



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 sulla degradazione chimico-fisica di film pittorici con legante acrilico

Relatore

Ch. Prof. Renzo Ganzerla

Correlatore

Giulia Gheno

Laureando

Clementina Dal Pian

Matricola 834987

Anno Accademico

2014 / 2015

Indice

Introduzione	1
Materiali polimerici di sintesi come medium pittorici.....	3
Polimeri acrilici e metacrilici.....	6
Emulsioni acriliche acquose	8
Additivi nelle formulazioni pittoriche	12
I pigmenti	13
Rosso Veneto	13
Rosso di Cadmio e Giallo di Cadmio	14
Rosso Alizarina.....	14
Giallo di Cromo e Verde ossido di Cromo	15
Verde Malachite.....	16
Blu Oltremare	16
Blu Ftalocianina.....	17
Bianco di Titanio	18
La degradazione chimico-fisica dei leganti polimerici.....	19
Invecchiamento artificiale.....	23
La misura delle proprietà ottiche di una superficie.....	25
Materiali e metodi	28
Risultati e discussioni	31
Acril 33	31
Acril Me.....	32
Rosso Veneto	35
Rosso di Cadmio.....	37
Rosso Alizarina.....	39
Giallo di Cadmio.....	41
Giallo di Cromo	43
Verde Malachite.....	45
Verde ossido di Cromo	47
Blu Oltremare artificiale	49
Blu Ftalocianina.....	51
Bianco di Titanio	53
Conclusioni	65
Bibliografia	66

Introduzione

Nella seconda metà del XIX secolo, lo sviluppo industriale gettò le basi per la nascita di manufatti artistici multimaterici; gli artisti attuarono una continua sperimentazione che aveva la tendenza ad allontanarsi progressivamente dal concetto di arte tradizionale tipico delle Accademie, per accostarsi a modi di espressione via via più astratti e concettuali. Le tecniche artistiche subirono un cambiamento radicale e la comparsa sul mercato dei polimeri di sintesi, agli inizi del XX secolo, sancì una vera e propria rivoluzione artistica.

Le correnti avanguardistiche trasformarono i materiali stessi in vere e proprie opere d'arte: i manufatti artistici divennero polimaterici, costituiti spesso da materiali non pensati né formulati per uso artistico, l'aspetto materico delle opere cominciò ad assumere forme inaspettate, nelle quali non è raro trovare accostati materiali tradizionali ad altri di sintesi moderna.

Per quanto le opere possano essere eclettiche si può dire, tuttavia, che molte di esse presentano un film pittorico colorato che, non di rado, rappresenta il soggetto dell'opera (basti pensare a un dipinto). Nella diagnostica per i beni culturali, lo studio volto alla caratterizzazione di film polimerici colorati e del loro degrado, è fondamentale ai fini dello sviluppo di un corretto intervento atto al mantenimento dell'opera stessa.

Questo lavoro di tesi propone di studiare, mediante l'attuazione di invecchiamenti artificiali accelerati, il degrado chimico-fisico di stesure pittoriche costituite da leganti acrilici. Il lavoro effettuato risulta essere il proseguimento della tesi di Laurea triennale intitolata *Studio della stabilità termo e foto-ossidativa di film pittorici* (UMATTINO, 2014), a sua volta inserita nel progetto di Dottorato intitolato *"Degradation kinetics and long term behaviour of polymers and nanomaterials used in Work of Art"* (GHENO G.). In particolare, sono stati studiati i prodotti commercializzati con il nome di Acril 33 e Acril Me, applicati su vetri e sottoposti a trattamento termico in stufa a 80°C e 120°C. Oltre ai prodotti tal quali, è stato determinato il degrado fisico di stesure pittoriche ottenute con gli stessi leganti, ma in cui la carica pigmentante è costituita 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.

Le tecniche analitiche utilizzate per valutare le modificazioni indotte nelle stesure pittoriche sono l'analisi colorimetrica, la variazione del grado di gloss e la spettrofotometria ATR. Tutte le misure sono state ripetute ad intervalli incrementali di tempo, fino ad un massimo di circa 5000 ore di invecchiamento. Un set di campioni

non pigmentati, inoltre, è stato invecchiato in ambiente di laboratorio per un tempo massimo di circa 4000 ore di invecchiamento.

Le analisi effettuate hanno permesso, nel complesso, di valutare la stabilità termo-ossidativa dei medium polimerici mentre, le misure sui campioni colorati, hanno permesso di valutare l'influenza del pigmento nella degradazione delle stesure pittoriche.

Materiali polimerici di sintesi come medium pittorici

“Se analizziamo il contenuto di qualsiasi tubetto di colore per artisti (...) ci rendiamo conto che esso è formato da un impasto di due ingredienti fondamentali: il pigmento ed il legante.”¹

Il pigmento dona all'impasto il colore, il legante crea il film pittorico, una sottile pellicola omogenea e compatta che aderisce al supporto.

I materiali tradizionali usati da sempre come medium pittorici, quali colla animale, gomma arabica, acqua, uovo e ultimi, soltanto a livello temporale, gli oli siccativi, a partire dalla seconda metà del XIX secolo, sono stati, se non abbandonati, progressivamente soppiantati dai nuovi leganti polimerici di sintesi.

Il primo legante polimerico di sintesi ad essere utilizzato come medium pittorico fu la *nitrocellulosa*; i derivati cellulosici furono prodotti dalla seconda metà del XIX secolo inizialmente sotto forma di cellulosa rigenerata, ovvero *viscosa*, che dopo filtrazione e maturazione poteva essere filata in fibre (*rayon*) o colata in film (*cellophane*). Solo dopo si sfruttò la caratteristica della cellulosa di formare esteri con acidi inorganici, così nacque la più nota nitrocellulosa (fig.1).

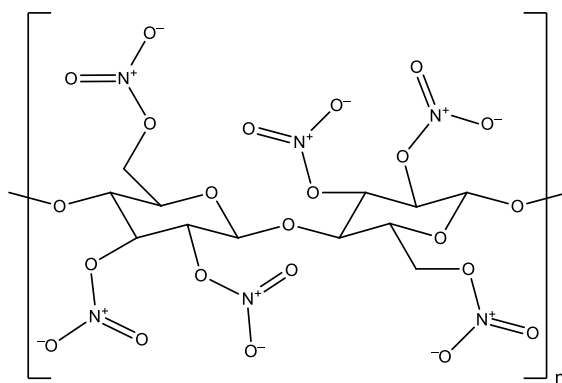


Fig.1: Esempio di cellulosa nitrata

A seconda di quanto viene spinta la nitratura, si possono avere vari prodotti tra cui il *fulmicotone*, composto infiammabile (addirittura esplosivo) contenente il 13,2-13,5% di azoto e la *celluloide*, con una percentuale di azoto compresa tra 10,7 e 11,2; le nitrocellulose utilizzate nelle vernici hanno una nitratura intermedia (11,2-13,2% di azoto) e il prodotto è anche conosciuto con il nome di *pirossilina* (CHIANTORE, RAVA,

¹ DIODATO, *I buoni colori di una volta*, EDIZIONI MENABO, 2010, pg.69

2005). Le vernici a base di nitrocellulosa attirarono gli artisti per il breve tempo di essiccazione e la miglior resistenza all'ingiallimento rispetto ai tradizionali oli siccativi.

Negli anni '40 la DuPont iniziò la produzione di pitture a base di *resine alchidiche* che offrivano il vantaggio, rispetto alle vernici nitrocellulosiche, di formare film più flessibili oltre ad abbattere il costo di produzione. La possibilità di aggiungere una maggior quantità di cariche di pigmenti, inoltre, garantiva una tinta più satura e intensa.

Chimicamente le resine alchidiche (fig.2), chiamate anche glicerolfталiche, sono poliesteri reticolati sintetizzati a partire da un alcol polivalente (tipicamente glicerolo), un acido bicarbossilico (in genere anidride ftalica o acido isoftalico) e acidi grassi ottenuti per idrolisi basica di oli vegetali.

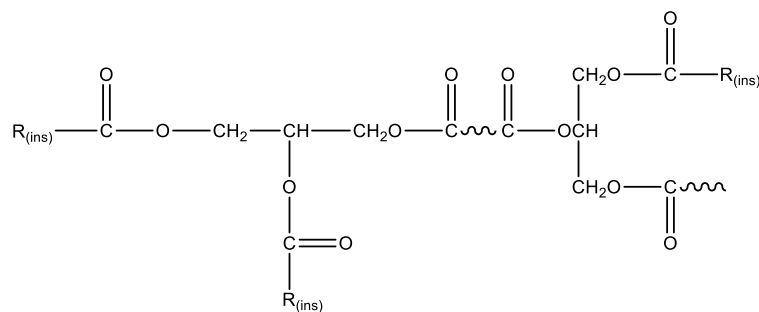


Fig.2: Esempio di resina alchidica

Per la grande quantità di acidi grassi contenuti, l'essiccamento delle pitture alchidiche è molto simile a quello degli oli, ma avviene più rapidamente (CHIANTORE, RAVA, 2005).

Il processo di produzione industriale degli esteri acrilici fu sviluppato da H. Bauer nel 1928, e permise il commercio di resine acriliche sottoforma di materie plastiche come il *Plexiglass*[®] e il *Perspex*[®], prodotti in America dalla Röhm & Haas (PENZEL, BASF, 2000). Alla fine degli anni '40 lo sviluppo industriale dei polimeri acrilici portò alla formulazione dei colori a base acrilica commercializzati dagli inventori, Leonard Bocour e Sam Golden, con il nome di Magna. Queste vernici erano composte da una resina acrilica a base di metacrilato di butile (fig.3) e pigmenti in trementina; l'evaporazione del solvente portava alla formazione di un film pittorico resistente e omogeneo, la tinta dei colori era intensa e brillante, essiccavano rapidamente e potevano essere usati in miscela con gli oli. I leganti acrilici furono subito apprezzati da molti artisti e la

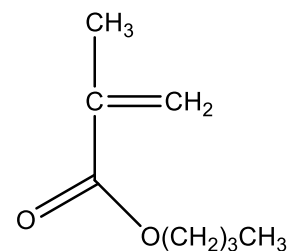


Fig.3: Butil metacrilato

loro qualità permise loro, in breve tempo, di diventare protagonisti nel mercato delle vernici (CHIANTORE, RAVA, 2005).

Un'invenzione rivoluzionaria si deve a H. Fikentscher, il quale nel 1929/30 fu il primo a sviluppare su scala industriale le *emulsioni polimeriche*, introdotte sul mercato dalla BASF con il nome di Corialground (PENZEL, BASF, 2000); in seguito furono sviluppate *emulsioni acriliche acquose* commercializzate in America dalla Röhm & Haas con il nome di Rhoplex™, e in Europa come Primal®.

Henry Levison, un produttore americano, formulò con l'emulsione acquosa acrilica Rhoplex™ AC-33, una serie di colori commercializzati con il nome di Liquitex®. Le emulsioni acriliche acquose, una volta stese, formano un film solido, omogeneo, tenace e flessibile, risultano di facile stesura, essiccano rapidamente e non contengono solventi, infatti l'utilizzo dell'acqua come mezzo ha il vantaggio di evitare l'immissione di composti organici volatili (VOC) nell'ambiente.

Contemporaneamente agli acrilici, furono introdotti sul mercato i *coatings vinilici*, anch'essi in dispersione acquosa. Si tratta di polimeri a base di polivinil-acetato, sintetizzati per la prima volta nel 1913 e utilizzati soprattutto come adesivi. I film vinilici hanno le stesse proprietà generali delle resine acriliche, ma sono caratterizzati da una più scarsa stabilità, oltre ad essere più economici.

Polimeri acrilici e metacrilici

I polimeri acrilici e metacrilici sono esteri degli acidi acrilico e metacrilico (fig.4, 5).

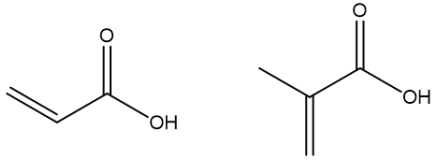


Fig.4: Acido acrilico e acido metacrilico

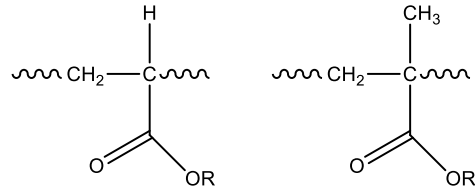


Fig.5: Polimero acrilico e metacrilico

Spesso i polimeri acrilici vengono polimerizzati a partire da più monomeri, in modo da produrre copolimeri le cui caratteristiche variano a seconda dei gruppi funzionali presenti, del peso molecolare e della distribuzione delle masse molecolari; in questo modo si ottengono materiali con proprietà anche molto diverse tra loro. Metil, etil, *n*-butil acrilati e metacrilati sono, ad oggi, prodotti su larga scala; ma si trovano anche polimeri con gruppi funzionali quali stirene, vinilidene, acrilonitrile, e acrilati fluorurati. (PENZEL, BASF, 2000)

La polimerizzazione dei monomeri di queste macromolecole avviene per *via radicalica* (fig.6): è una polimerizzazione a catena la cui crescita avviene su un macroradicale.

La formazione del polimero ha inizio quando si forma un *radicale primario* per rottura omolitica di un legame covalente (*fase di iniziazione*). Successivamente i monomeri continuano ad aggiungersi al macroradicale in accrescimento (*fase di propagazione*) e la polimerizzazione termina quando attraverso reazioni radicale-radicali, o radicale-molecola o reazioni di transfer, viene a mancare il *centro attivo* e la reazione si blocca (*fase di terminazione*).

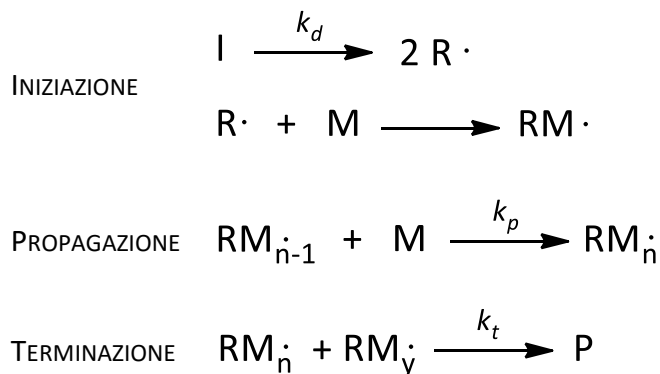


Fig.6: Schema cinetico di una reazione radicalica

Per generare il radicale primario vengono usati *iniziatori*, tipicamente perossidi, idroperossidi o azocomposti, ma possono essere utilizzati anche fotoiniziatori o energia termica.

Nonostante gli acrilici polimerizzino anche per via anionica, quest'ultima non viene utilizzata industrialmente (PENZEL, BASF, 2000) (ALBRECHT, 2013).

Acrilicati e metacrilati prodotti industrialmente raggiungono una purezza del 99-99,5% e si presentano come liquidi trasparenti, incolore, di consistenza lattiginosa e sono normalmente stabilizzati con metossifenolo (15 ± 5 ppm), il quale non interferisce con la polimerizzazione (PENZEL, BASF, 2000) (ALBRECHT, 2013) (SLONE, 2010).

I poliacrilati possono essere prodotti attraverso vari processi di polimerizzazione: in bulk, in dispersione o in emulsione, ma quest'ultimo è di gran lunga il metodo industriale più utilizzato.

Emulsioni acriliche acquose

Le *emulsioni* sono sistemi dispersi, termodinamicamente instabili, costituiti da due (o più) fasi liquide immiscibili fra loro: la *fase dispersa* (o discontinua, o interna), e la *fase disperdente* (o continua, o esterna); una delle fasi è appunto dispersa nell'altra in forma di piccole gocce.

Si possono distinguere emulsioni bifasiche di olio in acqua (O/A) in cui l'olio è la fase dispersa, o acqua in olio (A/O) dove, al contrario l'olio è la fase disperdente e l'acqua la fase dispersa.

Le emulsioni sono termodinamicamente instabili a causa dell'elevata energia libera dovuta alla tensione interfacciale delle goccioline della fase dispersa, che tendono ad aggregarsi in modo da ridurre l'area superficiale totale (e di conseguenza, l'energia libera del sistema). A causa di ciò le emulsioni non sono sistemi spontanei, ma richiedono energia (sotto forma per esempio di agitazione) e un'emulsionante, ovvero un tensioattivo in grado di ridurre la tensione interfacciale tra le due fasi e stabilizzare il sistema.

I *tensioattivi* o *surfattanti*, sono sostanze dotate di proprietà schiumogene, detergenti, emulsionanti, solubilizzanti e stabilizzanti che hanno la capacità di abbassare la *tensione superficiale* di un liquido agevolando la spandibilità, la bagnabilità delle superfici, la miscibilità tra liquidi diversi. Sono, in genere, composti organici con una testa polare, idrofila, e una coda apolare, idrofoba (fig.7).

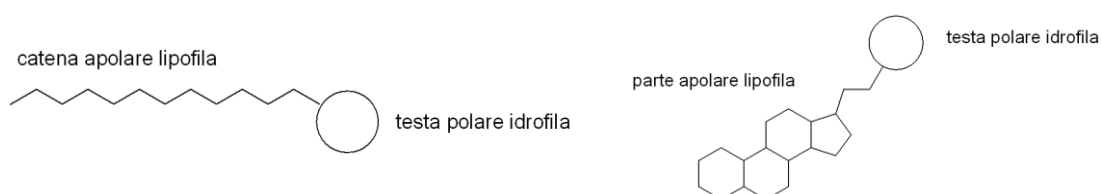


Fig.7: Modelli di tensioattivi a palline e barrette

I tensioattivi hanno la caratteristica di disporsi all'interfaccia quando presenti in piccole concentrazioni, esplicando l'azione sulla tensione interfacciale: le molecole di tensioattivo, posizionandosi sulla superficie dell'acqua, spezzano la continuità delle forze presenti all'interfaccia diminuendo notevolmente la tensione superficiale, e aumentano la bagnabilità.

Aumentando la concentrazione di tensioattivo, le molecole si associano spontaneamente a formare aggregati orientati detti *micelle* (10-100 μm), sferiche e/o

lamellari, nelle quali tutte le parti idrofobe sono a contatto fra loro e sono schermate dalle parti idrofile dall'acqua che le circonda.

Affinché le micelle si formino (fig.8), vi è la necessità di una concentrazione minima di molecole di tensioattivo presenti: questa è chiamata CMC, ovvero *Concentrazione Micellare Critica*. La CMC è influenzata da vari fattori come per esempio la temperatura e la presenza di sali. Quando si formano le micelle, si manifestano la proprietà emulsionanti dei tensioattivi, oltre a quelle detergenti e solubilizzanti.

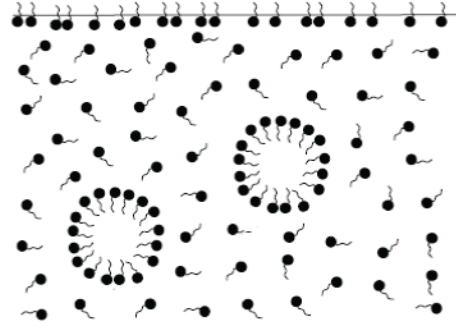


Fig.8: formazione delle micelle al raggiungimento della CMC

Le emulsioni polimeriche acquose sono dispersioni colloidali stabili di particelle di polimero in un mezzo acquoso: la fase disperdente è l'acqua, mentre le particelle di polimero costituiscono la fase dispersa.

Una polimerizzazione in emulsione acquosa consta di quattro componenti principali:

- L'acqua, come mezzo disperdente;
- Il monomero, con solubilità limitata in acqua;
- Tensioattivi, con funzione di emulsionanti e stabilizzanti;
- Un iniziatore solubile in acqua.

In questo sistema i monomeri possono trovarsi dissolti nella fase continua, contenuti nelle micelle di tensioattivo (come si è già visto, al fine di avere un'emulsione, deve essere raggiunta la CMC) o sotto forma di gocce di monomero.

Una volta formati i radicali liberi, grazie all'iniziatore, la polimerizzazione radicalica può avvenire attraverso due meccanismi:

- Nucleazione micellare
- Nucleazione omogenea

Nella *nucleazione micellare* i centri attivi si trovano all'interno delle micelle di tensioattivo e la crescita del macroradicale attira a sé monomeri che reagiscono con il centro attivo promuovendo la crescita della macromolecola; contestualmente sempre più molecole di tensioattivo si posizionano all'interfaccia monomero-acqua. Anche i radicali possono entrare nella micella e reagire con il macroradicale, bloccando e ricreando continuamente il centro attivo; la reazione termina definitivamente quando finisce la riserva di monomero. Tutto il processo deve essere supportato da un efficiente sistema di agitazione. Nonostante questo sistema "On-Off" (statisticamente, solo la metà delle micelle contenenti macroradicali sono

“accese” contemporaneamente) la polimerizzazione si completa comunque in breve tempo.

La *nucleazione omogenea*, che prevale nei sistemi con concentrazioni molto basse di tensioattivo e monomeri abbastanza solubili in acqua, prevede l’inizio della polimerizzazione tra i monomeri dispersi nella fase acquosa. Un oligomero propagante accresce a tal punto da raggiungere un peso molecolare tale da renderlo insolubile in acqua; questo precipita come particella nucleata che cresce aggiungendo altre molecole di monomero e attirando a se molecole di tensioattivo, le quali, disponendosi all’interfaccia, stabilizzano il sistema propagante.

Il prodotto finale è un *lattice* stabile del polimero in acqua; per recuperare il polimero occorre coagulare il lattice facendolo precipitare con l’aggiunta di un acido forte.

Una tecnica innovativa, usata attualmente nella produzione dei coatings è la polimerizzazione in micro-emulsioni. Le micro-emulsioni (o mini-emulsioni) sono state sviluppate tra il 1972 e il 1980 dalla Ugelstad. Una micro-emulsione è definita come una emulsione termodinamicamente stabile le cui proprietà sono indipendenti dal tempo (nelle emulsioni la grandezza delle gocce cresce con il tempo) e non sono influenzate dell’energia applicata al sistema. Nelle micro-emulsioni l’eventuale monomero forma delle goccioline di grandezza compresa tra 50-500 nanometri: in questo range l’area superficiale totale delle goccioline della fase dispersa è comparabile a quella delle micelle, per questo, può avvenirvi la polimerizzazione (all’interno). (MARRION, 2004)

Il grande vantaggio di utilizzare la tecnica delle micro-emulsioni nelle polimerizzazioni dei coatings acrilici è la possibilità di ridurre l’uso di emulsionanti e stabilizzanti: recenti studi (ORMSBY, KAMPASAKALI, LEARNER, 2013) (DI CRESCENZO, ZENDRI, ROSI, MILANI, 2012) (FELLER, 1994) dimostrano che i tensioattivi tendono a rimanere in massa e hanno la tendenza, una volta steso il film, a migrare verso la superficie. Questo può creare indebolimento meccanico del legante pittorico, può accelerare reazioni chimiche e formare patine biancastre sulla superficie del film o migrare all’interfaccia film-substrato.

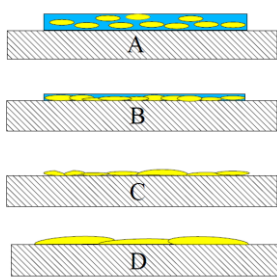


Fig.9: Fasi del fenomeno di coalescenza

I lattici polimerici formano film grazie al processo di coalescenza (fig.9).

Successivamente alla stesura del lattice su un supporto, le particelle di polimero si avvicinano come conseguenza dell’evaporazione dell’acqua presente nel film; man mano che l’acqua evapora le particelle si trovano confinate in spazi sempre più ristretti fino a quando entrano in contatto tra loro e iniziano a coalescere fondendo le une le altre a creare particelle deformate

sempre più grandi. Questo processo porta alla formazione di un film continuo aderente al supporto. (TURRI, 2011) (STAVROUDIS, DOHERTY, 2013) (SCRIVANTI, 2013)

La velocità di coalescenza dipende strettamente da condizioni ambientali, quali temperatura e umidità², e da caratteristiche proprie del polimero tra cui la temperatura di transizione vetrosa Tg e la temperatura minima di formazione del film (TMFF). La velocità di coalescenza sarà tanto elevata quanto più è grande la differenza tra i valori di Tg e TMFF; per abbassare la Tg possono essere aggiunti tensioattivi: l'ideale è trovare sostanze coalescenti compatibili con il polimero e volatili, di modo che si comportino da elasticizzanti durante la coalescenza e, dopo la formazione del film, migrino verso la superficie del bulk, per poi evaporare (processo molto lento). In questo modo, inoltre, il polimero riassume la sua Tg abituale dopo l'evaporazione del coalescente.

Un altro modo efficace per controllare la Tg dei coatings, e molte altre caratteristiche dei polimeri, è la formulazione di copolimeri. Nei copolimeri la temperatura di transizione vetrosa dipende dalla composizione ponderale tra i due monomeri e può così essere conosciuta a priori; l'equazione di Fox descrive come la Tg dipende dalla composizione del polimero.

$$\frac{1}{Tg} = w_A \frac{1}{Tg_A} + w_B \frac{1}{Tg_B}$$

w_A e w_B sono le frazioni in peso dei due comonomeri, Tg_A e Tg_B sono le rispettive temperature di transizione vetrosa.

Una Tg ottimale per un coating asciutto non dovrebbe essere troppo elevata se non vengono meno le proprietà filmanti, ma dovrebbe essere superiore alla temperatura ambiente per poter fornire adeguata flessibilità e resistenza. Va inoltre ricordato che fenomeni di reticolazione provocano un aumento di Tg (TURRI, 2011) (GHENO, 2011) (NICHOLSON, 2012).

² L'evaporazione del solvente è più veloce per temperature maggiori e viene rallentata con l'aumentare dell'UR%

Additivi nelle formulazioni pittoriche

Nelle formulazioni pittoriche sono spesso presenti additivi per modificarne le proprietà; ogni additivo viene aggiunto al coating per donare specifiche caratteristiche al film asciutto, oppure durante la produzione del polimero per permetterne la fabbricazione.

Gli adulteranti sono classificati a seconda della funzione, i più utilizzati sono:

- *riempitivi*, chiamati anche extender o filler, aggiunti con lo scopo di abbassare il costo del materiale e/o aumentarne la resistenza meccanica del film (ad esempio carbonato di calcio, solfato di bario, gesso);
- *plastificanti*, addizionati per aumentare la flessibilità della stesura;
- *tensioattivi*, come emulsionanti e coalescenti, per la produzione del polimero;
- *agenti anti-aging*, i più utilizzati sono antiossidanti (decompositori di idroperossidi come solfuri e fosfiti, complessanti di metalli, sostanze sacrificali che bloccano i radicali ad esempio le ammine stericamente impedito) e assorbitori di radiazione UV (ad esempio il pigmento nerofumo);
- *sostanze reticolanti*, creano cross-link al fine di ottenere resine termoidurenti.

Ciascun additivo all'interno della formulazione è necessariamente coinvolto nella stabilità complessiva del materiale di rivestimento; ognuno di essi concorre non solo singolarmente, ma contribuisce ad un'azione sinergica nei fenomeni di degrado dell'intero sistema.

I pigmenti

*'[...] Il termine pigmento indica un materiale insolubile in acqua e nei solventi organici, dotato intrinsecamente di un proprio colore, che, ridotto in polvere, è utilizzabile come carica da unire al legante, per costituire l'impasto da stendere infine come strato pittorico.'*³

I pigmenti sono sostanze finemente suddivise, dotate di colore proprio, insolubili nei leganti pittorici in cui vengono dispersi, di cui hanno la necessità per fissarsi ad un supporto; i coloranti differiscono dai pigmenti poiché essi sono solubili nei medium pittorici. In generale la maggior parte dei pigmenti è di natura inorganica e, al contrario, i coloranti sono sostanzialmente organici.

Pigmenti e coloranti possono provenire da una grande varietà di sostanze: possono essere minerali naturali, vegetali, animali o artificiali di sintesi chimica; si possono classificare in base alla loro natura chimica (organici e inorganici), al colore o alla tecnica di produzione.

I pigmenti utilizzati nelle stesure pittoriche, in questo lavoro di tesi, sono stati scelti al fine di simulare una tavolozza il più varia possibile in modo da poter studiare la stabilità ottica dei leganti in relazione a tipologie di pigmenti diversi. La palette è formata da dieci colori, con tinte che spaziano in tutto il range dello spettro visibile, pigmenti inorganici tradizionali e artificiali, coloranti naturali e colori con stabilità differenti.

Rosso Veneto

Il Rosso Veneto è un'ocra rossa, composta da ossidi di ferro Fe_2O_3 , argille e impurezze ($(\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2) \cdot x\text{H}_2\text{O}$) (BEVILACQUA, BORGIOI, GRACIA, 2010).

La tinta rossa è dovuta alla presenza di sesquiossido di ferro (III) Fe_2O_3 , nello specifico la percentuale di ematite e la quantità di impurezze determinano il colore finale che varia dal rosso chiaro fino al marrone; come tutte le ocre ha un buon potere coprente e una buona resistenza agli agenti atmosferici e agli agenti chimici.

Oltre a trovarsi in natura sotto forma di terra argillosa contenente ematite, come tutte le ocre, si può anche ottenere per calcinazione dell'Ocra Gialla. Utilizzata da sempre, ha la particolare caratteristica di catalizzare l'essiccazione dell'olio, dovuta appunto alla presenza di ferro(III).

Rosso Veneto è uno dei tanti nomi con cui, nel corso del tempo e in alcuni luoghi, è stata chiamata l'Ocra Rossa; altri sinonimi sono Rosso Indiano, Rosso Veneziano,

³ DIODATO S.P., *I buoni colori di una volta*, Edizioni Menabo, 2010 p. 137

Rosso Inglese, Rosso di Prussia, Terra Rossa di Venezia, Rosso Marte e molti altri (BEVILACQUA, BORGIOLO, GRACIA, 2010).

Storicamente vi è una certa confusione linguistica per quanto riguarda i nomi dei pigmenti, basti pensare all'esempio della Sinopia, nome che nel Medioevo indicava sia una tinta rossa sia verde, a causa della provenienza di una tipologia di ocre rosse da Sinope, sul Mar Nero, da cui appunto il colore prendeva il nome, ma in Inghilterra e in Francia, nello stesso periodo, il nome latino *sinopis* indicava una lacca rossa di composizione organica, probabilmente Robbia; la confusione aumenta poiché il Cennini usa il termine *sinopia* per indicare il minerale *porfido* (BALL, 2010).

Al di là delle plurime ambiguità, sembra che i nomi che riportano alla regione Veneto siano entrati nel linguaggio comune dopo il XVIII secolo, portati in voga da alcuni letterati inglesi ad indicare un certo colore rosso presente sulle tele degli artisti veneziani.

Rosso di Cadmio e Giallo di Cadmio

Il chimico tedesco Friedrich Stromeyer fu il primo a studiare il cadmio nel 1819, due anni dopo averlo osservato per la prima volta come sottoprodotto (ossido) della fabbricazione dello zinco; il cadmio deve, per l'appunto, il nome al minerale di zinco chiamato *calamia* o *cadmia*.

Il pigmento non ebbe immediato successo nonostante la sua brillantezza e l'ottimo potere coprente a causa dell'alto costo di produzione e per il fatto che esistevano alternative valide più economiche. Sembra che la ditta Winsor e Newton iniziò a immettere sul mercato il colore intorno al 1851, anche se lo si trova in alcune opere ad olio di artisti francesi e tedeschi già circa vent'anni prima. Il Giallo di cadmio è solfuro di cadmio CdS, a seconda della dimensione dei granuli del pigmento, dovute alle condizioni di sintesi, si può ottenere anche una tinta arancio. Il Rosso di Cadmio è un sofoseleniuro di cadmio Cd(S, Se) ottenuto sostituendo a una parte dello zolfo, una parte di selenio, il quale conferisce la colorazione rossa al pigmento; a seconda dei rapporti tra questi due elementi la tinta tende più al rosso o all'arancio. È stato utilizzato a partire dall'inizio del XX secolo.

I pigmenti a base di solfuro di cadmio hanno buona resistenza all'umidità e alla luce e non sono compatibili con piombo e rame poiché formano composti scuri reagendo con lo zolfo (BALL, 2010).

Rosso Alizarina

Indicata con altri nomi antichi quali: Lacca di Robbia, Rubea, Rocchia, Barantia, Warantia, Garancia, Herba tinctorum, Lacca di Garanza o Rosso di Garanza (BRUSANTIN, 1999).

Il Rosso Alizarina è un colorante rosso brillante di origine vegetale estratto dalle radici della *Rubia tinctorum*, conosciuto fin dai tempi antichi, molto diffuso in Asia; la coltivazione della Robbia ebbe origine in India e arrivò in Europa nel Medioevo, sebbene la tintura fosse già conosciuta nella Grecia classica. Il colorante veniva estratto tramite bollitura della radice in acqua o lisciva unita successivamente ad allume di rocca per creare la lacca.

L'alizarina fu sintetizzata per la prima volta nel 1868 dai chimici tedeschi Carl Graebe e Carl Liebermann che isolarono la molecola antrachinonica (fig.10), ma solo un anno dopo la BASF e la William Perkin riuscirono, inconsapevolmente e nello stesso momento (tanto che ci fu una disputa per il brevetto), a creare un processo di sintesi adatto all'industrializzazione.

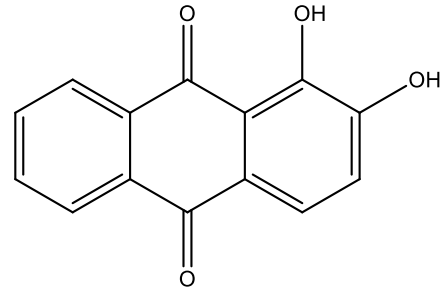


Fig.10: 1,2-diidrossiantrachinone (alizarina)

Pur essendo di natura organica è piuttosto stabile, ma, come tutti i coloranti naturali è sensibile alle radiazioni UV e tende a sbiadire a contatto con la luce.

Giallo di Cromo e Verde ossido di Cromo

Il Giallo di Cromo è cromato di piombo $PbCrO_4$, un pigmento giallo-arancio intenso di origine artificiale.

Il merito della scoperta va al chimico francese Nicolas-Louis Vauquelin che, agli albori del XVII secolo, dedicò i suoi studi alla chimica del cromo, ponendo l'attenzione sui colori; in particolare la sua passione nacque a partire dall'osservazione della crocoite, un cromato di piombo naturale.

Egli notò che la sfumatura del giallo poteva essere controllata variando la temperatura di sintesi, poiché questo determina la dimensione finale dei granuli del composto, che incide sul colore; inoltre scoprì che era possibile schiarire la tinta facendo precipitare contemporaneamente una soluzione di solfato di piombo $PbSO_4$. Variando la composizione di cromato e fosfato sono stati prodotti una grande quantità di pigmenti con tonalità differenti, comprese tra il giallo chiaro e l'arancio, per esempio il giallo limone. Durante l'800 questi pigmenti fecero fatica a farsi strada sul mercato a causa dell'elevato costo della materia prima, l'aggiunta di riempitivi come solfato di bario $BaSO_4$ alla formulazione, possibile solo grazie all'elevatissimo potere coprente del pigmento, incentivò il successo del Giallo di Cromo (BALL, 2010). Vauquelin, durante i suoi vari tentativi, riuscì a produrre Verde ossido di Cromo anidro Cr_2O_3 , arrostando la crocoite; tuttavia questo Verde non ebbe molto successo, a causa della sua elevata opacità.

Il Verde di Guignet, Verde ossido di Cromo idrato $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ebbe molto più successo del fratello anidro grazie alla sua velata trasparenza; il nome deriva dal chimico francese che lo ideò nel 1859. In realtà questo pigmento era già stato sintetizzato a partire dall'ossido di cromo anidro dal chimico Pannetier, connazionale di Guignet, circa vent'anni prima, il quale tenne segreta la scoperta. In questa specifica accezione, il pigmento è conosciuto con il nome di Viridian (noto in particolare Inghilterra).

Occorre prestare attenzione a non confondere questi pigmenti con il Verde Cromo, una miscela di Giallo di Cromo e Blu di Prussia, presente sul mercato a partire dal XIX secolo.

Il Giallo di Cromo scurisce all'aria e reagisce a contatto con i solfuri per creare composti bruni, inoltre, può virare al verde a contatto con la luce; in generale è un pigmento abbastanza stabile all'acqua. Il Verde ossido di Cromo anidro è il verde in assoluto più stabile, ha in generale buona resistenza agli agenti fisici e chimici.

Verde Malachite

La Malachite è un minerale naturale di colore verde più o meno scuro, il cui nome deriva dal greco *malachè*, che significa malva, per la somiglianza della pietra alle sfumature verdi della pianta; Cennini lo indica con i nomi Verde di Spagna e Verde di Magna Grecia.

È un carbonato basico di rame $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, il cui pigmento si ottiene per macinazione del minerale, o per sintesi; la macinazione non deve essere troppo spinta, poiché una granulometria molto fine trasforma la tinta del pigmento da verde intenso a verde pallido grigiastro.

Come l'Azzurrite, anch'essa un carbonato basico $((2\text{CuCO}_3) \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2)$ di colore azzurro intenso, ritenuto più prezioso, è stato ampiamente utilizzato in tutti i periodi storici a partire dall'antichità, per poi essere quasi del tutto soppiantato dai colori di sintesi nella seconda metà del XIX secolo. È stata utilizzata soprattutto in tempera: a causa del suo basso indice di rifrazione, in olio si preferivano altre tinte. Reagisce in presenza di alcali annerendo per formazione di ossido rameico, per questo risulta incompatibile con la tecnica dell'affresco (spesso veniva applicata a secco). Tende ad annerire in presenza di solfuri e si decompone a contatto con acidi forti.

Blu Oltremare

Il Blu Oltremare è un pigmento naturale o artificiale di colore blu intenso con sfumature tendenti al viola.

Il pigmento naturale, derivato dalla polverizzazione del minerale Lapis Lazuli o Lapislazzuli, è un solfoalluminato composto da silicato di sodio e calcio, contenente alluminio, di formula chimica variabile $(\text{Na}, \text{Ca})_8 (\text{AlSiO})_6 (\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl})_2$ (Diodato, 2010).

Lapislazzuli significa “pietra azzurra” ed è un minerale prezioso molto raro, l’unica fonte conosciuta nel Medioevo era la cava di Badakshan, in Afghanistan; il pigmento arrivò dall’Oriente in Europa passando per Venezia, da ciò deriva il nome Oltremare. Pare che la pietra preziosa venisse estratta già dalle civiltà mesopotamiche, ma non si conosce il procedimento di estrazione del pigmento dalla polverizzazione del minerale che contiene principalmente la pietra semipreziosa Lazurite, e impurezze variabili di Sodalite e Haüynite (due sodio-alluminosilicati contenenti rispettivamente zolfo e cloro); sono inoltre presenti impurezze di Caolino (CaCO_3) e Pirite (FeS). In tutta la storia dell’arte, in particolare nell’arte sacra medievale, l’uso dell’Oltremare era sinonimo di ricchezza e donava virtù all’opera, al pari dell’oro. Nella pittura ad olio questo pigmento perde saturazione, per questo motivo si può trovare misto a biacca e vi è una tendenza ad abbandonarlo per sostituirlo con il tradizionale pigmento Azzurrite, o, nell’epoca moderna, con blu di sintesi meno costosi.

Il pigmento artificiale nacque nel 1806, quando i chimici francesi J.-B. Désormes e F. Clément riuscirono a identificare la composizione chimica dell’Oltremare, come si è visto molto complessa; da lì a vent’anni la ricerca riuscì a dare i propri frutti e finalmente fu elaborato un metodo consono alla produzione industriale. L’Oltremare artificiale presenta un colore più intenso, granulometria più fine e omogenea rispetto al pigmento naturale e non contiene impurezze.

Il colore artificiale fu molto utilizzato dagli impressionisti, un caso curioso sono le opere monocromatiche dell’artista Yves Klein, che addirittura brevettò lui stesso il pigmento Oltremare chiamato “International Klein Blue” nel 1960.

Blu Ftalocianina

Colorante organico di sintesi, appartiene alla famiglie chimica delle ftalocianine (fig.11), è una polvere finissima, di tinta intensa e scura.

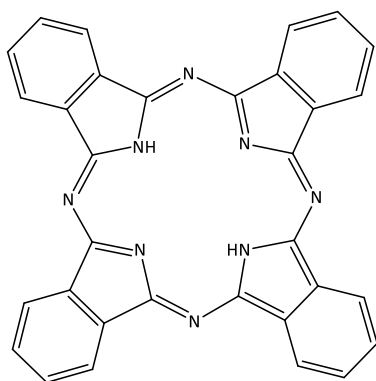


Fig.11: Struttura base di una ftalocianina

Le ftalocianine apparvero sul mercato nella prima metà del XX secolo, dopo essere state scoperte per caso durante la sintesi delle ftaloammidi; hanno buona stabilità alla luce e al calore, tanto che la maggior parte dei coloranti verdi e blu in commercio sono a base di questa molecola.

La struttura della ftalocianina è la base di molti coloranti organici e ha la caratteristica di cambiare colorazione a seconda del metallo complessato al suo interno e di eventuali alogeni legati agli anelli benzenici.

Bianco di Titanio

Il Bianco di Titanio è biossido di titanio TiO_2 , entrato sul mercato nel 1918, a seguito di alcune ricerche di industrie chimiche Statunitensi e Norvegesi iniziate nel 1769, anno in cui il chimico tedesco Martin Klaproth individuò l'elemento titanio.

Ad oggi, il Bianco Titanio è in assoluto il pigmento bianco più utilizzato, e fu l'unico in grado di soppiantare definitivamente la Biacca (carbonato basico di piombo $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$), nonostante il precedente tentativo del Bianco di Zinco (ossido di zinco ZnO). È un pigmento dotato di un potere coprente straordinario (il doppio rispetto alla Biacca), è brillante, intenso e ha ottime proprietà di stabilità (BALL, 2010). In natura è presente nelle forme di *rutilo* (forma pura), *anatasio* e *brookite* (forme impure). Il biossido di titanio nella forma di rutilo è un eccellente assorbitore di UV ed è anche, in questo caso anche in forma di anatasio, un catalizzatore di fotoreazioni (TURRI, 2011).

La degradazione chimico-fisica dei leganti polimerici

La degradazione di un film pittorico è dovuta principalmente all'azione di: luce solare, temperatura, ossigeno, acqua (anche sotto forma di umidità ambientale), agenti atmosferici, agenti inquinanti e biodeteriogeni.

L'importanza di questi fattori nel degrado del legante dipende dall'entità dell'esposizione del film ad essi e dipende strettamente dalla composizione chimica di quest'ultimo. L'indagine delle cause del degrado può risultare ostica poiché spesso avvengono più processi contemporaneamente e l'azione sinergica di più fattori porta a variazioni fisiche e/o trasformazioni chimiche che possono causare, talvolta molto rapidamente, al collasso statico del materiale.

Il degrado fisico implica processi generalmente lenti che interessano i riarrangiamenti nell'organizzazione molecolare: tali variazioni dipendono strettamente dal peso molecolare, più precisamente dalla polidispersione e dalla distribuzione delle masse molecolari del polimero; anche la presenza di eventuali additivi ha un ruolo rilevante. Le tensioni meccaniche del film possono portare alla deformazione del materiale con conseguenti cretti esterni, sollevamenti e fratture interne. La temperatura rappresenta un fattore di rischio: un rivestimento esposto a variazioni termiche tenderà a dilatarsi e restringersi, inducendo stress meccanici che infragiliscono il film; inoltre, l'innalzamento della temperatura aumenta la mobilità della macromolecole e il film diventa morbido e appiccicoso. Come si è già visto, nei coatings sono presenti additivi, come tensioattivi e plastificanti, che possono separarsi dal bulk e migrare alle interfacce creando distacchi del film dal substrato (interfaccia substrato-film), pellicole o macchie in superficie (interfaccia film-aria) e soprattutto un irrigidimento diffuso del materiale.

La maggior parte dei fenomeni di invecchiamento fisico facilita il degrado chimico permettendo alle sostanze reattive di penetrare rapidamente tramite le fessurazioni presenti.

La degradazione chimica coinvolge reazioni chimiche provocate da agenti esterni che in qualche modo vengono a contatto con la superficie del coating polimerico.

Le principali reazioni chimiche che portano al degrado i film pittorici, coinvolgono la reazione delle macromolecole con l'ossigeno atmosferico o con l'acqua che provocano l'introduzione di gruppi funzionale esterni e l'idrolisi dei legami. Le radiazioni UV e il calore catalizzano la rottura dei legami delle macromolecole con conseguente diminuzione del peso molecolare (depolimerizzazione) o reticolazione per reazioni incrociate tra le catene.

Un fattore di degrado non trascurabile in ambienti reali è l'ossigeno; nei polimeri la degradazione ossidativa si esplica attraverso reazioni dell'ossigeno con radicali liberi presenti nella macromolecola.

Il fattore di degrado più importante è il risultato dell'assorbimento, da parte del film, della radiazione solare UV (con lunghezza d'onda compresa tra 280 e 430 nm), in presenza di ossigeno atmosferico. La radiazione UV ha energia sufficiente per rompere i legami C-H, C-C e C=O, tuttavia, molti materiali polimerici risultano trasparenti a queste radiazioni; affinché avvenga fotodegrado è, dunque, necessaria la presenza di strutture chimiche in grado di assorbire la radiazione UV, la cui energia verrà poi trasferita alle catene della macromolecola: gruppi aromatici, doppi legami coniugati, sali di metalli di transizione, sono esempi di strutture chimiche in grado di assorbire gli UV e sono spesso presenti nei pigmenti (gruppi cromofori), negli additivi e nella struttura molecolare di alcuni polimeri (il gruppo carbonilico negli acrilici e l'anello benzenico nel polistirene).

L'azione di danneggiamento dovuta alla fotolisi viene, in condizioni reali, amplificata notevolmente dalla presenza di ossigeno; in questo caso si parla di foto-ossidazione. (FELLER, 1994)

I processi di degradazione termica si innescano più facilmente all'aumentare della temperatura di esposizione del film e possono procedere molto rapidamente, portando alla frammentazione delle macromolecole con conseguente rilascio di molecole volatili a basso peso molecolare e depolimerizzazione. Considerando che in condizioni naturali si stima che una superficie rivestita da un film pittorico possa raggiungere i 70-80°C (FELLER, 1994) (TURRI, 2011) (GHENO, 2010), a livello teorico, questi processi potrebbero avvenire in ambienti naturali.

L'energia termica in presenza di ossigeno può attivare reazioni di termo-ossidazione dovute alla formazione di radicali in grado di reagire con l'ossigeno. (FELLER, 1994)

I meccanismi di degrado foto-ossidativo e termo-ossidativo sono in genere molto complessi, si può comunque identificare una linea generale di svolgimento del processo: la reazione si avvia con la formazione di un radicale sulla macromolecola, per rottura omolitica di un legame covalente o a seguito dello strappo di un idrogeno (sia essa dovuta all'assorbimento di energia per irraggiamento o riscaldamento); successivamente avvengono una serie di reazioni per lo più autocatalitiche quali l'addizione dei radicali con l'ossigeno atmosferico, a formare perossidi e/o idroperossidi, o reazioni di transfer, le quali dipendono strettamente dalla natura chimica del polimero (fig.12).

Tuttavia, i processi foto-ossidativi e termo-ossidativi si distinguono poiché, nei primi, perossidi e idroperossidi si formano e decompongono a velocità costante, mentre

nell'invecchiamento termo-ossidativo la decomposizione avviene ad una velocità nettamente superiore (GHENO, 2010).

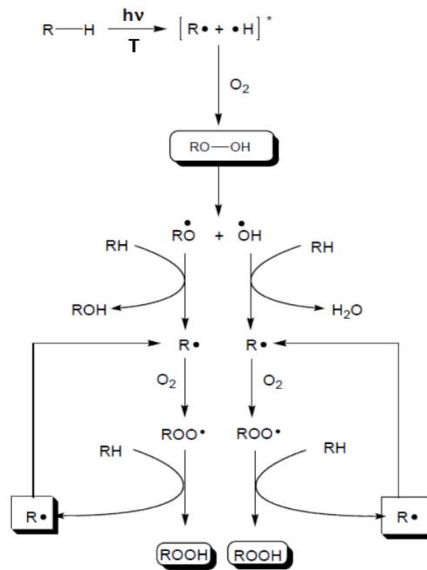


Fig.12: Esempio di meccanismo di reazione autocatalitica di tipo radicalico

Il degrado dei film polimerici, dovuto a reazioni di tipo radicalico a catena, può portare ad un'estesa reticolazione che provoca irrigidimento, perdita di elasticità e flessibilità, cretti, fessurazioni e sfarinamento; ma anche a depolimerizzazione per rottura dei legami, scissione delle catene (si arriva fino alla formazione dei monomeri di partenza), perdita di piccole molecole volatili. A seguito di questo processo il rivestimento risulta molle, flessibile e appiccicoso, con conseguente deposito di polvere e pollini sulla superficie.

I fenomeni sopracitati sono accompagnati, nella maggior parte dei casi, da variazioni delle proprietà ottiche con cambio di cromaticità, viraggio delle tinte, perdita di saturazione e ingiallimento.

Reticolazione e depolimerizzazione sono processi che, spesso, avvengono contemporaneamente e sono in "competizione"; il risultato macroscopico dipende dall'intensità del fenomeno che prevale.

Altri fattori che comportano degrado sono gli agenti atmosferici. L'umidità è fonte di reazioni sia in fase liquida sia in fase vapore: la presenza di acqua provoca la rottura dei legami per idrolisi e porta alla frammentazione del film (caratteristico di gruppi esterei, uretanici e ammidici). Le piogge dilavano la superficie e possono provocare la solubilizzazione e la perdita di additivi, inoltre possono trasportare agenti

inquinanti, in particolare ossidi di azoto e anidride solforosa, che, formando acidi, abbassano il pH e catalizzano l'attivazione di alcune reazioni. Infine, gli ambienti caldi e umidi creano caratteristiche potenzialmente ottimali per la crescita di biodeteriogeni quali funghi e batteri.

Acrilati e metacrilati sono materiali polimerici piuttosto resistenti (TURRI, 2011) (CHIANTORE, TROSSARELLI, LAZZARI, 1999), tuttavia risentono di alcuni fenomeni di degrado, in particolar modo della foto-ossidazione: il gruppo carbonilico (come già detto precedentemente) è in grado di assorbire la radiazione UV e innescare reazioni radicaliche a catena (TURRI, 2011). La scissione del gruppo laterale per rottura del legame estereo porta alla formazione di molecole a basso peso molecolare come ossidi di carbonio, metanolo e chetoni (SCALARONE, 2011) (DOMÉNECH-CARBO *et al.*, 2010) (LAZZARI, SCALARONE, MALUCELLI, CHIANTORE, 2010).

In generale i polimeri acrilici sono più reattivi dei metacrilati rispetto ai processi di ossidazione e la stabilità di questi polimeri dipende strettamente dalla lunghezza della catena alchilica laterale (DOMÉNECH-CARBO *et al.*, 2010).

L'attivazione del processo radicalico auto catalitico può avvenire anche per esposizione ad alte temperature, con conseguenze amplificate se la temperatura raggiunge o supera la Tg (FELLER, 1994).

Da recenti studi emerge che polimeri acrilici con alte Tg, le cui macromolecole sono più libere di muoversi, hanno la tendenza a reticolare, in particolar modo se hanno la catena laterale relativamente lunga (PBMA), se i gruppi funzionali laterali sono corti (PMA) prevale la scissione (CHIANTORE, TROSSARELLI, LAZZARI, 1999) (DOMÉNECH-CARBO *et al.*, 2010).

Invecchiamento artificiale

L'invecchiamento artificiale ha lo scopo di applicare procedure sperimentali atte a simulare e accelerare il degrado al fine di valutare la stabilità chimico-fisica e la durabilità di un materiale.

Il principio è il controllo nel tempo di alcune caratteristiche del materiale, scelte a priori, indici di determinati processi di degrado; nello specifico vengono misurate alcune proprietà chimico-fisiche ad intervalli regolari di tempo per poi studiarne la variazione delle proprietà nel tempo. Per ogni parametro monitorato si può scegliere una soglia di variazione rispetto alla misura iniziale, superata la quale il materiale si considera degradato. Spesso vengono valutate più proprietà contemporaneamente al fine di comprendere, nel complesso, la stabilità del materiale oggetto di studio.

Innanzitutto, vanno scelte le condizioni operative di lavoro alle quali si desidera sottoporre il campione per valutarne la durabilità, selezionando specifici fattori di degrado quali temperatura, radiazioni, ossigeno, umidità.

Un primo approccio può essere il monitoraggio di campioni esposti in ambienti naturali: la casualità degli eventi atmosferici permette di avere simulazioni del tutto realistiche, ma in tempi non accorciati; è chiaro che il decorso del degrado dipenderà dall'ambiente in cui viene esposto il campione.

Al contrario, per avere l'opportunità di controllare i parametri di prova, si può scegliere di lavorare in condizioni di laboratorio, ad esempio utilizzando camere climatizzate, che permettono un monitoraggio, a volte anche contemporaneo, di temperatura, umidità e radiazione solare. Per avvicinarsi alle condizioni naturali è possibile impostare cicli in cui i parametri cambiano nel tempo a simulare per esempio il giorno e la notte.

Per creare condizioni di prova oltre che riproducibili anche accelerate, i campioni vengono sottoposti a esposizioni in condizioni intensificate di modo da avere risultati in tempi brevi.

Occorre precisare, però, che non è possibile correlare i risultati delle prove accelerate con l'invecchiamento naturale; i fattori di degrado, nello studio dei materiali, viene spesso portato all'estremo, studiando i campioni esponendoli a condizioni esasperate per amplificare gli effetti e velocizzare i tempi. La capacità predittiva dei test diminuisce più l'invecchiamento viene forzatamente accelerato (TURRI, 2011). In ogni caso i test di invecchiamento artificiale permettono analisi comparative tra materiali diversi, o stessi campioni esposti a condizioni differenti, con risultati ottimi. Va ricordato che, nella maggior parte dei casi, i campioni oggetto di studio sono polimerici (basti pensare che un rivestimento colorato, come si è visto, è composto da un legante polimerico, un pigmento a cui frequentemente vengono aggiunti

additivi); per comprendere quali fattori concorrono effettivamente all'invecchiamento si dovrebbero valutare le variazioni delle singole componenti.

In questo lavoro di tesi sono stati condotti invecchiamenti naturali in ambiente controllato di laboratorio e invecchiamenti accelerati di tipo termo ossidativo in stufe a 80 e 120°C.

Le temperature di invecchiamento sono state scelte considerando che i leganti (Acril 33 e Acril Me) utilizzati in questo studio hanno una Tg che si raggiunge a temperatura ambiente (27,8°C e 29,8°C rispettivamente per Acril 33 e Acril Me), per cui qualsiasi temperatura più alta a cui si sottopongono i campioni dovrebbe, in linea teorica, portare agli stessi effetti in tempi accelerati.

L'invecchiamento a 80°C è stato scelto perché supera di poco la temperatura massima raggiungibile in ambiente naturale di esposizione solare (78°C) (FELLER, 1994) (TURRI, 2011).

Sottoporre i campioni a un invecchiamento forzato a 120°C, essendo chiaro che la velocità di una reazione aumenta con la temperatura, permette di valutare gli effetti a lungo termine in tempi accorciati (40°C in più rispetto alla prima temperatura sembrano ragionevoli).

Inoltre il confronto tra le due temperature permetterà di valutare se, effettivamente, il decorso del degrado prosegue parallelamente.

La misura delle proprietà ottiche di una superficie

Le superfici colorate sono caratterizzate da proprietà quali il colore, la brillantezza, l'opacità, la trasparenza e il potere coprente. Ognuna di esse può essere presa in considerazione come parametro di valutazione della conservazione dei rivestimenti polimerici: misurandone la variazione, prima e dopo l'invecchiamento, è possibile controllare gli effetti di eventuali trattamenti, e valutare la stabilità dei materiali.

Colore è il termine con cui si indica una particolare percezione visiva, risultato di una specifica sensazione ottica assolutamente soggettiva; per questo sono state sviluppate delle grandezze in grado di misurarlo e caratterizzarlo: la *colorimetria* è la scienza che si occupa della descrizione e della misura del colore.

La percezione del colore dipende dal tipo di sorgente illuminante, dalla quantità della radiazione luminosa emessa o riflessa dall'oggetto, dal contesto percettivo, dalla qualità dell'apparato sensoriale e dall'interpretazione personale. In particolare, il nervo ottico umano è sensibile solo alle zone dello spettro elettromagnetico con lunghezze d'onda comprese fra 340 e 780 nanometri circa, chiamata, proprio per questo, regione del visibile.

Nel 1853 viene introdotto il primo spazio colorimetrico tridimensionale (*Sulla teoria della mescolanza dei colori*, Hermann Gunther Grassmann, 1853) il quale propone che ogni colore venga individuato da una terna di coordinate indipendenti - tre colori primari - rappresentati da vettori. Con la teoria del tristimolo, la percezione del colore viene scomposta in tre contributi, corrispondenti alla terna dei colori primari rosso, verde e blu, che si rifanno ai fotorecettori dell'occhio umano (coni). La *Commission Internationale de l'Éclairage* nel 1931 propose una terna di colori ideali primari, gli spettri dei quali sono in grado, combinati a diverse ed opportune intensità, di riprodurre tutti i colori che l'occhio umano può percepire, e corrispondono ai cosiddetti valori di tristimolo x,y,z che assieme costituiscono le coordinate di uno spazio colorimetrico tridimensionale (fig.13).

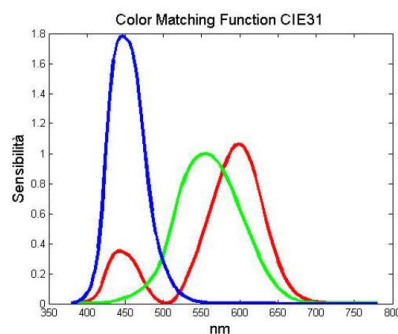


Fig.13: Curve spettrali standard proposte dalla CIE31

Sulla base di queste coordinate è possibile creare più spazi colorimetrici, lo spazio colorimetrico CIE $L^*a^*b^*$ (CIE 1976) è attualmente considerato lo standard di interscambio di dati colorimetrici (fig.14).

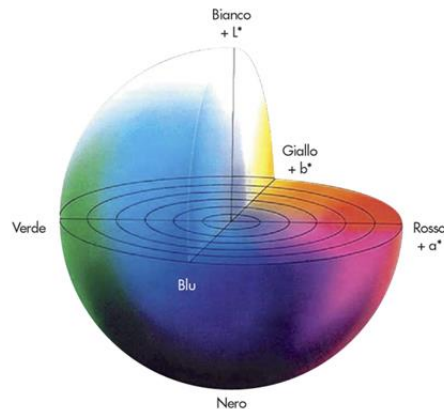


Fig.14: Spazio colore CIE $L^*a^*b^*$

Questo sistema permette di caratterizzare e quantificare i tre parametri indipendenti che caratterizzano il colore: *tinta*, *saturatione* e *luminosità*.

La *tinta*, o tonalità, indica l'individualità cromaticità (blu, rosso, giallo, verde...) ed è definita dal parametro h (hue) o, in alternativa dalla sua lunghezza d'onda dominante; i bianchi, i neri e i grigi non possiedono alcuna tinta e, per l'appunto, sono detti colori acromatici.

Il parametro C (chroma) indica la *saturatione*, ovvero la quantità di tinta acromatica che possiede un colore, in altre parole, quanto è pura o sbiadita la tinta.

La *luminosità*, detta anche intensità (o brillantezza) del bianco, rappresenta la variazione tra il bianco (luminosità massima) e il nero (luminosità minima).

Nello spazio colorimetrico CIE $L^*a^*b^*$, L^* rappresenta la luminosità, sull'asse verticale, la quale assume valori sempre positivi, compresi tra 0 (luminosità minima) e 100 (luminosità massima), a^* e b^* , invece, indicano le coordinate di cromaticità, le quali non variano per intervalli definiti e possono assumere valori negativi, in modo che a^* positivo e negativo rappresentano rispettivamente le componenti rosso e verde, e b^* quelle gialle e blu.

La saturazione C^* , in questo sistema, è teoricamente infinita ed è identificata dalla distanza dall'origine degli assi al punto colore.

Questo spazio colorimetrico permette, inoltre, di identificare i *colori non spettrali*, ovvero quei colori che, essendo sempre caratterizzati da più radiazioni luminose, non è possibile definire tramite una lunghezza d'onda dominante.

È stato calcolato che $\Delta E \approx 2,3 \text{ JND}^4$; contestualmente, a livello statistico, si riscontra che l'occhio umano è sensibile a variazioni colorimetriche solo se superiori a $\Delta E = 1$ (MOKRZYCKI, TATOL, 2011).

La *brillantezza* è la componente riflessa della luce da una superficie, responsabile dell'effetto lucido; essa dipende dall'angolo di incidenza della radiazione luminosa e aumenta all'aumentare dell'indice di rifrazione della superficie. La descrizione di queste proprietà viene fatta in termini di brillantezza, ovvero di *gloss*.

Il glossmetro raccoglie la luce riflessa a tre angoli standard 20°, 60°, 85°. A seconda del grado di gloss vi sarà un angolo che meglio descrive la riflessione della luce; superfici molto brillanti vanno valutate ad angoli piccoli e viceversa.

Il marchio di qualità Qualicot individua come soglia di accettabilità diminuzione del gloss del 50% del valore iniziale. (UNI AN ISO 2813:1999)

⁴ JND (Just Noticeable Difference) è la variazione sensoriale che concede di produrre il minimo stimolo percepibile dal sistema umano.

Materiali e metodi

Sono stati utilizzati due leganti pittorici della ditta C.T.S.:

- Acrilil 33
- Acril Me

Si tratta di copolimeri di *etilacrilato* e *metilmetacrilato* (fig.15).

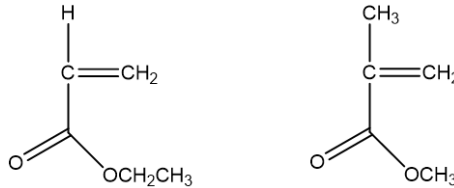


Fig.15: Monomeri EA e MMA

L'Acril 33 è un'emulsione acquosa, mentre l'Acrl Me è una micro-emulsione acquosa le cui particelle hanno dimensione di circa 50 nm. La composizione chimica risulta quindi la stessa, ma la formulazione è differente, in quanto la produzione delle emulsioni necessita l'adulterazione di emulsionanti, mentre la stabilità termodinamica delle micro-emulsioni concede l'opportunità di operare in assenza di tensioattivi. Entrambi i prodotti si presentano come liquidi lattiginosi.

Vengono di seguito riportati i risultati di alcune analisi di caratterizzazione dei prodotti, svolte nell'ambito del progetto di Dottorato.

- Analisi DLS (Dynamic Line Scattering): il raggio idrodinamico della micro-emulsione è pari a 35 ± 6 nm, il sistema è polidisperso per il 98% di particelle;
- Calorimetria differenziale a scansione (DSC): si determina una Tg pari a 27,8//48,9°C per l'Acril 33, mentre l'Acril Me presenta una Tg di 29,8°C;
- Analisi termogravimetrica (TGA): si determina per l'Acril 33 una Tm=398°C che corrisponde a una perdita di peso del 93% e una Tm=415°C con una perdita di peso del 5,5%; l'Acril Me registra Tm=392°C con una perdita di peso del 97%, e perde il 3% del peso con Tm=420°C.

Per le stesure colorate sono state utilizzati otto pigmenti e due coloranti, commercializzati dalla C.T.S.

- Rosso Veneto
- Rosso di Cadmio
- Rosso Alizarina
- Giallo di Cadmio

- Giallo di Cromo
- Verde Malachite
- Verde ossido di Cromo
- Blu Oltremare artificiale
- Blu Ftalocianina
- Bianco di Titanio

Acril 33 e Acril Me sono stati diluiti in acqua distillata in proporzioni legante:acqua 2:1 e sono stati stesi su vetrini a pennello il più omogeneamente possibile.

Le formulazione colorate sono state ottenute aggiungendo ai pigmenti in polvere quantità di legante adatte a creare una pasta fluida e stendibile. La micro-emulsione risulta più fluida e più facile da stendere. I campioni sono stati lasciati asciugare in condizioni controllate di laboratorio, al buio.

Come materiale di supporto è stato scelto il vetro per le sua caratteristica inerzia termica e chimica.

Con la procedura sopra descritta sono stati prodotti quattro set di campioni, due sono stati invecchiati in stufa a 80°C, gli altri due 120°C.

Un set per stufa è dedicato alle misurazioni colorimetriche e di gloss, l'altro set è invece destinato ad analisi FTIR.

I campioni sui quali vengono effettuate analisi FTIR sono stati, prima di ogni misura, estratti dalla stufa e lasciati in essiccatore e al buio per 30 minuti. Per ogni misura si estrae una campione che non verrà più utilizzato. Le misure colorimetriche e di gloss prevedono invece l'utilizzo, per ogni temperatura, dello stesso campione che alla fine dell'analisi viene riposto nella stufa.

Le misure vengono effettuate ad intervalli incrementali di tempo.

L'analisi colorimetrica è stata effettuata con lo strumento portatile UV-Vis, CM 2600d Konica – Minolta, con sfera integratrice, angolo di 10°, illuminante standard D65, spot di osservazione di 8 mm. I dati vengono acquisiti in Riflettanza dal software associato Spectra Magic NX 2.

Per ogni campione sono state effettuate tre misure, ponendo come base di lavoro un foglio bianco.

I dati riportati in grafico si riferiscono sempre alla media delle misure del dato raccolto in modalità SCI (Specular Component Included) il quale comprende la riflettanza diffusa e quella speculare.

Le medie sono state elaborate per determinare il parametro ΔE .

$$\Delta E = \sqrt{(L_n^* - L_0^*)^2 + (a_n^* - a_0^*)^2 + (b_n^* - b_0^*)^2}$$

Le misure di brillantezza sono state eseguite con un glossmetro; i dati riportati rappresentano la media di tre misure e sono presentati in forma di variazione di gloss percentuale:

$$\Delta gloss\% = \frac{gloss_n - gloss_0}{gloss_0} \cdot 100$$

Lo strumento per ogni misura fornisce il risultato a tre angoli differenti, 20°, 60°, 85°; i dati riportati corrispondono all'elaborazione della misura registrata al grado che meglio rappresenta la variazione della brillantezza di ogni superficie.

La spettroscopia FTIR in ATR è stata effettuata con lo scopo di identificare eventuali variazioni chimiche nella struttura del film polimerico nel corso dell'invecchiamento termo-ossidativo.

È stato utilizzato lo 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 1µm). 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.

Risultati e discussioni

Valutazione delle variazioni ottiche indotte dagli invecchiamenti accelerati sui leganti polimerici

Di seguito sono riportati i risultati relativi alle variazioni cromatiche e di brillantezza espressi, rispettivamente, in termini di ΔE e $\Delta gloss\%$ in funzione del tempo, determinati per Acril 33 e Acril Me stesi su vetrino.

Acril 33

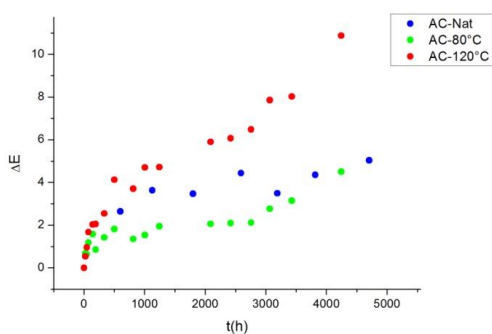


Fig.16: Variazione colorimetrica in funzione del tempo per il legante Acril 33, sottoposto a invecchiamento naturale e termo-ossidativo a 80°C e 120°C

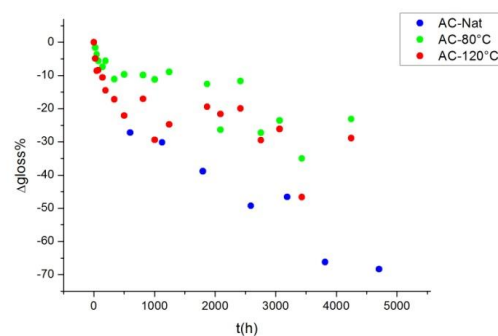


Fig.17: Variazione del gloss percentuale in funzione del tempo per il legante Acril 33, sottoposto a invecchiamento naturale e termo-ossidativo a 80°C e 120°C

Come visibile in figura 16, per l'Acril 33 è stata determinata una variazione massima di $\Delta E=4,50$ in seguito a invecchiamento termico condotto alla temperatura di 80°C, e di $\Delta E=10,87$ a 120°C, entrambi raggiunti a 4246 ore. L'invecchiamento naturale, condotto fino a 4706 ore, ha invece comportato un ΔE massimo pari a **5,03**.

La variazione massima di gloss (fig.17), per il campione invecchiato in condizioni naturali, presenta un $\Delta gloss\%=63,36\%$ a 4706 ore; i campioni sottoposti a invecchiamento termico raggiungono una variazione di gloss massima per 3430 ore di invecchiamento: a 80°C si registra $\Delta gloss\%=35,02\%$, a 120°C si hanno variazioni di gloss percentuale pari a **46,64%**. L'invecchiamento per i campioni in stufa è stato spinto fino a un totale di 4246 ore, alle quali si registra a 80°C $\Delta gloss\%=23,14\%$ e a 120°C $\Delta gloss\%=28,88\%$.

I dati raccolti indicano che dal punto di vista colorimetrico i singoli invecchiamenti portano a variazioni tra loro differenti, in particolare il campione sottoposto a 120°C presenta variazioni colorimetriche più spinte rispetto alle stesure invecchiate a temperature minori. La variazione di gloss presenta andamenti simili per i campioni

invecchiati termicamente; il campione sottoposto ad invecchiamento naturale sembra avere effetti più intensi sulla brillantezza.

Vengono di seguito riportati i grafici corrispondenti alle variazioni dei parametri colorimetrici L^* , a^* , b^* al fine di indagare nel dettaglio quali siano le componenti che determinano la variazione del ΔE .

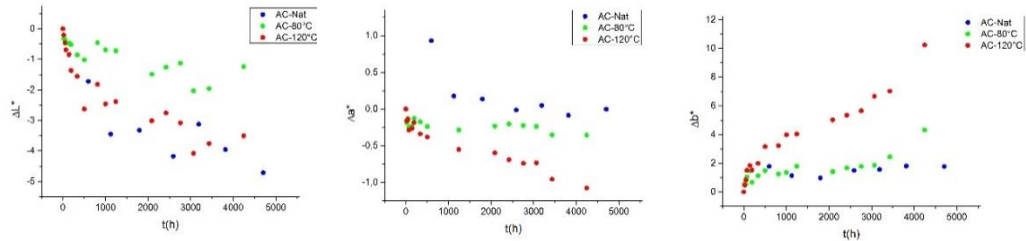


Fig.18: Variazione di L^* , a^* , b^* in funzione del tempo per il legante Acril 33, sottoposto a invecchiamento naturale e termo-ossidativo a 80°C e 120°C

La componente che più incide sulla variazione cromatica è b^* (fig.18), difatti tutti gli andamenti crescono con valori positivi: i valori massimi raggiunti da questo parametro sono $\Delta b^*=10,24$ per l'invecchiamento a 120°C, $\Delta b^*=4,31$ a 80°C e $\Delta b^*=1,77$; si riscontra come i valori massimi di variazione raggiunti dal ΔE per gli invecchiamenti termo-ossidativi siano molto simili alle variazioni massime del parametro Δb^* . Per quanto riguarda l'invecchiamento naturale, invece, il parametro che più incide nella variazione è la luminosità, infatti la variazione massima è $\Delta L^*=4,71$. Le variazioni di Δa^* sono minime e influisce poco sulle variazioni colorimetriche.

Acril Me

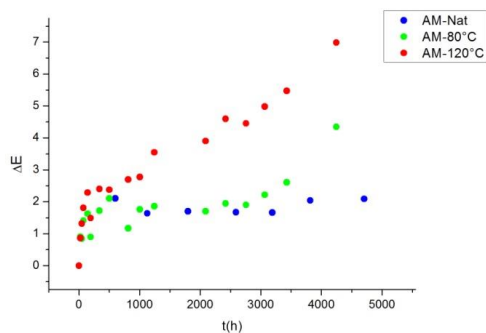


Fig.19: Variazione colorimetrica in funzione del tempo per il legante Acril Me, sottoposto a invecchiamento naturale e termo-ossidativo a 80°C e 120°C

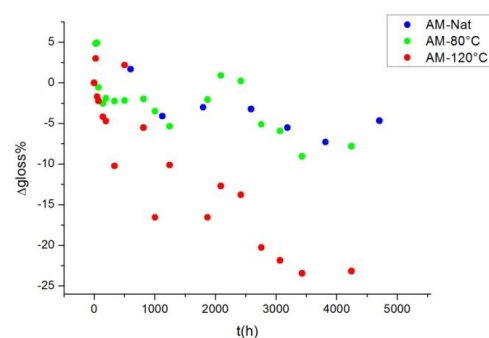


Fig.20: Variazione del gloss percentuale in funzione del tempo per il legante Acril Me, sottoposto a invecchiamento naturale e termo-ossidativo a 80°C e 120°C

Per le stesure di Acril Me (fig.19, 20) si registra una variazione massima di $\Delta e=2,09$ a 4706 ore per l'invecchiamento naturale, $\Delta e=4,35$ per $t=4246$ a 80°C, e allo stesso tempo l'invecchiamento a 120°C presenta $\Delta E=6,98$.

Si evidenzia, per il campione sottoposto a 120°C, una perdita di brillantezza più intensa rispetto agli altri campioni con $\Delta gloss\%=23,44\%$ a 3430 ore; l'invecchiamento a 80°C porta, infatti, a $\Delta gloss\%=9,05\%$ per $t=3430$, l'invecchiamento naturale a un massimo di $\Delta gloss\%=7,28\%$ a 3816 ore.

L'invecchiamento termico dei campioni è stato protratto fino a un massimo di 4246 ore, tempo al quale è stata determinata una variazione negativa di gloss pari a 7,81% per l'invecchiamento condotto a 80°C, e $\Delta gloss\%=23,19\%$ a 120°C.

Si evidenzia una tendenza della stesura invecchiata a 120°C a variare più rapidamente nel tempo rispetto alle altre, le quali, invece, presentano variazioni più simili tra loro.

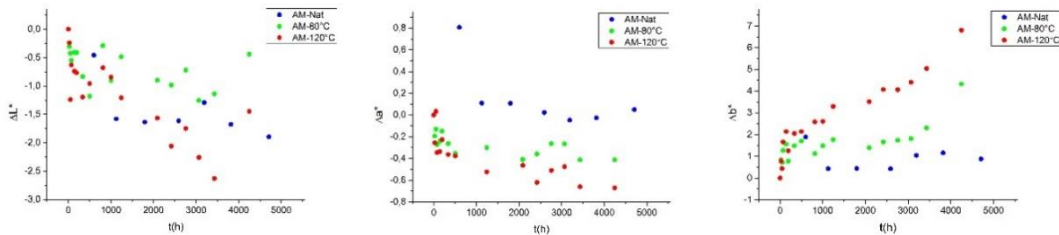


Fig.21: Variazione di L^* , a^* , b^* in funzione del tempo per il legante Acril Me, sottoposto a invecchiamento naturale e termo-ossidativo a 80°C e 120°C

Dall'osservazione del grafico in figura 21 si può vedere come la variazione del parametro b^* abbia un andamento del tutto simile al ΔE , inoltre, si può anche notare come questi andamenti siano molto simili alla variazione dello stesso parametro per i campioni con il legante Acril 33. La variazione massima di b^* è pari a 1,89 per l'invecchiamento naturale, 4,35 per il campione sottoposto a 80°C e 6,8 per quello a 120°C valori del tutto somiglianti alle variazioni massime del ΔE . Vi è un calo della luminosità per tutti i tipi di invecchiamenti, che presenta variazioni relativamente contenute; a^* , viste le variazioni minime che lo riguardano, è la componente che meno influisce sulle variazioni colorimetriche dei film.

Tab.1: Variazione massime colorimetriche e del grado di gloss registrate per Acril 33 e Acril Me

Campione	Invecchiamento	ΔE_{max}	ΔL^*_{max}	Δa^*_{max}	Δb^*_{max}	$\Delta gloss\%_{max}$
Acril 33	Naturale	5,03	-4,71	+0,18	+1,77	-63,36%
	80°C	4,50	-2,03	-0,36	+4,31	-35,02%
	120°C	10,87	-4,08	-1,08	+10,24	-46,64
Acril Me	Naturale	2,09	-1,90	+0,8	+1,89	-7,28%
	80°C	4,35	-1,26	-0,41	+4,35	-9,05%
	120°C	6,98	-2,63	-0,67	+6,8	-23,44%

Dai dati raccolti (Tab.1) risulta che il valore massimo di ΔE viene registrato per il film composto da Acril 33 invecchiato a 120°C; la variazione massima del grado di gloss, invece, è stata registrata per il campione composto dallo stesso legante, su cui è stato condotto invecchiamento naturale.

Dallo studio delle componenti principali che caratterizzano la variazione colorimetrica risulta che, per i campioni sottoposti a invecchiamento termossidativo, è il parametro b^* a incidere maggiormente sulla variazione, il quale porta a uno spostamento della tinta verso il giallo; contemporaneamente si determina un abbassamento della luminosità. Al contrario, i risultati che riguardano gli invecchiamenti condotti in ambiente naturale, presentano una variazione colorimetrica che dipende in gran parte dalla diminuzione della luminosità; questa componente influisce significativamente nella variazione cromatica del campione di Acril 33, sul quale, contestualmente, si riscontra la perdita maggiore di gloss.

Per tutti i campioni e per tutti i tipi di invecchiamento, la variazione del gloss comporta un aumento di opacità del film.

Dalle osservazioni sopra citate risulta chiaro che, in generale, il legante Acril Me ha una stabilità maggiore rispetto all'Acril 33.

Valutazione delle variazioni ottiche indotte dagli invecchiamenti accelerati sulle stesure pittoriche pigmentate

Vengono di seguito riportati i risultati ottenuti per le variazioni colorimetriche e di gloss delle stesure pittoriche colorate, ottenute con i leganti polimerici Acril 33 e Acril ME.

Nella trattazione che segue, qualora sia ritenuto opportuno, vengono riportati i grafici delle variazioni dei parametri colorimetrici $L^*a^*b^*$.

Nei grafici, le linee spezzate che collegano i punti sono state inserite con il solo scopo di permettere una chiara visualizzazione dell'andamento delle variazioni, che vengono plottate in funzione del tempo di invecchiamento.

Rosso Veneto

Acril 33

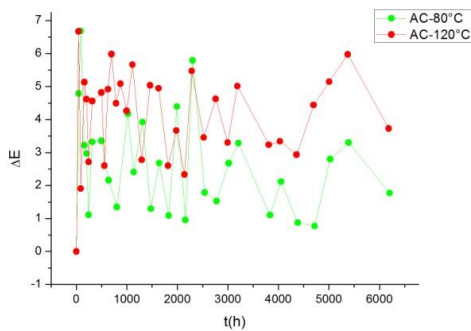


Fig.22: Variazione colorimetrica in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril 33 e Rosso Veneto, sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

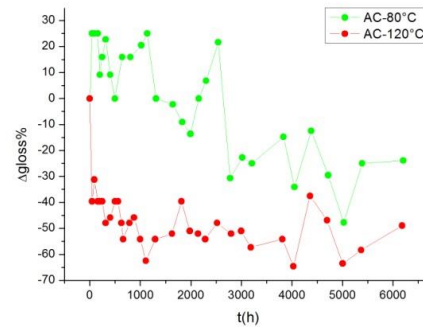


Fig.23: Variazione del gloss percentuale in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril 33 e Rosso Veneto, sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

Per la stesura di Acril 33 e Rosso Veneto si registra una variazione colorimetrica massima (fig.22) pari a $\Delta E=6,68$ per l'invecchiamento condotto a 80°C dopo sole 89 ore in stufa, la misura a 6203 ore presenta, invece, un $\Delta E=77$. A 120°C si ha una variazione colorimetrica massima per $\Delta E=6,67$, dopo sole 45 ore di invecchiamento, mentre a 6182 ore si ha $\Delta E=3,72$.

La variazione del gloss (fig.23) per la stesura invecchiata a 80°C presenta un massimo positivo $\Delta gloss\%=25\%$ sia a 89 ore sia a 1137 ore, a rappresentare un iniziale incremento di brillantezza; il campione, dopo 2540 ore di invecchiamento subisce una diminuzione del grado di gloss fino ad arrivare a un massimo $\Delta gloss\%=-47,73\%$, rispetto al valore iniziale, a 5026 ore; il campione, infine, a 6203 ore, presenta una variazione di gloss percentuale negativa pari a $-23,86\%$.

Per l'invecchiamento condotto a 120°C si riscontra una diminuzione massima del grado di gloss $\Delta\text{gloss}\% = -64,58\%$ a 4030 ore; per invecchiamenti ulteriori si ha $\Delta\text{gloss}\% = -48,95\%$ a 6182 ore.

Le variazioni colorimetriche presentano andamenti simili a entrambe le temperature di invecchiamento, con massimi che non superano $\Delta E = 7$, mentre la variazione del grado di gloss registra andamenti diversi alle diverse temperature con la tendenza del campione sottoposto a 120°C a una perdita di brillantezza subitanea rispetto alla stesura invecchiata a 80°C che inizialmente presenta un andamento positivo e solo dopo assume valori negativi.

Acril Me

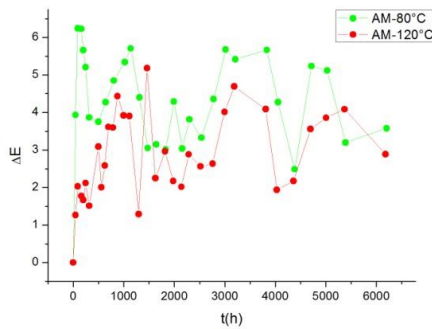


Fig.24: Variazione colorimetrica in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril ME e Rosso Veneto, sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

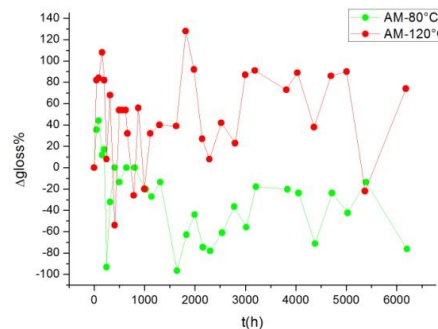


Fig.25: Variazione del gloss percentuale in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril ME e Rosso Veneto sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

Come si può vedere in figura 24, si ha una variazione massima $\Delta E = 6,24$ in sole 89 ore di invecchiamento a 80°C; a 120°C il massimo di variazione viene raggiunto a 1993 ore con $\Delta E = 5,18$. Per ulteriori invecchiamenti, a 6203 ore il campione a 80°C presenta $\Delta E = 3,58$, a 6182 ore il campione a 120°C ha $\Delta E = 3,73$.

In figura 25, si può notare come l'invecchiamento condotto a 80°C abbia una tendenza alla diminuzione del grado di gloss nel tempo, fino ad arrivare a 6203 ore con $\Delta\text{gloss}\% = -76,27\%$; questo andamento presenta una variazione massima negativa corrispondente a $\Delta\text{gloss}\% = -96,61\%$ a 1642 ore di invecchiamento, tuttavia nelle prime ore vi è un aumento del grado di gloss con un massimo a 89 ore pari a $\Delta\text{gloss}\% = 44,07\%$. Per l'invecchiamento a 120°C si determina una variazione massima positiva di $\Delta\text{gloss}\% = 128\%$ a 1816 ore; la misura raccolta a 6182 ore ha una variazione percentuale del grado di gloss pari a 74%.

I campioni con Acril ME, mentre presentano una variazione dei parametri colorimetrici leggermente più contenuta rispetto all'Acril 33, mostrano variazioni di gloss più intense e l'andamento della variazione di questo parametro indica che le

diverse temperature, probabilmente, inducono due processi di degradazione differenti.

Rosso di Cadmio

Acril 33

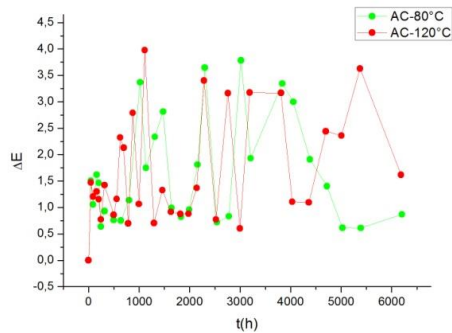


Fig.26: Variazione colorimetrica in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril 33 e Rosso di Cadmio, sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

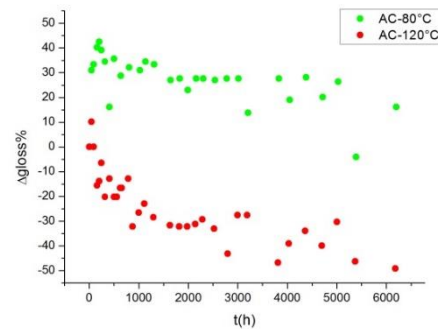


Fig.27: Variazione del gloss percentuale in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril 33 e Rosso di Cadmio sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

Il film colorato composto dal legante Acril 33 e dal pigmento Rosso di Cadmio presenta variazioni colorimetriche con ΔE inferiori a 5, ad indicare una contenuta variazione dei parametri colorimetrici: il campione invecchiato a 80°C presenta (fig.26) una variazione massima $\Delta E=3,79$ a 3017 ore, e il ΔE è pari a 0,87 a 6203 ore in stufa. A 120°C si registra una variazione colorimetrica massima corrispondente a $\Delta E=3,98$ a 1111 ore; alla misura registrata a 6182 ore, invece, corrisponde $\Delta E=1,62$. La variazione del grado di gloss (fig.27) presenta un andamento positivo per il campione sottoposto a 80°C, il quale raggiunge un massimo a 200 ore con $\Delta gloss%=42,53\%$, e un andamento negativo per il campione a 120°C la cui variazione più intensa si determina a 6182 ore con $\Delta gloss\%=-49,08\%$. L'ultima misura registrata a 6203 ore per gli 80°C ha $\Delta gloss\%=16,09\%$.

Gli invecchiamenti alle diverse temperature descrivono variazioni del grado di gloss con andamenti differenti, probabilmente a indicare due processi di degrado dissimili.

Acril ME

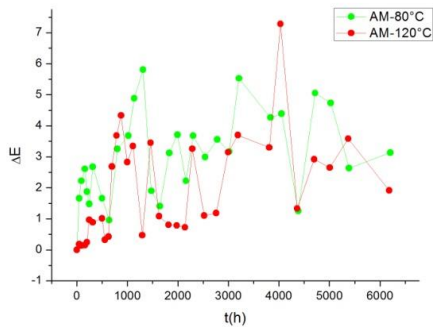


Fig.28: Variazione colorimetrica in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril Me e Rosso di Cadmio, sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

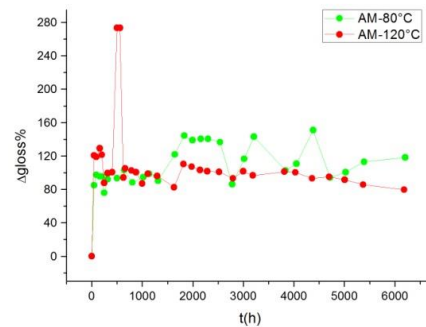


Fig.29: Variazione del gloss percentuale in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril Me e Rosso di Cadmio sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

Come si può vedere in figura 28, l'invecchiamento a 120°C determina una variazione massima a 4360 ore con $\Delta E=7,29$, a 80°C, invece, si ha $\Delta E=5,81$ come valore massimo dopo 1311 ore di invecchiamento. L'ultima misura, a 6203 ore a 80°C ha $\Delta E = 3,14$, a 120°C presenta $\Delta E = 1,92$ a 6182 ore.

La brillantezza, come mostrato in figura 29, è descritta da variazioni del grado di gloss positive che raggiungono un massimo di $\Delta gloss\%=150,98\%$ a 4382 ore ove il campione sia stato posto in stufa a 80°C; portando l'invecchiamento a 6203 ore si determina una variazione di gloss percentuale uguale a 118,30%. Per il campione sottoposto a 120°C si evidenzia una variazione massima $\Delta gloss\%=273,37\%$ a 498 ore e a 556 ore; in seguito di invecchiamenti successivi vi è una diminuzione del grado di gloss fino a 6182 ore con $\Delta gloss\%=79,55\%$. Per questo tipo di invecchiamento sarebbe utile approfondire il comportamento della variazione del grado di gloss tra 500 e 700 ore.

I dati raccolti (fig. 28, 29) evidenziano andamenti simili per gli invecchiamenti alle due temperature.

Si fa notare come (fig.27, 29) la variazione della brillantezza del film subisca variazioni più intense rispetto alla stesura con Acril 33, inoltre, l'invecchiamento a 120°C porta un aumento del grado di gloss per l'Acril ME, mentre con il legante Acril 33 si registrava un aumento di opacità.

Rosso Alizarina

Acril 33

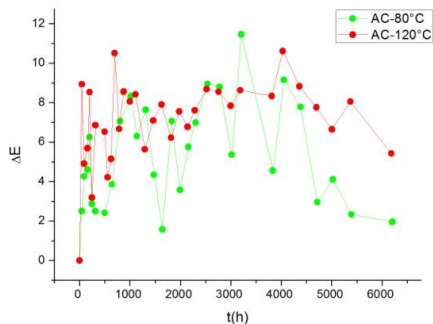


Fig.30: Variazione colorimetrica in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril 33 e Rosso Alizarina, sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

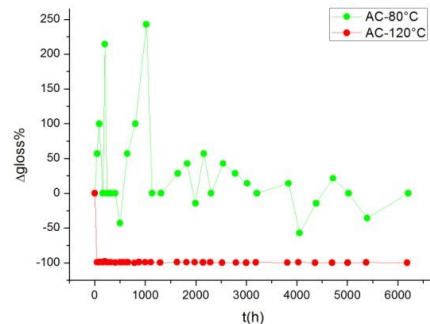


Fig.31: Variazione del gloss percentuale in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril 33 e Rosso Alizarina sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

Dal grafico riportato in figura 30, si può osservare una variazione massima $\Delta E=11,45$ alle ore 3280 per l'invecchiamento a 80°C, mentre dopo le 4052 ore si nota una diminuzione della variazione del parametro ΔE che risulta pari a 1,96 trascorse 6203 ore in stufa. Il campione posto a 120°C presenta un massimo con $\Delta E=10,62$ per $t = 4030$; da questo tempo in poi si registra una diminuzione dello stesso parametro che misurato a 6182 ore è pari a 5,42.

L'andamento della variazione del grado di gloss (fig.31) è particolarmente differente per le due temperature di invecchiamento: a 120°C si registra una diminuzione negativa netta del grado di gloss nelle prime 45 ore, con $\Delta gloss\%=-99,25\%$, per invecchiamenti successivi il grado di gloss rimane pressoché invariato, tuttavia raggiunge un massimo a 786 ore con $\Delta gloss\%=-100\%$; a 80°C la variazione percentuale di gloss raggiunge $\Delta gloss\%=242,86\%$ a 1021 ore, e a 6203 ore si registra $\Delta gloss\%=0\%$. I grafici in figura 10 evidenziano un comportamento differente rispetto alla variazione del grado di gloss alle diverse temperature.

Acril ME

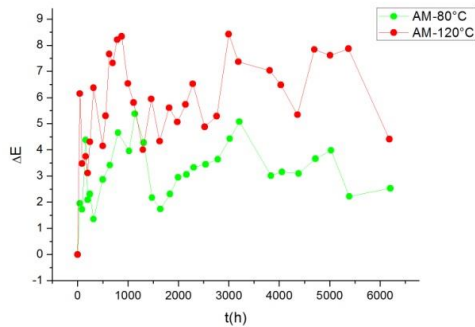


Fig.32: Variazione colorimetrica in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril ME e Rosso Alizarina, sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

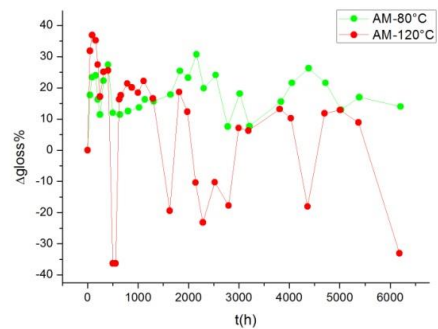


Fig.33: Variazione del gloss percentuale in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril ME e Rosso Alizarina sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

L'invecchiamento termico del film pittorico costituito da Rosso Alizarina e Acril ME presenta variazioni colorimetriche (fig.32) e variazioni del grado di gloss (fig.33) più contenute rispetto alla formulazione con lo stesso colorante e il legante Acril 33.

Il ΔE massimo raggiunto per l'invecchiamento condotto a 80°C si registra a 1137 ore ed è pari a **5,38**, lo stesso parametro a 120°C è massimo con $\Delta E=8,42$ dopo 2996 ore in stufa. L'ultima misura registrata a 6203 ore per gli 80°C presenta $\Delta E=2,53$, a 120°C si ha $\Delta E=4,41$ a 6182 ore.

Il grado di gloss per l'invecchiamento a 80°C presenta variazioni positive e raggiunge un massimo pari a $\Delta gloss%=30,71\%$ a 2158 ore, mentre a 6203 ore si registra una variazione dello stesso parametro diminuita con $\Delta gloss%=14\%$. La stesura pittorica sottoposta a 120°C presenta un massimo positivo nelle prime ore con $\Delta gloss%=36,90$ a 89 ore, e un massimo negativo a 556 ore con una variazione di gloss percentuale uguale a **-36,27%**; il dato registrato a 6182 ore ha $\Delta gloss%=-33,02\%$.

Dai grafici in figura 11 e 12 si può osservare che il campione sottoposto alla temperatura minore presenta variazione sia dei parametri colorimetrici, sia del grado di gloss, meno intense.

Giallo di Cadmio

Acril 33

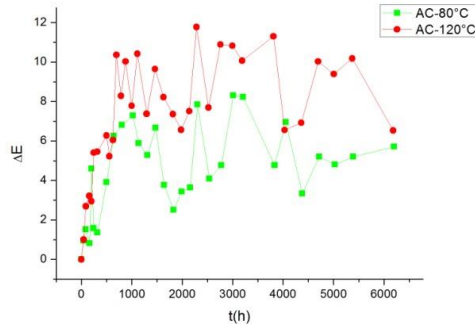


Fig.34: Variazione colorimetrica in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril 33 e Giallo di Cadmio, sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

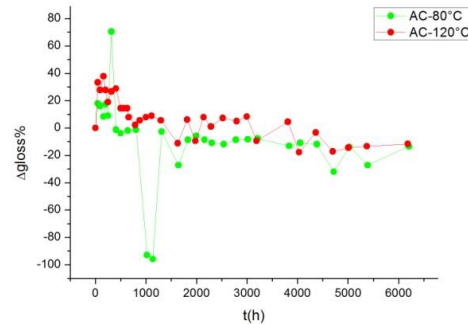


Fig.35: Variazione del gloss percentuale in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril 33 e Giallo di Cadmio sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

La variazione colorimetrica del film pittorico costituito dalla miscela di Acril 33 e Giallo di Cadmio (fig.34) per il campione posto a 80°C presenta un massimo di $\Delta E=8,31$ raggiunto a 3017 ore di invecchiamento, mentre per 6203 ore si determina $\Delta E=5,72$. La stesura a 120°C raggiunge $\Delta E=11,76$ a 2285 ore, per invecchiamenti ulteriori, il dato raccolto presenta una variazione dello stesso parametro pari a 6,53 per un totale di 6182 ore in stufa. L'andamento della variazione dei parametri colorimetrici è simile, si può notare come, tuttavia, l'invecchiamento condotto a 120°C provochi variazioni più significative.

Dal grafico in figura 35, si può vedere come l'andamento della variazione del grado di gloss sia sommariamente simile per gli invecchiamenti alle diverse temperature: a 80°C si registra a 6203 ore $\Delta gloss\%=13,46\%$, a 120°C $\Delta gloss\% = 11,67\%$ per $t = 6182$, entrambe le variazioni sono negative. Tuttavia, l'invecchiamento condotto a 80°C presenta una variazione positiva massima $\Delta gloss\%=70,51\%$ raggiunta a 316 ore, per invecchiamenti successivi la variazione del grado di gloss assume valori negativi con un massimo a 1137 ore con $\Delta gloss\%=-95,98\%$ rispetto al valore iniziale; sarebbe consigliabile ripetere l'invecchiamento e registrare più misure nella finestra di tempo tra 641 e 1137 ore al fine di studiare più accuratamente il comportamento della variazione del grado di gloss attorno alle 1000 ore. La stesura pittorica sottoposta a 120°C ha un andamento positivo con una variazione massima del grado di gloss pari a **37,78%** registrata a 159 ore, e raggiunge una variazione massima negativa con $\Delta gloss\%=-17,78\%$ rispetto al valore iniziale a 4030 ore.

Acril ME

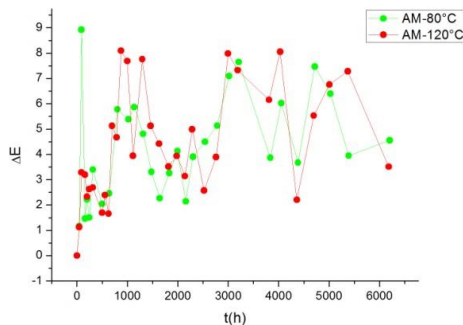


Fig.36: Variazione colorimetrica in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril ME e Giallo di Cadmio, sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

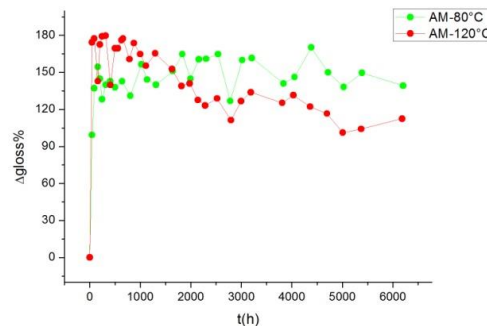


Fig.37: Variazione del gloss percentuale in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril ME e Giallo di Cadmio sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

Come visibile in figura 36, per la miscela Acril ME e Giallo di Cadmio è stata determinata una variazione massima di $\Delta E=8,96$ dopo 89 ore di invecchiamento termico condotto a 80°C; la misura registrata a 6203 ore determina $\Delta E=4,56$. A 120°C si ha una variazione massima $\Delta E=8,10$ raggiunta a 875 ore di invecchiamento, mentre a 6182 ore si registra $\Delta E=3,51$.

Il grado di gloss (fig.37), in entrambi gli andamenti, presenta una variazione intensa nelle prime 45 ore di invecchiamento, raggiungendo $\Delta gloss\%=99,31\%$ a 80°C e $\Delta gloss\%=174,40\%$ a 120°C. Si registra, inoltre, una variazione massima del gloss percentuale pari a **179,76%** alle ore 316 per il campione sottoposto a 120°C e pari a **170,34%** a 4382 ore per il campione a 80°C.

Con l'ultimo dato registrato in questo studio si determina $\Delta gloss\%=139,31\%$ a 80°C per 6203 ore e $\Delta gloss\%=112,5\%$ a 120°C per 6182 ore. Si fa notare come, l'andamento di questo parametro, per il campione sottoposto a 120°C, dopo la grande variazione registrata nelle primissime ore, sembra decrescere nel tempo, mentre l'andamento del campione a 80°C sembra essersi stabilizzato attorno a un valore medio di 160% circa.

I dati raccolti (fig. 34, 35, 36, 37) indicano che le variazioni colorimetriche delle due miscele con il Giallo di Cadmio, ad entrambe le temperature, hanno andamenti simili, mentre la variazione del grado di gloss è più spinta per la stesura con Acril ME rispetto a quella con Acril 33.

Giallo di Cromo

Acril 33

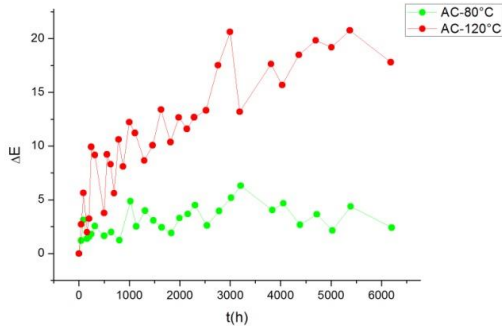


Fig.38: Variazione colorimetrica in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril 33 e Giallo di Cromo, sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

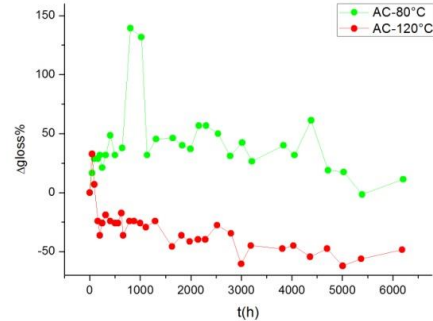


Fig.39: Variazione del gloss percentuale in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril 33 e Giallo di Cromo sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

Gli andamenti corrispondenti alle variazioni del parametro ΔE e $\Delta gloss\%$ del film formulato con Acril 33 e Giallo di Cromo (fig.38, 39) mettono in evidenza la tendenza del campione sottoposto a 120°C a variazioni più intense delle proprietà ottiche iniziali, rispetto al campione invecchiato a 80°C. Il primo presenta una variazione massima $\Delta E=20,76$ dopo 5371 ore di invecchiamento (fig.38) e una variazione negativa massima $\Delta gloss\%=-62,07\%$ a 159 ore (fig.39); l'andamento della variazione della brillantezza raggiunge un massimo positivo entro 45 ore con $\Delta gloss\%=32,76\%$, per ulteriori invecchiamenti si determina una diminuzione del grado di gloss che presenta andamenti negativi dopo 159 ore, l'ultimo dato registrato a 6182 ore presenta una variazione negativa dello stesso parametro pari a 48,28% rispetto al valore iniziale.

A 80°C si ha, invece, un massimo $\Delta E=6,31$ a 3208 ore e si registrano valori dello stesso parametro pari a 2,41 dopo 6203 ore. L'andamento della variazione del grado di gloss raggiunge una variazione massima positiva a 804 ore con $\Delta gloss\%=139,39\%$, che permane sopra 100% a 1021 ore, tuttavia, sarebbe interessante indagare la variazione del grado di gloss tra 641 e 1137 ore di invecchiamento al fine di comprendere il comportamento del campione in questo range di tempo. Per ulteriori invecchiamenti si determina una diminuzione del grado di gloss che presenta $\Delta gloss\%=11,36\%$ a 6203 ore.

Dato l'andamento (fig.38) della variazione di ΔE nel tempo, e il raggiungimento di una variazione massima di circa 20, almeno per quanto riguarda l'invecchiamento condotto a 120°C, si riportano, di seguito, i grafici delle variazioni dei parametri

colorimetrici L^* , a^* , b^* al fine di comprendere quali di essi giocano un ruolo fondamentale nella variazione del ΔE .

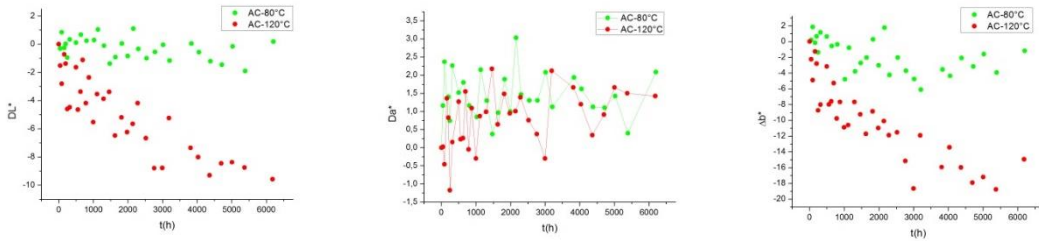


Fig.40: Variazione di L^* , a^* , b^* in funzione del tempo per la stesura Acril 33 e Giallo di Cromo, sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

Per quanto riguarda l'invecchiamento condotto a 120°C, si può notare (fig.40) che la variazione di L^* e b^* presentano andamenti negativi: si registra una variazione massima di $\Delta L^* = 9,58$ a 6182 ore, e di $\Delta b^* = 18,77$ a 5371 ore. Dal momento che, per il parametro a^* si determina una variazione altalenante tra valori positivi e negativi e la variazione massima registrata è molto piccola, ovvero $\Delta a^* = 2,18$, è evidente che i parametri responsabili della variazione del ΔE siano da ricercare in L^* e b^* . In particolare, vi è un calo della luminosità e una variazione di tinta che si sposta verso il blu.

Le variazioni della stesura pittorica sottoposta a invecchiamento a 80°C sono meno intense, come ci si poteva aspettare dalla variazione del ΔE (fig.38).

Acril ME

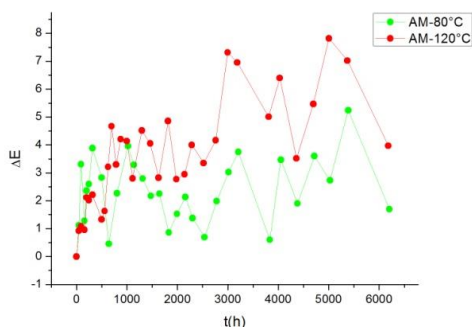


Fig.41: Variazione colorimetrica in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril ME e Giallo di Cromo, sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

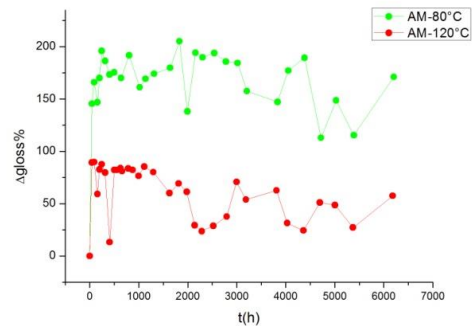


Fig.42: Variazione del gloss percentuale in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril ME e Giallo di Cromo sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

Le variazioni colorimetriche descritte dal grafico in figura 41 mettono in evidenza, innanzitutto, come il legante Acril ME, per quanto riguarda il campione invecchiato a 120°C, raggiunga variazioni meno intense del campione con Acril 33, invecchiato con

la stessa modalità (fig.38). Gli andamenti della variazione del grado di gloss (fig.39, 42) dei due leganti sembrano dissimili sia per andamento, sia per intensità.

Per l'invecchiamento condotto a 80°C si determina (fig.41) una variazione massima a 5389 ore con $\Delta E=5,24$, mentre a 6203 ore si registra $\Delta E=1,7$; lo stesso parametro, per il campione a 120°C, raggiunge variazione massima a 5006 ore con $\Delta E=7,82$ e si ha $\Delta E=3,97$ a 6182 ore.

L'andamento della variazione del grado di gloss a 80°C presenta una variazione crescente con un salto fino a $\Delta gloss\%=145,58\%$ dopo sole 45 ore, raggiunge un massimo con $\Delta gloss\%=205,10\%$ a 1830 ore e si registra $\Delta gloss\%=171,09\%$ a 6203 ore; anche il dato raccolto per l'invecchiamento condotto a 120°C presenta una variazione intensa nelle prime ore raggiungendo una variazione massima pari a $\Delta gloss\%=89,82\%$ a 89 ore; con la misura effettuata a 6182 ore si determina $\Delta gloss\%=57,52\%$.

Verde Malachite

Acril 33

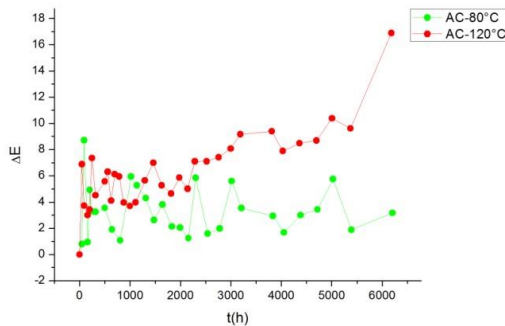


Fig.43: Variazione colorimetrica in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril 33 e Verde Malachite, sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

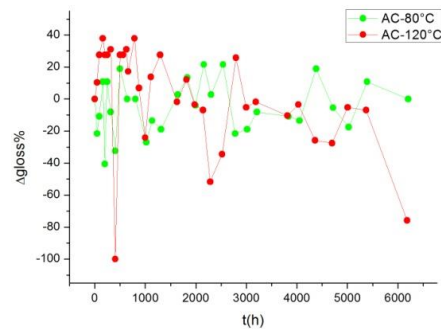


Fig.44: Variazione del gloss percentuale in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril 33 e Verde Malachite sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

Le variazioni colorimetriche del campione formato da Acril 33 e Verde Malachite (fig.43) evidenziano ΔE maggiori per l'invecchiamento condotto a 120°C, il quale ha un andamento crescente e raggiunge una variazione massima di $\Delta E=16,89$ a 6182 ore; per la stesura sottoposta a 80°C si evidenzia un andamento pressoché costante e si determina una variazione massima dello stesso parametro a solo 89 ore con $\Delta E=8,71$; si registra, inoltre, a 6203 ore un ΔE pari a 3,17.

La variazione del grado di gloss (fig.44) presenta, per l'invecchiamento a 80°C, un andamento altalenante che raggiunge una variazione massima negativa con $\Delta gloss\%=-40,54\%$ a 200 ore e un massimo positivo con $\Delta gloss\%=21,62\%$ sia per $t = 2158$ ore sia per $t = 2540$ ore; a 6203 ore è stato determinato $\Delta gloss\%=0\%$. A 120°C

si raggiunge una variazione massima negativa del grado di gloss corrispondente a $\Delta\text{gloss}\%=-100\%$ a 406 ore e si registra $\Delta\text{gloss}\%=-75,86\%$ a 6182 ore.

Acril ME

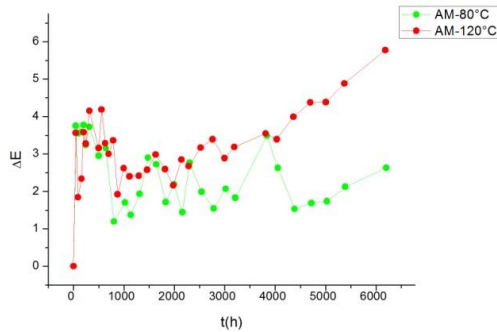


Fig.45: Variazione colorimetrica in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril ME e Verde Malachite, sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

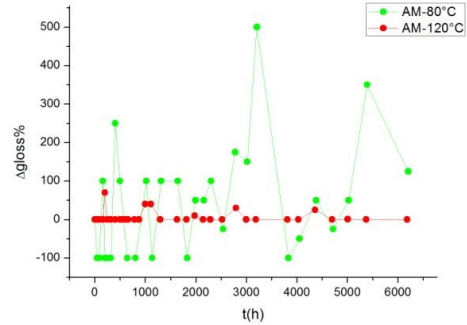


Fig.46: Variazione del gloss percentuale in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril ME e Verde Malachite sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

Come si può osservare in figura 45, l'invecchiamento condotto a 120°C porta a una variazione massima a 6182 ore con $\Delta E=5,77$, a 80°C, invece, si ha una variazione massima a 200 ore con $\Delta E=3,77$ e, per invecchiamenti ulteriori, si registra $\Delta E=2,63$ a 6203 ore.

La variazione del grado di gloss (fig.46) presenta andamenti che oscillano attorno alla variazione nulla: per il campione sottoposto a 120°C si determinano valori ripetuti con $\Delta\text{gloss}\%=0\%$, tuttavia, si registra una variazione massima con $\Delta\text{gloss}\%=70\%$ a 200 ore. Per la stesura a 80°C si registrano valori altalenanti sia positivi sia negativi, la variazione massima è raggiunta a 3208 ore con $\Delta\text{gloss}\%=500$, per la misura a 6203 ore si determina $\Delta\text{gloss}\%=125$. Le variazioni del grado di gloss dei due leganti presentano andamenti significativamente differenti (fig.44, 46).

Verde ossido di Cromo

Acril 33

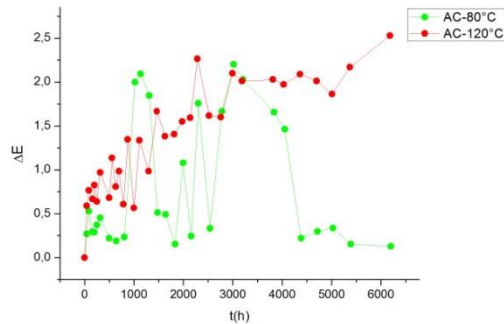


Fig.47: Variazione colorimetrica in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril 33 e Verde ossido di Cromo, sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

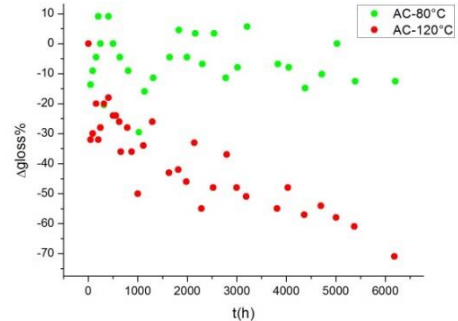


Fig.48: Variazione del gloss percentuale in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril 33 e Verde ossido di Cromo sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

La variazione dei parametri colorimetrici per la stesura formata da Acril 33 e Verde ossido di Cromo (fig.47) presenta variazioni minime: si registra una variazione massima con $\Delta E=2,53$ a 6182 ore, per il campione invecchiato a 120°C, a 80°C, si ha una variazione massima dello stesso parametro a 3017 ore pari a **2,20**, infine, a 6203 ore si registra $\Delta=0,13$.

La variazione del grado di gloss (fig.48) per l'invecchiamento condotto a 120°C determina un andamento negativo con una variazione massima $\Delta gloss\%=-71\%$ a 6182 ore, mentre a 80°C si ha un andamento con un massimo a valori positivi raggiunto sia a 200 sia a 406 ore con $\Delta gloss\%=9,09\%$ e un massimo a negativo con $\Delta gloss\%=-29,55\%$ a 1021 ore, rispetto al valore iniziale; per invecchiamenti successivi si determina alle ore 6203 $\Delta gloss=-12,5$.

Acril ME

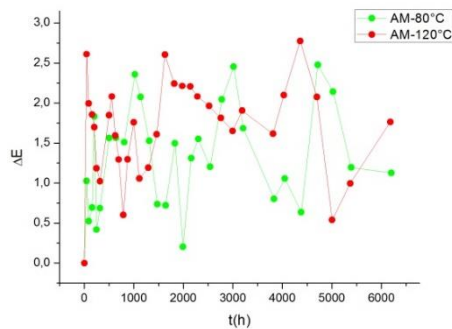


Fig.49: Variazione colorimetrica in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril ME e Verde ossido di Cromo, sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

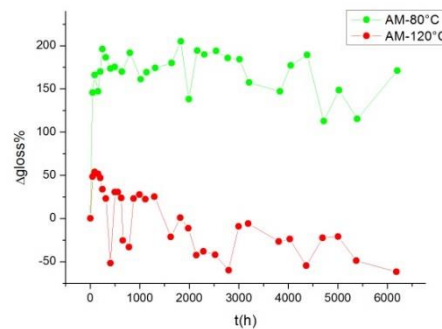


Fig.50: Variazione del gloss percentuale in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril ME e Verde ossido di Cromo sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

Il Verde ossido di Cromo applicato con Acril ME, per l'invecchiamento in stufa a 80°C presenta una variazione massima corrispondente a $\Delta E=2,48$ a 4717 ore, a 120°C si ha un valore massimo a $\Delta E=2,78$ a 4360 ore; per invecchiamenti ulteriori del campione si determina $\Delta E=1,13$ a 6203 ore a 80°C e $\Delta E=1,76$ a 6182 ore a 120°C (fig.49).

In figura 50, si può notare come la variazione della brillantezza, per entrambe le temperature di invecchiamento, subisca una variazione intensa nelle prima ore: a 80°C solo dopo 45 ore si determina $\Delta gloss\%=145,58\%$, a 120°C dopo 89 ore si ha $\Delta gloss\%=53,85\%$. Per invecchiamenti successivi a 120°C si ha un andamento negativo che raggiunge la variazione massima rispetto al valore iniziale a 6182 ore con $\Delta gloss\%=-61,54\%$; a 80°C la variazione massima del grado di gloss è pari a **205,10%** registrata a 1830 ore, mentre a 6203 ore di invecchiamento si registra $\Delta gloss\%=171,09$. Si osservano, quindi, andamenti particolarmente diversi con variazioni più spinte per l'invecchiamento effettuato a 80°C.

Per il legante Acril 33 gli andamenti della variazione del grado di gloss sono simili a quelli registrati per l'Acril Me, ma le intensità delle variazioni sono significativamente diverse.

Le stesure contenenti Verde ossido di Cromo presentano variazioni colorimetriche minime, che non raggiungono $\Delta E = 3$; l'unico andamento marcatamente crescente nonostante la variazione minima, è quello della stesura con Acril 33 sottoposto a invecchiamento a 120°C.

Blu Oltremare artificiale

Acril 33

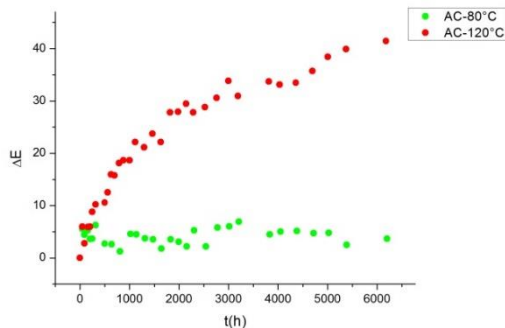


Fig.51: Variazione colorimetrica in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril 33 e Blu Oltremare artificiale, sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

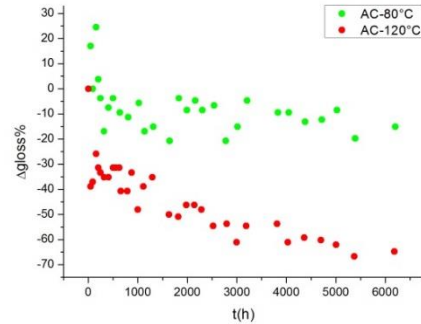


Fig.52: Variazione del gloss percentuale in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril 33 e Blu Oltremare artificiale sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

Il campione composto da Acril 33 e Blu Oltremare artificiale, per l'invecchiamento condotto a 120°C si registra un andamento molto ben definito e si determina una variazione colorimetrica intensa (fig.51): si registra $\Delta E=41,43$ raggiunto a 6182 ore. Il campione invecchiato a 80°C ha, invece, variazioni contenute, con un massimo a 3208 ore con $\Delta E=6,91$; con l'ultima misura raccolta a 6203 ore si determina $\Delta E=3,7$.

Gli andamenti della variazione del gloss (fig.52) decrescono e assumono valori negativi: l'invecchiamento condotto a 80°C presenta un andamento negativo dopo 200 ore, raggiunge la variazione massima sia a 1642 ore sia a 2779 ore con $\Delta gloss\%=-20,75\%$ e si registra $\Delta gloss\%=-15,09\%$ dopo 6203 ore in stufa. La variazione della brillantezza per la stesura sottoposta a 120°C ha un andamento negativo e raggiunge il massimo a 6182 ore con $\Delta gloss\%=-64,81\%$.

Vista l'intensità della variazione colorimetrica si riportano i grafici relativi alle variazioni dei parametri colorimetrici.

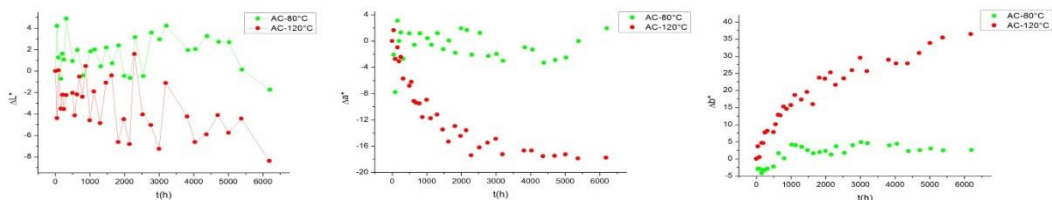


Fig.53: Variazione di L*, a*, b* in funzione del tempo per la stesura Acril 33 e Blu Oltremare artificiale, sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

Come si può osservare dai grafici in figura 53 è il parametro b^* , per il campione invecchiato a 120°C , ad avere un andamento positivo con variazioni maggiori fino a raggiungere un valore massimo con $\Delta b^*=36,48$ a 6182 ore; questo parametro incide significativamente nella variazione colorimetrica. Macroscopicamente, variazioni positive di b^* indicano un viraggio della tinta verso il giallo. Il parametro a^* presenta una variazione decrescente e raggiunge il massimo a 5371 ore con $\Delta a^*=17,87$, che rappresenta una variazione cromatica verso tinte verdi. Vi è una diminuzione di luminosità con ΔL^* massimo pari a 8,37 a 6182 ore.

Come già anticipato dal ΔE le variazioni colorimetriche per l'invecchiamento condotto a 80°C sono poco intense e meno significative rispetto a quelle per il campione sottoposto alla temperatura di invecchiamento maggiore.

Acril ME

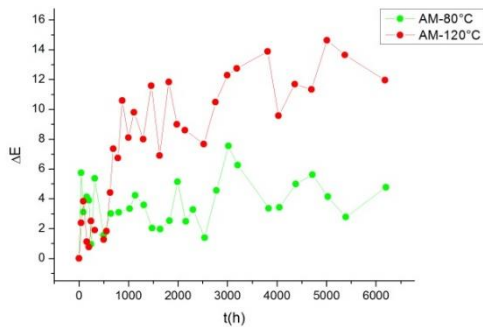


Fig.54: Variazione colorimetrica in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril ME e Blu Oltremare artificiale, sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

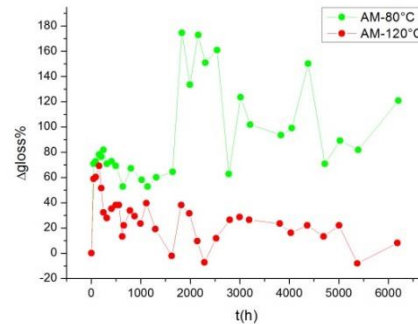


Fig.55: Variazione del gloss percentuale in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril ME e Blu Oltremare artificiale sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

La variazione colorimetrica per il legante Acril ME invecchiato a 120°C , presenta un andamento crescente ed è meno intensa rispetto all'Acril 33; gli andamenti delle variazioni a 80°C sono molto simili, nei due leganti, anche per intensità. Come si vede dal grafico in figura 54, la variazione massima per il campione in stufa a 80°C corrisponde a $\Delta E=7,54$ a 3017 ore, e si registra $\Delta E=4,77$ a 6203 ore. L'invecchiamento termico alla temperatura maggiore porta a un andamento con una variazione massima a 5006 ore con $\Delta E=14,63$ e l'ultima misurazione determina $\Delta E=11,95$ per un totale di 6182 ore.

La variazione del gloss (fig.55) ha un andamento positivo per la stesura a 80°C con una variazione massima a 1830 ore con $\Delta\text{gloss}\%=174,55\%$, per invecchiamenti ulteriori si determina $\Delta\text{gloss}\%=120,9\%$ a 6203 ore. Il campione a 120°C raggiunge una variazione massima dopo sole 159 ore di esposizione a 120°C con

$\Delta\text{gloss}\% = 69,12\%$, dopodiché l'andamento decresce fino a un massimo negativo con $\Delta\text{gloss}\% = -8,09\%$ rispetto al valore iniziale a 5371 ore.

Blu Ftalocianina

Acril 33

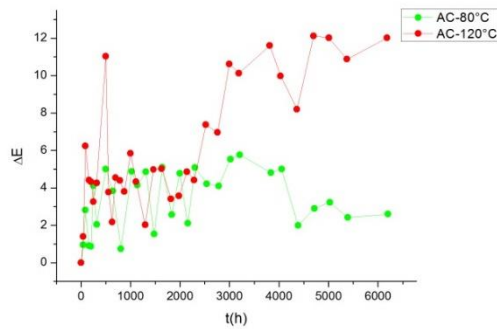


Fig.56: Variazione colorimetrica in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril 33 e Blu Ftalo, sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

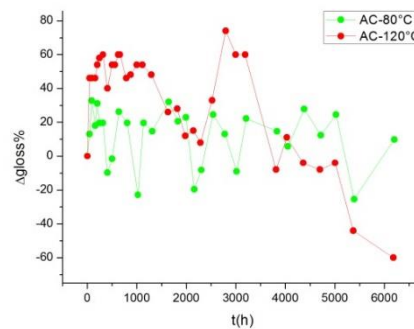


Fig.57: Variazione del gloss percentuale in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril 33 e Blu Ftalo sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

Come visibile in figura 56 e 57, il campione costituito da Acril 33 e Blu Ftalo presenta variazioni ottiche più intense per l'invecchiamento condotto a 120°C: si determina che la variazione massima colorimetrica è raggiunta a 4969 ore con $\Delta E = 12,12$ e che a 6182 ore si ha $\Delta E = 12,01$ (fig.33); la variazione del grado di gloss assume andamento positivo fino a un valore massimo di $\Delta\text{gloss}\% = 74\%$ a 2795 ore, dopodiché l'andamento decresce fino a raggiungere valori negativi a 3811 ore, con l'ultima misura raccolta, a 6182 ore, si determina $\Delta\text{gloss}\% = -60\%$ rispetto al valore iniziale (fig.57).

Il film sottoposto a 80°C raggiunge una variazione colorimetrica massima a 3208 ore con $\Delta = 5,77$ e si registra $\Delta E = 2,60$ a 6203 ore (fig.56); l'andamento per la variazione di gloss oscilla tra valori negativi e positivi raggiungendo un massimo positivo con $\Delta\text{gloss}\% = 32,79\%$ a 89 ore e un massimo negativo con $\Delta\text{gloss}\% = -25,41\%$ a 5389 ore; si registra, infine, $\Delta\text{gloss}\% = 9,84\%$ a $t = 6203$ ore.

Acril ME

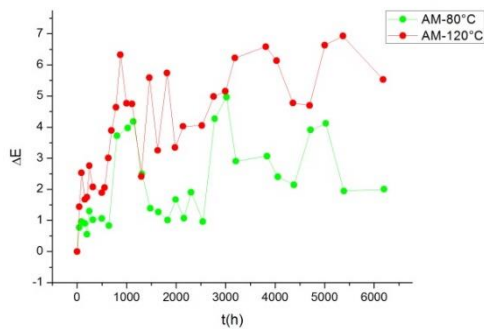


Fig.58: Variazione colorimetrica in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril ME e Blu Ftalo, sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

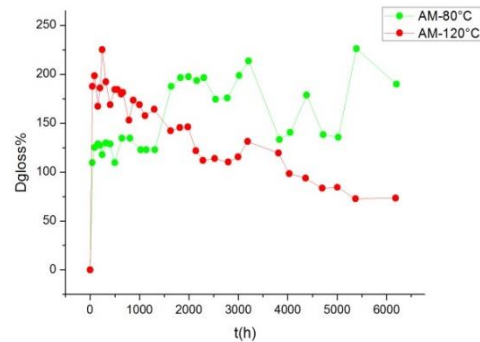


Fig.59: Variazione del gloss percentuale in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril ME e Blu Ftalo, sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

Si registra (fig.58) per il film composto da Blu Ftalo e Acril Me, sottoposto a 80°C una variazione massima con $\Delta E=4,96$ a 3017 ore e si ha $\Delta E=2,00$ a 6203 ore. Il campione invecchiato a 120°C ha un valore massimo corrispondente a $\Delta E=6,93$ alle ore 5371 e $\Delta E=5,53$ a 6182 ore. La variazione del grado di gloss (fig.59) presenta, per gli invecchiamenti ad entrambe le temperature, una variazione netta di gloss nelle prima ore: si registra $\Delta gloss%=109,52\%$ a 45 ore per l'invecchiamento a 80°C, l'andamento del quale è sommariamente sempre crescente e raggiunge un valore massimo a 5389 ore con $\Delta gloss%=226,19\%$ e a 6203 ore si registra $\Delta gloss%=189,88\%$; l'invecchiamento condotto a 120°C presenta a 45 ore $\Delta gloss%=187,5\%$, raggiunge $\Delta gloss%=225\%$ a 246 ore, tempo dopo il quale l'andamento decresce fino ad arrivare a 6182 ore con $\Delta gloss%=73,44\%$. Si fa notare come l'andamento di quest'ultimo sia simile all'andamento del campione con Acril 33 (fig.57).

Bianco di Titanio

Acril 33

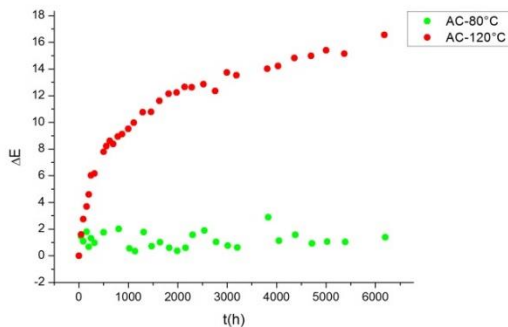


Fig.60: Variazione colorimetrica in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril 33 e Bianco Titanio, sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

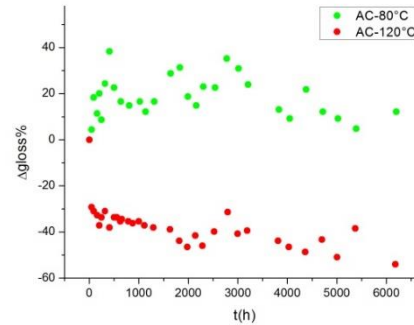


Fig.61: Variazione del gloss percentuale in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril 33 e Bianco Titanio sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

Come si può vedere in figura 60, la variazione colorimetrica del film con Acril 33 e Bianco Titanio, per l'invecchiamento condotto a 120°C, cresce con il tempo e raggiunge un massimo a 6182 ore con $\Delta E=16,55$. Il film sottoposto a 80°C ha, invece, variazioni meno intense, di cui il valore massimo si determina a 3833 ore con $\Delta E=2,87$. L'andamento della variazione del grado di gloss (fig. 61) è differente per le due temperature di invecchiamento, infatti, a 80°C si hanno valori positivi che raggiungono una variazione massima a 406 ore con $\Delta gloss\%=38,26\%$; lo stesso parametro assume un valore pari a 12,17 a 6203 ore di invecchiamento. A 120°C, invece, l'andamento assume valori negativi, si registra una variazione intensa nelle prime 45 ore di invecchiamento e il valore massimo è raggiunto a 6182 ore con $\Delta gloss\%=-53,98\%$.

Si sono volute studiare le variazioni dei differenti parametri colorimetrici, visto l'andamento del ΔE per il campione su cui è stato condotto l'invecchiamento alla temperatura più alta.

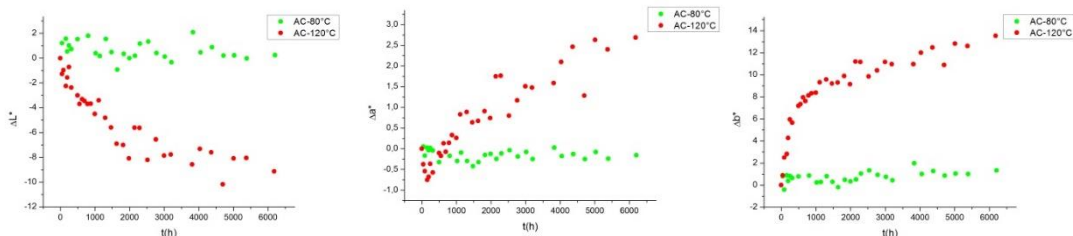


Fig.62: Variazione di L^* , a^* , b^* in funzione del tempo per la stesura Acril 33 e Bianco di Titanio, sottoposto a invecchiamento termo-ossidativo a 80°C e 120°C

I parametri colorimetrici per l'invecchiamento a 80°C hanno tutte una variazione massima che non arriva a 2 (fig.62), difatti il valore massimo di ΔE raggiunto (fig.60) è 2,87, a indicare che tinta e luminosità hanno una variazione non percepibile dall'occhio umano.

Per l'invecchiamento condotto a 120°C, la variazione più intensa è rappresentata dal parametro b^* che varia con un andamento positivo fino al raggiungimento di un massimo a 6182 ore con $\Delta b^*=13,53$, che indica un ingiallimento della superficie; la luminosità diminuisce e si registra un massimo a 4696 ore di invecchiamento con $\Delta L^*=10,19$. Il parametro a^* non influisce molto sul ΔE poiché si registra una variazione massima di 2,69.

Acril ME

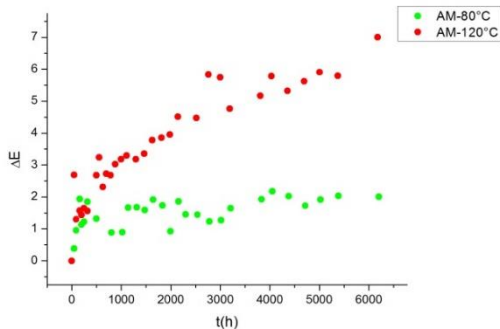


Fig.63: Variazione colorimetrica in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril ME e Bianco Titanio, sottoposto a invecchiamento termossidativo a 80°C e 120°C

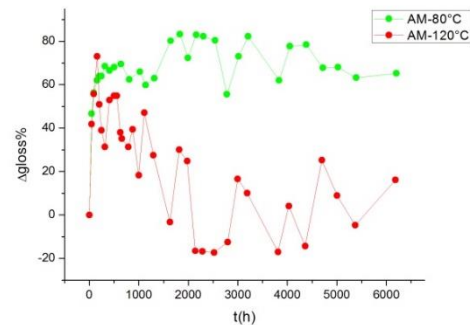


Fig.64: Variazione del gloss percentuale in funzione del tempo per la stesura pittorica formata da Acril Me e Bianco Titanio sottoposto a invecchiamento termossidativo a 80°C e 120°C

Dal grafico in figura 63, si vede come la variazione del ΔE del campione invecchiato a 120°C sia meno intensa con il legante Acril ME rispetto alla variazione dell'Acril 33 (fig.60); infatti il film formato da Acril Me e Bianco Titanio, invecchiato a 120°C raggiunge un valore massimo di $\Delta E=7$ a 6182 ore.

L'invecchiamento a 80°C raggiunge $\Delta E=2,17$ a 4052 ore; il grado di gloss registra un andamento crescente con una variazione massima con $\Delta gloss\%=83,25\%$ a 1830 ore, e $\Delta gloss\%=62,23$ a 6203 ore di invecchiamento (fig.64). La variazione del grado di gloss per l'invecchiamento a 120°C presenta una variazione massima pari a **73,07%** a 159 ore, dopo le quali si ha una diminuzione del grado di gloss fino al raggiungimento del valore **-17,31%** a 2521 ore rispetto al valore iniziale; la variazione registrata a 6182 ore presenta $\Delta gloss\%=16,11\%$.

Vengono, di seguito, riportate due tabelle riassuntive delle variazioni delle proprietà ottiche delle stesure pittoriche colorate sottoposte a invecchiamento termo-ossidativo, al fine di permettere una chiara visualizzazione dei risultati.

Tab.2: Variazione massime colorimetriche registrate per le stesure pittoriche colorate a seguito di invecchiamenti termo-ossidativi

	Acril 33		Acril Me	
	80°C	120°C	80°C	120°C
	ΔE_{max}	ΔE_{max}	ΔE_{max}	ΔE_{max}
RVe	6,68 (89h)	6,67 (45h)	6,24 (89h)	5,18 (1993h)
RCd	3,79 (3017h)	3,98 (1111h)	5,81 (1311h)	7,29 (4360h)
RAI	11,45 (3280h)	10,62 (4030h)	5,38 (1137h)	8,42 (2996h)
YCd	8,31 (3017h)	11,76 (2285h)	8,96 (89h)	8,10 (875h)
YCr	6,31 (3208h)	20,76 (5371h)	5,24 (5389h)	7,82 (5006h)
GMa	8,71 (89h)	16,89 (6182h)	3,77 (200h)	5,77 (6182h)
GCr	2,20 (3017h)	2,53 (6182h)	2,48 (4717h)	2,78 (4360h)
BOI	6,91 (3208h)	41,43 (6182h)	7,54 (30,17h)	14,63 (5006h)
B Ft	5,77 (3208h)	12,12 (4969h)	4,96 (3017h)	6,93 (5371h)
WTi	2,87 (3833h)	16,55 (6182h)	2,17 (4052h)	7,00 (6182h)

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

	Acril 33		Acril Me	
	80°C	120°C	80°C	120°C
	$\Delta gloss_{max}$	$\Delta gloss_{max}$	$\Delta gloss_{max}$	$\Delta gloss_{max}$
RVe	25,00% (89h, 1137h); -47,73% (5026h)	-64,58% (4030h)	44,07% (89h); -96,61% (1642h)	-54,00% (406h); 128,00% (1816h)
RCd	4253% (200h)	10,09% (45h); -49,08% (6182h)	150,98% (4382h)	273,37% (498h, 556h)
RAI	242,86% (1021h); -57,14% (4052h)	-100,00% (786h)	30,71% (2158h)	36,90% (89h); -36,27% (556h)
YCd	70,51% (316h); -95,98% (1137h)	37,78% (159h); -17,78% (4030h)	170,34% (4382h)	179,76% (316h)
YCr	139,39% (804h)	32,76% (45h); -62,07% (5006h)	205,10% (1830h)	89,82% (89h)
GMa	-40,54% (200h); 21,62% (2158h, 2540h)	-100,00% (406h)	500,00% (3208h)	70,00% (200h)
GCr	9,09% (200h, 406h); -29,55% (1021h)	-71,00% (6182h)	205,10% (1830h)	53,85% (89h); -61,54% (6182h)
BOI	3,77 (200h); -20,75% (1642h, 2779h)	-64,81% (6182h)	174,55% (1830h)	69,12% (159h); -8,09% (5371h)
B Ft	32,79% (89h); -25,41% (5389h)	74,00% (2795h); -60,00% (6182h)	226,19% (5389h)	225,00% (246h)
WTi	38,26% (406h)	-53,98% (6182h)	83,25% (1830h)	73,07% (159h); -17,31% (2521h)

I dati raccolti mostrano come, in generale, l'Acril ME sia più stabile all'invecchiamento termo-ossidativo rispetto al legante Acril 33 anche qualora si trovi adulterato di eventuali pigmenti o coloranti. È evidente come l'Acril 33 presenti variazioni

colorimetriche più intense, mentre, in alcune stesure la variazione del grado di gloss di questo legante risultano meno importanti rispetto al film composto dalla micro-emulsione. Il ruolo dei pigmenti può essere molto importante per la stabilità ottica dei film pittorici: in alcuni casi riescono a contenere l'invecchiamento del campione, o addirittura a ridurre le variazioni rispetto al solo legante (è il caso del Verde ossido di Cromo).

Analisi spettrofotometrica ATR

Vengono di seguito riportati i risultati delle analisi spettroscopiche in ATR effettuate sulle stesure di Acril 33 e Acril Me al fine di monitorare, nel tempo, eventuali

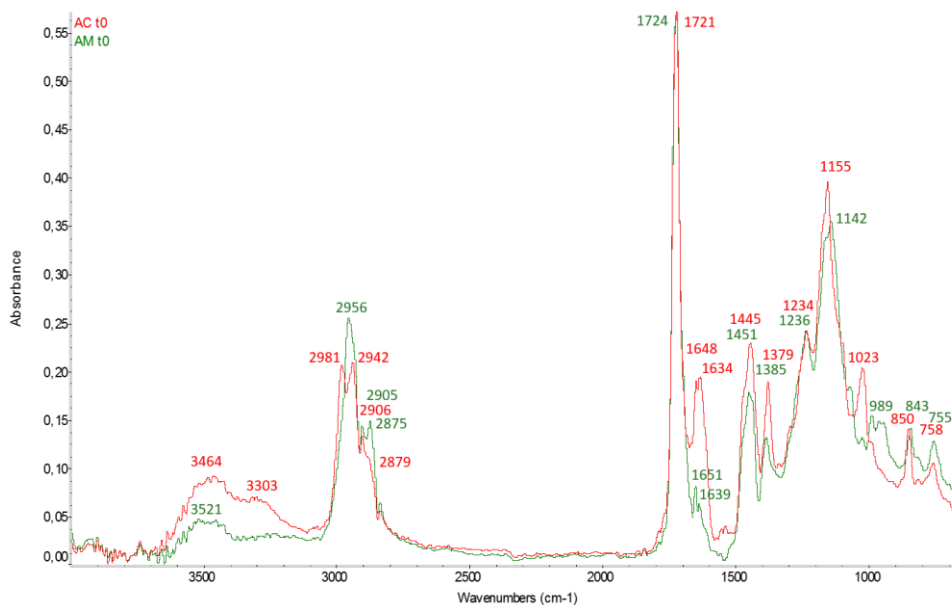


Fig.65: Spettri in assorbanza dei leganti Acril 33 e Acril Me a confronto

Tab.4: Assorbimenti caratteristici degli spettri in assorbanza di Acril 33 e Acril Me⁵

Acril 33		Acril Me ⁵	
3464	ν O-H	3521	Stretchig O-H
3303	ν N-H		
2981	ν_{as} C-H metilici		
2942	ν_{as} C-H metilenici	2956	ν_{as} C-H
2906	ν_s C-H metilici	2905	ν_s C-H metilici
2879	ν_s C-H metilenici (spalla)	2875	ν_s C-H metilenici
1721	ν C=O	1724	ν C=O
1648	ν C=O dell'ammide I	1651	ν C=O dell'ammide I
1634	banda ammido II	1639	banda ammido II
1445	δ_{as} C-H	1451	δ_{as} C-H
1379	δ_s C-H	1385	δ_s C-H
1234	ν C-O	1236	ν C-O

⁵ (DERRICK, STULIK, LANDRY,) (COATES, 2000) (LAZZARI, SCALARONE, MALUCELLI, CHIANTORE, 2010) (TOPÇUOĞLU, ALTINKAYA, BALKÖSE, 2006) (CARBO, REIG, ADELANTADO, MARTÍNEZ, 1996) (CARBO, SILVA, AURA-CASTRO *et al.*, 2010)

1155	ν -C(C=O)-O	1142	ν -C(C=O)-O
1023	ν C-O		
		989	
850	ρ_{as} C-H	843	ρ_{as} C-H
758	ρ_{as} C-H	755	ρ_{as} C-H

Come si può notare dal grafico in figura 65, gli spettri di assorbimento corrispondenti ai leganti Acril Me e Acril 33, sono leggermente differenti. Si riscontrano, per entrambi, i picchi di assorbimento di vibrazione dei legami caratteristici dei polimeri acrilici (tab.1): vibrazioni dei C-H metilici e metilenici, stretching dei C=O e stretching dei C-O; tuttavia sembra che siano presenti alcuni assorbimenti corrispondenti a un composto contenente azoto, con bande più intense nello spettro dell'Acril 33. In particolare si tratta del segnale dello stretching C=O dell'amide I (-N-C=O) e della banda di assorbimento dell'amide II, che corrisponde agli stretching N-H e C-N, i cui picchi sono spesso molto vicini (come si può vedere in fig.1, 1634 cm^{-1}); nello spettro dell'Acril 33 è anche presente una banda di assorbimento che è possibile riconoscere come il segnale di stretching del legame N-H. (SILVERSTEIN, WEBSTER, 1997) (PRETSCH, BÜHLMANN, AFFOLTER, 2000).

Vengono di seguito riportati i grafici degli spettri IR registrati a tempi incrementali di invecchiamento termico.

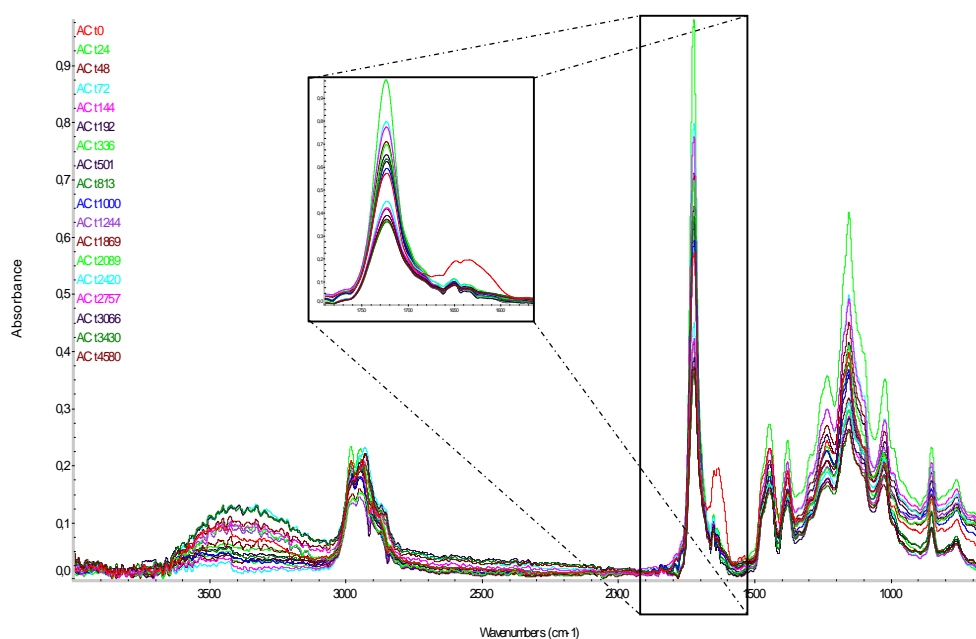


Fig.66: Spettri in assorbanza del legante Acril 33 sottoposti ad invecchiamento a 80°C , registrati a tempi incrementali

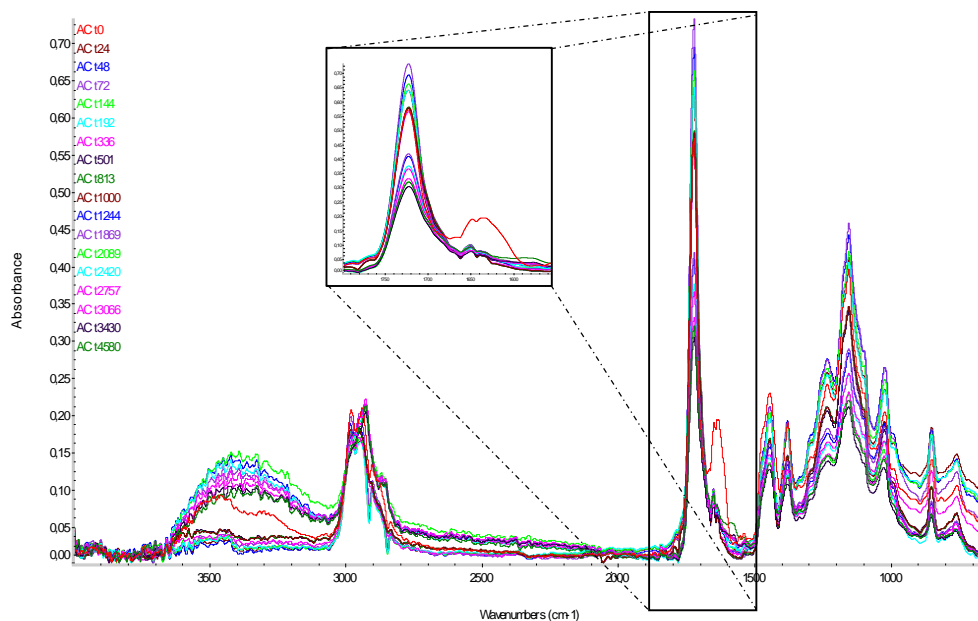


Fig.67: Spettri in assorbanza del legante Acril 33 sottoposto ad invecchiamento a 120°C, registrati a tempi incrementali

Dai grafici in figura 66 e 67, si può vedere come nelle sole prime 24 ore i segnali del legame C=O a 1648 e 1684 cm^{-1} subiscono una perdita netta di intensità, mentre per invecchiamenti ulteriori questi segnali rimangono complessivamente invariati, sia per l'invecchiamento condotto a 80°C sia per quello a 120°C. Si può altresì notare che lo spettro ad intensità maggiore per gli assorbimenti sotto i 2000 cm^{-1} risulta essere quello raccolto con la misura dopo 24 ore di invecchiamento, per entrambe le temperature a cui sono stati sottoposti i campioni.

Nella zona di assorbimento delle vibrazione degli stretching dei legami C-H, tra 2800 e 3000 cm^{-1} , si può osservare un cambiamento dei picchi; inoltre l'intensità della vibrazione del gruppo carbonilico a 1721 cm^{-1} si riduce con il tempo. Per meglio focalizzare l'attenzione su questi ultimi aspetti, sono stati scelti alcuni spettri significativi, si vedano i grafici seguenti.

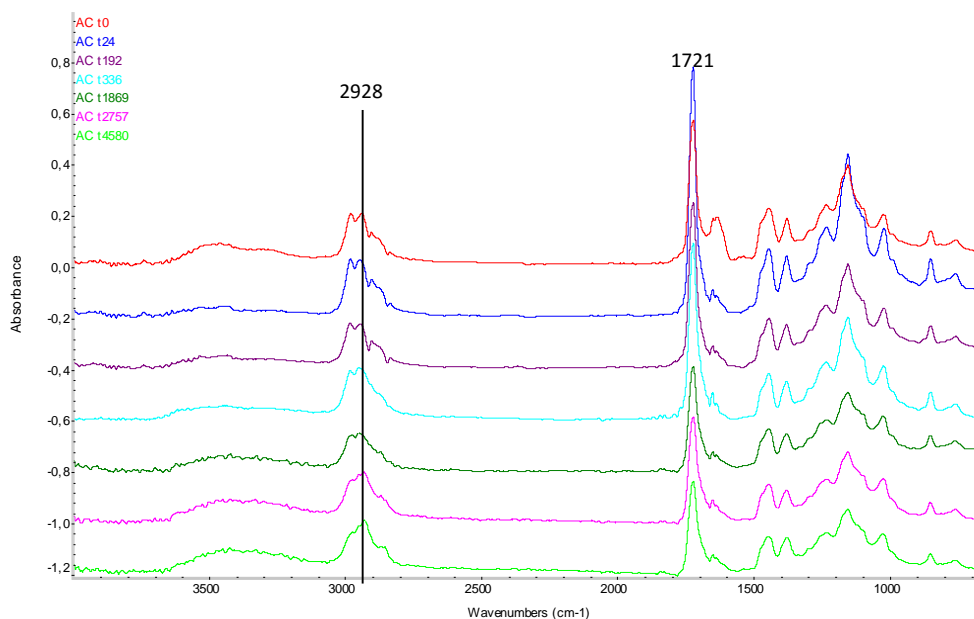


Fig.68: Spettri in assorbanza del legante Acril ME sottoposto ad invecchiamento a 80°C, registrati a tempi incrementali

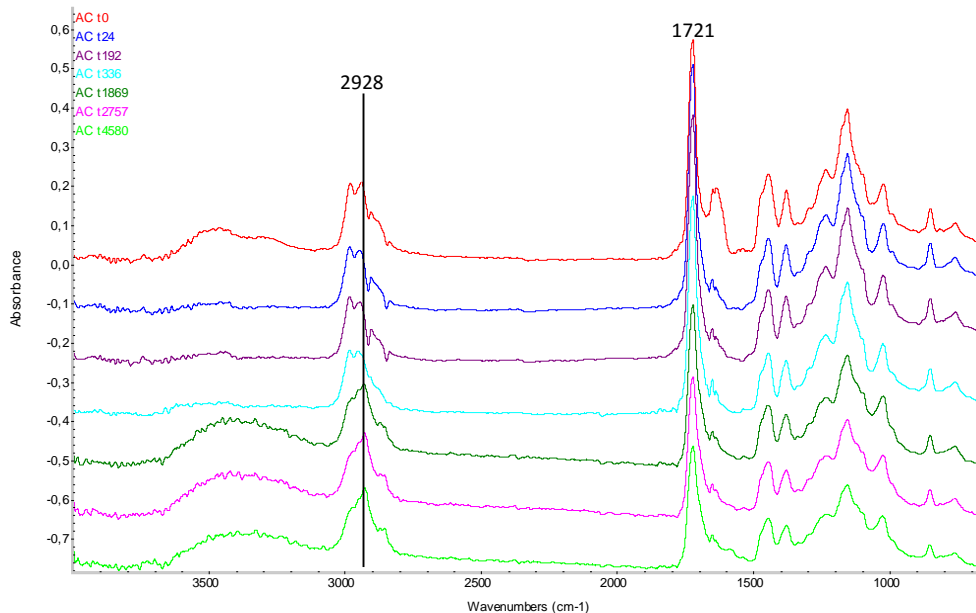


Fig.69: Spettri in assorbanza del legante Acril ME sottoposto ad invecchiamento a 120°C, registrati a tempi incrementali

Come si può osservare (fig.68, 69) i segnali vibrazionali degli stretching asimmetrici dei C-H metilici vanno via via scomparendo contestualmente alla comparsa del segnale dei C-H metilenici a 2928 cm⁻¹. Si può inoltre notare più chiaramente come il segnale del legame C=O tenda a diminuire di intensità nel tempo.

Per quanto riguarda l'invecchiamento condotto a 80°C, il grafico in figura 3, è ancora più esplicativo riguardo all'intensità aumentata di tutti i segnali 2000 cm⁻¹ nello spettro registrato a 24 ore.

Il grafico in figura 5 mostra un confronto tra il tempo massimo di invecchiamento (4580 ore) per i campioni sottoposti ad entrambe le temperature.

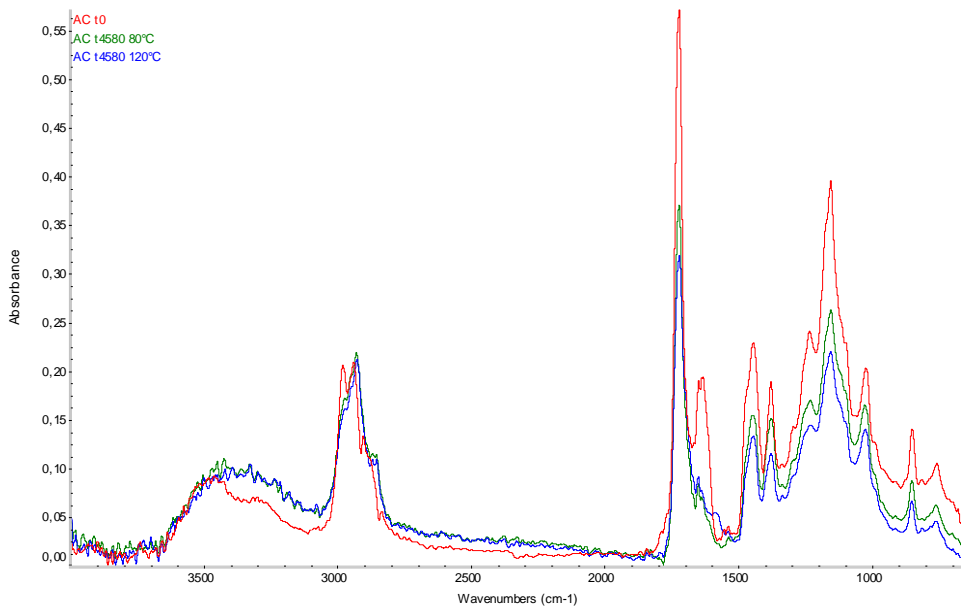
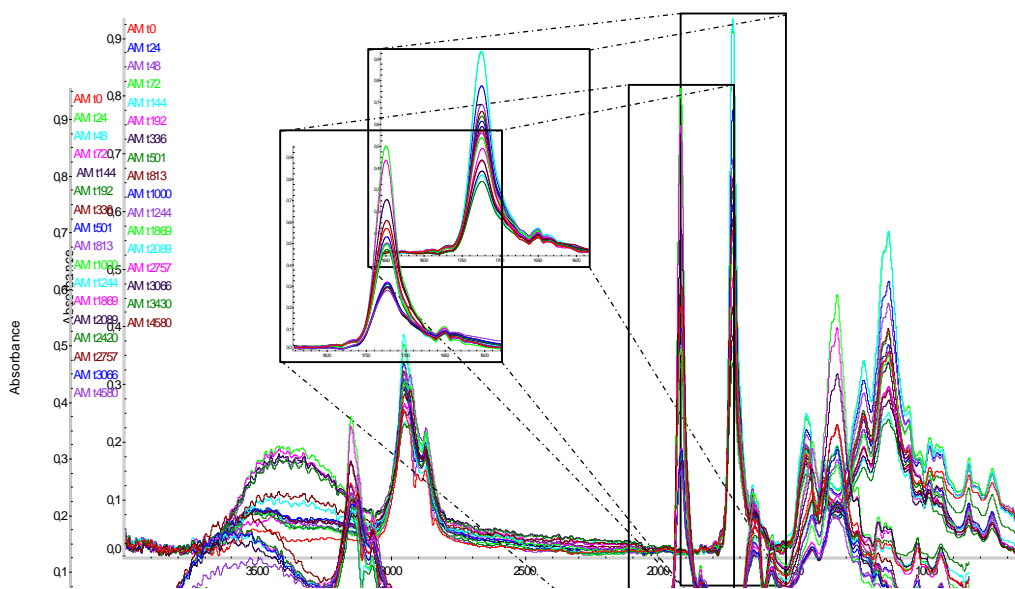


Fig.70: Confronto di alcuni spettri in assorbanza del legante Acril 33, registrati a tempi incrementali

Si può osservare come l'invecchiamento condotto alla temperatura maggiore provochi un calo di intensità maggiore rispetto a quello a 80°C. Si osserva anche chiaramente che negli spettri dei campioni invecchiati scompare la banda della vibrazione degli stretching degli N-H a 3303 cm⁻¹.

Acril Me



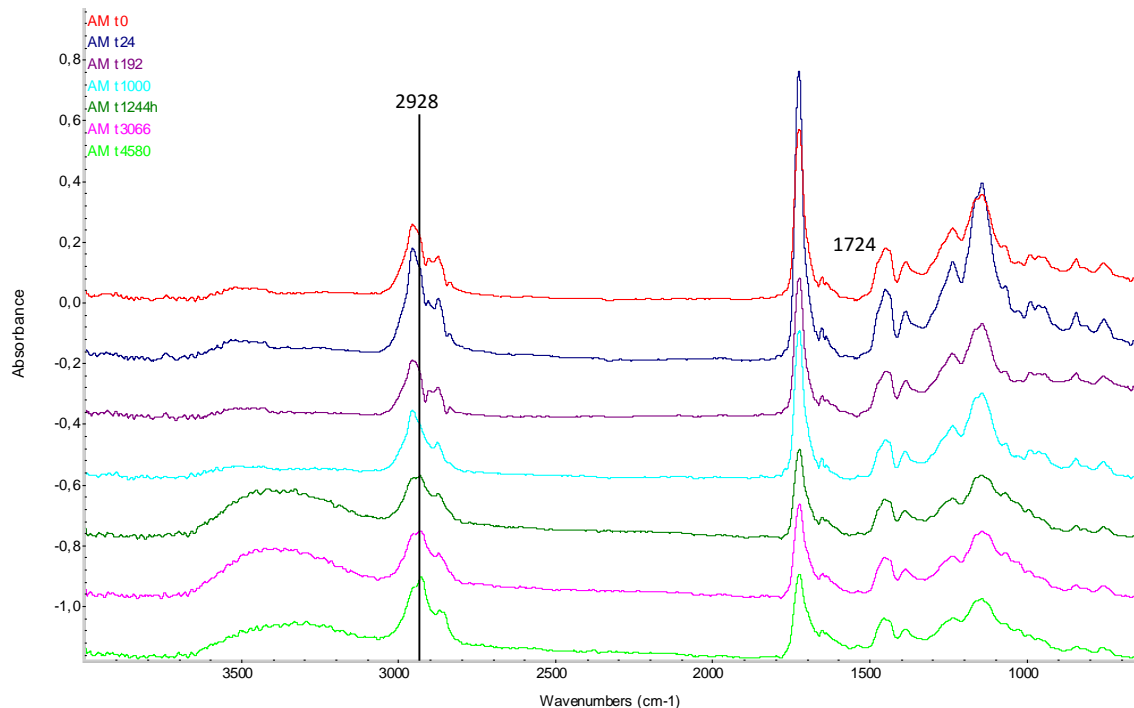
Per quanto

Fig.71: Spettri in assorbanza del legante Acril ME sottoposto ad invecchiamento a 80°C, registrati a tempi incrementali

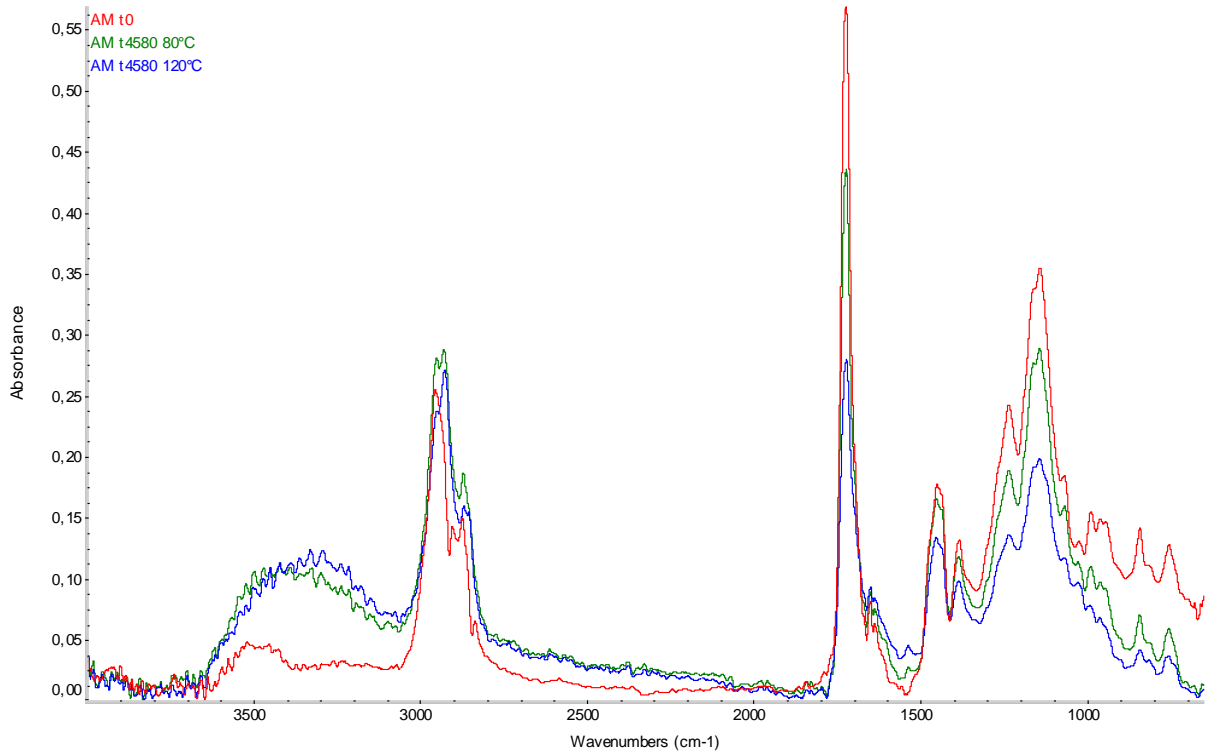
riguarda gli invecchiamenti dei campioni di Acril Me (fig.), si ponga l'attenzione sulla vibrazioni del legame C=O ammidico: le intensità sono decisamente più basse rispetto all'Acril 33 e sembrano non variare con il tempo. L'intensità del gruppo carbonilico a 1724 cm^{-1} decresce con l'invecchiamento e accade qualcosa nella zona delle vibrazione degli stretching dei C-H tra 2800 e 300 cm^{-1} .

1724

Le figure x e y mostrano alcuni spettri selezionati al fine di far comprendere meglio i cambiamenti che avvengono durante l'invecchiamento a 80 e 120°C ; come si può osservare si riscontra un calo di intensità generale degli assorbimenti. Come per i campioni di Acril 33 si registra all'abbassamento del picco carbonilico vi è la comparsa e il cambiamento degli assorbimenti dei legami C-H: si forma un picco di assorbimento degli stretching dei legami C-H metilenici a 2928 cm^{-1} , mentre gli assorbimenti dei C-H metilici perdono intensità.

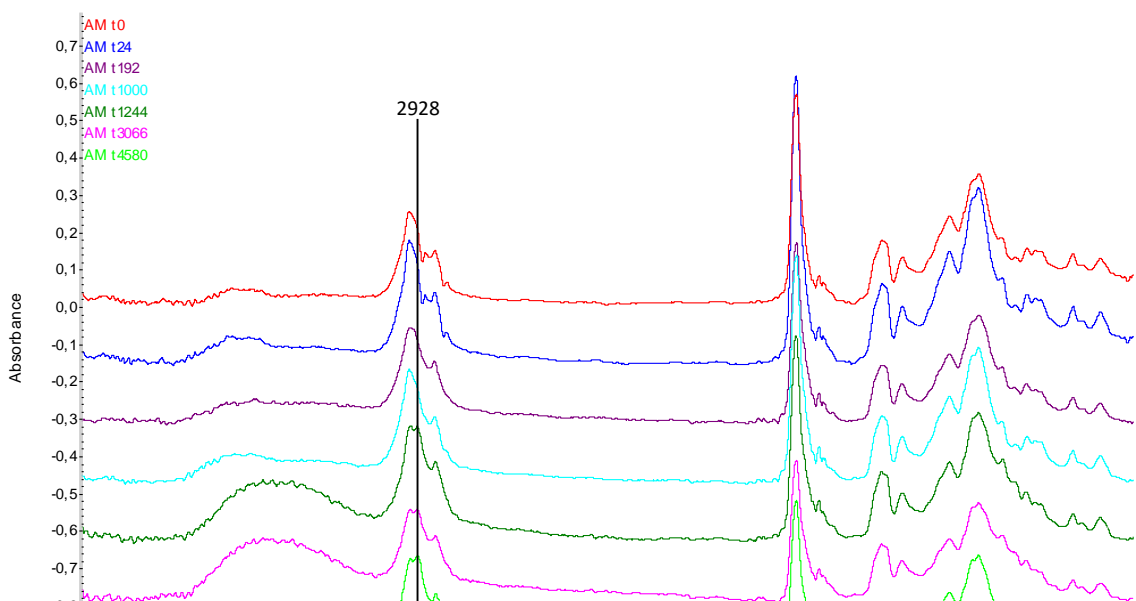


Il confronto tra gli spettri dei campioni invecchiati alle diverse temperature mette in evidenza che la perdita di intensità dei segnali sotto 2000 cm^{-1} è più intensa per lo spettro del campione invecchiato a 120°C .



DISCUSSIONI

Nella produzione industriale di polimeri acrilici in emulsione possono essere utilizzati come iniziatori degli azocomposti (ad es. azobisisobutirronitrile) i quali, però, in genere, durante la dissociazione in radicali liberi formano una molecola stabile di azoto (PENZEL, 2000) (ALBRECHT, 2000) (SLONE, 2002) (ANGIOLETTO, BONGIOVANNI, 2012). Inoltre vengono spesso addizionati nella formulazione dei prodotti per coatings emulsionanti, plastificanti, coalescenti, stabilizzanti, che potrebbero contenere azoto, come ammine (antiossidanti), ammine polietossilate (tensioattivi), ossime (stabilizzanti), HALS (hindered amine light stabilizers) (BIELMAN J., *et al.*, 2000). Un eventuale residuo di iniziatore o la presenza di un prodotto adulterato potrebbero



spiegare la differenza di assorbimenti tra gli spettri dei due leganti nella zona tra 2800 e 3000 cm^{-1} , per la probabile presenza di legami C-H sulla molecola additivata. Tuttavia, va ricordato che i prodotti analizzati, nonostante siano composti dagli stessi monomeri, derivano da processi differenti: la polimerizzazione in micro-emulsione consente di realizzare polimeri meno polidispersi rispetto alla corrispondente polimerizzazione in emulsione ⁶(MARRION, 2004). Per questo motivo, probabilmente, gli spettri dei due prodotti presentano assorbimenti e intensità differenti, seppur contengano le stesse unità ripetitive.

La comparsa del segnale dell'assorbimento degli stretching dei C-H metilenici che avviene, in entrambi i prodotti per tutte le tipologie di invecchiamento, contemporaneamente al calo di intensità delle vibrazioni dei legami C-H₃, e del legame C=O indica che il polimero sta reticolando.

⁶ i siti di reazione della micro-emulsione sono di dimensioni molto simili per cui la distribuzione della massa molecolare del polimero formatosi è omogenea; un polimero ottenuto in emulsione, invece, presenta un indice di polidispersione maggiore a causa delle diverse dimensioni dei siti di reazione (micelle)

Conclusioni

I risultati ottenuti sia dalle analisi ottiche sia dalle analisi spettroscopiche hanno permesso di valutare nel complesso la stabilità dei leganti acrilici in esame; si può concludere che il legante più stabile alla termo-ossidazione risulti essere l'Acril ME, probabilmente grazie alla sua formulazione e al suo processo di produzione.

È stato verificato come i pigmenti possano incidere anche intensamente nella stabilità dei medium pittorici.

È da ricordare che sarebbe utile, se non necessario, al fine di una valutazione completa, proseguire nella registrazione delle analisi colorimetriche e di brillantezza fintantoché non si raggiunga un plateau nelle variazioni, ad indicare una cessata reattività della superficie e un raggiungimento massimo delle variazioni ottiche.

La spettroscopia ha fornito dati utili alla comprensione del fenomeno di invecchiamento, rendendo chiaro che, entrambi i leganti, sottoposti alle temperature utilizzate vanno verso un'intensa reticolazione; per completezza, sarebbe necessario operare la scelta di indagare quali tipi di additivi vengono aggiunti ad entrambe le formulazioni, appoggiandosi ad ulteriori e differenti analisi chimiche.

Bibliografia

- ALBRECHT K., STICKLER M., RHEIN T., *Poymethacryltes*, ULLMANN'S, 2013
- ANGIOLETTO M., BONGIOVANNI R., *Sintesi di materiali polimerici*, XXXIII Convegno, Suola AIM "Mario Farina", Nuova cultura, 2012
- ATTI delle Giornate didattiche su *Caratterizzazione termica di materiali polimerici*, AIM, 2005
- BALL P., *Colore, Una bibliografia*, BUR, 2010
- BENEDETTI A., Materiale didattico del corso *Chimica delle superfici interfasi e colloidali*, Università Ca' Foscari, Venezia, A.A. 2013/2014
- BEVILACQUA N., BORGIOLO L., ADROVER GRACIA I., *I pigmenti nell'arte dalla preistoria alla rivoluzione industriale*, Collana i Talenti, il prato, 2010
- BIELEMAN J., HAJAS J. and DÖREN, K. (2000) *Flow-Levelling and Coalescing Agents*, in *Additives for Coatings* (ed J. Bieleman), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany
- BIELMAN J., GLASER J. K., SPANG R., BOLLE T., BRAIG A., KÖLHER M. and VALET A., *Additives for Special Functions*, in *Additives for Coatings* (ed J. Bieleman), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2000
- BRÜCKNER S., ALLEGRA G., PEGORARO M., LA MANTIA F. P., *Scienza e tecnologia dei materiali polimerici*, EdISES, 2007
- BRUSANTIN M., *Storia dei colori*, Piccola Biblioteca Einaudi, 1999
- CAMPANELLA L., CASOLI A., COLOMBINI M.P., MARINI BETTOLO R., MATTEINI M., MIGNECO L. M., MONTENERO A., NODARI L., PICCIOLI C., PLOSSI ZAPPALA' M., PORTALONE G., RUSSO U., SAMMARTINO M. P., *Chimica per l'arte*, Zanichelli, 2007
- CHIANTORE O., RAVA A., *Conservare l'arte contemporanea, problemi, metodi, materiali, ricerche*, Electa, 2005
- CHIANTORE O., TROSSARELLI L., LAZZARI M., *Photooxidative degradation of acylic and methacrylic polymers*, 1999
- COATES J., *Interpretation of Infrared Spectra, A Pratical Approach*, Encyclopedia of Analytical Chemistry, 2000
- CREMONESI P., *L'uso di tensioattivi e chelanti nella pittura di opere policrome*, Collana i Talenti, 2004
- DE LUCCHI O., Materiale didattico del corso *Chimica dei pigmenti e dei coloranti organici*, Università Ca' Foscari, Venezia, A.A. 2013/2014
- DI CRESCENZO M.M., ZENDRI E., ROSI F., MILANI C., *A preliminary FTIR-based exploration of the surfactant phase separation process in contemporary mural paintings*, 2012
- DIODATO S. P., *I buoni colori di una volta*, Edizioni Menabo, 2010

- DOMÉNECH-CARBÓ M.T., REIG F. B., ADELANTANDO J. V. G., MARTINEZ V. P., *Fourier transform infrared spectroscopy and the analytical study of works of art for purposes of diagnosis and conservation*, Analytica Chimica Acta, 1996
- DOMÉNECH-CARBÓ M.T., SILVA M. F., AURA-CASTRO E., FUESTER-LÓPEZ L., KRÖNER S., MARTINEZ-BAZAN M. L., MAS-BARBERA X., MECKLENBURG M. F., OSETE-CORTINA L., DOMÉNECH A., GIMENO-ADELANTADO J. V., YUSA D. J. M., *Study of behaviour on simulated daylight ageing of artists' acrylic and poly(vinyl acetate) paint films*, Anal Bioanal Chem, 2010
- FELLER R. L., *Accelerated aging: photochemical and thermal aspects*, 1994
- FUNKE W., *Paints and Coatings*, 2. Types, ULLMANN'S, 2000
- GANZERLA R., *Materiale didattico del corso Pigmenti inorganici tradizionali*, Università Ca' Foscari, Venezia, A.A. 2014/2015
- GHENO G. , *Tesi di laurea specialistica, Il deterioramento bio-chimico di film pittorici ottenuti con legante acrilico*, Università Ca' Foscari, Venezia, A.A. 2009/2010
- GOETHE J. W., *La teoria dei colori*, ilSaggiatore, 2014
- HEUSCH R., *Emulsions*, Bayer AG, ULLMANN'S, 2000
- HLOUCHA M., *Microemulsions*, BASF, ULLMANN'S, 2000
- HORIE V., *Materials for Conservation, Organic consolidants, adhesives and coatings*, BH, 2010
- KOSSWIG K., *Surfactants*, ULLMANN'S, 2002
- LEVAGGI V., *Tesi di laurea triennale Studio della stabilità termo-ossidativa dei film pittorici oleosi*, Università Ca' Foscari, Venezia, A.A. 2013/2014
- MARRION A. R., *The Chemistry and Physics of Coatings*, RS·C, 2004
- MOKRZYCKI W., TATOL M., *Color difference Delte E-A survey*, Machine graphics and vision, 2011
- NICHOLSON J. W., *The Chemistry of Polymers*, RSC Publishing, 2012
- ORMSBY B., KAMPASAKALI E., LEARNER T., *Surfactants and Acrylic Dispersion Paints: Evaluating Changes Induced by Wet Surface Cleaning Treatments*, 2013
- ORSEGA E. F., *Materiale didattico del corso Colorimetria*, Università Ca' Foscari, Venezia, A.A 2012/2013
- PALAZZI S., *La scienza del colore nell'arte e nella tecnica*, Nardini Editore, 1995
- PENZEL E., *Polyacrylates*, BASF, ULLMANN'S, 2000
- SCALARONE D., *Tesi di laurea, Polimeri acrilici reattivi da dispersioni acquose: caratterizzazione e studio dell'invecchiamento*, Università degli studi di Torino, 2011

- SCHOLZ W., BIELEMAN J., HEILEN W., FERNER U. and LÜERS, G. (2000) *Additives for Surface Modification*, in *Additives for Coatings* (ed J. Bieleman), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany
- SCRIVANTI A., Materiale didattico del corso *Polimeri per il restauro*, Università Ca' Foscari, Venezia, A.A. 2012/2013
- SCRIVANTI A., Materiale didattico del corso *Processi di polimerizzazione*, Università Ca' Foscari, Venezia, A.A. 2014/2015
- SLONE R. V., *Methacrylic Ester Polymers*, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2010
- STAVROUDIS C., DOHERTY T., *The Modular Cleaning Program in Practice: Application to Acrylic Paints*, 2013
- TOPÇUOĞLU O., ALTINAYA A., BALKÖSE D., *Characterization of waterborne acrylic based paint films and measurement of their vapor permeabilities*, 2006
- TURRI S., *Vernici, materiali, tecnologie, proprietà*, CASA EDITRICE AMBROSIANA, 2011
- UMATTINO A., Tesi di laurea triennale, *Studio della stabilità termo e foto-ossidativa di film pittorici*, Università Ca' Foscari, Venezia, A.A.2013/2014
- UNI AN ISO 2813:1999, *Paints and varnishes? Determination of specular gloss of non-metallic paint film at 20°, 60° and 85°*, 1999
- ZENDRI E., Materiale didattico del corso *Materiali per l'arte contemporanea*, Università Ca' Foscari, Venezia, A.A. 2014/2015

SITOGRAFIA

- www.konikaminolta.eu
- www.cts.it