e il valore si stabilizza a $\Delta E=58$ dopo circa 1000 ore; il massimo valore raggiunto è $\Delta E=59,19$ a 5006 ore. L'analisi delle componenti principali individua in ΔL^* e Δa^* i parametri più significativi, con cinetiche complete ($\Delta L^*_{max}=36,24$ a 1268 ore e $\Delta a^*_{max}=-47,69$ a 2141 ore), mentre Δb^* evidenzia un iniziale e importante aumento dei valori, con un massimo di 17,96 a 45 ore, seguito da un progressivo calo, fino a $\Delta b^*=-8,40$ a 2540 ore.

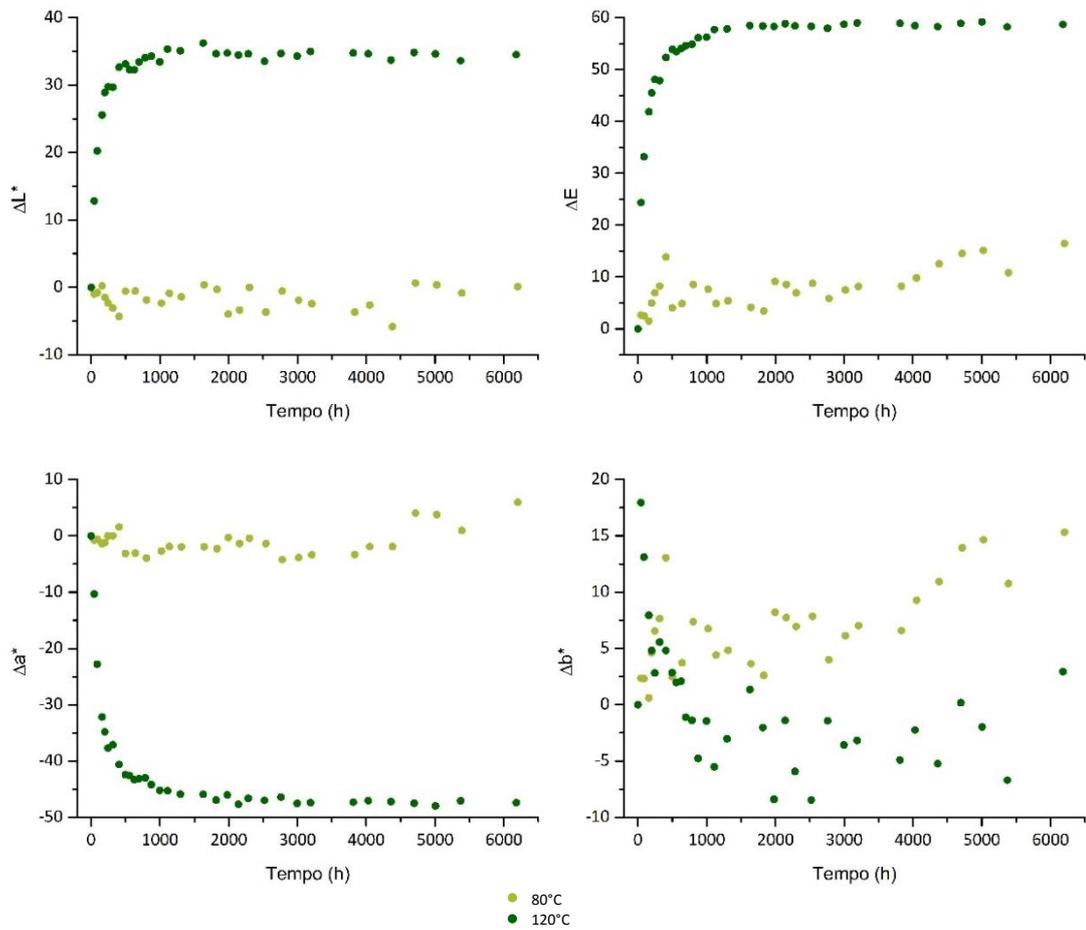


Fig. 24 Variazione colorimetrica e delle componenti principali L^* , a^* e b^* in funzione del tempo di invecchiamento per la stesura formata da Laropal(R)A81 e Rosso Alizarina

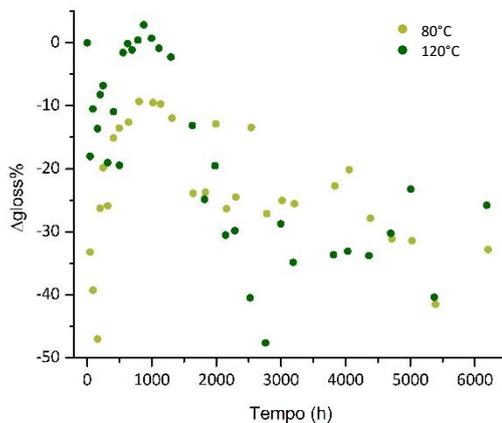


Fig. 23 Variazione del grado di gloss percentuale in funzione del tempo di invecchiamento, per la stesura di Laropal®A81 e Rosso Alizarina

I dati di gloss relativi al Laropal®A81 invece non evidenziano un vero schema, ma i valori indicano una diminuzione del gloss e sembrano parzialmente stabilizzarsi attorno ad un valore di $\Delta gloss\% = 30\%$, dopo 3000 ore di invecchiamento, per entrambe le temperature ($\Delta gloss\%_{max} = -47\%$ a 159 ore, 80°C; $\Delta gloss\%_{max} = -47,7\%$ a 2759 ore, 120°C).

Giallo di Cadmio

Per entrambi i leganti si osserva, per l'intera durata dell'invecchiamento, un andamento crescente della variazione cromatica che raggiunge valori rilevanti nei campioni a 120°C.

Aquazol®500

Nella stesura di Aquazol®500 a 80°C si osserva un lieve incremento del valore di ΔE che resta abbastanza assestato attorno a $\Delta E=1,5$ per tutta la durata dello studio, con un valore massimo di $\Delta E=3,77$ raggiunto a 2302 ore; per la stesura a 120°C invece si osserva una continua progressione nell'aumento del parametro, fino al massimo di $\Delta E=19,71$ raggiunto a 5371 ore.

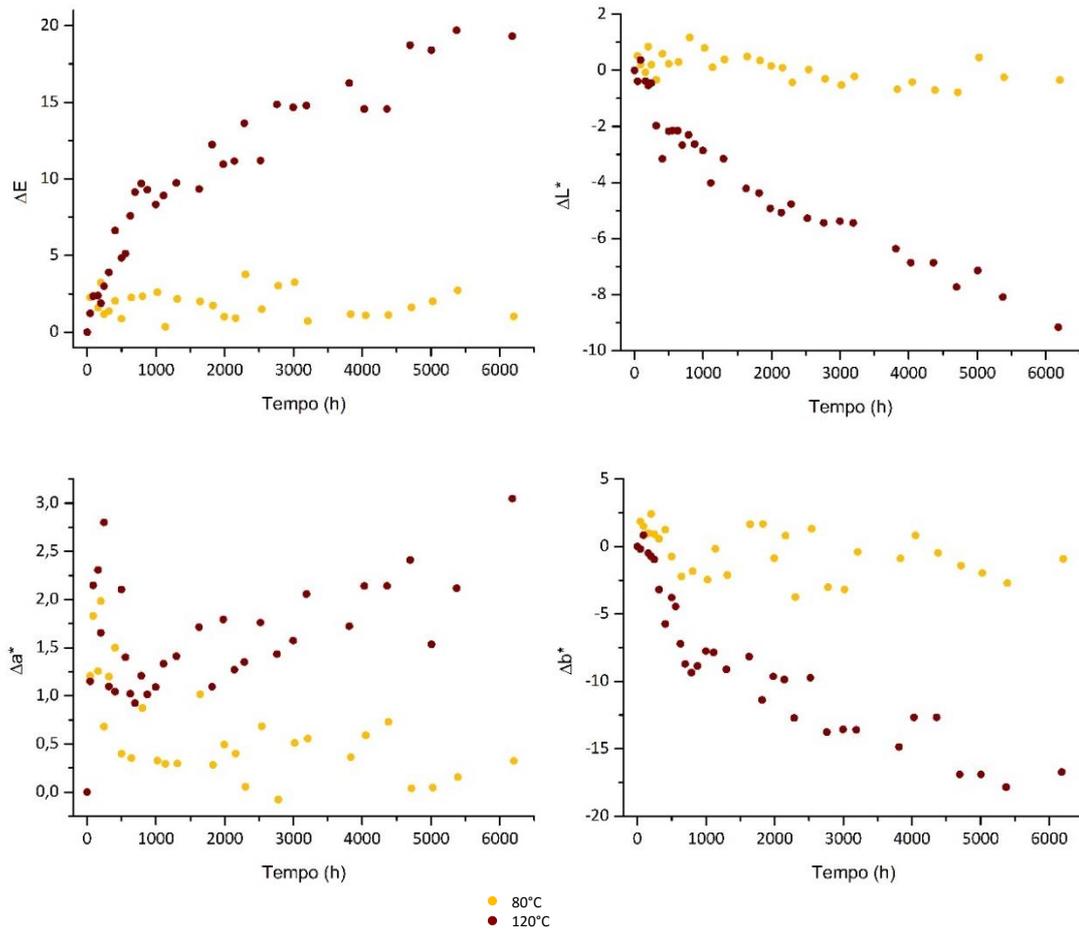


Fig. 25 Variazione cromatica e delle componenti principali in funzione del tempo di invecchiamento, per la stesura di Aquazol(R)500 e Rosso Alizarina

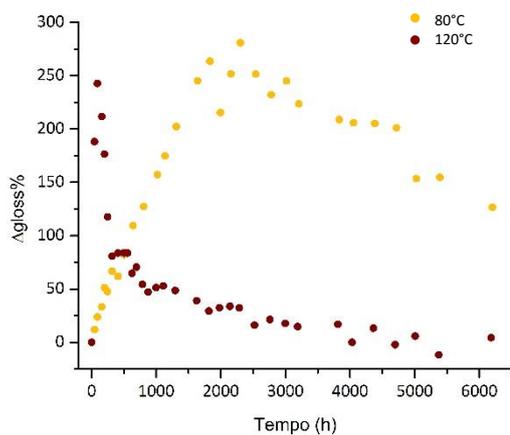


Fig. 26 Variazione del grado di gloss percentuale in funzione del tempo di invecchiamento, per la stesura di Aquazol®500 e Giallo di Cadmio

5371 ore.

Le misure di gloss per l'Aquazol®500 evidenziano due comportamenti molto differenti per i due tipi di invecchiamento, difatti per la temperatura più bassa si osserva prima un costante aumento del grado di gloss, fino a raggiungere un massimo di **Δgloss%=281%** a 2302 ore e poi una parziale e graduale flessione dei valori, mentre a 120°C la massima variazione si osserva dopo 89 ore con **Δgloss%=242,6%** cui segue un progressivo decremento, fino al valore minimo di **Δgloss%=-11,8%** raggiunto a

Laropal®A81

Per le stesure di Laropal®A81 è più evidente anche la progressione crescente dei dati di ΔE a 80°C, per quanto sia modesta la variazione complessiva; si osserva una variazione massima di $\Delta E=7,14$ a 804 ore per l'invecchiamento a 80°C e di $\Delta E=13,78$ a 997 ore per i 120°C. L'analisi delle componenti principali evidenzia la diminuzione di tutti i parametri ad entrambe le temperature di invecchiamento, con una parziale stabilizzazione dei valori dopo 2000 ore; le variazioni di L^* e a^* per il campione a 80°C sono comunque molto ridotte ($\Delta L^*_{max}=-2,23$ a 2158 ore; $\Delta a^*_{max}=-1,07$ a 2779 ore) e risultano più accentuate per il campione a 120°C ($\Delta L^*_{max}=-5,91$ a 4030 ore; $\Delta a^*_{max}=-3,22$ a 997 ore), mentre sono più preponderanti le variazioni di b^* con valori massimi di $\Delta b^*=-7$ a 804 ore per gli 80°C e di $\Delta b^*=-12,42$ a 997 ore per i 120°C.

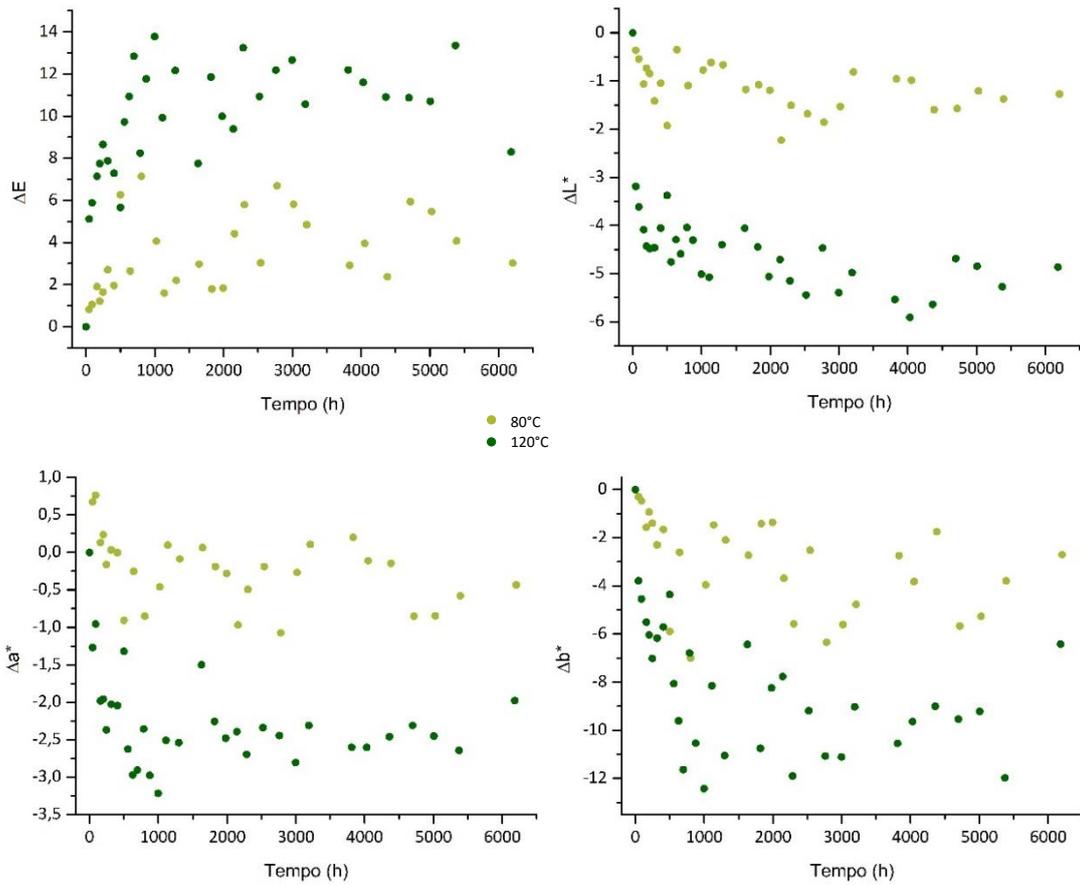


Fig. 27 Variazione cromatica e delle componenti principali in funzione del tempo di invecchiamento, per la stesura di Laropal®A81 e Giallo di Cadmio

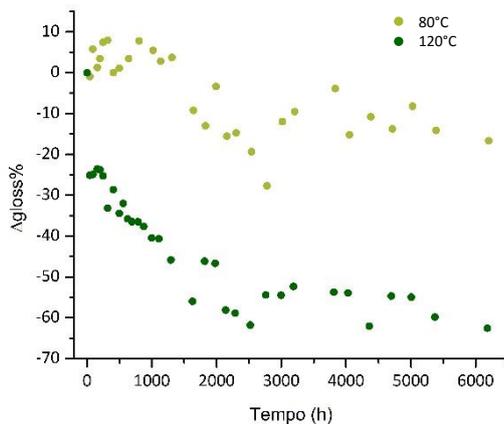


Fig. 28 Variazione del grado di gloss percentuale in funzione del tempo di invecchiamento, per la stesura di Laropal®A81 e Giallo di Cadmio

Per le stesure con Laropal®A81 si osservano valori di gloss prevalentemente minori rispetto al valore iniziale, con andamenti concordi per le due temperature, ma più accentuati per i 120°C; la variazione massima per la stesura a 80°C è di $\Delta\text{gloss}\% = -27,7\%$ a 2779 ore, mentre a 120°C è di $\Delta\text{gloss}\% = -62,5\%$ a 6182 ore.

Giallo di cromo

Per entrambe le stesure a 80°C si osserva un moderato incremento del parametro ΔE , in linea però con quanto già visto con i precedenti pigmenti, mentre per le stesure a 120°C si osservano valori significativamente più elevati.

Aquazol®500

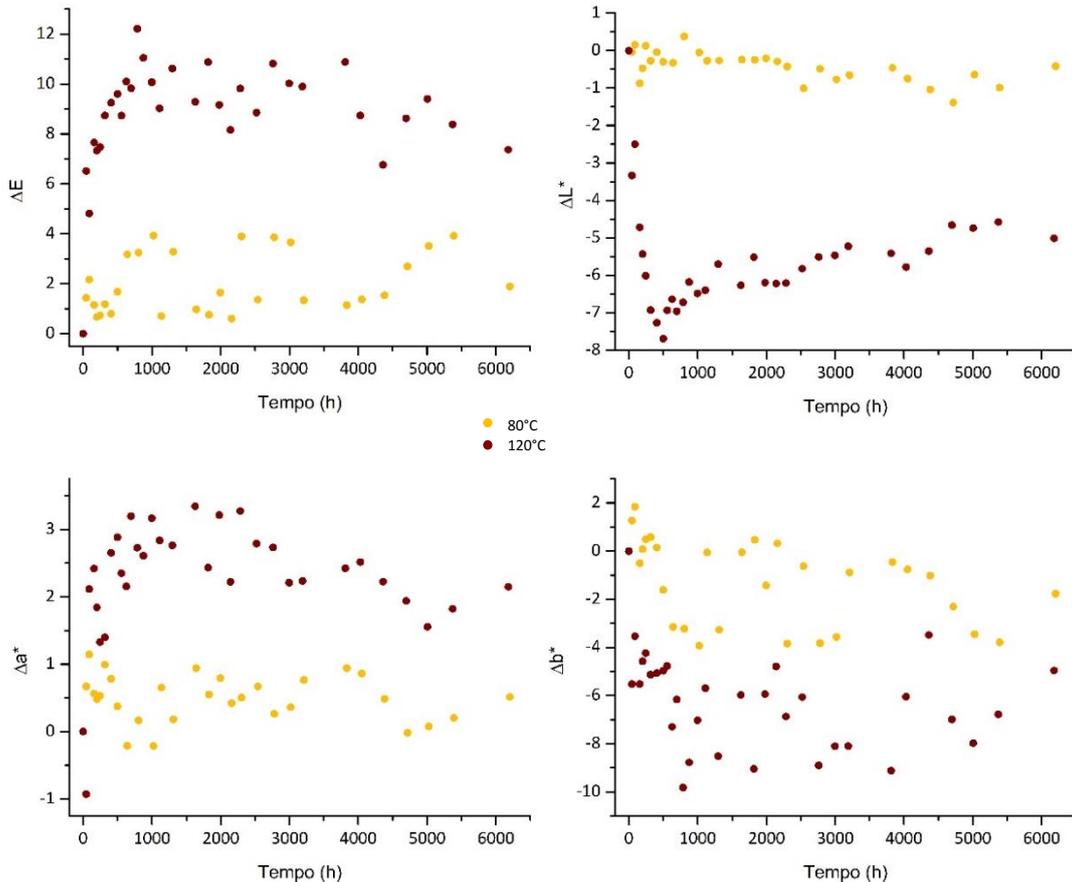


Fig. 29 Variazione cromatica e delle componenti principali in funzione del tempo di invecchiamento, per la stesura di Aquazol®500 e Giallo di Cromo

La stesura a 80°C con Aquazol®500 mostra una prima fase di incremento dei valori di ΔE con un valore massimo di **3,94** a 1021 ore, che subito dopo si stabilizza oscillando attorno al valore $\Delta E=2$; per la stesura a 120°C si osserva invece un celere incremento dei valori di ΔE fino al valore massimo di **12,21** a 786 ore, cui segue una fase di stabilizzazione dei dati, con lieve inflessione attorno al valore di $\Delta E=9$. L'analisi delle componenti principali evidenzia in L^* e b^* i parametri più significativi; in particolare, per la stesura a 80°C, i valori di ΔL^* mostrano solo una leggera flessione fino ad un massimo di $\Delta L^*=-1,39$ a 4717 ore, Δa^* mostra valori oscillanti attorno a $\Delta a^*=0,5$ per tutta la durata dell'invecchiamento, mentre Δb^* mostra una flessione più cospicua,

rispetto a ΔL^* , con una variazione massima di $\Delta b^* = -3,93$ a 1021 ore. Per la stesura a 120°C , ΔL^* evidenzia un repentino decremento dei valori fino a $\Delta L^* = -7,69$ a 498 ore, cui segue un parziale, ma costante aumento degli stessi; a^* mostra aumento dei valori fino a $\Delta a^* = 3,34$ raggiunto a 1628 ore e seguente flessione, mentre b^* mostra diminuzione dei valori fino a $\Delta b^* = -9,82$ a 786 ore.

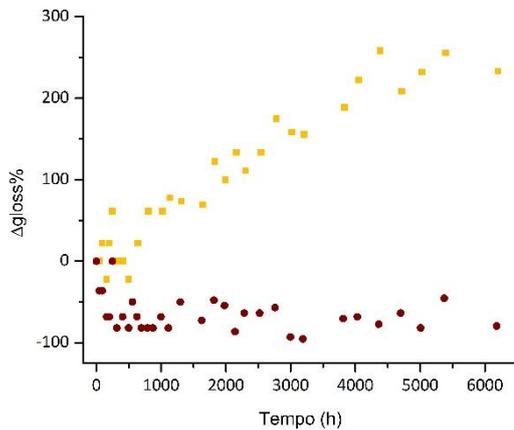


Fig. 30 Variazione del grado di gloss percentuale in funzione del tempo di invecchiamento, per la stesura di Aquazol®500 e Giallo di Cromo

Per le stesure di Aquazol®500 si osserva un costante aumento del valore di gloss per il campione trattato a 80°C ed è stato raggiunto un massimo di $\Delta\text{gloss}\% = 258,3\%$ a 4382 ore, mentre a 120°C si osserva la diminuzione progressiva dei valori fino alla stabilizzazione dei dati attorno al valore $\Delta\text{gloss}\% = -70\%$ dopo circa 1000 ore, con una variazione massima di $\Delta\text{gloss}\% = -95,5\%$ a 3188 ore.

Laropal®A81

Per le stesure di Laropal®A81 i valori di ΔE aumentano con una certa costanza per tutto il periodo di studio e in maniera non troppo dissimile; i valori massimi raggiunti a 80°C e a 120°C sono rispettivamente $\Delta E = 4,66$ a 6203 ore e $\Delta E = 7,78$ a 2759 ore. Tuttavia osservando le componenti principali si notano alcune differenze; per la stesura a 80°C tutti i tre parametri influiscono significativamente sull'andamento del ΔE , ma b^* presenta la variazione più ampia con una prima fase di oscillazione dei valori e una seconda fase, dopo circa 3000 ore, di aumento. I valori di ΔL^* restano piuttosto stabili fino a 4000 ore e poi aumentano, mentre Δa^* mostra un andamento crescente per tutto il tempo. Osservando i dati a 120°C , ΔL^* aumenta fino ad un massimo di 1,65 a 200 ore e poi decresce gradualmente fino a $\Delta L^* = -3,01$ a 4030 ore; anche Δb^* presenta un andamento simile, ma meno definito, raggiungendo un massimo di $\Delta b^* = 4,29$ a 200 ore per poi decrescere fino a $\Delta b^* = -7,34$ a 2285 ore.

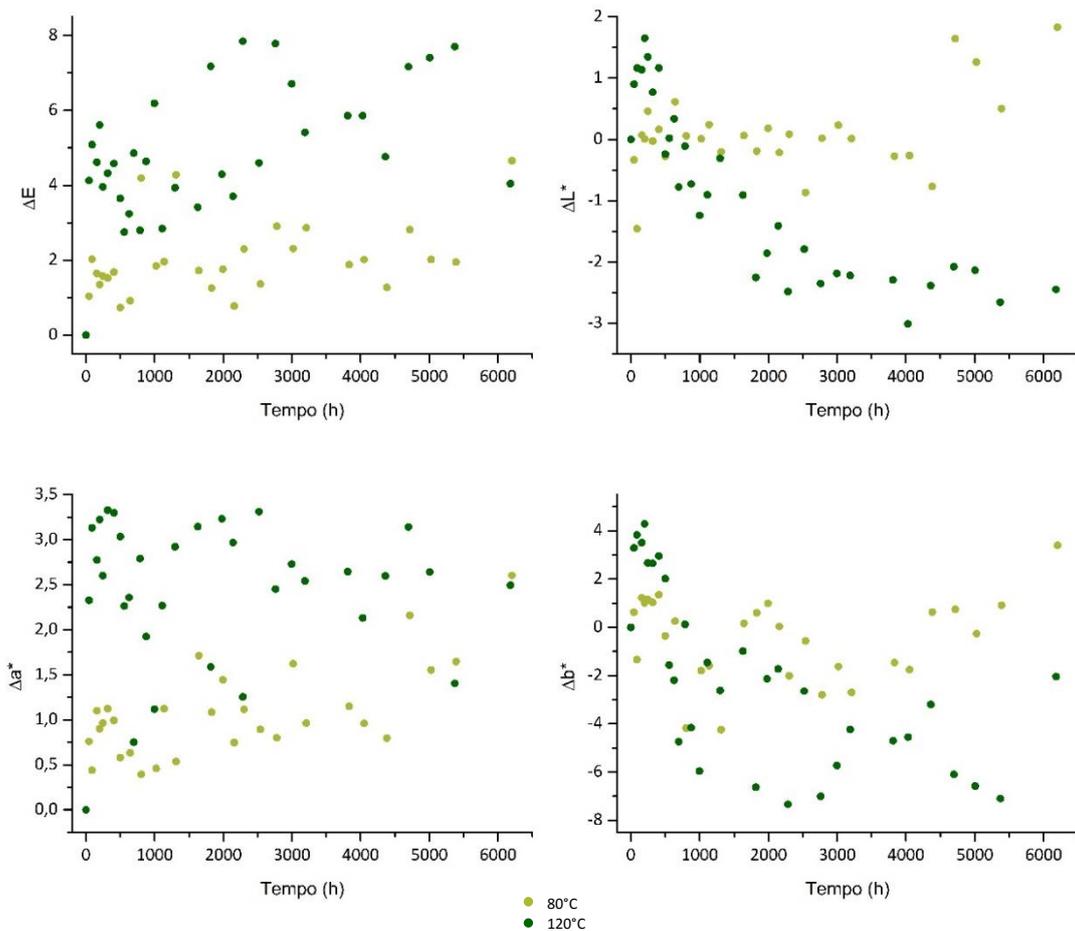


Fig. 32 Variazione cromatica e delle componenti principali in funzione del tempo di invecchiamento, per la stesura di Laropal®A81 e Giallo di Cromo

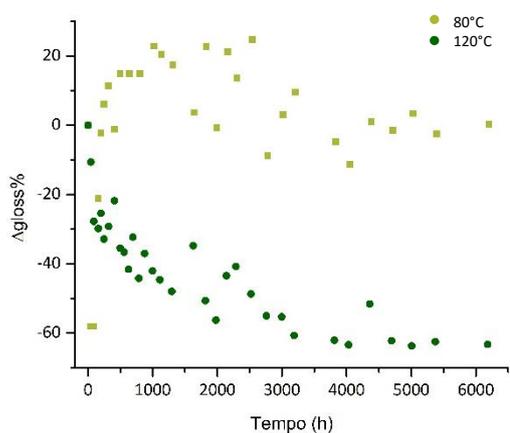


Fig. 31 Variazione del grado di gloss percentuale in funzione del tempo di invecchiamento, per la stesura di Laropal®A81 e Giallo di Cromo

Per i campioni di Laropal®A81 si osserva un comportamento simile a quanto visto con l'Aquazol®500, anche se i valori di gloss a 80°C subiscono un brusco calo nelle primissime ore, per poi aumentare fino a **Δgloss%=24,8%** a 2540 ore e calare nuovamente assestandosi attorno allo zero; a 120°C si osserva una graduale diminuzione dei valori (con assestamento dopo 3000 ore) fino al valore massimo di **Δgloss%=-63,7%** a 5006 ore.

Verde malachite

Con entrambi i leganti si osserva una crescente variazione cromatica per tutta la durata degli invecchiamenti, raggiungendo valori relativamente contenuti a 80°C, ma rilevanti a 120°C.

Aquazol®500

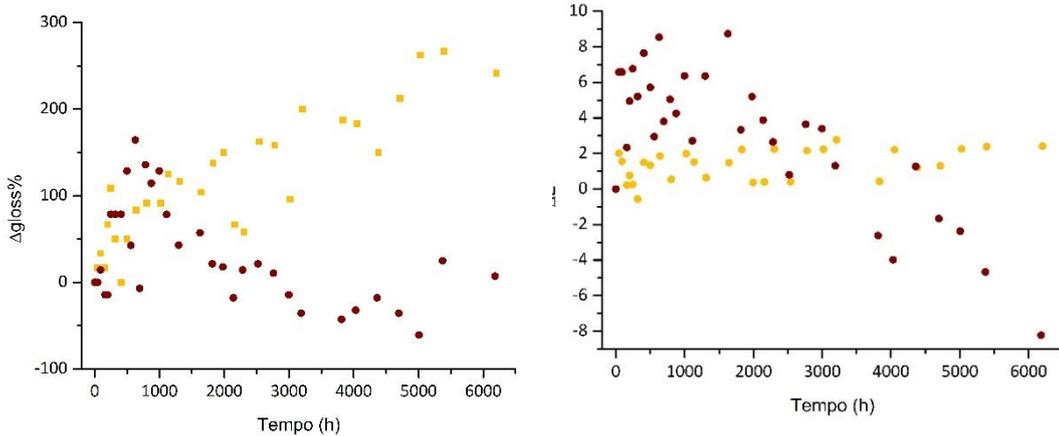


Fig. 34 Variazione del grado di gloss percentuale in funzione del tempo di invecchiamento, per la stesura di Aquazol® e Verde Malachite

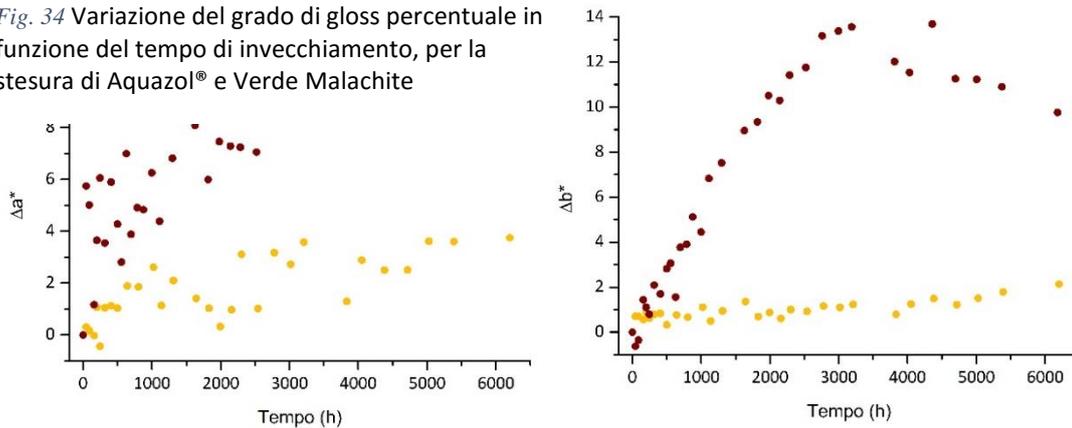


Fig. 33 Variazione cromatica e delle componenti principali in funzione del tempo di invecchiamento, per la stesura di Aquazol®500 e Verde Malachite

Per le stesure di Aquazol®500, si rileva una variazione cromatica crescente nel tempo a 80°C che raggiunge un massimo di $\Delta E=4,94$ a 6203 ore, mentre a 120°C il progressivo aumento dei valori raggiunge un massimo di $\Delta E=17,91$ a 4360 ore; l'analisi delle componenti principali evidenzia un maggior contributo della componente a^* a 80°C con un valore massimo di $\Delta a^*=3,75$ raggiunto a 6203 ore, mentre a 120°C non sembra esserci una componente prevalente. ΔL^* mostra una prima fase di aumento con un massimo di $\Delta L^*=8,73$ raggiunto a 1628 ore, cui segue una fase decrescente che raggiunge un valore minimo di $\Delta L^*=-8,22$ a 6182, contemporaneamente a^* è la componente che rispecchia maggiormente l'andamento di ΔE con un progressivo aumento dei valori fino a $\Delta a^*=11,48$ a 4360

ore, mentre Δb^* mostra un andamento a massimo, raggiunto a circa 3000 ore e un valore massimo di $\Delta b^*=13,69$ a 360 ore.

Per quanto riguarda il gloss si osservano andamenti diversificati in base alla temperatura di invecchiamento, per entrambi i leganti; per l'Aquazol®500 a 80°C i valori di gloss aumentano con una certa costanza per tutto il tempo, con un massimo di $\Delta \text{gloss}\%=266,7\%$ a 5389 ore, mentre a 120°C si ha un aumento del gloss fino a $\Delta \text{gloss}\%=164,3\%$ a 627 ore con una progressiva diminuzione fino a $\Delta \text{gloss}\%=-60,7\%$, rispetto al valore iniziale, a 5006 ore.

Laropal®A81

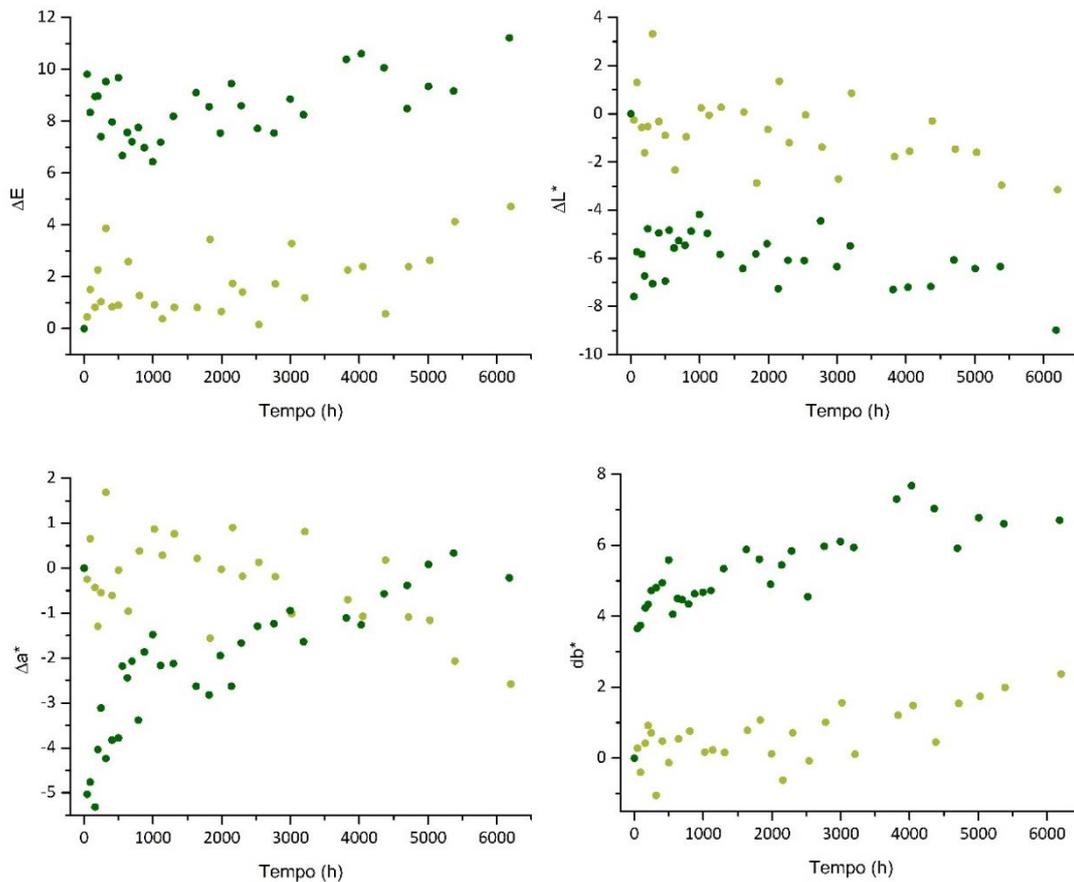


Fig. 35 Variazione cromatica e delle componenti principali in funzione del tempo di invecchiamento, per la stesura di Laropal®A81 e Verde Malachite

Per la stesura di Laropal®A81 a 80°C si osserva un andamento per lo più crescente di ΔE , raggiungendo un massimo di $\Delta E=4,71$ a 6203 ore; a 120°C l'andamento è abbastanza concorde con quello a 80°C, ma evidenzia un salto di quasi 10 punti nel entro le prime 45 ore, per poi crescere fino ad un massimo di $\Delta E=11,21$ a 6182 ore. L'analisi delle componenti principali evidenzia questo scarto tra 80 e 120°C nelle

prime 45 ore di invecchiamento, ma poi i dati seguono un andamento concorde e appena decrescente per ΔL^* , concorde e crescente per Δb^* ; per Δa^* si osserva un comportamento diversificato per le due temperature con un andamento decrescente a 80°C, mentre a 120°C si osserva uno scarto negativo, seguito dall'aumento più o meno costante dei valori.

Per il Laropal®A81 si osserva invece una brusca diminuzione del gloss, rispetto al valore iniziale, fino a **$\Delta gloss\% = -47,7\%$** a 200 ore, che poi torna ad aumentare e sembra abbastanza stabilizzato attorno ad un valore negativo di $\Delta gloss\% = 10\%$ dopo 2000 ore; a 120°C si evidenzia un comportamento quasi speculare con un importante aumento di gloss del **$\Delta gloss\% = 28,3\%$** a 159 ore seguito da una forte diminuzione,

rispetto al valore iniziale, fino al $\Delta gloss\% = 34,4\%$ a circa 1000 ore e una continua decrescita fino a **$\Delta gloss\% = -61,3\%$** a 6182 ore.

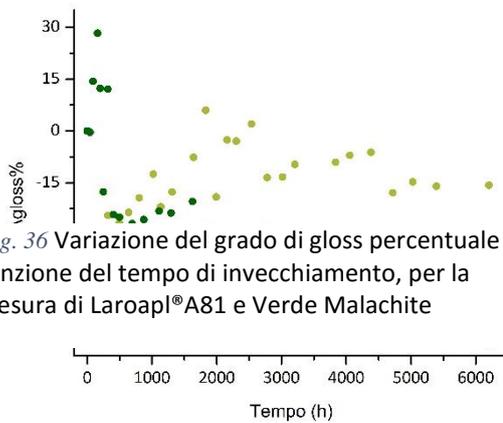


Fig. 36 Variazione del grado di gloss percentuale in funzione del tempo di invecchiamento, per la stesura di Laropal®A81 e Verde Malachite

Verde ossido di cromo

Le stesure con verde ossido di cromo sono quelle che presentano complessivamente la minor variazione di tutti i parametri colorimetrici, ad entrambe le temperature e per ambedue i leganti.

Aquazol®500

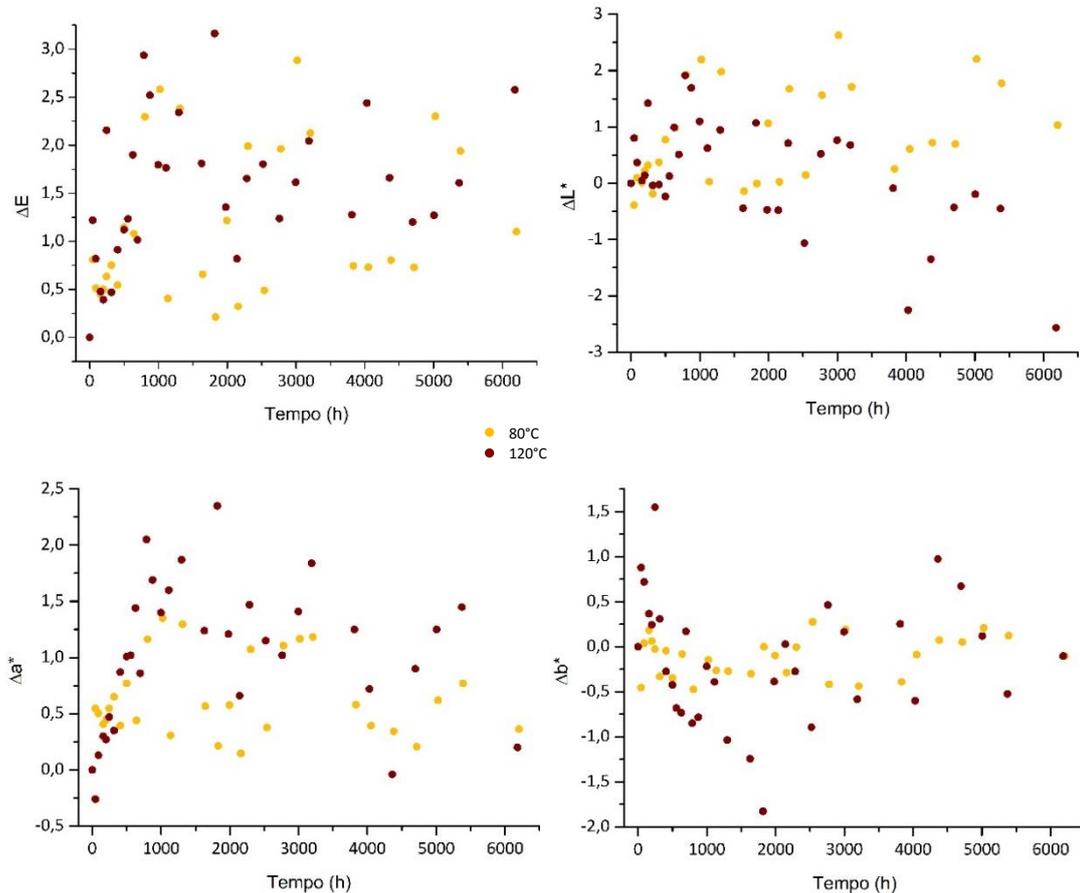


Fig. 37 Variazione cromatica e delle componenti principali in funzione del tempo di invecchiamento, per la stesura di Aquazol®500 e Verde ossido di Cromo

Per l'Aquazol®500 non si riscontra un vero andamento dei dati, nell'arco di tempo indagato, anche se la variazione di ΔE per la stesura a 120°C presenta un valore medio leggermente più elevato che a 80°C; i valori massimi registrati sono, a 80°C, $\Delta E=2,88$ a 3017 ore e, a 120°C, $\Delta E=3,16$ raggiunto a 1816 ore. Anche l'analisi delle componenti principali evidenzia la poca variabilità dei diversi parametri soprattutto a 80°C, mentre a 120°C si può osservare la diminuzione di ΔL^* , il lieve aumento di Δa^* e l'oscillazione di Δb^* , che vede un aumento fino a $\Delta b^*=1,55$ a 246 ore, il costante calo fino a $\Delta b^*=-1,83$ a 1816 ore e poi nuovamente l'aumento, con stabilizzazione del valore attorno allo zero, dopo 2500 ore circa.

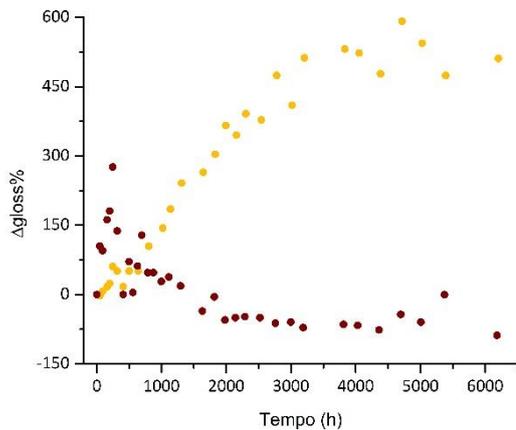


Fig. 38 Variazione del grado di gloss percentuale in funzione del tempo di invecchiamento, per la stesura di Laropal®A81 e Verde ossido di Como

La variazione di gloss risulta invece piuttosto diversa a seconda del legante; l'Aquazol®500 evidenzia anche un diverso comportamento a seconda della temperatura di invecchiamento, difatti si può osservare un progressivo aumento dei valori di gloss a 80°C, che raggiungono un massimo di $\Delta\text{gloss}\%=591,5\%$ a 4717 ore, mentre a 120°C si verifica un primo innalzamento fino a $\Delta\text{gloss}\%=276\%$ a 246 ore con progressivo calo, rispetto al valore iniziale, fino a $\Delta\text{gloss}\%=-88,1\%$ a 6182 ore.

Laropal®A81

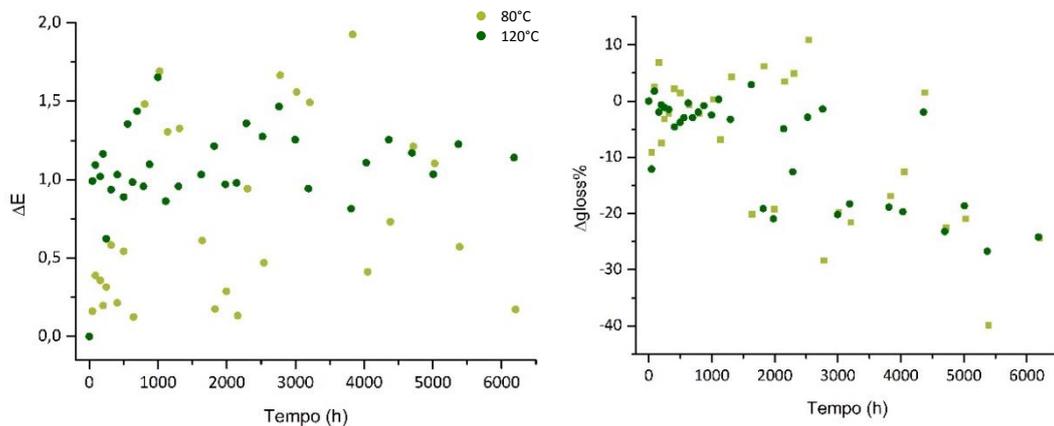


Fig. 39 Variazione cromatica e del grado di gloss in funzione del tempo di invecchiamento, per le stesure formate da Laropal®A81 e Verde ossido di Cromo

Per le stesure di Laropal®A81 le variazioni complessive sono ancora più piccole; si osserva un andamento dei dati più costante a 120°C con una variazione di ΔE , entro le primissime ore, di circa un punto e stabilizzazione dei dati su quel valore, con un massimo $\Delta E=1,65$ a 997 ore, mentre a 80°C si individua un massimo $\Delta E=1,93$ a 3833 ore. L'analisi delle componenti principali non fornisce ulteriori informazioni, anche se si può osservare che i valori di Δa^* sono sempre positivi ad entrambe le temperature, mentre ΔL^* e Δb^* a 80°C variano attorno allo zero e a 120°C assumono valori complessivamente negativi. Per il Laropal®A81 l'andamento del gloss ad entrambe le temperature è piuttosto concorde e mostra una complessiva diminuzione dei valori

con una variazione massima di $\Delta\text{gloss}\%=-39,9\%$ a 5389 ore per gli 80°C e di $\Delta\text{gloss}\%=-26,7$ a 5371 ore per i 120°C.

Blu Oltremare artificiale

Aquazol®500

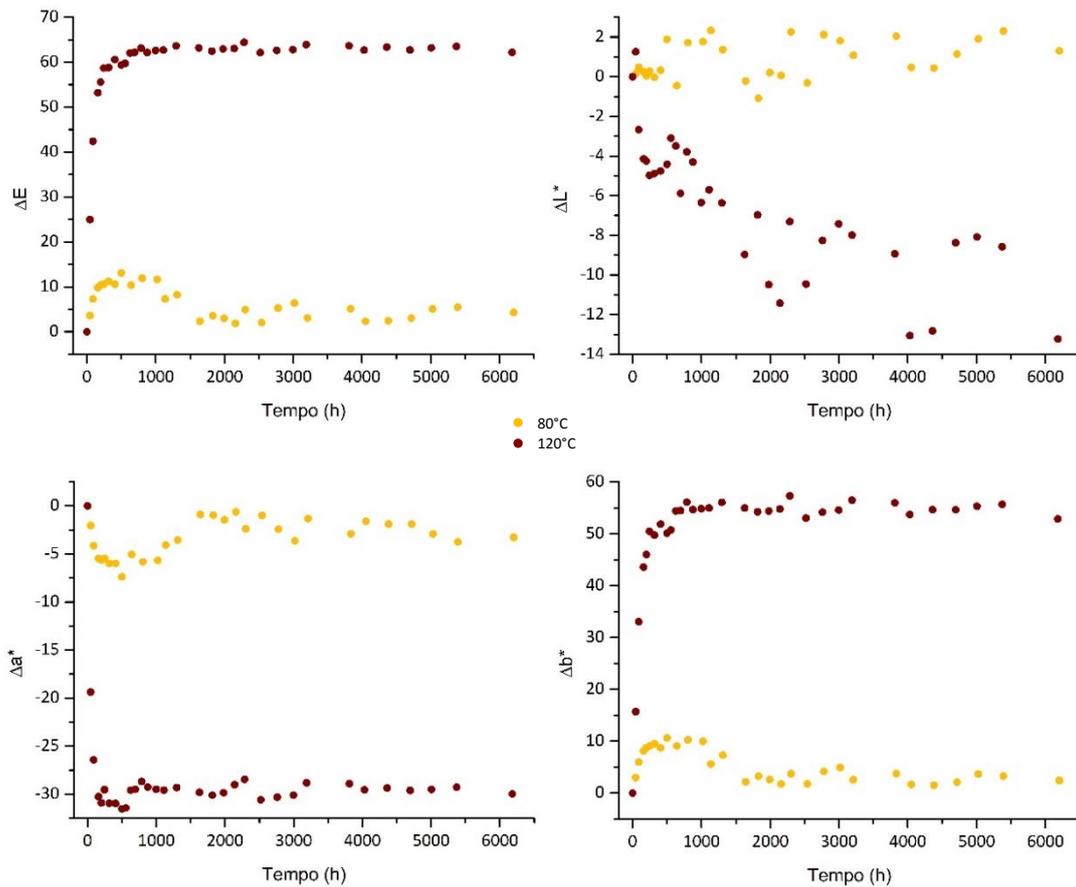


Fig. 40 Variazione cromatica e delle componenti principali in funzione del tempo di invecchiamento, per la stesura di Aquazol®500 e Blu Oltremare artificiale

La stesura con Aquazol®500, caricata con il pigmento blu oltremare artificiale, è quella che presenta la variazione cromatica più elevata tra tutte le stesure. Si può in particolare osservare il raggiungimento di un *plateau* ben definito e stabile entro circa 260 ore di invecchiamento, con una variazione di colore media di $\Delta E=62,3$ e un valore massimo di $\Delta E=63,91$ a 3188 ore; per la stesura a 80°C si osserva invece un andamento a massimo con un $\Delta E=11,92$ a 804 ore e stabilizzazione dei valori dopo 1500 ore a $\Delta E=3,8$ (forse in aumento). Analizzando le componenti principali si osserva che i parametri b^* e a^* rispecchiano l'andamento dei dati del ΔE anche se b^* è il dato più rilevante in quanto presenta la maggiore variazione; ΔL^* è meno influente anche se si può osservare che i valori tendono ad aumentare leggermente a 80°C ($\Delta L^*_{\text{max}}=2,31$ a 5389 ore), mentre mostrano un progressivo decremento a 120°C

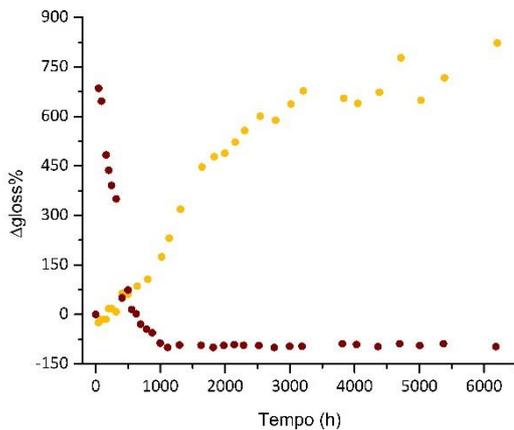


Fig. 41 Variazione del grado di gloss percentuale in funzione del tempo di invecchiamento, per la stesura di Aquazol®500 e Blu Oltremare artificiale

per tutto l'invecchiamento a 80°C, con un massimo di **Δgloss%=822,6%** a 6203 ore. A 120°C si osserva un netto incremento di gloss, con un massimo di **Δgloss%=685,2%** a 45 ore e progressivo calo, con raggiungimento del *plateau* dopo circa 1000 ore; il valore massimo registrato è inferiore a quello iniziale di **Δgloss%=-100%** a 1111, 1816 e 2759 ore.

Laropal®A81

Per il Laropal®A81 si osserva, ad entrambe le temperature (in maniera più definita a 120°C), un cospicuo incremento della variazione di colore, anche se in misura decisamente più ridotta rispetto all'Aquazol®500; in particolare a 120°C si osserva un rilevante aumento dei valori nelle prime ore, fino a $\Delta E=11,27$, seguite prima da un calo, fino a circa 800 ore, e poi di nuovo dall'aumento fino ad un valore massimo di **$\Delta E=13,43$** a 5371 ore. Mentre per la stesura a 80°C ($\Delta E_{max}=10,54$ a 4052 ore), l'andamento altalenante dei dati si riscontra anche nell'analisi delle componenti principali, che comunque evidenziano un aumento dei parametri a^* e b^* e una diminuzione del parametro L^* , per la stesura a 120°C si riconosce la consistente variazione dei valori delle prime ore, con un $\Delta a^*=9,55$ a 89 ore, cui segue un progressivo decremento fino a $\Delta a^*=-6,62$ a 6182 ore e un $\Delta b^*=-4,98$ a 45 cui segue il progressivo aumento fino a $\Delta b^*=11,75$ a 5371 ore.

($\Delta L^*_{max}=-13,23$ a 6182 ore). Δa^* e Δb^* mostrano un andamento a massimo a 80°C con, rispettivamente, valore massimo $\Delta a^*=-7,38$ e $\Delta b^*=10,64$, entrambi a 498 ore, mentre a 120°C si osserva il raggiungimento del *plateau* (più definito per Δb^*) con valori massimi $\Delta a^*=-31,53$ a 498 ore e $\Delta b^*=57,32$ a 2285 ore.

Le analisi del gloss per l'Aquazol®500 evidenziano un comportamento nettamente differente per le due temperature; si riscontra un progressivo aumento del parametro,

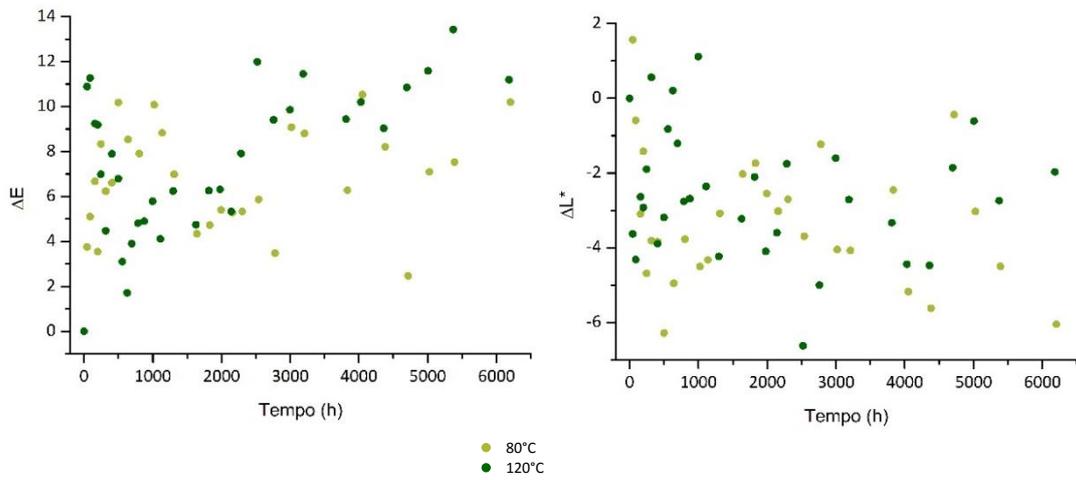


Fig. 43 Variazione cromatica e delle componenti principali in funzione del tempo di invecchiamento, per la stesura di Laropal®A81 e Blu Oltremare artificiale

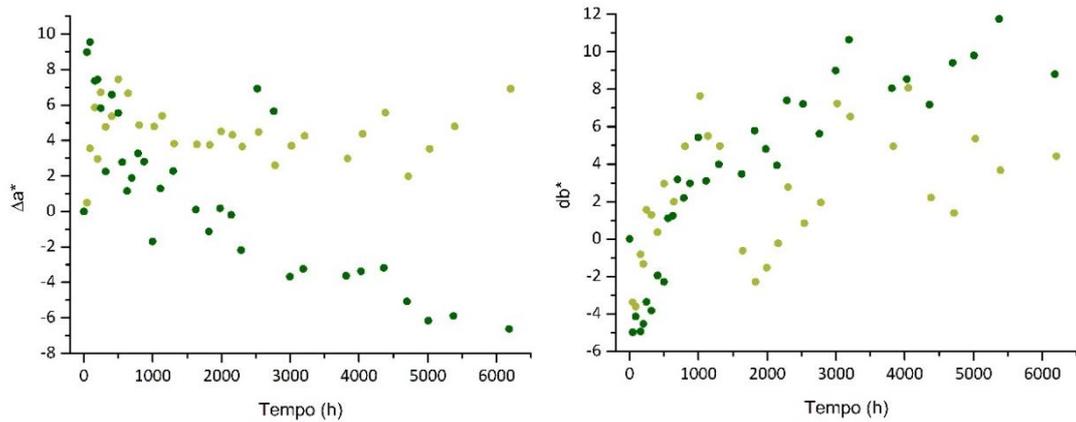
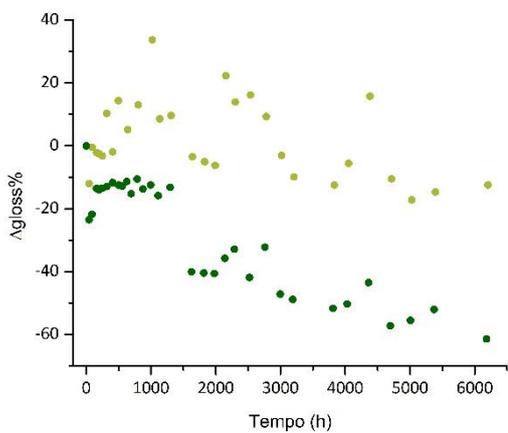


Fig. 42 Variazione del grado di gloss percentuale in funzione del tempo di invecchiamento, per la stesura di Laropal®A81 e Blu Oltremare artificiale



Per il Laropal®A81 a 80°C si osserva un andamento abbastanza variabile, con una tendenza alla diminuzione del parametro (da verificare a tempi più lunghi di invecchiamento); il valore massimo registrato è di **$\Delta gloss\%=33,7\%$** a 1021 ore. L'andamento decrescente è più netto a 120°C con una variazione del **$\Delta gloss\%=-61,4\%$** registrato a 6182 ore.

Blu ftalocianina

Per entrambi i leganti si osserva un andamento più definito dei dati di ΔE a 120°C mentre a 80°C si nota l'oscillazione dei valori, particolarmente evidente per il Laropal®A81.

Aquazol®500

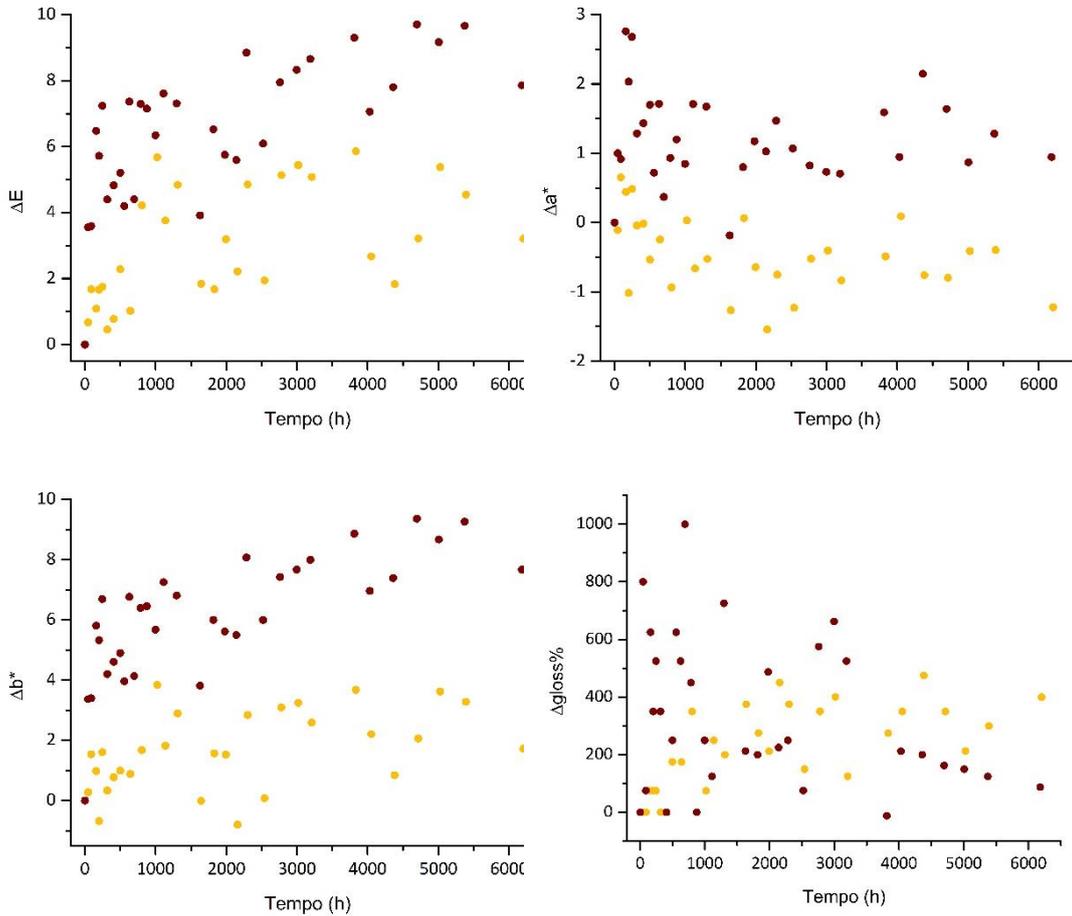


Fig. 44 Variazione cromatica, delle componenti principali a^* e b^* e del grado di gloss in funzione del tempo di invecchiamento, per la stesura di Aquazol®500 e Blu Ftalocianina

Le stesure di Aquazol®500 presentano un andamento coerente e crescente dei dati ad entrambe le temperature raggiungendo valori massimi di $\Delta E=5,86$ a 3833 (80°C) e di $\Delta E=9,66$ a 5371 ore (120°C). L'analisi delle componenti principali evidenzia b^* come parametro significativo, con un andamento dei dati e una variazione complessiva simili a quelle del ΔE , mentre è piuttosto evidente che il parametro a^* abbia assunto valori per lo più negativi con l'invecchiamento a 80°C, mentre ha assunto valori positivi a 120°C; riguardo ΔL^* , si può vedere che presenta prevalentemente valori positivi, anche se non si evidenzia un vero andamento dei dati.

Le misure di gloss per le stesure di Aquazol®500 mostrano un andamento tendenzialmente crescente a 80°C con un valore massimo di $\Delta gloss%=475\%$ a 4382

ore, mentre a 120°C presentano una distribuzione abbastanza casuale, con ampia fluttuazione dei valori fino ad un massimo di $\Delta gloss\%=1000\%$ a 695 ore.

Laropal®A81

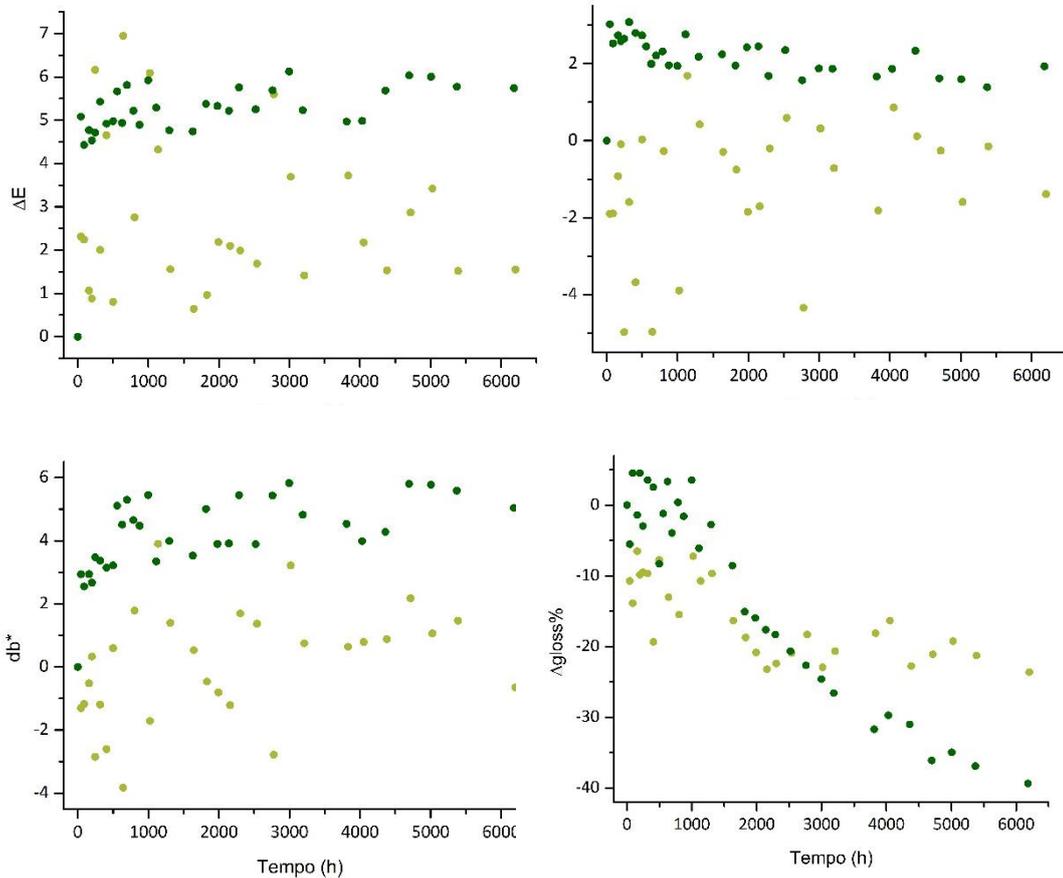


Fig. 45 Variazione cromatica, delle componenti principali a* e b* e del grado di gloss in funzione del tempo di invecchiamento, per la stesura di Laropal®A81 e Blu Ftalocianina

Per il Laropal®A81 a 80°C non è visibile un andamento nei dati, anche se tendenzialmente le variazioni di colore risultano più basse rispetto a quanto registrato a 120°C, dove si può notare un subitaneo aumento di ΔE , entro le primissime ore, con un valore medio di $\Delta E=5$, mantenuto praticamente costante per tutta la durata dell'invecchiamento e con una punta massima di $\Delta E=6,13$ a 2996 ore. L'analisi delle componenti principali per la stesura a 80°C conferma una fluttuazione dei dati più o meno ampia, dove ΔL^* e Δb^* variano attorno allo zero, mentre Δa^* varia attorno a $\Delta a^*=-1$ circa; per la stesura a 120°C si osserva l'aumento di Δb^* con un valore massimo di 5,83 a 2996 ore, mentre per Δa^* si verifica un aumento del parametro nelle prime ore con un massimo di 3,08 a 316 ore, ma poi i valori sembrano gradualmente calare.

Per le stesure di Laropal®A81 sono ben evidenti gli andamenti decrescenti, anche se la stesura a 80°C sembra arrivata ad un piatto della curva, mentre per quella a 120°C

il vero andamento decrescente è cominciato dopo circa 1500 ore ed è verosimilmente ancora in atto; i valori massimi registrati sono $\Delta g_{loss} = -23,6\%$ a 6203 ore (80°C) e $\Delta g_{loss} = -39,4\%$ a 6182 ore (120°C).

Bianco di titanio

Per entrambi i leganti si osserva una limitata variazione di colore per la stesura invecchiata a 80°C, mentre la variazione a 120°C è decisamente più rilevante.

Aquazol®500

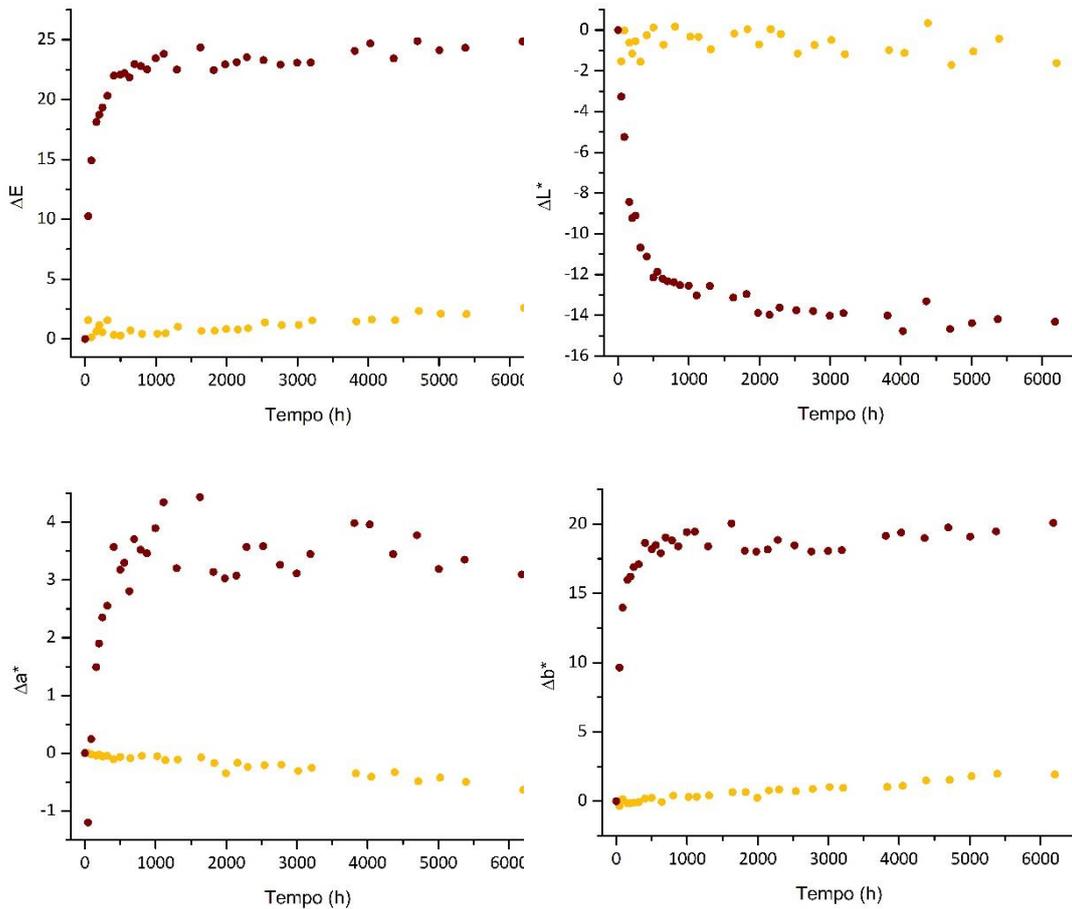


Fig. 46 Variazione cromatica e delle componenti principali in funzione del tempo di invecchiamento, per la stesura di Aquazol®500 e Bianco di Titanio

Per le stesure di Aquazol®500 si osserva un costante e graduale incremento nei valori di ΔE , fino ad un massimo di **2,59** a 6203 ore, mentre a 120°C si osserva l'incremento più sostanzioso entro le prime 300 ore, ma non sembra esserci ancora un piatto nella curva, che mostra ancora una fase ascendente con un massimo di **$\Delta E=24,89$** a 4696 ore. L'analisi delle componenti principali a 80°C mostra la diminuzione dei parametri L^* e a^* e l'aumento di b^* , ma sempre con variazioni complessive di ciascun parametro inferiori a 2 punti; l'analisi delle componenti principali a 120°C evidenzia L^* e b^* come le componenti più influenti, con una diminuzione della luminosità di circa 13 punti e l'aumento della componente gialla di circa 18 punti entro le prime 500 ore, seguite da un'ulteriore costante diminuzione della luminosità con un valore massimo di

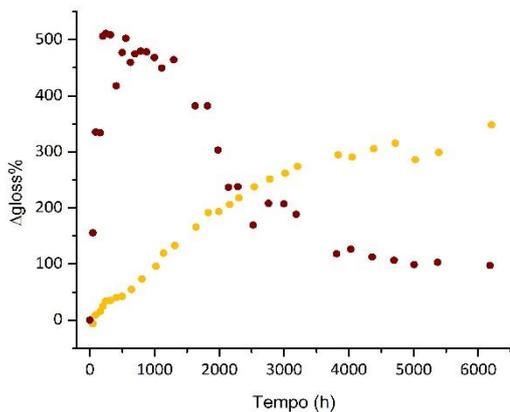


Fig. 47 Variazione del grado di gloss percentuale in funzione del tempo di invecchiamento, per la stesura di Aquazol®500 e Bianco di Titanio

$\Delta L^* = -14,67$ a 4696 ore e il costante aumento di b^* fino ad un massimo di $\Delta b^* = 20,09$ a 6182 ore.

Le misure di gloss dell'Aquazol®500 evidenziano un andamento diverso per le due temperature con un progressivo aumento del gloss a 80°C fino ad un massimo di **$\Delta gloss\% = 348,5\%$** a 6203 ore, mentre si osserva un andamento a massimo per la stesura a 120°C con un valore massimo di **$\Delta gloss\% = 511,4\%$** a 246 ore e la stabilizzazione dei dati dopo 4000 ore attorno a $\Delta gloss\% = 110\%$ circa.

Laropal®A81

Per la stesura di Laropal®A81 si osserva una fluttuazione dei valori di ΔE poco al di sopra dello zero, con un valore massimo di **$\Delta E = 1,06$** a 1137 ore; la medesima limitata variabilità dei dati si riscontra anche nelle componenti principali, con un valore massimo per $\Delta a^* = -0,2$ e $\Delta b^* = 0,96$, entrambi a 6203 ore e l'oscillazione dei valori di ΔL^* attorno allo zero; per la stesura a 120°C si osserva il progressivo aumento dei valori di ΔE , con un massimo di **$\Delta E = 6,49$** registrato a 4696 ore e lo stesso comportamento è ben visibile per Δb^* con un massimo di $\Delta b^* = 6,39$ a 4696 ore. Il parametro L^* , per quanto le variazioni siano contenute, ha visto un iniziale aumento ad un valore massimo di $\Delta L^* = 1,43$ a 89 ore, cui è seguito un progressivo decremento dei valori, mentre per Δa^* si evidenzia un comportamento speculare a Δb^* , giungendo però ad un valore massimo di $\Delta a^* = -1,02$ a 5006 ore.

Per le stesure di Laropal®A81 i valori di gloss diminuiscono progressivamente ad entrambe le temperature, anche se i dati a 80°C mostrano oscillazioni più ampie dei valori; i valori massimi registrati per le due temperature sono **$\Delta gloss\% = -45,4\%$** a 5389 (80°C) e **$\Delta gloss\% = -53,7\%$** a 6182 ore (120°C).

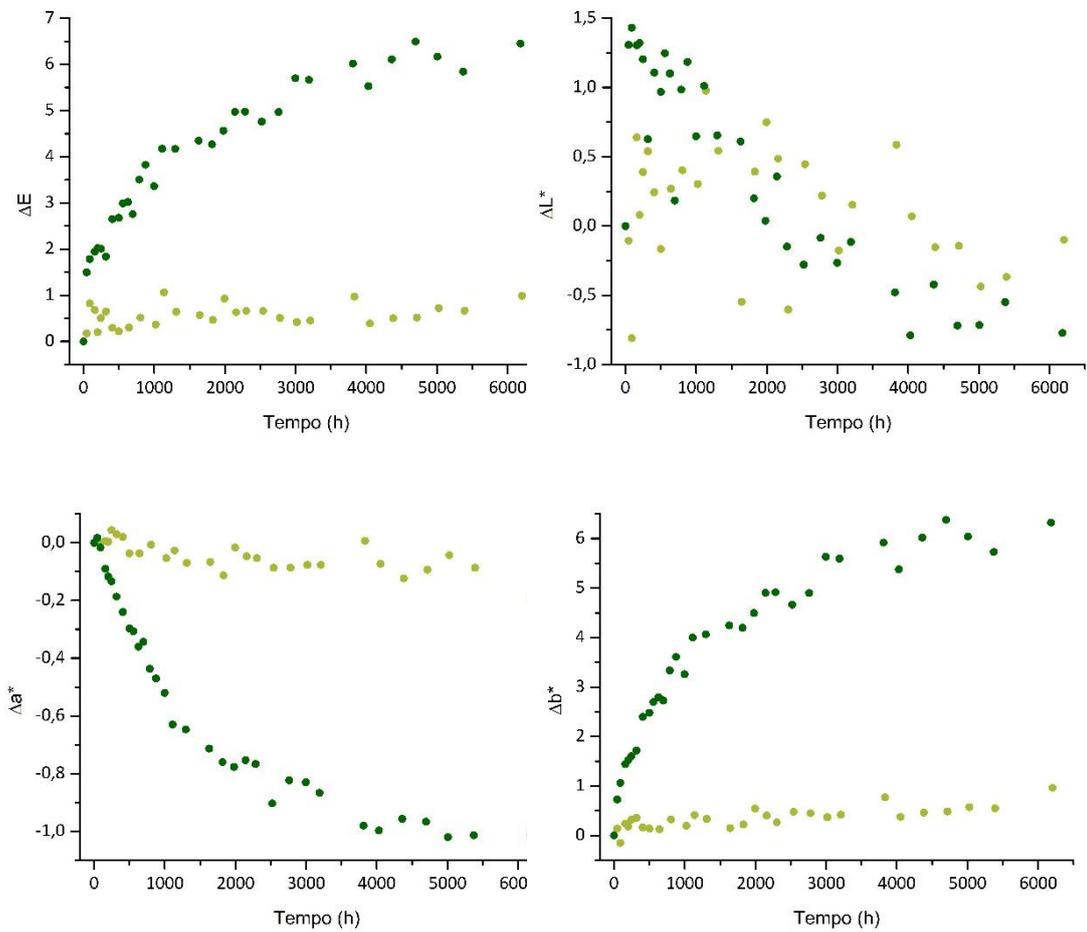


Fig. 49 Variazione cromatica e delle componenti principali in funzione del tempo di invecchiamento, per la stesura di Laropal®A81 e Bianco di Titanio

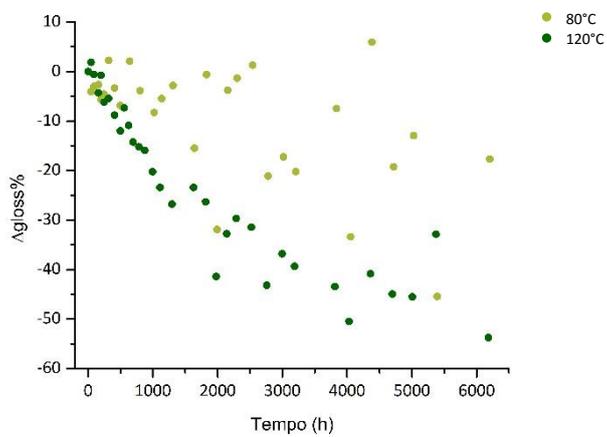


Fig. 48 Variazione del grado di gloss percentuale in funzione del tempo di invecchiamento, per la stesura di Laropal®A81 e Bianco di Titanio

Di seguito vengono riportate due tabelle riassuntive con i valori massimi raggiunti per quanto riguarda la variazione cromatica e di brillantezza per le stesure pittoriche dei due leganti, sottoposte agli invecchiamenti termo-ossidativi.

Tab. 2 Variazioni cromatiche massime registrate per le stesure pittoriche colorate a seguito degli invecchiamenti termo-ossidativi

	AQUAZOL		LAROPAL	
	80°C	120°C	80°C	120°C
	ΔE_{max}	ΔE_{max}	ΔE_{max}	ΔE_{max}
RVe	6,03 (804h)	4,95 (6182h)	3,89 (4052h)	4,19 (159h)
RCd	6,22 (804h)	7,72 (3811h)	5,35 (4052h)	4,62 (2759h)
RAI	5,22 (2158h)	50,12 (3188h)	16,45 (6203h)	59,19 (5006h)
YCd	3,77 (2302h)	19,71 (5371h)	7,14 (804h)	13,78 (997h)
YCr	3,94 (1021h)	12,21 (786h)	4,66 (6203h)	7,78 (2759h)
GMa	4,94 (6203h)	17,91 (4360h)	4,71 (6203h)	11,21 (6182h)
GCr	2,28 (3017h)	3,16 (1816h)	1,93 (3833h)	1,65 (997h)
BOI	11,92 (804h)	63,91 (3188h)	10,54 (4052h)	13,43 (5371h)
BFt	5,86 (3833h)	9,66 (5371h)	6,95 (641h)	6,13 (2996h)
WTi	2,59 (6203h)	24,89 (4696h)	1,06 (1137h)	6,49 (4696h)

Tab. 3 Variazioni massime del grado di gloss percentuale registrate per le stesure pittoriche colorate a seguito degli invecchiamenti termo-ossidativi

	AQUAZOL		LAROPAL	
	80°C	120°C	80°C	120°C
	$\Delta gloss\%_{max}$	$\Delta gloss\%_{max}$	$\Delta gloss\%_{max}$	$\Delta gloss\%_{max}$
RVe	99,2% (6203h)	97,7% (786h, 1296h)	-45% (641h)	49,4% (6182h)
RCd	280,0% (3208h)	4725% (2141h)	-14,3% (200h)	-48,3% (2759h)
RAI	434,3% (4717h)	1092,0% (159h); -82,0% (6182h)	-47,0% (159h)	-47,7% (2759h)
YCd	281,0% (2302h)	242,6% (89h); -11,8% (5371h)	-27,7% (2779h)	-62,5% (6182h)
YCr	-22,2% (159h, 498h); 258,3% (4382h)	-95,5% (3188h)	-58,0% (45h, 89h); 24,8% (2540h)	-63,7% (5006h)
GMa	266,7% (5389h)	164,3% (627h); -60,7% (5006h)	-47,7% (200h); 6,0% (1830h)	28,3% (159h); -61,3% (6182h)
GCr	591,5% (4717h)	276,2% (246h); -88,1% (6182h)	10,9% (2540h); -39,9% (5389h)	2,9% (1628h); -26,7% (5371h)
BOI	822,6% (6203h)	685,2% (45h); -100,0% (1111h, 1816h, 2759h)	33,7% (1021h); -17,2% (5026h)	-61,4% (6182h)
BFt	475,0% (4382h)	1000,0% (695h)	-23,6% (6203h)	4,5% (89h, 200h); -39,4% (6182h)
WTi	348,5% (6203h)	511,4% (246h)	6,0% (4382h); -45,4% (5389h)	1,9% (45h); -53,7% (6182h)

In generale è evidente che, come ci si aspettava, le variazioni cromatiche e del grado di gloss, per entrambi i polimeri, sono maggiori per l'invecchiamento a 120°C.

Si può osservare come, per quanto riguarda la variazione cromatica, le stesure formate da Aquazol®500 e Blu Oltremare e da Laropal®A81 e Rosso Alizarina, ad entrambe le temperature, sono quelle che presentano le variazioni più significative e rivelano essere le combinazioni meno stabili dal punto di vista colorimetrico. Le stesure formate dai due polimeri con il Verde Ossido di Cromo mostrano la minor variazione cromatica (con un $\Delta E < 4$) risultando invece le più stabili.

Per quanto riguarda la variazione percentuale di gloss, la stesura con Aquazol®500 e Blu Oltremare, a 80°C, e la stesura Aquazol®500 e Rosso Alizarina, a 120°C, presentano la maggior variazione. Si vuole far notare che, contrariamente a quanto visto in precedenza per il solo legante, si registra un aumento (anche considerevole) del grado di gloss per quasi tutte le stesure e ad ambedue le temperature.

Riguardo il Laropal®A81, ad entrambe le temperature, risulta essere la stesura con Giallo di Cromo a presentare la maggior variazione del grado di gloss percentuale; confrontando questi dati con quelli visti per il solo legante Laropal®A81, si osserva comunque una diminuzione del grado di gloss ad ambedue le temperature, ma con uno scarto di circa 40 punti percentuali.

Risulta chiaro che la presenza della carica pigmentante all'interno della stesura, può incidere notevolmente stabilità complessiva del sistema, accelerando o rallentando i processi che comunque interessano i leganti studiati e modificandone considerevolmente l'aspetto ottico.

Complessivamente le variazioni maggiori sono state registrate per le stesure di Aquazol®500, confermando in parte quanto visto per le stesure di soli leganti.

FTIR-ATR

Di seguito vengono riportati gli spettri FTIR-ATR dei due polimeri e dei campioni sottoposti agli invecchiamenti termo-ossidativi. Si vuole far notare che non conoscendo l'esatto metodo di produzione, per quanto riguarda l'Aquazol®500, e non conoscendo l'esatta struttura del polimero, nel caso del Laropal®A81, non è stato possibile il riconoscimento e l'assegnazione di tutti i segnali degli spettri.

Aquazol®500

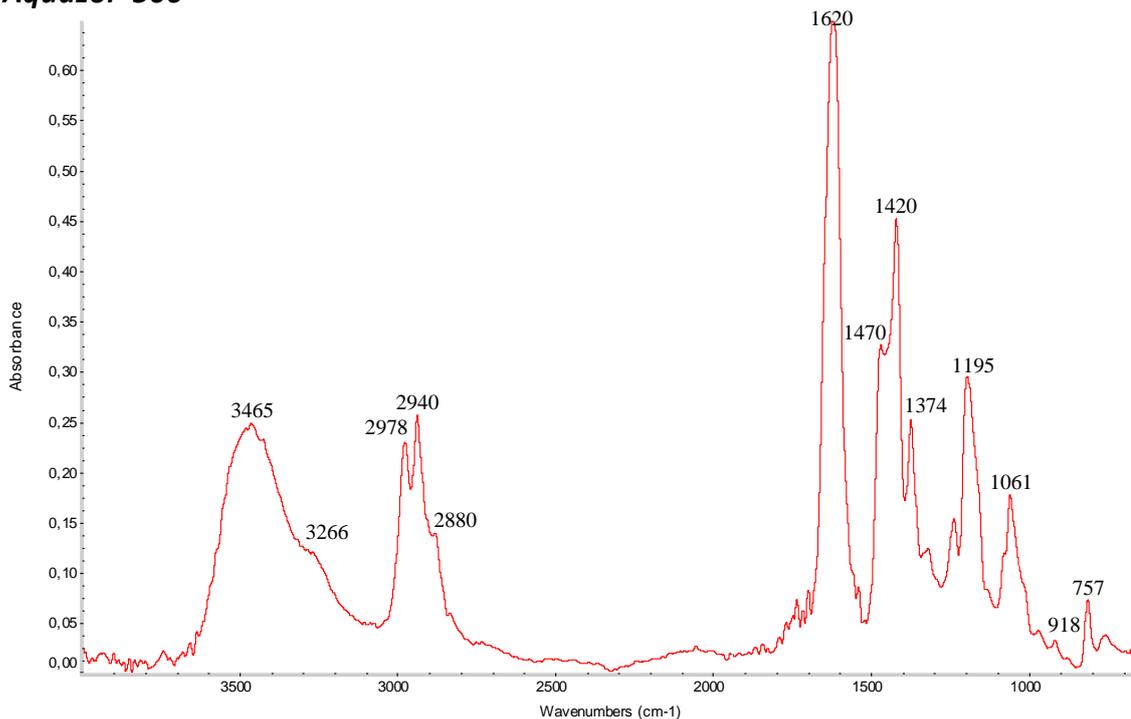


Fig. 50 Spettro FTIR-ATR del legante Aquazol®500

Lo spettro del campione di Aquazol®500 presenta una banda piuttosto intensa a circa 3450 cm^{-1} , da ascrivere, probabilmente, ad acqua residua nella stesura e una serie di assorbimenti nella regione $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ dovuti alle vibrazioni dei legami C–H dei gruppi metilici e metilenici [70] [71] [15]; contemporaneamente sono presenti anche i segnali di *bending*, relativi sempre ai gruppi metilici e metilenici, a 1470 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} e 1374 cm^{-1} [70] [71].

Il maggiore assorbimento si registra a 1620 cm^{-1} ed è relativo allo *stretching* del legame C=O ammidico [70] [71] [16] [15] [7]; è possibile che vi sia una sovrapposizione di assorbimenti, dello *stretching* del legame C–N ammidico con il *bending* dei gruppi metilenici a 1420 cm^{-1} [70]. Essendo l'Aquazol®500 un'amide terziaria, non presenta il caratteristico segnale dell'Amide II nella zona $1510\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$, ciò nonostante si può osservare una spalla a circa 3260 cm^{-1} , probabilmente dovuta a vibrazioni di *stretching* di gruppi N-H, comunque presenti [70] [71].

I rimanenti segnali risultano di difficile interpretazione; vari studi [3] [18] [19] confermano l'utilizzo di un tosilato, in particolare il metil p-toluensolfonato, come catalizzatore per la polimerizzazione delle ossazoline. Questa informazione ha portato alcuni gruppi di ricerca [7] [16] all'attribuzione di diversi segnali dello spettro proprio al catalizzatore solfonato, che in questo caso corrisponderebbero ai segnali a 1374 cm^{-1} , 1195 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} e 918 cm^{-1} ; tuttavia non si individuano i segnali relativi alla porzione aromatica del tosilato e i picchi menzionati, nonostante le frequenze di assorbimento possano verosimilmente coincidere con quanto riportato in letteratura [70] [71], appaiono troppo intensi affinché si possano ascrivere effettivamente al catalizzatore, per cui l'attribuzione rimane incerta.

Tab. 4 Assorbimenti caratteristici dello spettro FTIR-ATR del legante Aquazol®500

NUMERO D'ONDA (CM ⁻¹)	ATTRIBUZIONE
3465	stretching O–H
3266	stretching N–H
2978	stretching asimmetrico C–H metilico
2940	stretching asimmetrico C–H metilenico
2880	stretching simmetrico C–H metilico
1620	stretching C=O ammidico (amide i)
1470	bending asimmetrico –CH ₃
1420	bending simmetrico –CH ₂ – ; stretching C–N
1374	bending simmetrico –CH ₃ ; stretching asimmetrico (S=O) ₂ (forse)
1195	stretching simmetrico (S=O) ₂ (forse)
918	bending S–O–C (forse)
757	rocking –CH ₂ –

Di seguito viene riportata una selezione degli spettri più significativi, registrati a tempi incrementali di invecchiamento termo-ossidativo a 80°C.

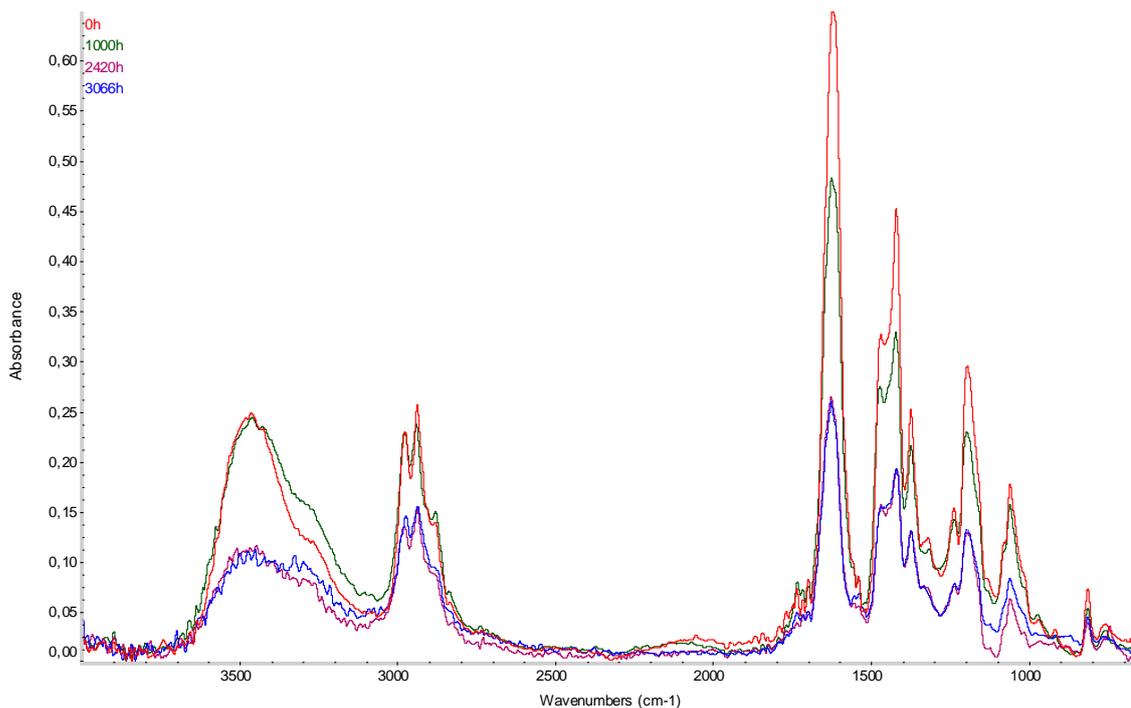


Fig. 51 Spettri FTIR-ATR, registrati a tempi incrementali, del legante Aquazol®500 sottoposto ad invecchiamento termo-ossidativo a 80°C

Anche se l'analisi FTIR fornisce dati essenzialmente di tipo qualitativo, non si può evitare di notare una generale diminuzione nell'intensità dell'intero spettro, all'aumentare del tempo di invecchiamento, con un rilevante scarto tra le prime mille ore e le successive duemila. Tale differenza potrebbe essere dovuta alla depolimerizzazione del polimero, con perdita di frazioni volatili che quindi determinano la diminuzione dell'intensità dei segnali. Effettivamente, come confermano vari studi [7] [15] sembra che l'Aquazol®500 tenda a depolimerizzare piuttosto che a reticolare, come apparentemente dimostra lo spettro del polimero invecchiato; non sono presenti infatti nuovi assorbimenti dovuti, ad esempio, alla formazione di prodotti di ossidazione e nemmeno si verifica lo spostamento dei picchi a maggiori o minori frequenze, rispetto al valore originale. Si osserva però la formazione di un doppietto a circa 1540 cm^{-1} ovvero la zona di assorbimento dell'Amide II, un segnale provocato da una combinazione delle vibrazioni di bending del legame N-H e di stretching del legame C-N; questo starebbe ad indicare un aumento della quantità di gruppi N-H presenti nel polimero, visibile anche dall'amplificazione del segnale di stretching a 3270 cm^{-1} tra 2420 e 3066 ore, confermando ulteriormente l'ipotesi riguardo la depolimerizzazione per perdita del gruppo laterale e scissione di catena. Viene di seguito presentata una selezione degli spettri più rilevanti, registrati a tempi incrementali di invecchiamento termo-ossidativo a 120°C.

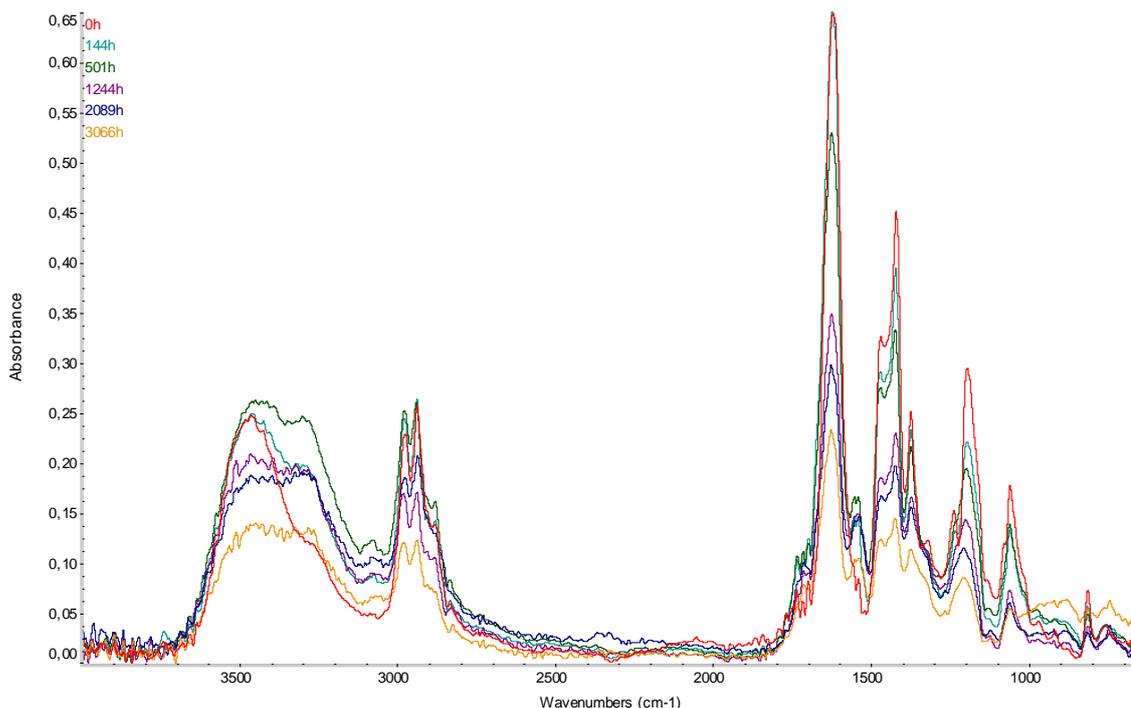


Fig. 53 Spettri FTIR-ATR, registrati a tempi incrementali, del legante Aquazol®500 sottoposto ad invecchiamento termo-ossidativo a 120°C

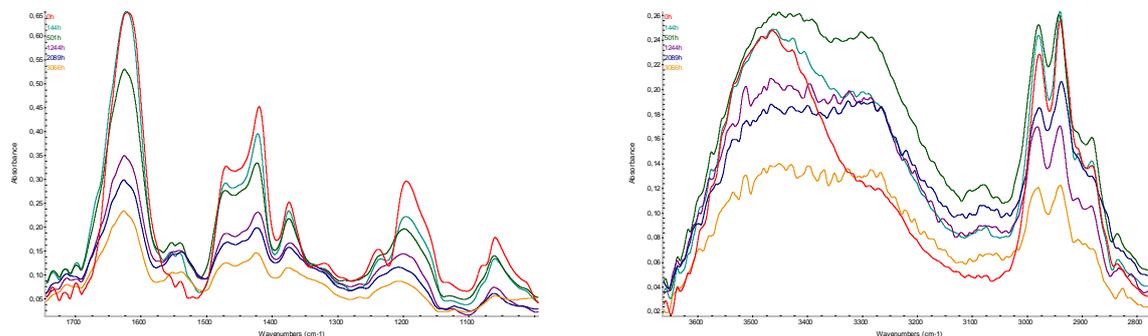
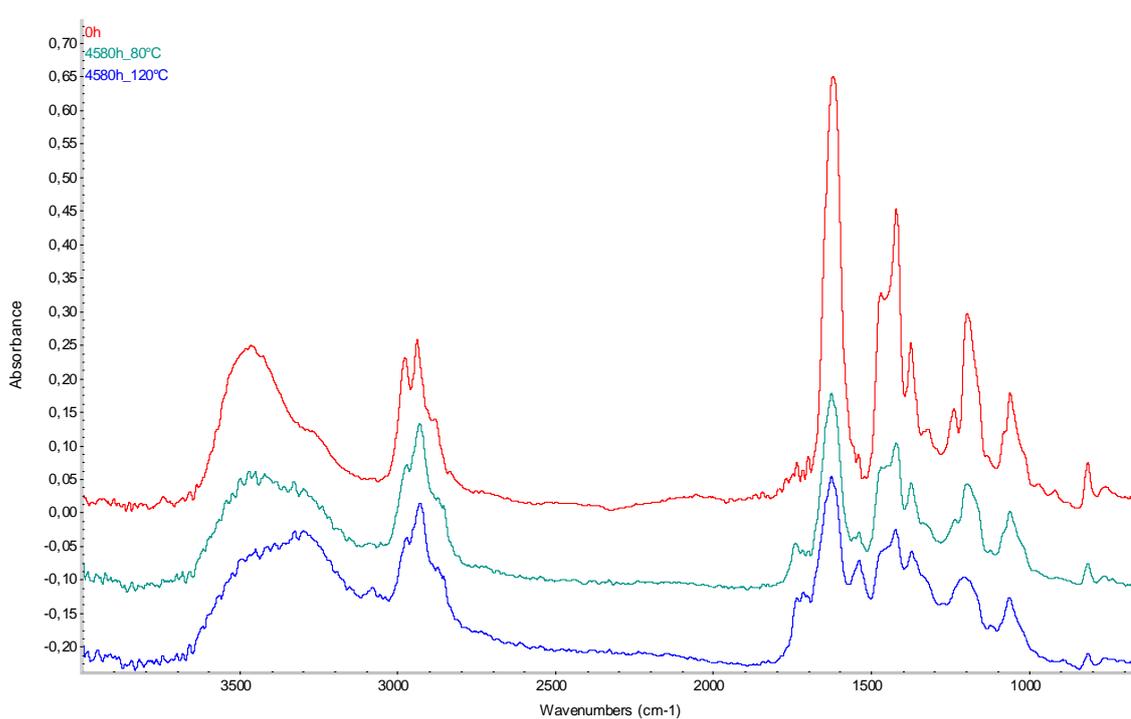


Fig. 52 Dettagli ingranditi per gli spettri FTIR-ATR, registrati a tempi incrementali, del legante Aquazol®500 sottoposto ad invecchiamento termo-ossidativo a 120°C

Anche per l'invecchiamento a temperatura più elevata, si può osservare una generale diminuzione di tutti i segnali dello spettro, all'aumentare del tempo di invecchiamento; tuttavia si presentano alcune differenze interessanti, rispetto al caso precedente. Si può infatti osservare, anche nei dettagli ingranditi (Fig.52), la formazione, molto più accentuata rispetto agli 80°C, di un doppio picco nella zona a 1540 cm⁻¹ relativo all'assorbimento dell'Amide II; si può vedere come il segnale aumenti nelle prime 500 ore, mentre il resto dello spettro cala di intensità, per poi nuovamente diminuire. Un comportamento simile viene riscontrato anche nella zona di stretching del legame N-H tra 3000-3400 cm⁻¹, dove si osserva l'aumento del picco a 3302 cm⁻¹ e anche la comparsa di un debole segnale a 3086 cm⁻¹; in aggiunta si può osservare la formazione di un picco anche

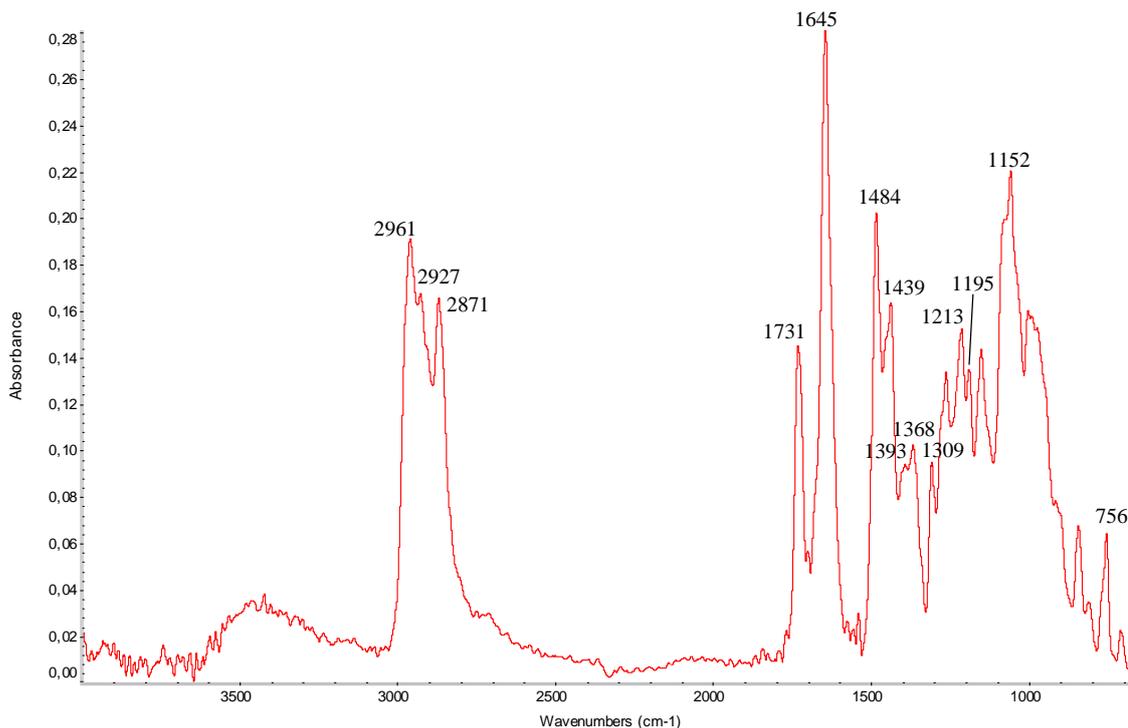
a 1714 cm^{-1} . La comparsa di questi nuovi segnali è compatibile con la formazione di gruppi estero lattoni (stretching C=O a 1714 cm^{-1}) e di ammidi secondarie (Amide II a 1540 cm^{-1} e stretching N-H a 3302 cm^{-1} e 3086 cm^{-1}) dovuti all'ossidazione e alla depolimerizzazione delle catene polimeriche. La diminuzione nell'intensità di questi nuovi segnali, dopo 500 ore, potrebbe far pensare alla progressiva scomparsa dei relativi gruppi funzionali, se non fosse che in realtà tutto lo spettro risente della complessiva diminuzione dell'intensità di assorbimento; è perciò verosimile che, in proporzione al resto dello spettro, quei segnali continuino piuttosto ad aumentare ulteriormente. Si può infine constatare, come per l'invecchiamento a 80°C , non vi è lo spostamento nella frequenza di vibrazione dei vari segnali, anche se si possono osservare degli allargamenti di banda, in particolare intono a 1000 cm^{-1} , che indicano la formazione di gruppi funzionali simili, ma che vibrano a frequenze leggermente differenti a seconda dell'intorno molecolare.

In ultima analisi vengono posti a confronto gli spettri, per le due temperature di invecchiamento, al tempo massimo raggiunto, così da avere un diretto confronto dei cambiamenti osservati.



Oltre a quanto già detto precedentemente, si può ulteriormente notare la diminuzione dei segnali di stretching relativi ai gruppi metilici a 2978 cm^{-1} e un relativo aumento degli stretching metilenici a 2940 cm^{-1} , che potrebbero indicare una parziale reticolazione del polimero.

Laropal®A81



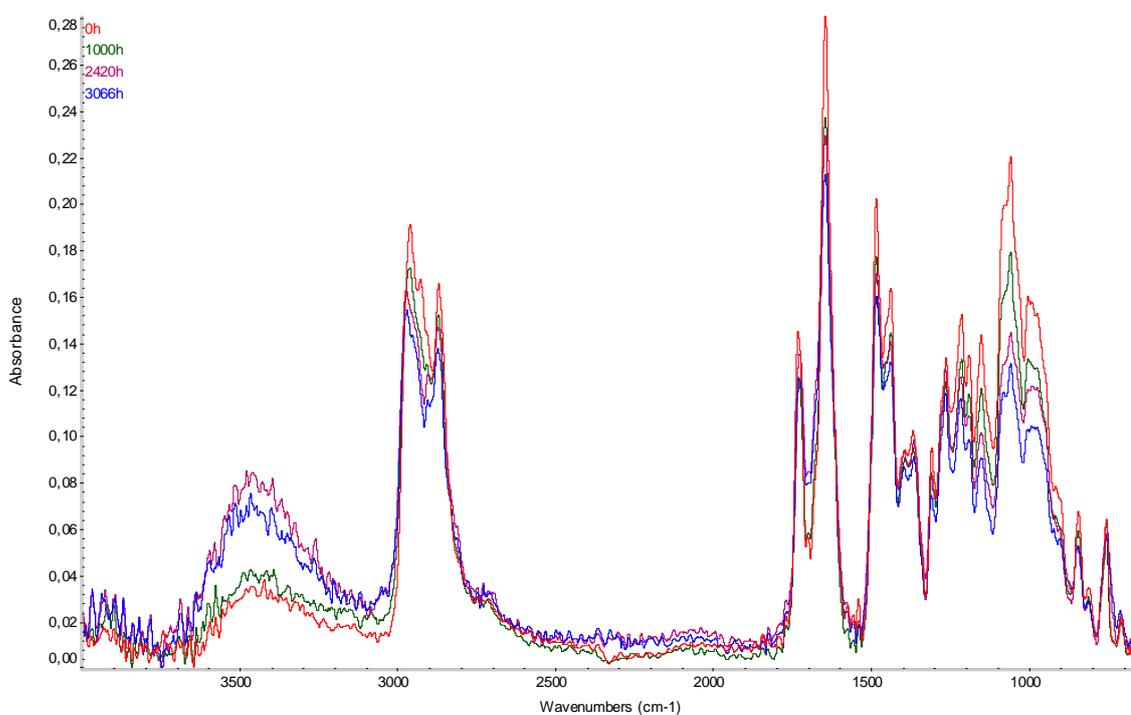
Lo spettro FTIR-ATR del campione di resina Laropal®A81 presenta tre segnali nella regione tra 2800-3000 cm^{-1} , ascrivibili alle vibrazioni di stretching dei legami C–H metilici e metilenici; le rispettive vibrazioni di bending sono state assegnate ai picchi a 1484 cm^{-1} e a 1439 cm^{-1} , mentre il picco a 756 cm^{-1} è stato attribuito al rocking dei gruppi metilenici [40] [42] [41]. I picchi a 1393 cm^{-1} e a 1368 cm^{-1} , sono stati attribuiti rispettivamente ai bending simmetrici dei legami C–H, nei gruppi gem-dimetilici del tipo $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ e $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ [40] [70]; la presenza di questi gruppi è confermata anche dai picchi a 1216 cm^{-1} , 1195 cm^{-1} e 1152 cm^{-1} , dovuti alle vibrazioni dello scheletro di carbonio [40] [71].

Il picco di moderata intensità a 1731 cm^{-1} , considerando anche il debole segnale a circa 2700 cm^{-1} , corrisponde allo stretching del legame C=O del gruppo aldeidico [40] [42] [41], mentre il picco di maggiore intensità a 1645 cm^{-1} è attribuito allo stretching del legame C=O di tipo ammidico (Amide I) [42] [41] [71] [25]. L'assenza di segnali nella zona 1510-1580 cm^{-1} , corrispondente all'Amide II, indica la presenza di un lattame (ovvero di un'ammide ciclica), in parte comprovata dal segnale a 1309 cm^{-1} assegnato allo stretching del legame C-N dei lattami [40] [41] [71] [25].

Numero d'onda (cm^{-1})	Attribuzione
2961	stretching asimmetrico C–H metilico
2927	stretching asimmetrico C–H metilenico
2871	stretching simmetrico C–H metilico
2714	stretching C–H aldeidico

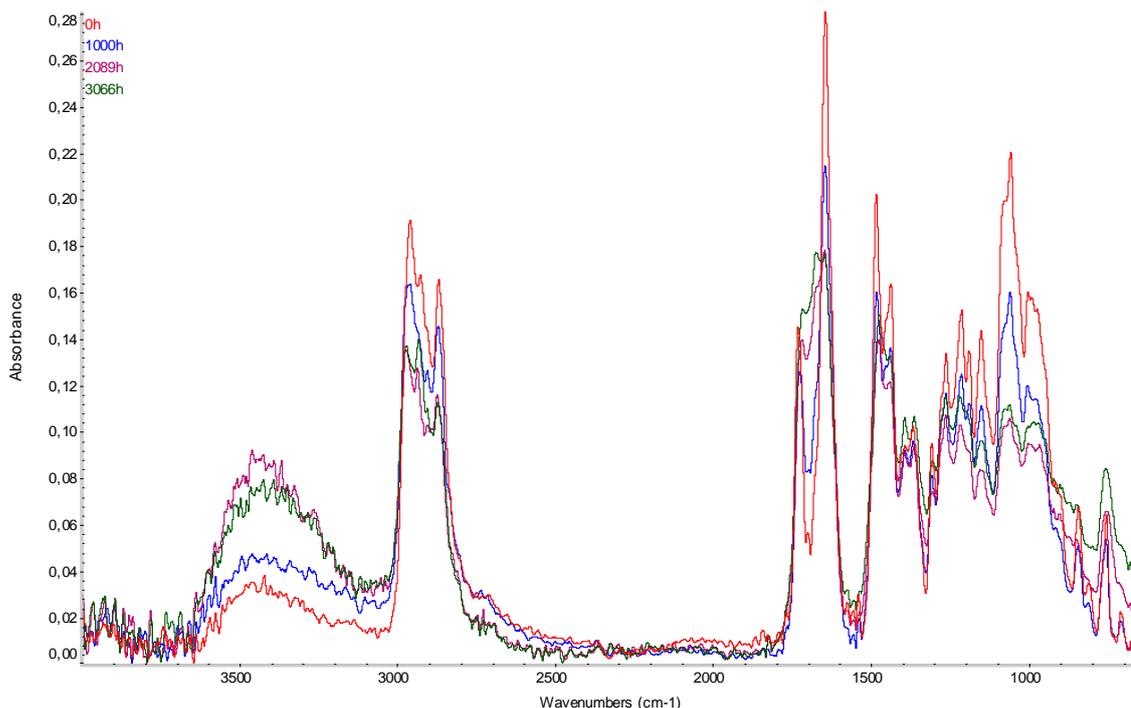
1731	stretching C=O aldeidico
1645	stretching C=O ammidico (Amide I)
1484	bending asimmetrico -CH ₃
1439	bending simmetrico -CH ₂ -
1393	bending simmetrico C-H gruppi gem-dimetilici -CH(CH ₃) ₂
1368	bending simmetrico C-H gruppi gem-dimetilici >C(CH ₃) ₂
1309	stretching C-N (lattami)
1213 + 1195	bending gruppi gem-dimetilici >C(CH ₃) ₂ (doppio)
1152	bending gruppi gem-dimetilici -CH(CH ₃) ₂
756	rocking -CH ₂ -

Di seguito viene riportata una selezione degli spettri più significativi, registrati a tempi incrementali di invecchiamento termo-ossidativo a 80°C.

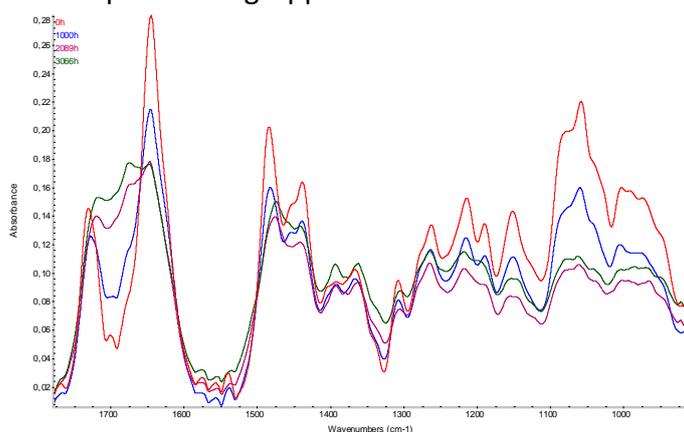


Si può osservare, all'aumentare del tempo di invecchiamento, una generale e moderata diminuzione di intensità in tutto lo spettro; non vi è, però, la presenza di segnali relativi alla formazione di nuovi gruppi funzionali, o una variazione nelle frequenze di assorbimento di quelli già esistenti, ad indicare una più che discreta stabilità chimica del polimero a questo tipo di invecchiamento.

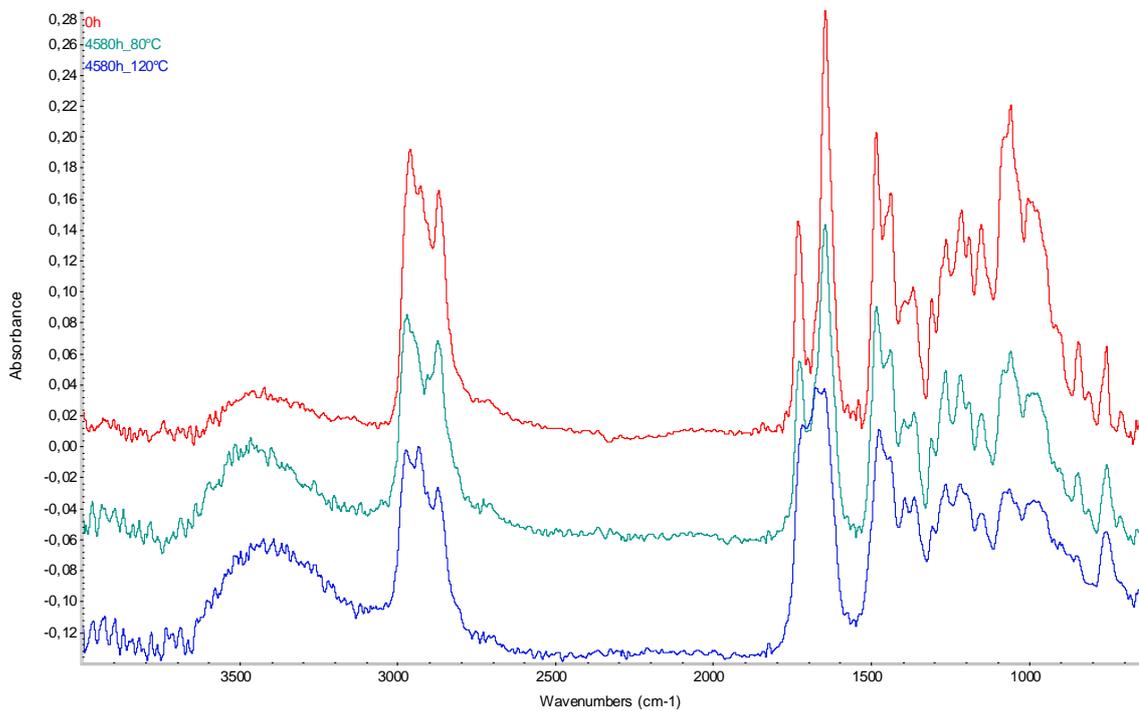
Viene di seguito presentata una selezione degli spettri più rilevanti, registrati a tempi incrementali di invecchiamento termo-ossidativo a 120°C.



Per l'invecchiamento a temperatura più elevata, lo spettro presenta non trascurabili differenze rispetto a quanto visto in precedenza; a livello generale si presenta la solita diminuzione delle intensità di assorbimento, cui si aggiunge una modificazione morfologica dei picchi nella zona di vibrazione dei gruppi carbonilici. Si osserva infatti, anche nel dettaglio ingrandito, lo spostamento del picco dello stretching del C=O aldeidico da 1731 cm^{-1} a 1716 cm^{-1} , mentre si forma un ulteriore picco ben definito, a 3066 ore, a 1673 cm^{-1} ; quanto appena detto, assieme alla pressoché totale scomparsa del segnale a 2714 cm^{-1} del C-H aldeidico, fa supporre che siano avvenuti processi di ossidazione del polimero, con la formazione di gruppi estero-lattoni, o comunque di altri gruppi ossidati.



In ultima analisi vengono posti a confronto gli spettri, per le due temperature di invecchiamento, al tempo massimo raggiunto, così da avere un diretto confronto dei cambiamenti osservati.



Come già detto in precedenza, la differenza degna di maggior nota, tra gli spettri per i due invecchiamenti, riguarda gli assorbimenti dei gruppi carbonilici, mentre il resto dello spettro evidenzia più o meno lo stesso andamento, un po' più spinto in quello a 120°C.

È da verificare se, a tempi maggiori, l'invecchiamento a 80°C porti alle medesime modifiche chimiche e spettrali dell'invecchiamento a 120°C, come ci si aspetta a livello teorico, o se il polimero subisce processi degradativi differenti a seconda della temperatura.

Conclusioni

Le varie analisi, sia ottiche e sia spettroscopiche, permettono complessivamente di individuare quale dei due leganti e quale delle combinazioni pigmento/legante abbia maggiormente risentito degli stress a cui sono stati sottoposti.

Si individua nel Laropal®A81 il legante più stabile, anche se la presenza di alcuni pigmenti, come l'Alizarina o il Blu Oltremare dimostrano che la presenza della carica pigmentata influenza notevolmente la stabilità dell'intero sistema.

Sarebbe utile proseguire gli invecchiamenti a tempi maggiori, al fine di giungere al completamento delle cinetiche per tutte le stesure e per tutte le tipologie di invecchiamento, così da verificare se effettivamente i processi di degrado di questi sistemi vengono accelerati dall'aumento della temperatura, o se conducono a risultati differenti.

Bibliografia

- [1] C. Brandi, *Teoria del restauro*, 13° ristampa a cura di, Piccola Biblioteca Einaudi, 1963.
- [2] A. Umattino, *Studio della stabilità termo e foto-ossidativa di film pittorici*, AA 2014/2015.
- [3] T. T. Chiu, B. P. Thill e W. J. Fairchok, «Poly(2-ethyl-2-oxazoline): A New Water- and Organic-Soluble Adhesive,» *Water-Soluble Polymers*, vol. 213, pp. 425-433, 5 Maggio 1986.
- [4] PCI, «PCI's Advanced Water-Soluble Polymer,» [Online]. Available: <http://www.polychemistry.com/aquazol/>.
- [5] C.T.S, *Scheda tecnica, Aquazol(R)*, 2010.
- [6] J. Arslanoglu, «Evaluation of the Use of Aquazol as an Adhesive in Paintings Conservation,» *Western Association for Art Conservation*, vol. 25, n. 2, pp. 12-18, Maggio 2003.
- [7] R. C. Wolbers, M. McGinn e D. Duerbeck, «Poly(2-Ethyl-2-Oxazoline): A New Conservation Consolidant,» in *Painted wood: History and conservation*, The Getty Conservation Institute, 1998, pp. 514-527.
- [8] B. H. W. S. Jong, R. G. C. Beerkens, P. A. Nijnatten e E. Le Bourhis, «Glass, 1. Fundamentals,» *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, pp. 1-54, 2011.
- [9] U. FDA, «List of Indirect Additives Used in Food Contact Substances,» [Online]. Available: <http://www.accessdata.fda.gov/scripts/fcn/fcnDetailNavigation.cfm?rpt=iaListing&id=2151>.
- [10] H. Schlaad, C. Diehl, A. Gress, M. Meyer, A. L. Demirel, Y. Nur e A. Bertin, «Poly(2-oxazoline)s as Smart Bioinspired Polymers,» *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 31, n. 6, pp. 511-525, 2010.
- [11] R. Hoogenboom, «Poly(2-oxazoline)s: A Polymer Class with Numerous Potential Applications,» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, n. 43, pp. 7978-7994, 2009.
- [12] O. Nuyken e S. Pask, «Ring-Opening Polymerization - An Introductory Review,» *Polymers*, vol. 5, n. 2, pp. 361-403, 2013.
- [13] J. Arslanoglu, «Aquazol as used in conservation practice,» *Western Association for Art Conservation*, vol. 26, n. 1, pp. 10-15, 2004.
- [14] M. Golden, «Golden Artist Colors, Inc.,» 1 Agosto 2014. [Online]. Available: <http://www.justpaint.org/the-science-behind-qor/>.
- [15] M. Camaiti, L. Borgioli e L. Rosi, «Photostability of innovative formulations for artworks restoration,» *La chimica e l'industria*, pp. 100-105, 2011.

- [16] B. Ebert, B. Singer e N. Grimaldi, «Aquazol as a consolidant for matte paint on Vietnamese paintings,» *Journal of the Institute of Conservation*, vol. 35, n. 1, pp. 62-76, 2012.
- [17] S. Orsini, J. La Nasa, F. Modugno e M. P. Colombini, «Characterization of Aquazol polymers using techniques based on pyrolysis and mass spectrometry,» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 104, pp. 218-225, 2013.
- [18] M. Glassner, D. D'hooge, J. Park, P. Steenberge, B. Monnery, M.-F. Reyniers e R. Hoogenboom, «Systematic investigation of alkyl sulfonate initiators for the cationic ring-opening polymerization of 2-oxazolines revealing optimal combinations of monomers and initiators,» *European Polymer Journal*, vol. 65, pp. 298-304, 2015.
- [19] S. Kobayashi, «4.15 - Polymerization Of Oxazolines,» *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, vol. 4, pp. 397-426, 2012.
- [20] K. Aoi e M. Okada, «Polymerization of oxazolines,» *Progress in Polymer Science*, vol. 21, n. 1, pp. 151-208, 1996.
- [21] BASF, *Laropal(R) grades - Technical Information*, 2008.
- [22] C. A. Maines e E. R. de la Rie, «Size-exclusion chromatography and differential scanning calorimetry of low molecular weight resins used as varnishes for paintings,» *Progress in Organic Coatings*, n. 52, pp. 39-45, 2005.
- [23] G. Thomson, «Some Picture Varnishes,» in *Studies in Conservation*, vol. 3, Maney Publishing, 1957, pp. 64-79.
- [24] E. R. de la Rie e A. M. Shedrinsky, «The Chemistry of ketone resins and the synthesis of a derivative with increased stability and flexibility,» *Studies in Conservation*, vol. 34, n. 1, pp. 9-19, Febbraio 1989.
- [25] E. R. de la Rie e C. W. McGlinchey, «New synthetic resins for picture varnishes,» *Studies in Conservation*, vol. 35, n. supplemento-1, pp. 168-173, Settembre 1990.
- [26] C.T.S., *Scheda tecnica, Laropal(R)A 81*, 2006.
- [27] M. Leonard, J. Whitten, R. Gamblin e E. R. de la Rie, «Development of a new material for retouching,» 2000. [Online]. Available: <http://www.conservationcolors.com/retouch.html#n3>.
- [28] G. A. Colors, «Color chart and composition of colors,» [Online]. Available: <http://www.conservationcolors.com/colorchart.html>.
- [29] J. Arslanoglu e T. Learner, «The evaluation of Laropal A81: Paraloid B-72 polymer blend varnishes for painted and decorative surfaces – appearance and practical considerations,» *The Conservator*, vol. 25, n. 1, pp. 62-72, 2001.
- [30] J. Arslanoglu e T. Learner, «Investigation of Laropal A81: Paraloid B-72 polymer blends as picture varnishes: physical and ageing properties,» *AIC 29th Paintings Specialty Group Postprints*, pp. 1-18, 2002.
- [31] A. Coppola, G. Digennaro e G. Lavenuta, «Confronto tra i comportamenti di materiali tradizionali e di materiali innovativi utilizzati nelle fasi finali degli

- interventi di restauro dei dipinti su tela,» in *Le fasi finali nel restauro delle opere policrome mobili*, Trento, 2010.
- [32] A. S. Ortiz, A. S. Ledesma, U. S. Espin e S. M. Boró, «Investigación sobre la estabilidad química y óptica de materiales contemporáneos para reintegración cromática,» in *IV congreso del GEIIC. La restauración en el siglo XXI: función, estética e imagen*, Cáceres, 2009.
- [33] S. Bracci, G. Casari, A. Pandolfo, R. Perini, F. Raffaelli, M. L. Tomasi, S. Volpin e M. Picollo, «Studio comparativo di colori da ritocco pittorico sottoposti a cicli di invecchiamento accelerato,» in *Le fasi finali nel restauro delle opere policrome mobili*, Trento, 2010.
- [34] B. D'Incau, A. Sella, P. Bolcati, F. Garimanno, F. Rizzi, F. Tisato, R. Bestetti e A. Finozzi, «La verniciatura dei dipinti antichi: prove di utilizzo delle resine sintetiche a basso peso molecolare su opere con strati pittorici assorbenti,» in *Le fasi finali nel restauro delle opere policrome mobili*, Trento, 2010.
- [35] A. S. Ortiz e S. M. Boro, «From the laboratory to the restorer studio. Practical inpaint applications with commercial colours of synthetic resins,» in *Le fasi finali nel restauro delle opere policrome mobili*, Trento, 2010.
- [36] F. Graziosi, «Le alterazioni di colori per la reintegrazione pittorica dei dipinti mobili,» in *Le fasi finali nel restauro delle opere policrome mobili*, Trento, 2010.
- [37] H. Petersen, K. Fischer, H. Klug, W. Trimborn e H. Schmidt, «Process for the manufacture of soft and hard resins of urea, formaldehyde and a CH-acidic aldehyde, and their use». Brevetto 4243797, 1981.
- [38] H. Petersen, G. Immel, H. Weiss, H. Schmidt e G. Busse, «Preparation of curable etherified aminoplast resins and of surface coating resins». Brevetto 4621133, 1986.
- [39] K. Fischer, H. Petersen, H. Kasch e H. Schmidt, «Urea-aldehyde polycondensates, preparation thereof and use thereof as surface coating binders». Brevetto 4906727, 1990.
- [40] Y.-f. Zhang, X.-r. Zeng e B.-y. Ren, «Synthesis and structural characterization of urea-isobutyraldehyde-formaldehyde resins,» *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 6, n. 3, pp. 337-344, 2008.
- [41] H. Li, Y. Zhang e X. Zeng, «Two-step synthesis and characterization of urea-isobutyraldehyde-formaldehyde resins,» *Progress in Organic Coatings*, vol. 66, n. 2, pp. 167-172, 2009.
- [42] Y.-f. Zhang e X.-r. Zeng, «One-pot synthesis and structural characterization of urea-isobutyraldehyde-formaldehyde resin,» *Journal of Central South University of Technology*, vol. 16, n. 1, pp. 80-84, 2009.
- [43] I. Bonaduce, M. P. Colombini, I. Degano, F. Di Girolamo, J. La Nasa, F. Modugno e S. Orsini, «Mass spectrometric techniques for characterizing low-molecular-weight resins used as paint varnishes,» *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 405, n. 2-3, pp. 1046-1065, 2012.
- [44] C.T.S., *10/3 Ci sono anch'io - Le terre naturali*, 2007.

- [45] N. Bevilaqua, L. Borgioli e I. Adrover Gracia, I pigmenti nell'arte dalla preistoria alla rivoluzione industriale, il Prato, 2010.
- [46] E. B. Faulkner e R. J. Schwartz, A cura di, High Performance Pigments, seconda a cura di, Wiley-VCH, 2009, pp. 16-17, 275.
- [47] Hermann, «Noch ein Schreiben über das neue Metall,» *Annalen der Physik*, vol. 59, n. 5, pp. 113-116, 1818.
- [48] R. U. Ayres, L. W. Ayres e I. Rade, The Life Cycle of Copper, its Co-Products and By-Products, vol. 13, Springer, 2003, p. 69.
- [49] W. Waterson e J. H. Burton, Cyclopædia of commerce, mercantile law, finance, commercial geography and navigation, London : H.G. Bohn, 1844, p. 122.
- [50] P.-J. Robiquet e J.-J. Colin, «Sur un nouveau principe immédiat des végétaux (l'alizarine) obtenu de la garance,» in *Journal de pharmacie et des sciences accessoires*, vol. 12, 1826, pp. 407-412.
- [51] C. Graebe e C. Lieberman, «Ueber Alizarin, und Anthracen,» in *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, vol. 1, 1868, pp. 49-51.
- [52] A. International, «Standard Test Methods for Lightfastness of Colorants Used in Artists' Materials,» 2010.
- [53] R. M. Christie, «Colour chemistry,» *Polymer International*, p. 155, 2001.
- [54] H. Tan, H. Tian, J. Verbeeck, L. Monico, K. Janssens e G. Van Tendeloo, «Nanoscale Investigation of the Degradation Mechanism of a Historical Chrome Yellow Paint by Quantitative Electron Energy Loss spectroscopy Mapping of Chromium Species,» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, n. 43, pp. 11360-11363, 2013.
- [55] L. Monico, G. Van der Snickt, K. Janssens, W. De Nolf, C. Miliani, J. Verbeeck, H. Tian, H. Tan, J. Dik, M. Radepon e M. Cotte, «Degradation Process of Lead Chromate in Paintings by Vincent van Gogh Studied by Means of Synchrotron X-ray Spectromicroscopy and Related Methods. 1. Artificially Aged Model Samples,» *Analytical Chemistry*, vol. 83, n. 4, pp. 1214-1223, 2011.
- [56] L. Monico, G. Van der Snickt, K. Janssens, W. De Nolf, C. Miliani, J. Dik, M. Radepon e M. Cotte, «Degradation Process of Lead Chromate in Paintings by Vincent van Gogh Studied by Means of Synchrotron X-ray Spectromicroscopy and Related Methods. 2. Original Paint Layer Samples,» *Analytical Chemistry*, vol. 83, n. 4, pp. 1224-1231, 2011.
- [57] L. Monico, K. Janssens, C. Miliani, B. G. Brunetti, M. Vagnini, F. Venmeert, G. Falkenberg, A. Abakumov, Y. Lu, H. Tian, J. Verbeeck, M. Radepon e M. Cotte, «Degradation Process of Lead Chromate in Paintings by Vincent van Gogh Studied by Means of Spectromicroscopic Methods. 3. Synthesis, Characterization, and Detection of Different Crystal Forms of the Chrome Yellow Pigment,» *Analytical Chemistry*, vol. 85, n. 2, pp. 851-859, 2013.
- [58] L. Monico, K. Janssens, C. Miliani, G. Van der Snickt, B. G. Brunetti, M. Cestelli Guidi, M. Radepon e M. Cotte, «Degradation Process of Lead Chromate in

- Paintings by Vincent van Gogh Studied by Means of Spectromicroscopic Methods. 4. Artificial Aging of Model Samples of Co-Precipitates of Lead Chromate and Lead Sulfate,» *ASnalytical Chemistry*, vol. 85, n. 2, pp. 860-867, 2013.
- [59] L. Monico, K. Janssens, F. Vanmeert, M. Cotte, B. G. Brunetti, G. Van der Snickt, M. Leeuwestein, J. S. Plisson, M. Menu e C. Miliani, «Degradation Process of Lead Chromate in Paintings by Vincent van Gogh Studied by Means of Spectromicroscopic Methods. Part 5. Effects of Nonoriginal Surface Coatings into the Nature and Distribution of Chromium and Sulfur Species in Chrome Yellow Paints,» *Analytical Chemistry*, vol. 86, n. 21, pp. 10804-10811, 2014.
- [60] G. Anger, J. Halstenberg, K. Hochgeschwender, C. Scherhag, U. Korallus, H. Knopf, P. Schmidt e M. Ohlinger, «Chromium Compounds,» in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. 9, Wiley-VCH, 2000.
- [61] S. P. Diodato, I buoni colori di una volta, Menabò, 2010.
- [62] V. G. Villavecchia e G. Eigenmann, Nuovo dizionario di merceologia e chimica applicata, vol. 4, Hoepli, 1973, p. 1577.
- [63] K. M. Kadish, K. M. Smith e R. Guilard, The Porphyrin Handbook: Applications of phthalocyanines, vol. 19, Elsevier, 2003, pp. 106-107.
- [64] W. Herbst e K. Hunger, Industrial organic pigments, Wiley-VCH, 2004, pp. 8, 422-423.
- [65] G. Auer, P. Woditsch, A. Westerhaus, J. Kischkewitz, W.-D. Griebler e M. De Liedekerke, «Pigments, Inorganic, 2. White Pigments,» in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley_VCH, 2009.
- [66] R. L. Feller, Accelerated aging : photochemical and thermal aspects, Dinah Berland, 1994.
- [67] N. C. Billingham, «Degradation,» in *Encyclopedia Of Polymer Science and Technology*, John Wiley and Sons, 2002, pp. 1-49.
- [68] «PerkinElmer Inc.,» [Online]. Available: www.perkinelmer.com.
- [69] I. 2813:2014, *Paints and varnishes -- Determination of gloss value at 20 degrees, 60 degrees and 85 degrees*.
- [70] R. M. Silverstein e F. X. Webster, Spectrometric Identification of Organic Compounds, sesta a cura di, John Wiley & Sons, 1998.
- [71] E. Pretsch, P. Bühlmann e C. Affolter, Structure Determination of Organic Compounds, Springer, 2000.
- [72] G. Thomson, «New picture varnishes,» in *Recent advances in conservation*, London, Butterworths, 1963.
- [73] V. Routledge, «The Development of MS2A Reduced Ketone Resin in Painting Conservation,» *WAAC Newsletter*, vol. 22, n. 2, Maggio 2000.
- [74] G. Perusini, Il Restauro dei Dipinti e delle Sculture Lignee, Del Bianco Editore, 2004.
- [75] W. S. Mokrzycki e M. Tatol, «Colour difference DeltaE - A survey,» *Machine Graphic & Vision*, vol. 20, n. 4, pp. 383-411, 2011.

- [76] M. Leonard, J. Whitten, R. Gamblin e E. R. de la Rie, «Development of a New Material for Retouching,» Gennaio 2000. [Online]. Available: <http://www.conservationcolors.com/retouch.html#n3>.
- [77] I. Hassan, R. C. Peterson e H. D. Grundy, «The Structure of Lazurite, Ideally $\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{A}_{16}\text{Si}_{60}\text{Zn}_4)\text{S}_2$, a Member of the Sodalite Group,» *Acta Crystallographica*, vol. C, n. 41, pp. 827-832, 1985.
- [78] F. Graziosi, «Le alterazioni dei materiali per la reintegrazione pittorica dei dipinti su tela e su tavola,» in *A scuola di restauro. Le migliori tesi degli allievi dell'Ist. centrale per il restauro e dell'Opificio delle pietre dure negli anni 2005-2007*, M. Bonelli, L. D'Agostino e M. Mercalli, A cura di, Gangemi, 2011.
- [79] E. R. de la Rie, «Old master paintings: a study of the varnish problem,» *Analytical chemistry*, vol. 61, n. 21, pp. 1228-1240, 1 Novembre 1989.
- [80] C.T.S., «24.2 Nuovi Prodotti - Gamblin Conservation Colors,» 27 09 2010. [Online]. Available: <http://www.ctseurope.com/dettaglio-news.php?id=107>.
- [81] A. M. Bernard, *Molecular Modeling of Poly (2-ethyl-2-oxazoline)*, Georgia Institute of Technology, 2008, p. 155.
- [82] P. Ball, *Colore. Una biografia: Tra arte, storia e chimica, la bellezza e i misteri del mondo del colore*, BUR, 2012.
- [83] O. Chiantore e A. Rava, *Conservare l'arte contemporanea*, Electa, 2005.