



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

Scuola di Scienze
Matematiche
Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in Chimica
Curriculum Scienze Chimiche

**Fluidi nanostrutturati
per il dewetting di
film polimerici da
superfici di interesse
per i beni culturali.**

**Nanostructured fluids
for the dewetting of
polymer films from
surfaces of interest for
cultural heritage.**

Relatore

Prof.ssa Debora Berti

Correlatore

Dott. Michele Baglioni

Candidato

Orlando Cialli

A Vanna Andrei

Indice

1	Introduzione	7
2	Degrado e Restauro	10
2.1	Fenomeni di degrado	10
2.2	L'intervento restaurativo	12
2.3	Consolidamento	14
2.4	Fissativi	16
2.5	Resine acriliche	18
2.6	Paraloid B72	20
2.7	Vantaggi nell'utilizzo del PB72	21
2.8	Degrado del PB72	21
2.9	Problematiche connesse all'utilizzo del PB72	24
2.10	Problema nell'uso dei solventi	27
3	Principi teorici	28
3.1	Film polimerico	28
3.2	Solventi	29
3.3	Tensioattivi	30
3.4	Microemulsioni	34
3.5	Pulitura e controllo	39
3.6	Meccanismi di pulitura	40
3.7	Dewetting	42
4	Materiali e Metodi	47
4.1	Materiali	47
4.2	Preparazione di film di PB72 a spessore controllato	48
4.3	Preparazione di nanofluidi detergenti	50
4.4	Calcoli stechiometrici	51
4.5	Microscopia AFM	52
4.6	Microscopia confocale	56
5	Risultati	58
5.1	Misure in AFM	58
5.2	Misure di microscopia confocale	63
5.2.1	Film di 1 μm	68
5.2.2	Film di 100 nm	79
5.2.3	Confronto tra gli spessori di 1 μm e 100 nm	88
5.2.4	Film di 30 nm	89
5.2.5	Confronto con i casi precedenti	92

Indice delle abbreviazioni

W Acqua

PB72 Paraloid B72

PC Propilen carbonato

MEK Metil-etil-chetone

BS Biosoft N91-6

1-PeOH 1 Pentanolo

SDS Sodio dodecil solfato

CMC Concentrazione micellare critica

SPM Microscopia a scansione di sonda

AFM Microscopia a forza atomica

QEELS Quase elastic light scattering

SAXS Small angle X-ray scattering

SANS Small angle neutron scattering

SEM Misroscopia a scansione elettronica

EDX Energy dispersive X-ray analysis

FORS Fiber optics reflectance spectroscopy

FTIR Spettrofotometria IR in trasformata di Fourier

STD Deviazione standard

RSTD Deviazione standard relativa rispetto alla media

AC Assorbimento capillare

WP Permeabilità al vapore

PSD Pore size distribution

TSP Particolato sospeso totale

DP Grado di polimerizzazione

FD Forze di dispersione

T Temperatura

RH Umidità relativa

SOMMARIO

L'etica connessa al restauro dei beni culturali va progressivamente modificandosi e raffinandosi con il passare del tempo parallelamente ad una maggiore presa di coscienza dell'importanza storica, estetica, e utilitaristica del nostro patrimonio artistico. D'altronde proprio in quest'epoca dove si tende a portare più attenzione e fare uno studio più accurato sull'intervento restaurativo prima di effettuarlo, si ha anche il bisogno di interventi repentini in quanto le condizioni di conservazione dei beni culturali non sono mai state così aggressive a causa soprattutto di agenti di origine antropica. Date queste necessità verso la metà del ventesimo secolo il restauro, che prima veniva svolto da restauratori-artigiani, è divenuto restauro scientifico nel quale il restauratore, affiancato da altre figure specializzate come scienziati e storici dell'arte, può effettuare l'intervento in condizioni più sicure e controllate, solo dopo aver svolto un'accurata analisi del manufatto degradato e del tipo di intervento necessario. A causa dell'impellente richiesta di nuove soluzioni per la conservazione, il restauratore ha dovuto trovare la soluzione migliore tra quelle presenti in commercio, spesso non prodotte appositamente per l'utilizzo nell'ambito della conservazione. Tali soluzioni, ad esempio le resine polimeriche utilizzate come consolidanti, sono state largamente utilizzate in quanto nel breve periodo dopo l'applicazione non mostravano conseguenze negative. Dopo molti anni dall'applicazione però, tali resine si sono rivelate dannose in quanto degradabili e fonti di degrado secondario per l'opera d'arte. E' quindi di primaria importanza attualmente trovare un metodo per la rimozione di tali materiali polimerici per poter accedere al manufatto e effettuare un nuovo restauro con materiali più adatti. Nel presente lavoro si studiano dei nanofluidi composti da acqua, solvente e tensioattivo come agenti pulenti. Oltre all'efficacia nella rimozione, è fondamentale capire il meccanismo che sta alla base della pulitura effettuata con i fluidi nanostrutturati. In precedenti lavori è stato osservato un meccanismo di dewetting. Il processo di dewetting è particolarmente auspicabile durante la pulitura di una superficie artistica in quanto non lascia tracce di materiale estraneo e non provoca il distacco di materiale originale. I fluidi nanostrutturati sono molto efficienti per indurre il dewetting a causa della presenza di micelle stabilizzate dal tensioattivo che potrebbero avere il ruolo di serbatoio di solvente oppure di agente effettivamente attivo nella rimozione del polimero. Con tale lavoro si sono osservate le differenze tra i processi effettuati con o senza tensioattivo e tra i processi effettuati con due solventi diversi: PC e MEK. Inoltre si sono viste le differenze al variare dello spessore del film polimerico, da un massimo di 1 μm a un minimo di 30 nm. Come tecniche di indagine si sono utilizzate tecniche di imaging: microscopia a forza atomica per osservare l'uniformità e lo spessore dei film polimerici depositi; microscopia confocale per osservare lo svolgimento del processo di dewetting.

1 Introduzione

Il presente lavoro si inserisce all'interno di un più largo studio rivolto a trovare delle soluzioni alternative a quelle usate fino ad adesso per la pulitura di superfici artistiche ricoperte da film polimerici. Il patrimonio artistico subisce costantemente un processo fisiologico di aging, il quale può essere rallentato con un opportuno studio del manufatto stesso e delle condizioni di conservazione. I beni artistici più esposti al degrado sono sicuramente quelli outdoor, tra i quali quelli più importanti sono i dipinti murali. Verranno quindi di seguito spiegati i fenomeni di degrado con particolare attenzione per quanto riguarda il degrado degli affreschi. Il sintomo più importante del degrado delle superfici dipinte è sicuramente la perdita di adesione tra vari strati, questo può causare il distaccamento o l'esfoliazione di parti pittoriche che rende illeggibile l'opera. Come intervento necessario, in questi casi, si deve effettuare un consolidamento dello strato pittorico il quale può essere effettuato utilizzando consolidanti organici o inorganici. Verso gli anni sessanta del ventesimo secolo i restauratori hanno trovato numerosi vantaggi nell'applicazione di resine polimeriche (consolidanti organici) a scopo consolidante. Tali resine sono dei polimeri o copolimeri organici molto versatili in quanto è possibile modificarne le proprietà modificando la composizione o il processo di sintesi. Una delle resine maggiormente utilizzata è denominata commercialmente Paraloid B72. Il presente lavoro si concentra proprio su tale polimero in quanto lo si può trovare in un vastissimo numero di opere artistiche: dipinti murali e non. Il PB72 è stato largamente usato in quanto si pensava che non potesse degradarsi. Tuttavia nel lungo periodo successivo al restauro si sono notati dei processi degradativi ai quali va incontro il PB72. Tali processi degradativi possono essere molto dannosi anche per l'opera. Nel capitolo "Degrado e restauro" di tale lavoro si vuole dare una panoramica generale per quanto riguarda il degrado dei dipinti murali e le soluzioni che sono state applicate con i loro pregi e i loro difetti: le caratteristiche delle resine polimeriche con particolare attenzione al PB72 e i processi chimici degradativi ai quali esso va incontro.

Fino a qualche anno fa, la rimozione di film polimerici è stata effettuata utilizzando solventi organici. Tale pratica però presenta degli svantaggi in quanto le resine diventano nel tempo sempre più insolubili e i solventi organici hanno delle problematiche connesse al loro utilizzo: tossicità, costo, rideposizione. Tale lavoro è inserito all'interno di uno studio su metodi di pulitura che non prevedano l'uso di solventi puri, ma che utilizzino soluzioni più pratiche e ecologiche. La soluzione che è stata già proposta e studiata in lavori precedenti è l'utilizzo di microemulsioni. Una microemulsione è un flui-

do nanostrutturato composto da acqua, solvente organico e tensioattivo nel quale il componente maggioritario è di gran lunga l'acqua. Sono state studiate anche delle varianti composte da acqua/solvente, acqua/tensioattivo o, come nel presente lavoro, acqua/solvente parzialmente miscibile in acqua/tensioattivo, tali soluzioni non sono propriamente delle microemulsioni ma è corretto denominarle "nanofluidi". Vari test di laboratorio hanno mostrato l'efficacia dei vari fluidi nanostrutturati per la rimozione di un gran numero di resine da svariate superfici. Nel presente lavoro si sono testati più nanofluidi utilizzando acqua come fase disperdente, propilen carbonato o metil etil chetone come solventi parzialmente miscibili in acqua, BIOSOFT N91-6 come tensioattivo non ionico; nel capitolo intitolato "Principi teorici" si daranno le caratteristiche di ciascuno di questi componenti. Non solo è importante produrre nuove soluzioni per la detergenza, le quali possano poi essere inserite in commercio, ma è anche di larga importanza capire il loro funzionamento. Studiando il comportamento delle microemulsioni è apparso che il metodo attraverso il quale avviene la pulitura è un processo simile al dewetting. Il dewetting, o sbagnamento, è solo uno tra i vari processi con cui può avvenire la pulitura di una superficie, fortunatamente è un metodo "pulito" ed efficace, soprattutto nella sua applicazione alle superfici artistiche, in quanto non lascia residui e non provoca il distacco del materiale sottostante la resina. Nel capitolo "Principi teorici" si parlerà in generale delle proprietà dei costituenti del presente studio, per evidenziarne le caratteristiche singolari di ciascuno: film polimerico, solventi, tensioattivi, microemulsioni. Successivamente si darà una breve spiegazione di come vengono applicati, sui materiali artistici, tali fluidi nanostrutturati, dando uno sguardo alle tecniche ad impacco e con gel. Poi si darà una breve spiegazione dei vari metodi di pulitura e della teoria della detergenza per concentrarsi più approfonditamente sul processo di dewetting.

Il presente lavoro si colloca in una fase ancora molto lontana dall'applicazione pratica dei fluidi studiati. Infatti i test laboratoriali svolti si concentrano su sistemi modello composti da film polimerico sano depresso su vetro. E' importante notare che ci sono tantissime differenze tra i sistemi modello testati in tale lavoro e i sistemi reali per i quali si vuole studiare tali fluidi nanostrutturati. La differenza maggiore sta nel supporto: nel sistema modello si ha vetro mentre nei sistemi reali si ha intonaco ricoperto da uno strato pittorico. Le proprietà del vetro sono largamente diverse da quelle dell'intonaco, soprattutto per quanto riguarda la porosità. Altra differenza è lo stato della resina. Nel presente lavoro si fanno test su una resina sana, mentre molto più frequentemente si deve intervenire su resine già degradate. Altra differenza è lo spessore dello strato di resina. Nel presente lavoro si è

1 INTRODUZIONE

voluto studiare l'azione dei nanofluidi su film abbastanza sottili e vedere le differenze al variare dello spessore. Tale studio è importante per capire se al di sopra o al di sotto di un certo valore limite di spessore, sia necessario un determinato componente del fluido oppure se un componente sia eliminabile. I film polimerici quindi sono stati depositi con un processo di spin coating utilizzando p-xilene come solvente e si sono studiati dei film che vanno da 1 μm a 30 nm. Nei casi reali le resine vengono applicate spesso a pennello e, con tale metodo, difficilmente si raggiungono dei film così tanto sottili. L'ultima differenza è l'omogeneità dello strato di polimero. Il processo di spin coating è particolarmente vantaggioso in quanto permette di ottenere film lisci e a spessore regolare. Questo aiuta per quanto riguarda lo studio dei sistemi modello, ma rappresenta una differenza con i sistemi reali nei quali il film polimerico non è liscio e ha uno spessore variabile. Come tecniche di indagine si sono utilizzate due tecniche di imaging per due scopi differenti: microscopia a forza atomica e microscopia confocale. La microscopia a forza atomica, utile per indagare la morfologia di una superficie, è stata usata per misurare lo spessore dei vari film. Come detto precedentemente si è voluto indagare lo svolgimento del processo al variare dello spessore e quindi abbiamo dovuto misurare accuratamente l'altezza e la regolarità dei film polimerici. La microscopia confocale invece è utile per vedere direttamente il processo di dewetting nel suo svolgimento. Il microscopio confocale utilizza, come sorgenti luminose effettive, delle sonde fluorescenti che vanno inserite all'interno del campione stesso. La sonda utilizzata nel presente lavoro è la Cumarina 6, la quale viene deposita unitamente al polimero. Il microscopio confocale permette quindi di osservare un'area di film polimerico e contemporaneamente aggiungere la soluzione pulente. Nel capitolo "Materiali e metodi" si spiega nel dettaglio le modalità di deposizione dei film, le modalità di preparazione dei nanofluidi, i rapporti stechiometrici indicativi tra polimero e soluzione che vengono utilizzati. Successivamente si dà una rapida spiegazione del funzionamento teorico delle due tecniche di imaging utilizzate.

Nel capitolo "Risultati" si danno i risultati delle indagini svolte in microscopia a forza atomica e in microscopia confocale. Nel primo caso (AFM) si parlerà quindi degli spessori dei film ottenuti in relazione alla concentrazione di PB72 in xilene utilizzata e delle problematiche connesse all'ottenimento di film regolari al diminuire dello spessore. Nel secondo caso (microscopia confocale) si descriveranno i processi osservati per quanto riguarda le tempistiche, le geometrie, la forma e le dimensioni delle unità geometriche che si vengono a formare. Sono stati utilizzati sei diversi nanofluidi a uno, due e tre componenti, si è quindi potuto valutare la diversa efficacia e il diverso comportamento, soprattutto per quanto riguarda i due diversi solventi oppu-

re la presenza o meno del tensioattivo. Questo è importante per poter fare delle ipotesi sul ruolo svolto da ciascun componente nel processo globale di dewetting. Inoltre anche con tale tecnica si sono osservati film dal diverso spessore ed è stato possibile valutarne le differenze. Sullo spessore più piccolo, 30 nm, è stato anche indotto il dewetting per via termica e sono state osservate le conseguenze.

2 Degrado e Restauro

2.1 Fenomeni di degrado

Le principali cause di degrado per i manufatti artistici, conservati in ambiente outdoor (primi su tutti i dipinti murali), sono di natura fisica, chimica e biologica. Lo stato conservativo di un'opera d'arte è quindi frutto dell'azione sinergica di tutte le cause del degrado. I danni che esse arrecano si risentono spesso molto tempo dopo l'effettiva azione degradante e inoltre i sintomi si possono anche manifestare successivamente all'eliminazione della causa del degrado. Come cause di degrado fisico abbiamo la temperatura, l'umidità, che ne è la causa principale, il vento e la radiazione luminosa; le cause biologiche di degrado sono la presenza di piante, muschi, funghi, batteri e deiezioni animali; le cause chimiche di degrado sono la presenza di sali inquinanti, la deposizione di materiali sulla superficie e l'azione del particolato sospeso.

La temperatura (T) e l'umidità relativa (RH) sono strettamente correlate tra loro, in quanto sono inversamente proporzionali e influenzano molto gli equilibri di mobilità dell'acqua all'interno del paramento murale. Il vento fa un'importante azione abrasiva della superficie, in particolar modo quando è caricato di particolato sospeso composto da particelle metalliche o di natura carboniosa (TSP). La radiazione luminosa è fonte di degrado in quanto nessun materiale è completamente trasparente e quindi vengono assorbite inevitabilmente alcune lunghezze d'onda che con la loro energia possono indurre delle trasformazioni chimiche le quali favoriscono l'indebolimento dei colori, o fisiche come ad esempio dilatazioni differenziali le quali possono causare danni strutturali. Le deiezioni animali, in particolare il guano degli uccelli, sono particolarmente aggressive in quanto il fosfato di calcio contenutovi forma una crosta bianca altamente inerte, insolubile e coprente che rende illeggibile l'opera sottostante. L'acqua che fluisce all'interno della muratura può favorire la crescita di specie vegetali, funghi e muffe che intaccano l'opera [1]. L'azione dei venti carichi di aerosol marino, smog e TSP favorisce la deposizione di tali materiali sulla superficie dei dipinti [1].

2 DEGRADO E RESTAURO

2.1 Fenomeni di degrado

Sicuramente però la causa maggiore di degrado è l'azione di sali inquinanti in presenza di condizioni igrometriche variabili [2]. I sali più frequenti e pericolosi sono: solfati, nitrati, cloruri e ossalati.

- Solfati. Prodotti dal processo di solfatazione promosso dalla SO_2 dispersa nell'atmosfera attraverso la combustione dei carburanti a base di petrolio. L'anidride solforosa viene ossidata ad anidride solforica con una reazione catalizzata dal TSP e gli NO_x . L'anidride solforica poi ingloba acqua formando delle goccioline di acido solforico, componente delle piogge acide. L'acido solforico va a demolire la struttura carbonatica trasformando il carbonato in CO_2 e producendo gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Il gesso è altamente dannoso perchè non ha le proprietà strutturali del carbonato di calcio e la sua cella elementare è circa il doppio in volume di quella del CaCO_3 determinando quindi degli importanti stress meccanici al momento della cristallizzazione. E' possibile che nel processo di formazione del gesso superficiale ci sia un contemporaneo assorbimento di TSP, tale TSP fa cambiare il colore alla crosta di gesso che da bianco diventa nero. Queste croste nere che si formano sulla superficie sono altamente insolubili e altamente coprenti, inoltre essendo nere assorbono tutto lo spettro della radiazione che arriva dal sole e subiscono molti cicli di riscaldamento e raffreddamento. Queste escursioni di T causano degli equilibri di dilatazione e contrazione anisotropi del gesso che ne causano la rottura e il distaccamento. Il distaccamento della crosta nera è pericoloso in quanto è possibile un contemporaneo distaccamento della superficie sottostante lo strato di gesso [2][1]. Da un punto di vista analitico il gesso è rilevabile in FTIR a causa degli assorbimenti caratteristici a 3545 e 3405 cm^{-1} dovuti agli stretching simmetrici e asimmetrici del legame O-H; 1140 cm^{-1} dovuto allo stretching asimmetrico del S-O; 601 e 670 cm^{-1} dovuto ai bending del legame S-O [3].
- Nitrati. Possono essere prodotti per azione degli NO_x a loro volta prodotti dalla combustione dei carburanti. Una fonte altrettanto importante di nitrati è l'attività biologica. La presenza di nitrati infatti molto spesso è indice di presenza di materiale organico in putrefazione. I nitrati danno un assorbimento stretto a 1385 cm^{-1} in FTIR [3][1].
- Cloruri. Trasportati sulle opere dall'azione del vento sotto forma di aerosol marino [1].
- Ossalati. Prodotti dall'ossidazione parziale di composti organici usati come leganti pittorici quali proteine, oli e materiale polisaccaridico.

Gli ossalati sono molto inquinanti in quanto sono altamente insolubili e altamente coprenti.

Tali sali fluiscono in forma solubilizzata assieme all'acqua all'interno della muratura. La loro pericolosità è stimolata da variazioni di RH o variazioni di T (che comportano variazioni di RH). Ogni sale ha infatti un definito valore di RH di equilibrio con la soluzione satura. Per valori di RH superiori a quello di equilibrio si noteranno fenomeni di deliquescenza dove il vapore acqueo condensa sulla superficie di tali sali e li discioglie. Per valori di RH inferiori a quello di equilibrio si noteranno fenomeni di cristallizzazione dove il sale si presenta come efflorescenza sulla superficie o criptoefflorescenza in profondità. Questi sali vengono a cristallizzare all'interno dei pori e determinano degli elevati stress meccanici che possono portare alla perdita di adesione e formazione di microcraquelure (craquelure). La pressione del cristallo di sale p_c sulla superficie del poro è espressa dall'equazione:

$$p_c = p_e + \gamma_{LV}\kappa_{LV} + \gamma_{CL}\kappa_{CL} \quad (1)$$

con:

p_e = pressione nel liquido

γ_{LV} e γ_{CL} = tensioni superficiali delle interfaci liquido/vapore e cristallo/liquido

κ_{LV} e κ_{CL} = curvature delle interfaci.

La curvatura dell'interfase cristallo/liquido é esprimibile con questa equazione:

$$\kappa_{CL} = \frac{2}{r_p - \delta} \quad (2)$$

si vede quindi che la pressione del cristallo all'interno del poro é connessa con le dimensioni del poro stesso r_p . Più piccolo é il poro più é alto lo stress meccanico impartito dalla cristallizzazione salina. [3][4][1][5]

2.2 L'intervento restaurativo

Gli autori P. Mora, L. Mora e P. Philippot definiscono il restauro – o conservazione – come un giudizio critico che mira ad identificare l'oggetto con le sue proprie caratteristiche, a definire e a mettere in luce i valori o i significati particolari che lo distinguono e che, giustificandone la salvaguardia, fissano anche il fine ed il quadro delle operazioni tecniche che essa implica [5]. C. Brandi invece definisce il restauro come il momento metodologico

2 DEGRADO E RESTAURO

2.2 L'intervento restaurativo

del riconoscimento dell'opera d'arte, nella sua consistenza fisica e nella sua duplice polarità estetica e storica, in vista della sua trasmissione al futuro [6]. Quando ci si adopera per effettuare un intervento di restauro si devono tenere presente tre principi fondamentali:

- Durevolezza e stabilità. Il trattamento deve essere fatto con materiali stabili che non si degradano in quanto, mentre è noto il degrado primario del materiale da sanare, non è noto il degrado secondario dei materiali usati per il restauro. Quindi non si può sapere a priori in che direzione possa svolgersi il degrado dei materiali utilizzati per il restauro e non si può sapere se possa essere sanabile o meno. Inoltre l'intervento di restauro è fonte di stress per l'opera, quindi è di fondamentale importanza che l'intervento sia durevole nel tempo in modo che non debba essere ripetuto dopo un breve periodo.
- Reversibilità. L'intervento deve essere reversibile in quanto, nell'eventualità che il restauro non sia andato a buon fine, si devono poter togliere i materiali utilizzati, ripulire l'opera e effettuare il restauro in un'altra modalità. Inoltre a volte gli interventi di restauro rendono impossibile un contatto diretto con l'opera e quindi rendono difficili eventuali futuri restauri. In questo caso, se si presentano altre patologie è necessario rimuovere i materiali presenti per poter nuovamente agire sull'opera [7].
- Compatibilità. L'intervento di restauro mira a riconferire all'opera le proprietà originali e ciò è possibile solo utilizzando materiali compatibili. Quando è possibile è preferibile utilizzare i materiali originali stessi. Utilizzando materiali compatibili siamo sicuri che tali materiali non costituiscano fonte di degrado e inoltre molto spesso conosciamo già i fenomeni degradativi di tali materiali e li possiamo prevedere, prevenire e sanare.

Tali tre principi però sono difficili da attuare contemporaneamente in quanto sono spesso in antitesi tra di loro. Se un trattamento è stabile e durevole sarà difficile la sua rimozione e quindi sarà irreversibile. Se un materiale è compatibile interagirà molto bene con il materiale originale e anch'esso deve essere considerato irreversibile.

In generale si tende sempre a minimizzare gli interventi di restauro seguendo un principio che può essere definito di "Minimo Intervento". Tale principio sostiene che l'applicazione di un prodotto per il restauro o di una metodologia che interagisca materialmente e direttamente con l'opera è da vedersi come l'ultima soluzione in quanto tutti gli interventi di restauro sono

fonti di stress per l'opera stessa. Quello che si deve tentare di fare è "restauro conservativo": il degrado dei materiali è infatti da considerarsi un fenomeno fisiologico e naturale, si deve quindi agire sull'ambiente di conservazione per mantenere l'opera nelle condizioni meno aggressive e ritardare e rallentare il degrado. [7][6][1]

2.3 Consolidamento

Il consolidamento assieme alla pulitura è uno degli interventi di restauro più importanti e frequenti. La pulitura consiste nell'andare a rimuovere materiale estraneo come TSP, sali inquinanti, cera, depositi organici, agenti biologici eterotrofi o resine utilizzate in precedenti restauri. Per la rimozione di tali materiali si possono utilizzare mezzi meccanici, fisici, chimici o biologici [5][1].

L'intervento di consolidamento serve per ristabilire le proprietà di coesione e adesione al materiale degradato. La perdita di adesione si osserva quando si ha il distaccamento totale o parziale di uno strato di materiale dallo strato precedente (Fig. 2). Il distaccamento totale causa la caduta della parte degradata mentre il distaccamento parziale causa fenomeni di flaking, anche detti esfoliazioni. Tra le cause del fenomeno della perdita di adesione si può ricordare la salificazione all'interno dei pori, l'aggressione degli agenti atmosferici, la crescita di specie biologiche o la gelività. Si parla di gelività quando l'acqua contenuta all'interno dei pori diventa ghiaccio a basse T e espandendosi impartisce una pressione sulla superficie del poro stesso [5][1]. Tali perdite di adesione sono dovute alla rottura dei legami che si instaurano tra i vari strati di materiale, di particolare importanza è la perdita di adesione in corrispondenza delle varie interfasi che si possono avere (Fig. 1). Nei materiali lapidei e nel legno tali interfasi non sono presenti ma sono invece presenti nella stratigrafia di un paramento murale. Le interfasi sono dei punti di discontinuità particolarmente attaccabili da agenti degradanti che causano la perdita di adesione. L'intervento di consolidamento serve a "reincollare" lo strato distaccato a quello precedente instaurando nuovi legami tra tali strati.

2 DEGRADO E RESTAURO

2.3 Consolidamento

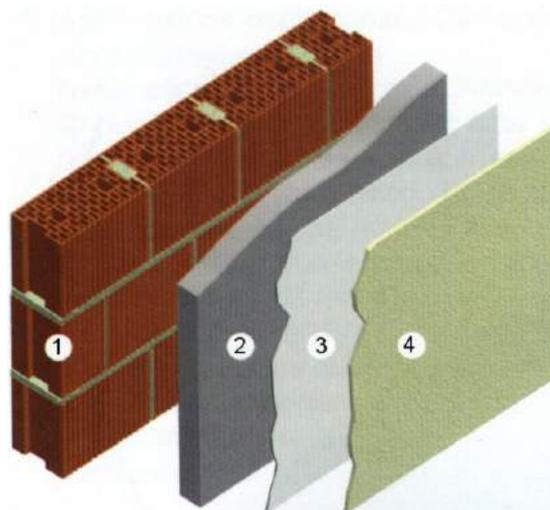


Fig. 1: Stratigrafia murale: 1.Laterizio 2.Arriccio 3.Intonaco 4.Strato Pittorico [5]

Gli scopi dell'intervento di consolidamento sono: reincollare lo strato distaccato a quello precedente instaurando nuovi legami tra tali strati, rinforzo dell'aderenza dello strato pittorico al supporto, rinforzo della coesione dello strato pittorico compromesso dalla disgregazione o da altre azioni abrasive con il legante, consolidamento dell'intonaco in profondità. [5][1]



Fig. 2: Pittura murale degradata

2.4 Fissativi

Si deve fare distinzione tra vari termini talvolta utilizzati impropriamente: consolidanti, adesivi e protettivi. Un consolidante è una sostanza che viene fatta penetrare allo stato fluido all'interno di un materiale con scopo di ricostruire in esso, attraverso un processo di presa, una tessitura coesiva quanto più omogenea e commisurata allo specifico contesto materico. Un adesivo è una sostanza che, interposta nella quantità minima indispensabile tra due superfici distaccate di un manufatto, è capace, a seguito di un processo di presa, di ristabilire una giunzione affidabile tra esse. Un protettivo è una sostanza con specifiche caratteristiche ottiche che viene applicata in forma di film sottile sulla superficie di un manufatto allo scopo di proteggerlo nei confronti dei diversi agenti ambientali [7]. Con il termine fissativo (talvolta usato come sinonimo di consolidante) si indica un sistema costituito da una sostanza adesiva e dal mezzo disperdente che viene impiegato per applicarla. Il consolidante serve per la sua azione risanante, deve agire in tempi brevi, riconsolidare la matrice degradata, rimarginare le microfessure o le perdite di adesione al supporto, consolidare lo strato pittorico in pittura murale, e proteggere le superfici dall'interazione con gli agenti degradativi esogeni. La fase disperdente serve per dare al consolidante le sue proprietà di liquido viscoso in modo che il consolidante possa essere applicato su superfici verticali o orizzontali. Tale fase è normalmente acquosa nell'impiego dei cosiddetti fissativi inorganici, mentre è di natura organica nel caso dei fissativi organici.

I fissativi possono essere classificati come inorganici e organici. Quelli inorganici hanno avuto un utilizzo solo recentemente perché sono sempre stati considerati dei trattamenti altamente irreversibili. Si va infatti ad immettere nel materiale da consolidare sali altamente insolubili e quindi non eliminabili come: BaCO_3 , BaSO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , SiO_2 , CaF_2 . D'altronde alcuni di tali materiali presentano un'elevatissima compatibilità con i materiali a base calcarea in quanto il CaCO_3 è il materiale originale e il BaCO_3 è un materiale estremamente compatibile. I fissativi organici che invece presentano caratteristiche opposte, venivano considerati altamente reversibili in quanto le resine sono solubili (in condizioni normali) e per andare a togliere una resina basta scegliere l'opportuno solvente per solubilizzarla. Tale reversibilità viene totalmente persa nel caso in cui si utilizzi una resina termoindurente che diventa totalmente insolubile dopo l'esposizione prolungata a sorgenti luminose [1]. I fissativi organici però sono delle sostanze altamente incompatibili, soprattutto con materiali inorganici di origine lapideo e para-

2 DEGRADO E RESTAURO

2.4 Fissativi

menti murali. Tale incompatibilità è dovuta a caratteristiche molto diverse come: porosità, bagnabilità, traspirabilità, polarità [5].

I fissativi organici sono per lo più resine polimeriche che possono essere acriliche, viniliche, epossidiche, siliconi o composti fluorurati. Tali resine devono avere alcune caratteristiche che ne rendano possibile l'utilizzo [5]:

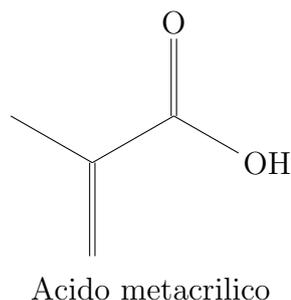
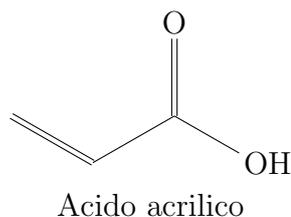
- Permeabilità: il materiale deve potersi muovere nell'opera per capillarità e diffusione evitando una deposizione esclusivamente superficiale ma anche evitando un eccessivo spandimento con diminuzione della concentrazione. L'esclusiva deposizione superficiale è da evitare in quanto si verrebbe a creare una pellicola che potrebbe staccarsi per poca aderenza, deterioramento o dilatazione differenziale. Il fissativo deve poter penetrare fino ad almeno 2-3 mm di profondità, in modo da evitare l'accumulo di materiale sulla superficie e la formazione di pellicole superficiali. Due fattori importanti sono il peso molecolare delle molecole di fissativo e la viscosità.
- Potere fissante: deve unire saldamente pigmenti, scaglie e frammenti di intonaco al supporto, deve poter sopportare il peso del frammento riadeso.
- Dispersione: il fissativo si trova in fase dispersa e le proprietà di mobilità dipendono dalla fase disperdente. Se il fissativo è disciolto nel solvente la permeabilità risulterà più elevata. Tale permeabilità è ridotta in fase dispersa a causa delle dimensioni delle particelle. Se il solvente è molto volatile viene impedita la diffusione del fissativo al momento dell'evaporazione.
- Polarità: si deve tenere presente che il fissativo va ad interagire chimicamente con il materiale da sanare, fissativi non polari penetrano più profondamente di quelli polari perché le attrazioni elettrostatiche con materiali fortemente polari sono minori. Inoltre solventi non polari penetrano più profondamente di quelli polari poiché la loro tensione superficiale è più bassa.
- Colore: il fissativo deve essere trasparente e incolore per non alterare il colore del materiale originale.
- Resistenza: deve resistere agli agenti degradanti atmosferici e biologici. Gli agenti biologici possono essere sempre presenti in quanto una muratura è un sistema dove l'acqua è in continuo movimento e ciò può favorire lo sviluppo di forme di vita. Deve avere una buona flessibilità che gli permetta di reagire agli stimoli esterni, ad esempio possibili urti.

- Adesività residua: deve trattenere meno particolato possibile che può causare l'opacizzazione. Sistemi che favoriscono l'elettricità statica attraggono maggiormente polvere e particolato.
- Costo: in generale - e soprattutto per trattare superfici dall'elevata estensione - è preferibile l'utilizzo di materiali poco costosi.

Prima dell'utilizzo delle resine polimeriche venivano impiegati fissativi naturali a base di latte, colle animali, tuorlo d'uovo o caseina. Tali materiali sono però poco resistenti alla degradazione, presentano bassa resistenza biologica e inoltre alimentano la presenza di forme di vita, si ingialliscono e nel tempo diminuisce la loro forza adesiva. L'uso di resine polimeriche ha raggiunto la massima diffusione nella seconda metà degli anni sessanta del ventesimo secolo. [8][7][5][1]

2.5 Resine acriliche

Il Paraloid B72 è un materiale organico polimerico facente parte della famiglia delle resine acriliche assieme ad altri polimeri come il Primal AC33, Plexiglass (PMMA), IBMA, Plexisol (BMA), Plectol. Altra importante classe di resine polimeriche sono quelle di natura vinilica. Si può ricordare una formulazione conosciuta commercialmente come Vinavil per l'abbondanza del suo utilizzo. Tutti i polimeri acrilici sono costituiti da due soli monomeri, eventualmente anche esterificati da catene alchiliche come metile, etile, butile: l'acido acrilico e l'acido metacrilico.

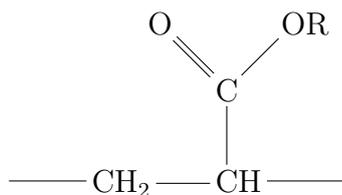


I polimetacrilati hanno una maggiore durezza rispetto ai poliacrilati, i quali sono, di solito, più gommosi e appiccicosi. In relazione a ciò i primi sono utilizzati per conferire alle miscele caratteristiche di durezza e resistenza all'acqua. I secondi trovano una maggiore utilizzazione come plastificanti [1][7]. I monomeri sono delle piccole molecole che presentano un gruppo carbossilico e un doppio legame C=C. L'apertura del doppio legame serve per la polimerizzazione. La grandezza di tale residuo diminuisce la durezza del polimero

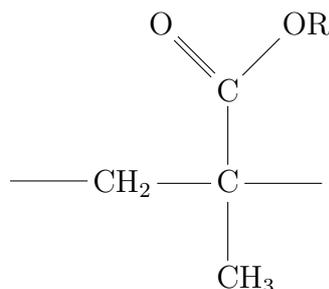
2 DEGRADO E RESTAURO

2.5 Resine acriliche

così le resine divengono più molli, hanno maggiori proprietà adesive e sono più facilmente solubili nei solventi apolari all'aumentare della grandezza del residuo.



Poliacrilato



Polimetacrilato

Tali polimeri sono prodotti con procedure di sintesi chimica che possono essere molto controllate e dare dei risultati con resa elevata. I metodi di produzione del polimero sono prevalentemente polimerizzazioni radicaliche che avvengono in soluzione, emulsione o sospensione [1]. La polimerizzazione in sospensione produce catene polimeriche a basso grado di polimerizzazione (DP), lavorando in emulsione si ha più controllo sulla sintesi variando le caratteristiche del tensioattivo. Tali resine vengono applicate come polimero già costituito o come miscela di monomeri che polimerizzeranno in situ; il vantaggio dato da questa tecnica è quello di favorire una maggior penetrazione della resina all'interno del supporto, senza che questa lasci tracce evidenti della sua presenza sulla superficie dell'oggetto trattato, in entrambi i casi viene utilizzata una fase liquida come fase solvente o disperdente che serve per impartire le proprietà viscosive necessarie affinché la resina venga depositata con le caratteristiche morfologiche richieste. La resina può essere applicata allo stato trasparente oppure unita a dei pigmenti che servono ad impartire colore alla superficie trattata. Le resine si possono applicare con varie modalità a seconda dei supporti da trattare: a spruzzo, a pennello, per immersione, per iniezione con siringa. Il processo di presa di tali resine (soprattutto per quelle già in forma di polimero prima dell'applicazione) coincide con l'evaporazione del solvente, a causa del riscaldamento e dello stripping dell'aria [7][5]. Tali resine hanno attirato l'attenzione dei restauratori in quanto apparentemente resistenti agli agenti atmosferici e all'invecchiamento. Altra caratteristica positiva è l'elevata trasparenza infatti presentano in media una trasmissione percentuale della luce bianca del 92% [1].

2.6 Paraloid B72

Il Paraloid B72 è una resina polimerica sintetica ampiamente usata per il consolidamento di materiali di interesse per i beni culturali, in particolare paramenti murali e tavole lignee. La sua composizione è Etilmetacrilato:Metilacrilato 70:30 (Fig. 3) e viene prodotto dalla Rohm & Haas, USA. Viene usato come protettivo di metalli e materiali compatti e per il consolidamento di materiali porosi come tufo, legno, intonaci, superfici assorbenti. Una delle fasi disperdenti più utilizzata per la sua applicazione è il tricloroetilene data la sua scarsa tossicità; si può usare anche toluene, isopropanolo, diluente nitro. Tali soluzioni vanno da concentrazioni di 5% a 10% di Paraloid. Il Paraloid si presenta in grani (gocce o pellets) trasparenti e incolori che vanno sciolti in un solvente con l'aiuto del calore. E' solubile in solventi con FD (forze di dispersione) da 40 a 70: chetoni (acetone), esteri (acetato di etile e di amile), idrocarburi aromatici (toluene, xilene) e clorurati (tricloroetilene), è inoltre solubile in DMSO, utilizzato soprattutto per la sua rimozione. E' tendenzialmente insolubile in idrocarburi alifatici (White Spirit). Le soluzioni che si vengono a formare possono avere un aspetto lattiginoso anche se risulteranno trasparenti dopo l'applicazione e il processo di presa. La sua temperatura di vetrificazione è circa $40^{\circ}C$ e il punto di fusione è di $150^{\circ}C$ [1][9]. Il Paraloid B72 utilizzato per la conservazione dei beni culturali ha una massa molecolare media di 100 000 Dalton [10].

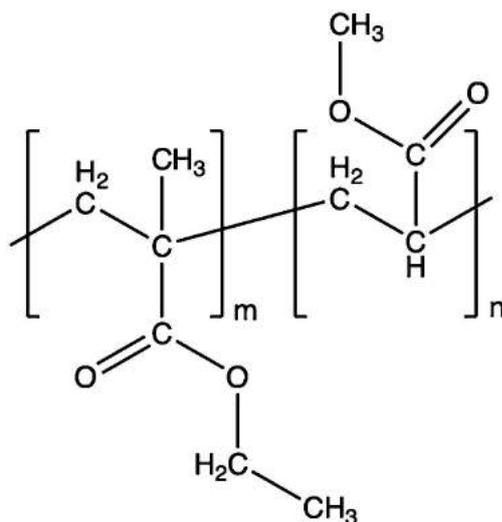


Fig. 3: Struttura del PB72. m:n = 70:30

2.7 Vantaggi nell'utilizzo del PB72

Il Paraloid, in quanto fissativo organico, è stato sempre utilizzato per il suo presunto comportamento reversibile. Quando il Paraloid è isolato, è solubile in numerosi solventi e si presumeva che tale solubilità si conservasse anche successivamente al suo utilizzo. Nonostante a volte possa apparire di colore lattiginoso quando viene sciolto nella fase liquida, diventa altamente trasparente e incolore dopo la sua applicazione e il processo di presa, permettendo un'elevata leggibilità dell'opera sottostante. Ha inoltre scarsa tendenza ad ingiallire nel tempo. E' possibile fare con il Paraloid dei film estremamente lisci e omogenei che permettano la riflessione speculare della luce e donano lucidità ai colori. E' altamente stabile e inerte alla degradazione (in condizioni normali), è ampiamente resistente alle condizioni climatiche più dure e ha una buona resistenza agli acidi principali, agli alcali, ai lubrificanti, e ai detersivi. Il prodotto disciolto nel solvente si conserva illimitatamente se tenuto ben chiuso.

Il trattamento con il Paraloid B72, riduce le microporosità, rendendo l'oggetto più compatto, meno friabile, riducendo l'assorbimento di acqua sia in superficie sia in profondità. Tra i suoi vantaggi segnaliamo la flessibilità, il fatto che non attrae la polvere, non produce deformazioni plastiche ed è molto stabile [11][9].

Si deve tenere inoltre presente che le aziende produttrici di resine polimeriche (in questo caso la Rhone & Haas) devono fare fronte a delle specifiche richieste di mercato, e il campo più influente per quanto riguarda il commercio delle resine acriliche è quello dell'industria dei coloranti (soprattutto acrilici e acrilonitrilici). Quindi il restauratore non ha potuto scegliere il prodotto adatto al restauro bensì si è dovuto adattare all'utilizzo del prodotto meno dannoso [8][7].

2.8 Degradamento del PB72

Il Paraloid B72 rispetto alle altre resine acriliche presenta un'elevata stabilità, ma il suo degrado è inevitabile in ambienti di conservazione con grandi escursioni di T di RH e ad alti valori di inquinamento (soprattutto quello fotochimico). I processi di degrado consistono essenzialmente in trasformazioni chimiche dovute all'azione di alcuni parametri: luce, temperatura, presenza di ossigeno, presenza di pigmenti, interazioni con il substrato, inquinamento atmosferico [1]. I principali effetti del degrado sono originati da processi chimici quali la reticolazione delle catene (cross-linking), la loro rottura (chain-scissioning), e l'ossidazione della catena principale o dei gruppi laterali legati [12][11][13].

I principali fenomeni di degrado chimico ai quali va incontro sono delle reazioni radicaliche quindi molto aggressive e casuali. Il monomero di acido acrilico presenta un atomo di idrogeno in posizione alfa particolarmente acido in quanto il carboanione che si formerebbe per deprotonazione è stabilizzato dal gruppo carbonilico elettrone-attrattore sia per effetto meno-induttivo sia per effetto di risonanza che va a spostare la carica negativa su un atomo di ossigeno. Tale comportamento fa sì che il legame C-H in alfa sia particolarmente debole, inoltre se l'idrogeno si staccasse con scissione omolitica del legame si formerebbe un radicale terziario e quindi particolarmente stabilizzato.

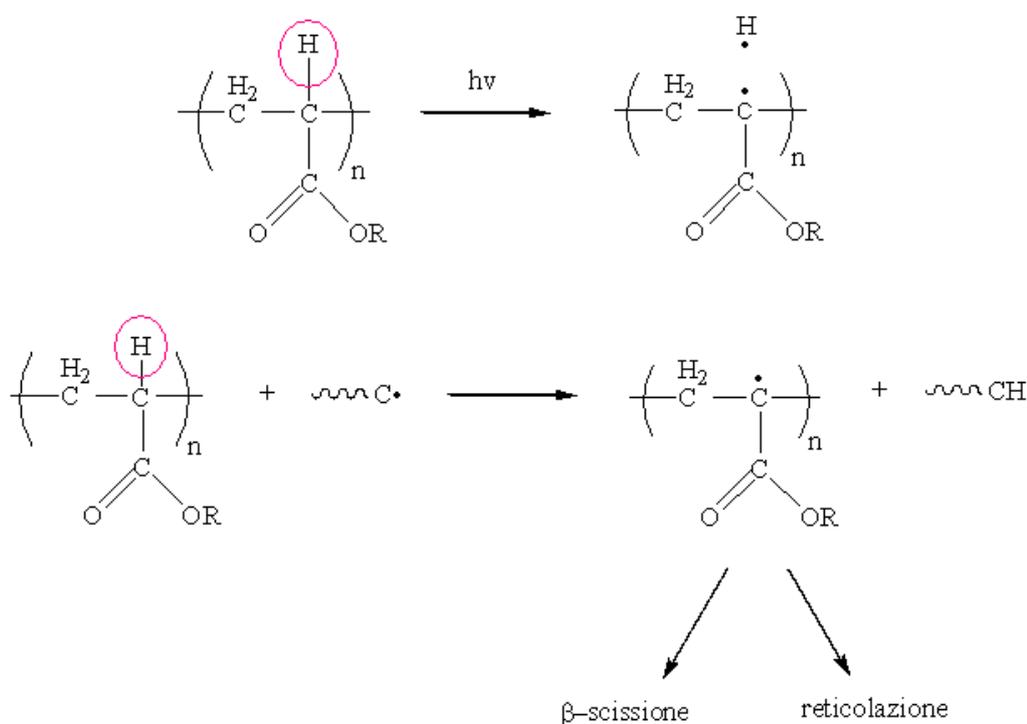


Fig. 4: Formazione di due radicali dalla posizione α

In effetti tale idrogeno si stacca con tale processo e si formano due radicali molto reattivi che vanno ad attaccare una moltitudine di altri substrati (Fig. 4). Inoltre è possibile anche la formazione di radicali da parte del residuo alchilico utilizzato per esterificare l'acido. I residui alchilici più reattivi sono sicuramente l'isobutile e il ter-butile che portano alla formazione di radicali secondari e terziari (Fig. 5). La loro reattività è importante perché potrebbero essere presenti in varie resine anche come impurezze (ad esempio nel Paraloid B27) e funzionare da promotori di attività radicalica.

2 DEGRADO E RESTAURO

2.8 Degradazione del PB72

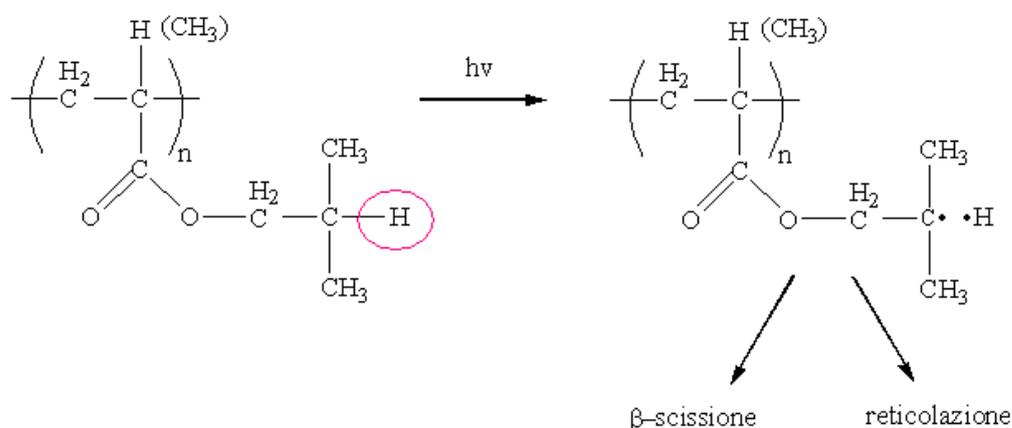


Fig. 5: Formazione di due radicali sul sostituente estereo

I polimetacrilati sono tendenzialmente più stabili dei poliacrilati perchè non hanno l'H in posizione alfa, tale posizione viene occupata da un gruppo metile [1]. A catalizzare queste reazioni c'è l'azione della luce, alla quale i prodotti sono costantemente soggetti. Nessun materiale è completamente trasparente, pertanto l'assorbimento d'energia può promuovere lo sviluppo di processi chimici d'alterazione. Questo è particolarmente vero nella regione spettrale dell'UV. L'energia è, in questo caso, sufficiente a rompere legami nelle catene polimeriche, e quindi a catalizzare le reazioni radicaliche [1]. E' inoltre possibile un'azione ossidativa da parte dell'O₂ atmosferico, anche questa azione è catalizzata dalla luce. La formazione di radicali, catalizzata dalla luce, porta alla formazione di gruppi perossidici per interazione con l'ossigeno. Tale intermedio è abbastanza stabile ma sotto azione di catalizzatori, o calore o luce, provoca l'ossidazione delle catene polimeriche e promuove effetti di cross-linking o chain-scissioning [1][12][11].

Tale comportamento può essere controllato con spettrometria di fluorescenza. Un film polimerico di Paraloid sano preparato in laboratorio presenta un massimo di emissione a 279 nm, dopo tale analisi è stata simulato l'invecchiamento del campione esponendolo ad una lampada a Hg 50W a media pressione per 20 ore ad una distanza di 20 cm, tale campione degradato presenta un massimo di emissione a 460 nm ascrivibile ai ponti di ossigeno fra le catene (è stato usato uno spettrofluorimetro Spex Fluorolog-2 FL 112) [12][13].

Si parla quindi di degrado foto-ossidativo. Uno dei sintomi maggiori di tale degrado è l'ingiallimento del polimero a causa di un shift batocromico del picco di assorbimento [14].

2.9 Problematiche connesse all'utilizzo del PB72

Nonostante le spiccate proprietà positive il Paraloid si è rivelato un materiale altamente degradabile e fonte di degrado stesso dell'opera sanata a causa di vari effetti secondari quali: transizione vetrosa, perdita di solubilità, cross-linking, abbattimento della traspirabilità. L'azione sinergica di questi fattori comporta fenomeni di infragilimento del film omogeneo di resina (effetto di shrinkage), diminuzione della solubilità, ingiallimento della resina, aumento della polarità, diminuzione della forza adesiva [8].

- **Transizione vetrosa:** tale transizione interessa alcuni materiali, soprattutto quelli polimerici e corrisponde al rammollimento del polimero a causa della formazione di una certa componente amorfa. Tale transizione è marcata nei polimeri perchè in tali composti è più difficile l'organizzazione molecolare in un reticolo cristallino in quanto le molecole sono molto lunghe e la loro traslazione e rotazione è particolarmente impedita. La transizione vetrosa viene stimolata dalla temperatura. Aumentando la temperatura si va a perdere componente cristallina e si aumenta la componente amorfa, in questo processo si perde di entalpia ma si ha una grande vantaggio entropico. La temperatura di transizione vetrosa è quindi un parametro importante, soprattutto quando questa è prossima o inferiore alla T_{amb} . Se la T_{vetr} è inferiore alla T_{amb} il polimero è sempre in fase amorfa e non può essere usato come fissativo. Se le due T sono vicine è possibile stimolare tale transizione con perdita delle proprietà strutturali. A seguito di tale transizione il polimero rammollisce e diventa appiccicoso, si perdono le proprietà consolidanti e la struttura del film liscio, con aumento del fenomeno di scattering. Tale fenomeno che porta all'opacizzazione e all'ingiallimento viene anche influenzato dal fatto che il polimero essendo appiccicoso ingloba il particolato sospeso (TSP) che diffonde la luce a causa del suo colore scuro e delle sue piccole dimensioni [1]. La T_{vetr} generalmente diminuisce all'aumentare della lunghezza dell'alchile estereo. La T_{vetr} del Paraloid è $40^{\circ}C$ quindi non particolarmente pericolosa, il problema consiste nel fatto che i prodotti del degrado del Paraloid hanno delle T_{vetr} molto più basse e nel range della T_{amb} . [1]
- **Perdita di solubilità:** il Paraloid era considerata una resina particolarmente resistente ma si è rivelata un materiale molto degradabile nelle condizioni degradanti alle quali sono esposte le opere artistiche. La catena di reazioni radicaliche che segue la formazione dei radicali nei modi appena descritti termina con la deposizione dei radicali sulle catene polimeriche già formate, questo porta ad un allungamento

2 DEGRADO E RESTAURO

2.9 Problematiche connesse all'utilizzo del PB72

delle catene che diventano progressivamente più insolubili in solventi organici. Questo ingrandimento delle catene può avvenire anche per reticolazione a seguito di processi di cross-linking. Tale processo è molto importante perchè rende il trattamento con Paraloid altamente irreversibile in quanto è sempre più difficile, nel tempo, andare a togliere il film polimerico attraverso processi di solubilizzazione. [12][11][1]

- **Cross-Linking:** quando viene depositato il fissativo, esso ha un certo grado di polimerizzazione, determinato in fase di sintesi. E' possibile però, a seguito del degrado foto-ossidativo, che avvenga in situ una ulteriore polimerizzazione, promossa dalla formazione dei radicali, che porti alla reticolazione e quindi alla formazione di legami tra varie catene polimeriche già formate. La foto-ossidazione implica solitamente un aumento di polarità e di peso per il chemi-adsorbimento di ossigeno. In questa maniera si passa da un polimero lineare ad un polimero ramificato con una struttura tridimensionale ed è possibile in questo processo che venga alterata la morfologia macroscopica del polimero. Si ha la formazione di rugosità e discontinuità sulla superficie che aumentano il fenomeno di scattering della luce con opacizzazione e ingiallimento dei colori. [12][13][1]
- **Abbattimento della traspirabilità e idrofilicità:** il Paraloid, a causa della sua natura organica è altamente incompatibile con alcuni materiali sui quali viene utilizzato, in particolare i materiali lapidei e i paramenti murali. Tali materiali sono caratterizzati da una certa porosità e traspirabilità, infatti, il reticolo inorganico costituito da particelle silicatiche e CaCO_3 presenta numerose discontinuità e quindi permette il passaggio di molti materiali liquidi e gassosi per diffusione e suzione capillare. Tale traspirabilità è di fondamentale importanza per il passaggio di aria e soprattutto acqua. L'acqua arriva all'interno dei materiali in varie modalità tra le quali possiamo indicare la pioggia, la formazione di condensa, la suzione capillare e il richiamo dell'acqua a causa degli equilibri di deliquescenza dei sali igroscopici. Tutti questi fenomeni (a parte l'assorbimento capillare) avvengono all'interfase tra strato esterno di materiale e atmosfera. Tale interfase è importante anche per l'uscita di acqua perchè rappresenta il fronte di evaporazione, cioè il punto di maggiore uscita dell'acqua per evaporazione. Tale evaporazione superficiale causa un richiamo sulla superficie dei sali disciolti in acqua e una loro cristallizzazione sotto forma di efflorescenze [1].

Tali efflorescenze essendo sintomo di degrado, vanno rimosse perchè sono composte da materiale estraneo e sono bianche (a causa dei sali in forma anidra), quindi impediscono la lettura dell'opera sottostante. Tuttavia le efflorescenze non costituiscono un grosso problema perchè si notano bene e sono facili da sanare con l'utilizzo di metodi di pulitura. L'applicazione di un film polimerico sulla superficie esterna crea una zona dalle caratteristiche di porosità e traspirabilità totalmente diverse da quelle del materiale originale ed in particolare si ha la riduzione di tali proprietà. Tale film polimerico quindi è una barriera alla traspirazione dei gas e al flusso di acqua e scompare in questo modo il fronte di evaporazione principale. L'acqua quindi non può evaporare e non si nota la formazione di efflorescenze superficiali, si vengono però a formare delle efflorescenze in profondità chiamate criptoefflorescenze. Tali criptoefflorescenze si formano prevalentemente in corrispondenza delle interfasi interne: arriccio-laterizio, laterizio-intonaco, intonaco-intonachino e, non avendo proprietà strutturali, causano la perdita di adesione in questi punti. Le criptoefflorescenze sono molto più difficili da sanare perchè non si vedono e quindi rimangono più tempo all'interno del muro, inoltre è più difficile la pulitura di materiale non superficiale. I danni causati dalle criptoefflorescenze si notano in un arco di tempo che va da 5 a 40 anni in dipendenza delle condizioni ambientali [1].

La variazione delle caratteristiche chimico-fisiche per applicazione di film polimerico è stata confermata da analisi su coefficiente di assorbimento capillare (AC), permeabilità di vapore (WP), angolo di contatto dell'acqua (θ), porosimetria (PSD) [12][11][5]. Vengono riportati a titolo esemplificativo dei dati tratti dall'articolo «Microemulsion in cultural heritage conservation to solubilise hydrophobic materials» [13]. Il coefficiente di risalita capillare viene ridotto del 70-85% (Fig. 6); la permeabilità al vapore ridotta del 40-50%; l'angolo di contatto aumenta da 30° anche fino a 100°; diminuisce la grandezza media dei pori.

$$- \text{WP } 43 \rightarrow 29 \text{ g m}^{-2}\text{day}^{-1}$$

$$- \text{AC } 0,56 \rightarrow 0,38 \text{ g cm}^{-2}\text{s}^{-1/2}$$

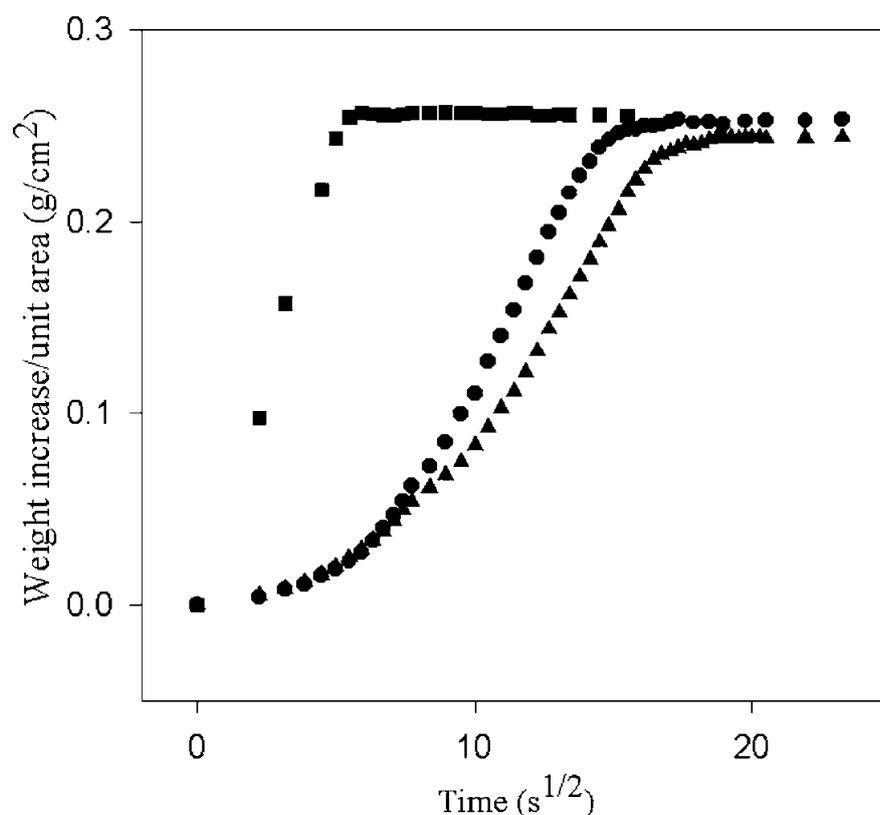


Fig. 6: Grafico di suzione capillare: \square .SenzaPB72 \circ, \triangle .ConPB72

2.10 Problema nell'uso dei solventi

La rimozione di questi strati polimerici è obbligatoria in quanto il degrado secondario delle resine è fonte di degrado dell'opera stessa, inoltre la presenza delle resine superficiali rende impossibile il contatto diretto con l'opera e quindi uno dei primi step di qualsiasi intervento restaurativo è la rimozione dei film polimerici esterni per poter intervenire sulla superficie. La rimozione da un manufatto di materiali utilizzati nei precedenti restauri è da inquadrarsi all'interno della classe di interventi restaurativi che va sotto il nome di pulitura [5].

Quando la resina ancora non ha raggiunto un alto grado di insolubilità è possibile pensare di rimuoverla con dei solventi (data la sua naturale solubilità) come xilene o cloroderivati, ciò però comporta vari problemi: costo nell'utilizzo di grandi quantità di solventi, tossicità intrinseca dei solventi, fenomeno della rideposizione e scarso controllo sull'azione del solvente [12][15][4][13].

La tossicità di una sostanza è definita come il potere di recare danno agli organi vitali. Tutti i solventi, oltre una certa soglia di concentrazione sono tossici. Tale soglia è stimabile con un parametro detto CMA: concentrazione media nell'acqua. La CMA, espressa in ppm, è la massima concentrazione tollerabile di vapori di solvente nell'aria per un lavoro di 8 ore al giorno per 40 ore settimanali. Oltre a problemi legati all'inalazione di vapori tossici si deve tenere presente anche l'assorbimento attraverso la pelle, la causticità e l'infiammabilità [5].

Il fenomeno della rideposizione ha luogo perchè, una volta che il solvente viene applicato, esso solubilizza la resina e poi entra per capillarità nella struttura porosa del materiale. Il solvente poi evapora dal fronte di evaporazione principale ritornando verso la superficie con un processo chiamato retrodiffusione. L'efficacia della retrodiffusione dipende dalla velocità di diffusione delle resine solvate all'interno del solvente. Se la velocità di evaporazione è maggiore della velocità di diffusione dei soluti il fenomeno della retrodiffusione non si verifica e si ha il fenomeno della rideposizione dove il solvente è evaporato ed ha lasciato il polimero all'interno dei pori del materiale. L'effetto esterno è quello di pulitura ma in realtà i materiali non sono stati rimossi, sono stati solo spostati all'interno della struttura porosa variandone la porosimetria [8][12][15][4][16][13].

A causa di tutti questi inconvenienti è utile cercare metodi di pulitura alternativi, che non prevedano l'utilizzo di solvente puro. Il metodo che è stato scelto e studiato in tale lavoro è l'utilizzo di fluidi nanostrutturati.

3 Principi teorici

3.1 Film polimerico

Qualsiasi tipo di film può essere classificato come "sottile" o "spesso", la differenza è che in un film spesso i fenomeni "di superficie" sono trascurabili rispetto a quelli "di volume" mentre in un film sottile anche i primi sono di grande importanza. Chiaramente non c'è una netta separazione tra le due categorie ma si può dire che film di spessore superiore a 100 nm sono da considerarsi "spessi" mentre quelli di spessore inferiore sono da considerarsi "sottili". Il parametro veramente importante per tale classificazione è il raggio di girazione delle molecole che compongono il film. La IUPAC definisce il raggio di girazione di un sistema rigido composto da corpi di massa m_i ,

3 PRINCIPI TEORICI

3.2 Solventi

posti alla distanza r_i dal centro di massa come [17]:

$$R_g = \sqrt{\frac{\sum_i m_i r_i^2}{\sum_i m_i}} \quad (3)$$

Il raggio di girazione quindi equivale alla distanza da un polo alla quale dovrebbe trovarsi tutta la massa della molecola affinché il momento di inerzia resti invariato. Tale misura (in forma quadratica media) è inoltre connessa alla distanza quadratica media testa- coda del polimero [18]:

$$\langle R^2 \rangle = 6 \langle R_g^2 \rangle \quad (4)$$

con: R = distanza testa-coda; R_g = raggio di girazione

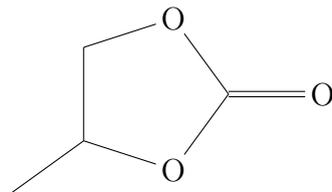
Per film poco spessi lo spessore è paragonabile al raggio di girazione, questo accade più frequentemente per i polimeri, i quali hanno raggi di girazione più alti, in questo caso il film viene detto “sottile”. Se invece lo spessore del film è di molto più grande del raggio di girazione i film si classificano come “spessi”. Basandosi su considerazioni esclusivamente stechiometriche, è possibile pensare che film più sottili siano più facilmente aggredibili dalle microemulsioni, tuttavia questo ragionamento potrebbe non essere valido. Un film di 1 μm contiene sia polimero nella fase bulk sia polimero nelle due interfasi polimero-vetro e polimero-soluzione, mentre si può approssimare che un film di 100 nm contenga solo polimero interfasale. Non è ancora chiaro se sia più semplice da parte di una microemulsione eseguire la pulitura di polimero dalla fase superficiale o dalla fase bulk, ciò dipende dalla natura delle interazioni polimero-polimero (nel bulk), polimero-vetro e polimero-soluzione (nelle interfasi). E' un'ipotesi il fatto che il polimero in un film sottile trovandosi maggiormente a contatto con il supporto venga trattenuto dal supporto stesso e ostacoli maggiormente la pulitura da parte della microemulsione.

3.2 Solventi

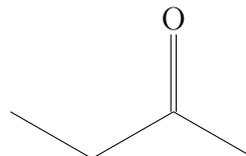
I solventi usati per la rimozione di film polimerici attraverso il processo di dewetting si classificano come “buoni” e “cattivi”. Si ha un “buon” solvente quando si instaurano delle forze di repulsione tra le catene di polimero quando esso viene trattato con il solvente. Il raggio di girazione aumenta, le catene si allontanano e si verifica il fenomeno di swelling. Si ha un “cattivo” solvente quando invece si instaurano delle forze attrattive. Il raggio di girazione diminuisce, le catene si avvicinano e si verifica il fenomeno di shrinking. Generalmente aumentando la temperatura un “cattivo” solvente

può diventare un “buon” solvente. Si ha un solvente “ideale” quando l’interazione catena polimerica-solvente è uguale all’interazione tra due catene polimeriche.

Nel presente lavoro sono stati utilizzati come solventi Propilene Carbonato (PC) e Metil Etil Chetone (MEK)



Propilene carbonato



Metil etli chetone

Per entrambi è stata già appurata un’alta efficienza nella pulitura delle resine acriliche. Il PC (4-methyl-1,3-dioxolan-2-one) è un solvente polare aprotico, ha una costante dielettrica di 65.1 e un momento di dipolo 4.94 Debye, nonostante ciò ha solo una parziale miscibilità in acqua. Il MEK (Butan-2-one) è un solvente polare aprotico con un momento dipolare di 2,76 Debye. La solubilità del PC in acqua a 20°C è circa il 20% e quella del MEK è del 24%. Sia il PC che il MEK si comportano come accettori di legami ad idrogeno da parte dell’acqua. Quindi quando vengono immessi in acqua, impegnano le molecole di acqua diminuendone il potere solvente verso altri soluti. Tale comportamento si nota con l’aggiunta di un tensioattivo il quale ha una solubilità minore in un sistema acqua-solvente organico rispetto a acqua pura. [10][19][20]

3.3 Tensioattivi

Il termine deriva dall’inglese “surfactant” letteralmente “surface active agent” cioè agente attivo alla superficie. Sono delle sostanze che abbattano la tensione superficiale dei liquidi e quindi agevolano lo sviluppo di superficie diminuendo l’energia interfasale. Sono sostanze anfifiliche costituite da due parti: una coda apolare idrofoba fatta da una catena alifatica ed una testa polare o ionica idrofila. Si possono classificare in base alla testa polare in (Fig. 7):

- Anionici Es: $R - SO_4^-$
- Cationici Es: $R - NR_3^+$
- Non ionici Es: $R - (O - (CH_2)_n)_m - OH$

3 PRINCIPI TEORICI

3.3 Tensioattivi

- Zwitterionici

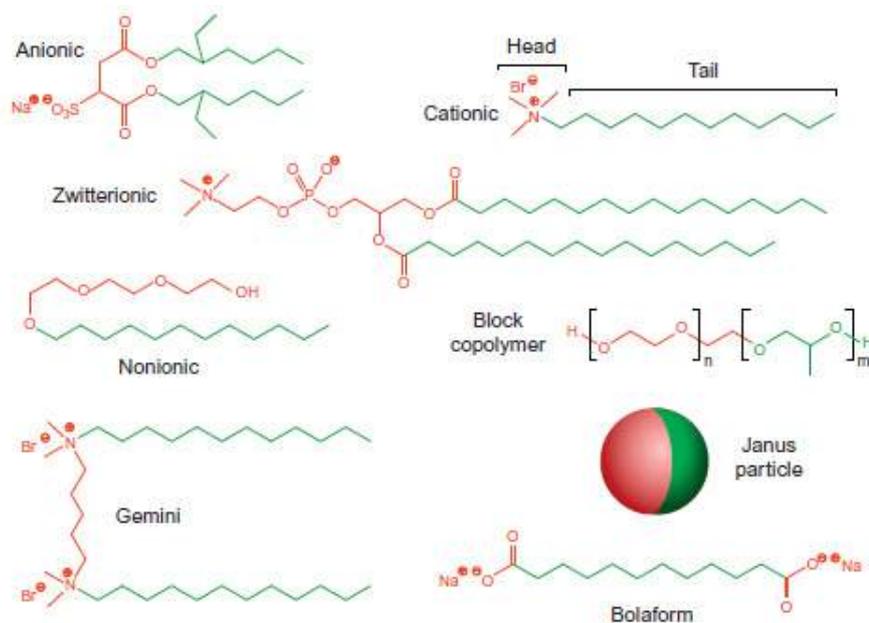


Fig. 7: Tipi di tensioattivi

Le caratteristiche della testa sono importanti per quanto riguarda l'affinità con le fasi acquose. La grandezza della coda apolare invece definisce l'affinità con le fasi organiche. Se il tensioattivo viene aggiunto ad una sola fase acquosa si posizionerà preferenzialmente sulla superficie immergendo la testa nella fase liquida e lasciando fuori la parte apolare. Via via che si aumenta la concentrazione tutta la superficie viene occupata ed il tensioattivo è costretto ad entrare nella fase bulk. Oltre ad una certa soglia di concentrazione chiamata "concentrazione micellare critica" (CMC) le molecole di tensioattivo nella fase bulk si auto-organizzano per formare delle micelle: strutture generalmente sferiche che offrono le teste polari all'esterno per interagire con la fase polare e le code apolari all'interno, generando una sacca apolare di nanodimensioni dispersa nella fase acquosa. [8][21][14]

La grandezza della catena alifatica è inoltre importante per la formazione della micella perchè per catene troppo piccole il tensioattivo è solubile in acqua, catene troppo grandi causano invece un ingombro sterico che rende più difficile l'impaccamento micellare. La lunghezza ottimale è 10-16 atomi di carbonio. Si può indagare la concentrazione alla quale si ha la CMC con misure di scattering a 90° . Prima della CMC la soluzione di tensioattivo è limpida, oltre la CMC la radiazione incidente viene diffusa su tutto l'angolo solido dalle micelle formatesi.[21][14]

Da un punto di vista termodinamico possiamo spiegare la formazione delle micelle con il modello della separazione di fase, nel quale associamo il fenomeno della micellizzazione ad un'effettiva separazione di fase. A bassa concentrazione il potenziale del tensioattivo disciolto è:

$$\mu_{\text{ta(sv)}} = \mu_{\text{ta}}^{\circ} + RT \ln[S] \quad (5)$$

alla CMC il potenziale del tensioattivo nelle micelle deve essere uguale al potenziale del tensioattivo disciolto nel solvente

$$\mu_{\text{ta(mic)}} = \mu_{\text{ta}}^{\circ} + RT \ln CMC \quad (6)$$

l'energia libera del processo di micellizzazione è quindi

$$\Delta G = \mu_{\text{ta(mic)}} - \mu_{\text{ta}}^{\circ} = RT \ln CMC \quad (7)$$

siccome la CMC è generalmente largamente inferiore di 1M, il ΔG è solitamente negativo e la micellizzazione alla CMC è un processo spontaneo [20].

Il processo di formazione delle micelle è anche favorito da un fattore entropico. Quando una catena alchilica è circondata da acqua, le molecole di acqua che la circondano sono molto ben ordinate. Se la catena alchilica entra all'interno della micella c'è un drastico aumento di entropia per le molecole della fase acquosa e ciò favorisce il processo di formazione delle micelle. Quest'effetto viene definito "effetto idrofobico" è alla base del fatto che la CMC diminuisca all'aumentare della lunghezza delle catene.

La solubilità del tensioattivo nella fase disperdente dipende dalla temperatura, abbassando la temperatura la solubilità diminuisce e il tensioattivo tende a precipitare. Esiste una temperatura particolare chiamata temperatura di Krafft alla quale la solubilità del tensioattivo è uguale alla CMC. Quindi sotto tale temperatura è impedita la formazione delle micelle.

Un'altra funzione del tensioattivo, oltre quella di favorire la formazione di superficie di contatto è quella di stabilizzare le particelle in fase dispersa. Utilizzando un tensioattivo l'aggregazione e la flocculazione delle particelle disperse è prevenuta dal fatto che le particelle, ricoperte superficialmente dal tensioattivo, si respingono vicendevolmente ad esempio attraverso forze elettrostatiche [20].

Di particolare importanza sono i tensioattivi non ionici, tra i quali menzioniamo i BIOSOFT, classe di tensioattivi non ionici dalla formula generale

3 PRINCIPI TEORICI

3.3 Tensioattivi

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_x-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_y-\text{OH}$ o C_jE_n . Nel presente lavoro si è utilizzato un solo tensioattivo di tale famiglia: $\text{C}_{9-11}\text{-E}_6$, di seguito chiamato "tensioattivo" o per brevità "BS". Tali tensioattivi sono molto più deteriorabili di quelli ionici e quindi più ecologici, inoltre si producono a partire da materie prime rinnovabili. I tensioattivi non ionici hanno una cinetica più veloce nel formare le micelle e tale processo è solo scarsamente influenzato dalla presenza di sali in soluzione, mentre la presenza di ioni salini in soluzione altera il comportamento di un tensioattivo ionico. Una caratteristica particolare di tali tensioattivi è la ridotta differenza di dimensioni tra code e testa, talvolta infatti la testa polare ha le dimensioni uguali se non maggiori alla coda e ciò può cambiare la modalità di formazione della micella. Inoltre un'altra loro caratteristica è la presenza di una temperatura di cloud point. Aumentando infatti la T si impartisce maggiore energia cinetica alle molecole di acqua che solvatano il tensioattivo, in tali condizioni si nota una perdita di solubilità fino ad una temperatura tale da far avvenire la divisione del sistema (dispersante + tensioattivo) in due fasi distinte con opacizzazione della soluzione precedentemente trasparente [21][14][22]. Per il $\text{C}_{9-11}\text{-E}_6$ la T di cloud point è circa 58°C per una soluzione al 5% in acqua. Avvicinandosi al cloud point le dimensioni delle micelle aumentano fino ad arrivare a dimensione teoricamente infinita in corrispondenza del cloud point dove si può immaginare di avere una sola grande micella.

Il tensioattivo utilizzato nel presente lavoro ha una CMC di 0,0250 % m/m. [22]

Inoltre i tensioattivi non ionici sono caratterizzati generalmente da una CMC più bassa in quanto la formazione delle micelle non è ostacolata dalla repulsione elettrostatica tra le teste ioniche che si trovano vicine. Si ha quindi un maggior risparmio economico e minori problemi di deposizione di tensioattivo non volatile sulla superficie. [8][10][22]

In generale le micelle possono avere strutture diverse da quella sferica (Fig. 8). Uno dei fattori importanti per definire la forma delle micelle è il rapporto di impaccamento, il quale collega la forma con il raggio di curvatura delle micelle:

$$N_S = \frac{V_C}{L_C \sigma_A} \quad (8)$$

con:

N_S = rapporto di impaccamento

V_C = volume della parte idrofona del tensioattivo

L_C = lunghezza della catena alchilica

σ_A = area delle teste polari del tensioattivo

Particelle sferiche sono connesse ad un $N_S \approx 0,33$; particelle cilindriche hanno $N_S \approx 0,5$. Conformazioni a due strati hanno $N_S = 0,5-1$. Il rapporto di impaccamento è anche utile per decidere che tipo di tensioattivo utilizzare a seconda del tipo di sistema che si deve stabilizzare. Tensioattivi con $N_S < 1$ sono più adatti a sistemi oil-in-water, tensioattivi con $N_S > 1$ sono più adatti a sistemi water-in-oil [20].

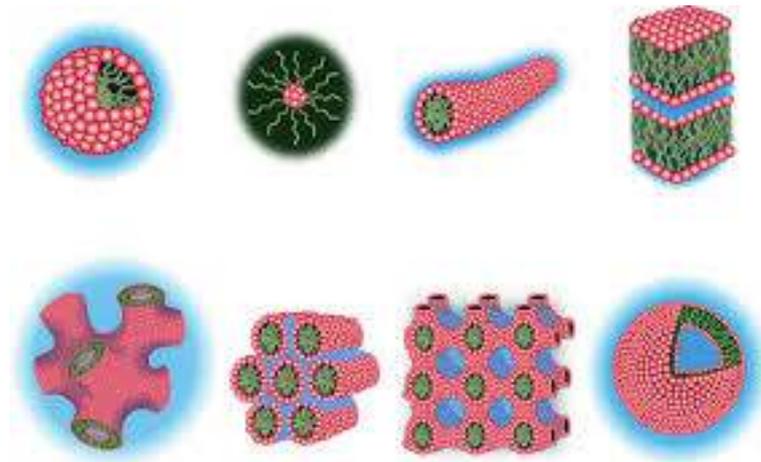


Fig. 8: Forma delle micelle: Sferica, Sferica inversa, Cilindrica, Lamellare, A geometria casuale, A geometria esagonale, A geometria cubica, Vescicolare

3.4 Microemulsioni

Una microemulsione è un fluido nanostrutturato composto da più componenti: acqua (fase disperdente), olio (sinonimo di solvente organico: fase dispersa, possono essere anche più di uno), tensioattivo (ed eventualmente co-tensioattivo). Se si usa una composizione fatta solo da acqua e tensioattivo si parla di soluzione micellare, se si aggiunge anche uno o più solventi si parla di microemulsioni. Le soluzioni micellari non sono utili quanto le microemulsioni per la rimozione di materiale organico [8].

Non è semplice dare delle definizioni rigorose di tali sistemi. La definizione data da Lindman e Danielsson è : "Sistema liquido, stabile e omogeneo, otticamente trasparente, isotropico e a formazione spontanea, costituito da due liquidi mutualmente insolubili; uno dei quali disperso nell'altro sotto forma di micelle stabilizzate da un anfifilico" [23].

Con le microemulsioni si sfruttano le proprietà pulenti del solvente e le proprietà diffusive della fase disperdente (più compatibili con i paramenti murali). Si ha un notevole risparmio di solvente e si abbatta la tossicità. Inoltre si elimina il problema della rideposizione perchè l'acqua costituisce

3 PRINCIPI TEORICI

3.4 Microemulsioni

una barriera idroflica tra il substrato murale e le micelle. La capacità detergente di queste formulazioni è dovuta alla elevatissima area superficiale delle micelle il cui raggio è nel range dei nanometri [8].

Tali emulsioni possono essere oil-in-water (olio disperso in acqua) o water-in-oil (acqua dispersa in olio). Le emulsioni di interesse sono i sistemi oil-in-water dove la percentuale di acqua è molto alta, da valori di 80% fino ad oltre il 90% [23].

In una normale emulsione (o macroemulsione) la fase dispersa viene stabilizzata da degli emulsionanti; molte classi di molecole possono svolgere questo ruolo. Nelle microemulsioni il solvente viene stabilizzato dal tensioattivo che, a concentrazione superiore alla CMC, si organizza in micelle che inglobano la fase apolare legandola con le code apolari e offrono la testa polare per l'interazione esterna con la fase acquosa. L'emulsificazione di tali sistemi è un processo spontaneo. Al contrario delle micelle formatesi nelle macroemulsioni, tali micelle formatesi nelle microemulsioni sono dei sistemi termodinamicamente stabili. La stabilità termodinamica delle microemulsioni deriva da un bilancio energetico tra l'entropia connessa alla dispersione di un volume noto di olio in acqua che si organizza in aggregati e il costo entalpico per lo sviluppo di superficie interfase compensato dall'abbassamento della tensione superficiale dato dal tensioattivo. In più si deve considerare un contributo elastico che conta il dispendio energetico nel curvare la disposizione del tensioattivo rispetto alla sua normale curvatura per generare una micella [8]. E' possibile anche stabilizzare maggiormente il sistema con l'aggiunta di un cotensioattivo che aiuta la formazione delle micelle e abbassa ulteriormente la tensione superficiale delle micelle, il che comporta una energia interfase (ΔE) tendente a 0 e quindi un dispendio energetico trascurabile nel creare superficie micellare.

$$\Delta E = \gamma \Delta A \tag{9}$$

Tali microemulsioni sono stabili sia dal punto di vista cinetico che da quello termodinamico. Possiamo controllare la stabilità delle microemulsioni con analisi di scattering della luce, infatti tali sistemi contengono delle micelle molto piccole che non danno effetto Tyndall e la quantità di luce diffusa è indice del processo di separazione tra la fase dispersa e la fase disperdente. Possiamo quindi valutare in quali range di concentrazione di solvente, tensioattivo e cotensioattivo il sistema si presenta come una fase unica o come due fasi separate (Fig. 9) [15].

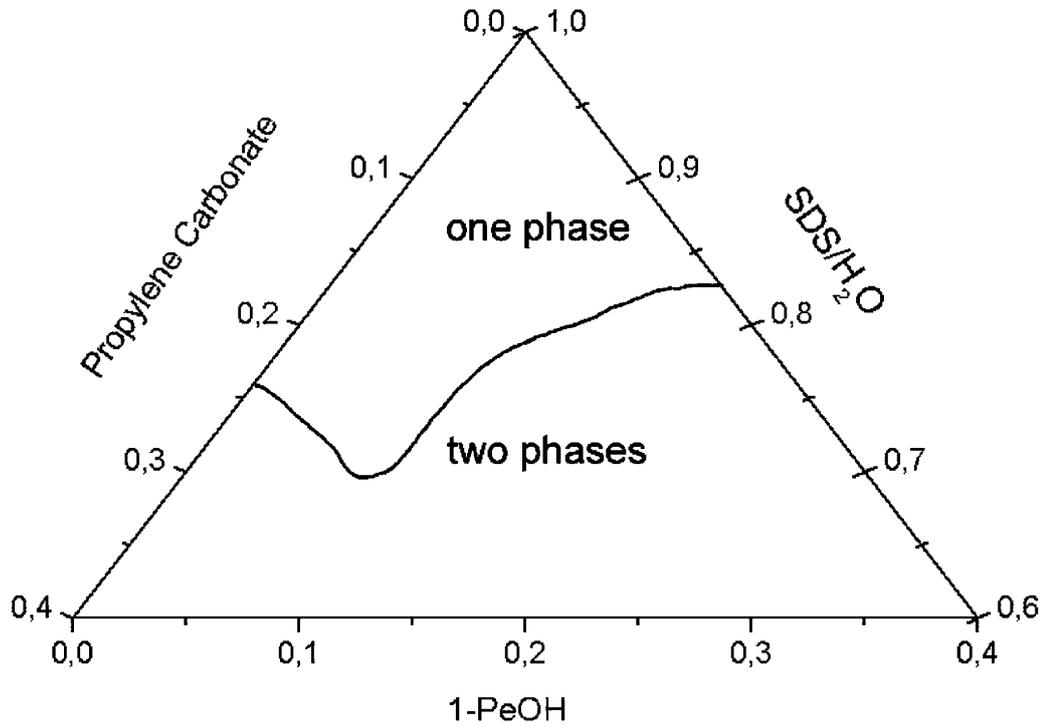


Fig. 9: Diagramma di fase per un sistema H₂O, PC, 1-PeOH, SDS

Possiamo determinare la grandezza media delle micelle una volta conosciute le frazioni in volume delle due fasi e del tensioattivo. Il volume totale della fase dispersa è dato da [16]:

$$V\phi_d = n\frac{4}{3}\pi R^3 \quad (10)$$

con:

V = volume totale

ϕ_d = frazione in volume della fase discontinua

n = numero di micelle

R = raggio medio delle micelle

Assumendo che tutto il tensioattivo si disponga sull'interfase perpendicolarmente all'interfase stessa, il volume occupato dal tensioattivo è dato da:

$$V\phi_t = n4\pi R^2 L_t \quad (11)$$

con:

L_t = lunghezza della molecola di tensioattivo

ϕ_t = frazione in volume del tensioattivo

3 PRINCIPI TEORICI

3.4 Microemulsioni

dividendo membro a membro si ottiene

$$R = \frac{3L_t\phi_d}{\phi_t} \quad (12)$$

Si vede quindi come la grandezza delle micelle dipenda direttamente dalla lunghezza del tensioattivo [20].

Altro fattore che influenza la grandezza delle micelle è la presenza e la quantità di solvente, e inoltre la modalità di interazione tra solvente e micella. Per un sistema composto da MEK e tensioattivo non ionico si nota che la grandezza delle micelle diminuisce all'aumentare della concentrazione di solvente (Fig. 10). I diametri riportati nel grafico seguente sono stati misurati con una tecnica di diffusimetria $^1\text{H-NMR}$. I due set di dati (rosso e nero) sono relativi a due tensioattivi non ionici molto simili tra di loro ($\text{C}_{9-11}\text{E}_6$, $\text{C}_{9-11}\text{E}_{5.5}$).

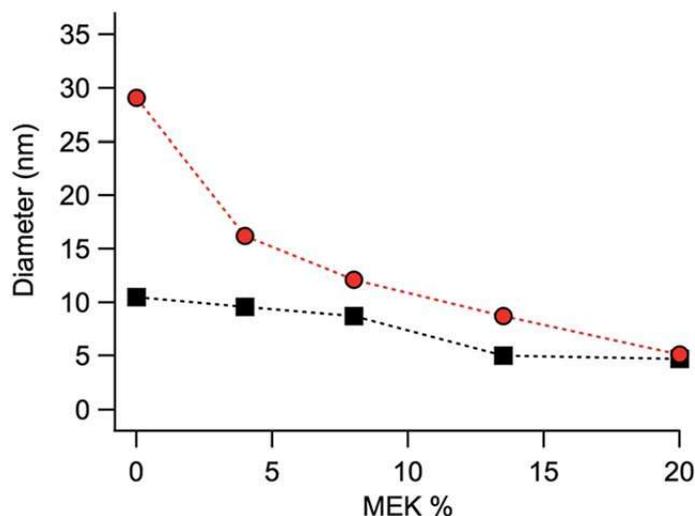


Fig. 10: Grandezza delle micelle in funzione della concentrazione di MEK

Tale comportamento fa pensare che il MEK non entri all'interno delle micelle. E' possibile che ci sia a volte un equilibrio di ripartizione del solvente tra bulk e micelle [10].

E' molto importante definire la grandezza delle micelle e la CMC, concentrazione minima di tensioattivo per avere la formazione delle micelle nella fase bulk. La grandezza delle micelle disperse può essere valutata con misure di scattering (QELS, SAXS, SANS) [13][15][11].

In alcune microemulsioni si nota che la grandezza delle micelle è indipendente (per certi range di concentrazione) dalla concentrazione del tensioattivo e ciò è positivo perchè si possono fare delle emulsioni con poco tensioattivo conservando le proprietà chimico-fisiche delle micelle.

Uno dei sistemi precedentemente studiato è quello fatto da acqua (W) come fase disperdente, Propilencarbonato (PC) come fase dispersa, Sodio dodecilsolfato (SDS) come tensioattivo e 1-Pentanololo (1-PeOH) come cotensioattivo [15][16][4].

Si possono preparare varie formulazioni cambiando le percentuali di ogni componente. Il SDS ha una CMC di 8 mM, la quale diventa circa 16 mM in presenza di PC. In assenza di cotensioattivo le micelle di SDS hanno forma sferoidale mentre aggiungendo il 1-PeOH le micelle si allungano a forma di cilindro (transizione sphere-to-rod). La forma delle micelle può essere dedotta da misure sui coefficienti di diffusione calcolati con l'equazione di Stokes-Einstein [16][10].

$$D = f_{\text{geom}} \frac{K_b T}{\eta} \quad (13)$$

con:

D = coefficiente di diffusione

f_{geom} = fattore che dipende solo dalle caratteristiche geometriche della molecola

K_b = costante di Boltzmann

T = temperatura assoluta

η = viscosità del mezzo disperdente

Aggiungendo anche il PC si nota che il coefficiente di diffusione della micella aumenta e questo fa pensare ad un nuovo arrangiamento morfologico che ritrasforma la micella dalla forma cilindrica a diffusione lenta alla forma sferica a diffusione veloce (transizione rod-to-sphere) [16].

Ciò è confermato anche dal fatto che ad alta concentrazione di PC il raggio idrodinamico della micella è paragonabile con la grandezza del tensioattivo, caratteristica ascrivibile alla geometria sferica. Inoltre in presenza di PC viene ridotta la grandezza delle micelle e il numero di aggregazione, con un aumento della superficie efficace. Di tutti questi componenti il SDS è l'unico non volatile che può rimanere dopo il trattamento con impacco, la sua presenza viene controllata con microscopia a scansione elettronica accoppiata a spettroscopia a raggi X (SEM-EDX). Se tale composto è presente si rileverà la presenza di Na, altrimenti vengono rilevati elementi dalla presenza naturale come Ca, Al, Si, in quanto costituenti dell'intonaco [15][21].

Nel presente lavoro si è utilizzato un fluido nanostrutturato composto da acqua, tensioattivo e una fase organica (PC o MEK) parzialmente miscibile in acqua. Per questo non è corretto riferirsi a tali formulazioni con il termine "microemulsione", in quanto acqua e olio, in una microemulsione sono da

3 PRINCIPI TEORICI

3.5 Pulitura e controllo

considerarsi totalmente immiscibili. Sarebbe più corretto usare il termine "nanofluido".

3.5 Pulitura e controllo

Le microemulsioni vengono applicate con il metodo dell'impacco controllando tempi di applicazione e temperatura e proteggendo il substrato con carta giapponese. Un impacco è costituito da polvere di cellulosa che viene imbevuta di soluzione. La cellulosa grazie alla sua idrofilicità intrappola la soluzione. Inoltre la cellulosa, quando è inumidita, presenta delle caratteristiche adesive e può essere applicata alla superficie. Tra impacco e superficie da trattare viene posto un foglio protettivo di carta giapponese, fatto di microfibre di cellulosa [12][15][4][14][11][13].

Una volta tolto l'impacco si lava la superficie con acqua deionizzata o si fa un secondo impacco con solo acqua per rimuovere eventuali tracce di tensioattivo rimaste. Per essere sicuri che il materiale asportato sia effettivamente la resina, si possono fare degli spettri FTIR prima e dopo il trattamento. Se, come nel presente caso, si rimuove una resina acrilica come il PB72, si vede la scomparsa di un intenso assorbimento tra 1750 e 1725 cm^{-1} dovuto allo stretching del legame C=O del gruppo acrilico [4][14].

Si nota inoltre che il substrato pulito ha riacquisito parzialmente le proprietà di bagnabilità in quanto l'angolo di contatto diminuisce avvicinandosi al valore della superficie non trattata con la resina. Con analisi SEM è possibile apprezzare la superficie prima e dopo la rimozione della resina che prima si mostra liscia e regolare a causa dello strato di polimero e dopo mostra la naturale rugosità della matrice di intonaco [12][15][14][11]. Presenza e rimozione dei film polimerici possono anche essere seguite con indagini di microriflettanza e riflettanza a fibre ottiche (FORS) nel range di frequenze MIR [4].

Alternativamente alla tecnica dell'impacco si possono applicare le soluzioni detergenti confinandole in un gel, metodo estremamente versatile e comodo per il restauratore. Si ha un'elevata efficacia e controllo dell'intervento. Il gel non rilascia vapori diminuendo la tossicità, minimizza la penetrazione eccessiva del detergente, è molto adesivo e quindi si può utilizzare sia in verticale che su pareti orizzontali [8]. Un gel è composto da un reticolo tridimensionale fatto da molecole polimeriche tenute insieme da forze deboli (si parla di gel fisici) o legami covalenti (gel chimici). Tale reticolo tridimensionale è altamente poroso ed è in grado di assorbire e trattenere una grande quantità di fase liquida a causa di legami che si instaurano tra il liquido e le catene organiche costituenti il reticolo. I gel si classificano come idrogel o organogel a seconda della natura della fase liquida. La fase liquida contenuta nel gel

ha funzione detergente; la parte solida che costituisce il reticolo impartisce le proprietà di ritenzione. Le proprietà di ritenzione dei gel sono di fondamentale importanza per decidere quanta fase detergente può assorbire, quanta ne può rilasciare e con quale velocità. Una delle problematiche connesse all'uso di gel fisici può essere che le forze di adesione tra gel e superficie siano più forti delle forze di coesione tra le catene del gel e in fase di rimozione si lascino dei residui di gel adesi alla superficie.[11][23]

3.6 Meccanismi di pulitura

Quando si parla di pulitura di uno strato di materiale attraverso una fase liquida contenente acqua e tensioattivo i primi meccanismi di solvatazione ai quali si pensa sono: emulsione, roll-up, solubilizzazione (Fig. 11) [8].

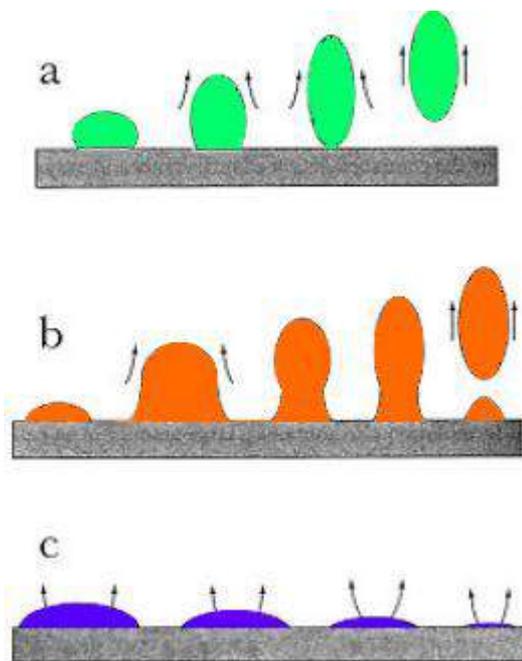


Fig. 11: a. Solubilizzazione, b. Roll-up, c. Emulsione

Nella solubilizzazione il materiale da rimuovere si ritira in gocce spontaneamente senza lasciare depositi. Nel roll-up il materiale da rimuovere viene indotto a ritirarsi in gocce ma è possibile che in parte rimanga adeso alla superficie. Nell'emulsione il materiale viene lentamente solubilizzato e portato in soluzione. Per l'applicabilità che si auspica per tali microemulsioni su superfici di interesse per i beni culturali (pitture murali e materiali litoidei) è necessario indurre il fenomeno del dewetting, che tra i tre è quello più "pulito", cioè non lascia residui di materiale sulla superficie [19].

3 PRINCIPI TEORICI

3.6 Meccanismi di pulitura

Nel presente caso però viene anche utilizzato un solvente, oltre a acqua e tensioattivo. Non ci possiamo aspettare quindi uno dei precedenti casi ma è stato osservato, in studi precedenti, che i nanofluidi agiscono con un processo di dewetting, il quale è analogo alla solubilizzazione ma procede anche grazie all'azione di un solvente.

Se venisse utilizzato solvente puro, il solvente stesso penetrerebbe all'interno della struttura polimerica reticolare della resina e andrebbe a competere con i legami che tengono assieme le molecole di polimero. In questo modo si ha un ammorbidimento della struttura polimerica per rilassamento dei legami, le catene si allontanano leggermente le une dalle altre sia perchè i legami divengono più deboli sia perchè il solvente penetrato occupa un certo volume. Tale processo detto swelling comporta una transizione vetrosa, non termicamente stimolata, della resina dove l'allontanamento delle catene provoca una perdita di percentuale cristallina e l'acquisizione di una percentuale di struttura amorfa. In questo modo si nota un generale rammollimento dell'intera struttura che può essere asportata.

In presenza di micelle si potrebbe pensare ad un meccanismo tipico di detergenza che coinvolge le emulsioni: appunto l'emulsificazione. Solitamente, in presenza di sostanze non polimeriche da rimuovere, le sostanze apolari si staccano dalla superficie ed entrano all'interno delle micelle dove vengono solvate dal solvente. In questo caso però si potrebbero avere altri tipi di comportamenti perchè le catene polimeriche sono troppo lunghe ed è possibile che non riescano ad entrare all'interno delle micelle, quindi interagiscano con esse in altre modalità.

Quando si utilizza una soluzione detergente contenente sia il solvente che il tensioattivo, essi si ripartiscono tra la fase acquosa continua e le micelle disperse. Un processo che è stato ipotizzato si divide in due fasi distinte (Fig. 12):

- Si instaurano vari equilibri dove il solvente e il tensioattivo migrano dalla fase bulk al polimero, dalla micella al polimero e dalla micella alla fase bulk.
- Il polimero si circonda di un certo quantitativo di solvente e di tensioattivo, i quali determinano composizione ottimale per indurre il processo di swelling.

Tale meccanismo è stato ipotizzato per un sistema contenente PC e etilacetato come solventi, SDS come tensioattivo e 1-PeOH come cotensioattivo [8].

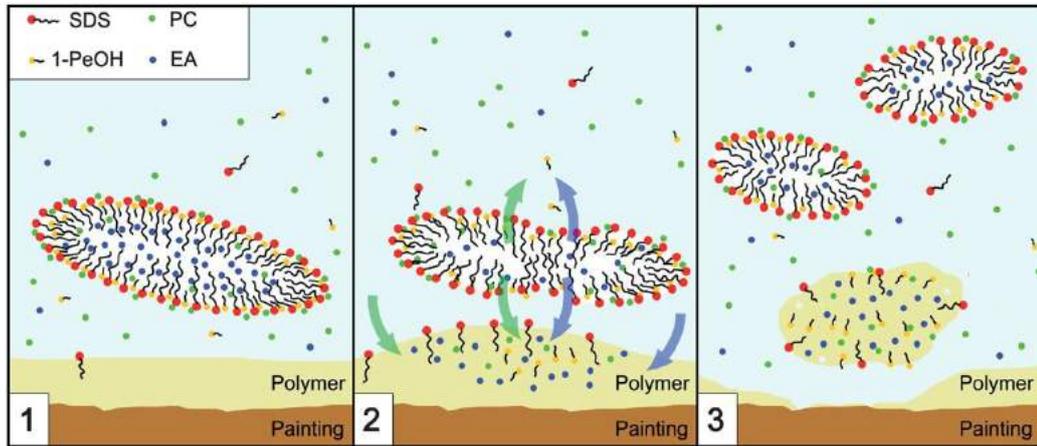


Fig. 12: Processo di dewetting per un sistema PC/EA/SDS/1-PeOH/W

3.7 Dewetting

Il dewetting, o sbagnamento, è un processo che può avvenire su un'interfase solido-liquido come in questo caso, o liquido-liquido. E' il processo opposto del wetting. Ci sono vari modi di indurre il dewetting all'interno di un film:

- Scaldare il polimero sopra la T_{vetr}
- Porre il polimero in un recipiente chiuso assieme ad un becher contenente un "buon" solvente. I vapori di solvente penetrano all'interno del polimero e lo ammorbidiscono tramite il fenomeno di swelling
- Utilizzare un nanofluido

Nel processo di dewetting vengono a generarsi delle lacune all'interno del polimero stesso. Molte delle quali si creano proprio all'interfase tra polimero e supporto sottostante perchè tale interfase è chiaramente un punto di discontinuità maggiormente esposto a modificazioni, si vede quindi il polimero che perde di aderenza e forma delle bolle sull'interfase con il supporto. Il polimero lasciando la lacuna si ritira su se stesso ed aumenta il proprio spessore sul bordo della lacuna stessa [24].

Il processo di nucleazione delle lacune può essere classificato come omogeneo o eterogeneo a seconda se avviene all'interno della fase bulk o in corrispondenza di un'interfase. L'energia di attivazione per tale processo è determinata dalla somma di due contributi contrastanti: un fattore "di volume" che favorisce la nucleazione e un fattore "di superficie" che si oppone alla nucleazione [25]. La nucleazione delle lacune può avvenire in due modalità:

3 PRINCIPI TEORICI

3.7 Dewetting

- “Hole nucleation and growth”:

la nucleazione delle lacune, nonostante sia un processo spontaneo, richiede una certa energia di attivazione. Se tale barriera energetica è largamente più alta di $K_b T$, si avrà nucleazione solo in punti particolari del polimero nei quali si ha energia sufficiente. La nucleazione quindi avviene in punti casuali. Si nota questo fenomeno soprattutto a bassa T ($K_b T$ basso) e utilizzando formulazioni sotto la CMC, il tensioattivo infatti si comporta come un catalizzatore per la nucleazione e ne abbassa l’energia di attivazione, sotto la CMC si ha poco tensioattivo e l’energia richiesta è alta. Tendenzialmente i siti privilegiati di nucleazione sono siti che presentano delle irregolarità chimiche, fisiche, addensamenti di carica, punti di discontinuità o difetti di superficie. [24]

- “Spinodal decomposition”:

le condizioni energetiche dell’intero polimero sono più favorevoli in quanto l’energia di attivazione della nucleazione è paragonabile con $K_b T$. La nucleazione può avere luogo in tutti i punti del polimero perchè tutti i punti hanno una sufficiente energia. La formazione delle lacune quindi non è casuale ma è regolare e si formano dei pattern di nucleazione. Questo fenomeno si nota ad alta T ($K_b T$ alto) e utilizzando formulazioni sopra la CMC dove l’abbondanza di tensioattivo riduce l’energia di attivazione. Per essere sicuri che la nucleazione non avvenga si deve tendenzialmente porsi nella condizione di avere una barriera energetica di almeno $20 K_b T$ [19].

Tale fenomeno può anche avvenire in siti di nucleazione specifici e preferenziali ma disposti regolarmente sulla superficie. Ad esempio è possibile avere delle ondulazioni termiche di lunghezza d’onda λ che aumentano l’area superficiale in dei siti regolarmente distanziati (di λ). Tale aumento della superficie causa l’aumento di energia libera in proporzione alla tensione superficiale. Tali ondulazioni cambiano anche lo spessore locale del film (h) e quindi modificano localmente l’energia libera per unità di area collegata alle interazioni di van der Waals del film:

$$F = -\frac{A}{12}\pi h^2 \quad (14)$$

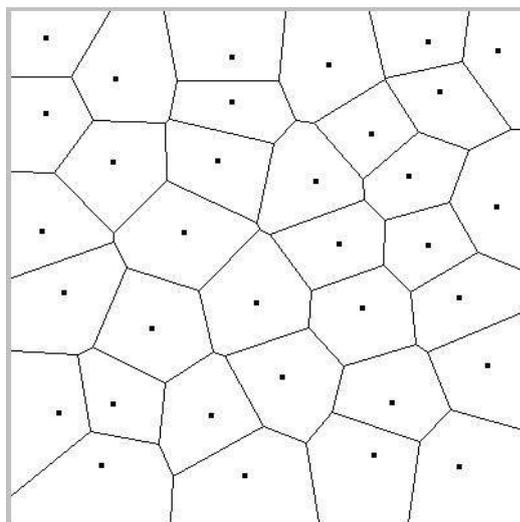
dove A è la costante di Hamaker per il sistema composto da film-supporto. Quando il parametro spinodale $\delta^2 F / \delta h^2 < 0$ le interazioni di van der Waals causano la formazione di nuclei di dewetting per numeri d’onda minori di un certo valore critico dato da:

$$k_c^2 = -\frac{1}{\lambda} \frac{\delta^2 F}{\delta h^2} \quad (15)$$

Un parametro estremamente importante che può determinare la modalità di nucleazione è lo spessore del film. In assenza di riscaldamento e con film che non presentano irregolarità è più probabile che film più sottili di 10 nm diano una decomposizione spinodale mentre film più spessi di 10 nm diano la nucleazione casuale. [24]

Una volta che le lacune si sono formate si ingrandiscono e coalescono diminuendo in numero, è interessante valutare la diminuzione del numero di lacune nel tempo. Il processo secondo il quale le lacune più piccole collassano all'interno di quelle più grandi viene spiegato dalla cosiddetta "maturazione di Ostwald". Tale fenomeno è stato studiato inizialmente per l'accrescimento di cristalli solidi, ma si ripropone analogamente quando si hanno fasi sia solide che liquide come in questo caso. Le lacune più piccole sono energeticamente sfavorite rispetto a quelle grandi perchè offrono una relativamente alta superficie ed un piccolo volume, quindi tendono a collassare nelle lacune più grandi accrescendole e quindi aumentando il rapporto tra volume contenuto e superficie esposta. [25][19][26]

Progressivamente le lacune si ingrandiscono e si viene a creare quindi un network poligonale di materiale talvolta associato al poligono di Voronoi (Fig. 13). Data una distribuzione di punti su un piano, detti nuclei, la tassellazione di Voronoi è un unico e definito set di celle poligonali convesse dove ogni cella contiene uno e un solo nucleo. Non ci sono sovrapposizioni o spazi vuoti tra celle adiacenti e ogni punto interno alla cella deve essere più vicino al proprio nucleo che ad un nucleo adiacente [27]. Studi precedenti applicati al dewetting hanno identificato questi nuclei come centri di nucleazione. [28][19].



3 PRINCIPI TEORICI

3.7 Dewetting

Fig. 13: Tassellazione di Voronoi con nuclei

Avendo la tassellazione di Voronoi si può calcolare l'entropia di conformazione legata allo sviluppo di tale struttura autoassemblata attraverso l'equazione :

$$S = - \sum_n P_n \ln P_n \quad (16)$$

con P_n = frazione di poligoni con n lati.

Per un pattern di Voronoi perfettamente ordinato con solo poligoni esagonali regolari delle stesse dimensioni si può calcolare $S=0$ [28].

Dopo che si è instaurato tale network, i piccoli e fini segmenti cilindrici di polimero possono rompersi e collassare all'interno di gocce, in un processo conosciuto come "instabilità di Plateau-Rayleigh" [29][30]. Progressivamente il materiale tende a ritirarsi su se stesso staccandosi dal supporto e depositandosi sui bordi delle lacune che si formano. Una conseguenza di ciò è che i bordi delle lacune hanno spessori molto più alti rispetto alle parti interne di film.

L'equazione più importante per quanto riguarda la dinamica di sistemi che coinvolgono molte superfici è l'equazione di Young, essa deriva dal considerare tre diverse superfici interfasciali e una curva di contatto tra le tre fasi, in condizione di equilibrio (come ad esempio una goccia di liquido su una superficie solida) (Fig. 14). Ogni interfase tende a minimizzare la propria superficie secondo la propria tensione superficiale. In condizioni di staticità possiamo fare un bilancio tra tali forze di contrazione superficiale che si traduce in un bilancio tra tensioni superficiali [1]:

$$\gamma_{GL} \cos \theta = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \quad (17)$$

con: G = gas, L = liquido, S = solido

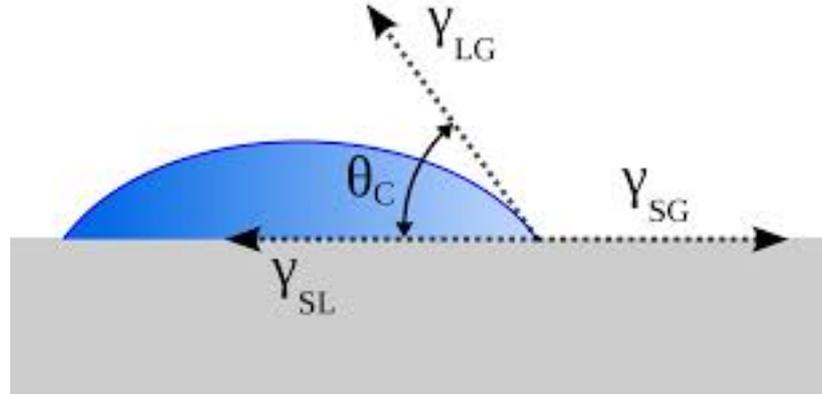


Fig. 14: Forze interfasali sulla superficie di una goccia di liquido

Il coseno è necessario in quanto le tensioni superficiali sono delle entità vettoriali. θ è definito angolo di contatto e serve per fare differenza tra i liquidi bagnanti ($\theta < 90^\circ$) e i liquidi non bagnanti ($\theta > 90^\circ$).

Riarrangiando la formula si vede che il termine a destra non può essere più grande di 1:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{GL}} \quad (18)$$

quindi $(\gamma_{SG} - \gamma_{SL})$ non può essere più grande di γ_{GL} e quindi $(\gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{GL})$ non può avere un valore negativo nelle condizioni di perfetto equilibrio termodinamico per le quali è espressa l'equazione di Young. Come valore massimo per tale formula si può avere 0 quando:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{GL} \quad (19)$$

in tal caso si ha un sistema in equilibrio dove abbiamo uno wetting totale, cioè il liquido si spande totalmente sul supporto.

In molte situazioni pratiche e applicative in realtà le condizioni di equilibrio termodinamico perfetto non si raggiungono ed è comodo definire

$$S = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{GL} \quad (20)$$

con S = Coefficiente di spandimento

S quindi dovrebbe essere teoricamente sempre negativo. $S < 0$ è connesso al fenomeno di dewetting infatti la tendenza spontanea delle interfasi è

quella di ritirarsi minimizzando la superficie. Tuttavia ci sono dei casi di non equilibrio dove $S > 0$ e si assiste al processo di wetting.

Da notare che nel caso presente, non si ha un sistema fatto dalle tre fasi solido, liquido e gassoso; ma un sistema fatto dalle tre fasi vetro_s, polimero_s, soluzione_l. Nonostante ciò lo sviluppo matematico precedente è comunque applicabile. Il polimero riesce a staccarsi dal supporto solo se è conveniente sostituire la superficie vetro-polimero con le due superfici vetro-soluzione e polimero-soluzione. Questa condizione viene espressa matematicamente da:

$$\Delta G = A(\gamma_{PL} + \gamma_{SL} - \gamma_{SP}) \leq 0 \quad (21)$$

con: A = superficie di contatto; P = polimero; S = solido; L = liquido e quindi:

$$\gamma_{SP} \geq \gamma_{PL} + \gamma_{SL} \quad (22)$$

condizione permessa secondo la trattazione precedente in quanto determina $\cos \theta < 1$ [20][19].

Talvolta però è possibile osservare una situazione dove si ha $S < 0$ ma non si verifica il dewetting perchè il sistema è in uno stato metastabile e lo sbagnamento ha una certa inerzia cinetica nell'iniziare. E' possibile osservare ciò nel caso di polimeri mantenuti al di sotto della T_{vetr} . In queste condizioni le molecole hanno poca mobilità e il dewetting non può avvenire.

Il dewetting può essere inibito o amplificato. Processi di reticolazione per cross-linking tendono ad inibire il dewetting.

Di grande importanza è anche il ruolo dei tensioattivi sulla cinetica del dewetting. A causa della loro natura anfifilica i tensioattivi si posizionano sulle interfasi e ne abbassano la tensione superficiale con un parallelo aumento del coefficiente di spandimento S e un'amplificazione della bagnabilità delle superfici e quindi del potere bagnante dei liquidi.

4 Materiali e Metodi

4.1 Materiali

Si riportano i materiali assieme al fornitore e la purezza percentuale. Tutti i prodotti sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni.

Paraloid B72 commerciale in pellets. Acetone Sigma/Aldrich > 99%. Xilene Sigma/Aldrich. Cumarina 6 Sigma/Aldrich > 99%. Propilene Car-

bonato Sigma/Aldrich 99%. Metil Etil Chetone Sigma/Aldrich > 99%. Bio-soft N91-6 99%. L'acqua usata è stata purificata con un sistema Millipore MilliRO-6 (resistenza > 18M Ω cm).

4.2 Preparazione di film di PB72 a spessore controllato

Sono stati creati sia film di tipo "spesso" sia film di tipo più "sottile", da quelli spessi circa 1 μm a quelli sottili 30 nm. Il polimero è stato depositato su vetro ed è importante notare che un sistema così composto è fortemente diverso dai sistemi reali nei quali il PB72 viene utilizzato per due motivi:

- Nei sistemi reali lo spessore del film è solitamente maggiore di 1 μm
- Nei sistemi reali il supporto allo strato polimerico è intonaco, un materiale fortemente diverso dal vetro, soprattutto per quanto riguarda la porosità.

Per depositare un film a spessore regolare si possono usare vari metodi [20][28]:

- Depositare su un vetrino una certa quantità di soluzione di polimero in modo che tutto il vetrino sia ricoperto e lasciare evaporare il solvente
- Dip coating: si immerge il vetrino verticalmente in una soluzione di polimero e poi si rimuove con velocità costante. Il solvente che rimane sopra il vetrino esce per evaporazione
- Spin coating: si appoggia un vetrino sull'aspiratore dello spin coater e si deposita una certa quantità di soluzione sul vetrino. Lo strumento mette in rotazione il vetrino e si può impostare velocità di rotazione, accelerazione, tempo di rotazione. La soluzione viene quindi distribuita dalla forza centrifuga e il solvente evapora. Questo è il metodo più riproducibile ed è quello che è stato utilizzato.

Per depositare dei film sui quali poi si vuole valutare lo spessore è indispensabile apporre sul vetrino stesso una striscia di materiale (scotch o teflon) che viene poi rimossa dopo la deposizione in modo tale da bloccare lo spandimento del film sul supporto e quantificare la differenza di altezza.

Come solvente utilizzato per la deposizione del polimero è stato usato p-xilene. Sono state preparate sei soluzioni di Paraloid B72 commerciale (da pellets) in p-xilene (Sigma-Aldrich) a concentrazione percentuale in massa stimate: 10% 7,5% 5% 2,5% 1%, 0,1%. Le quantità di xilene e Paraloid sono state determinate con una bilancia Sartorius CP225D con precisione di +/-

4 MATERIALI E METODI

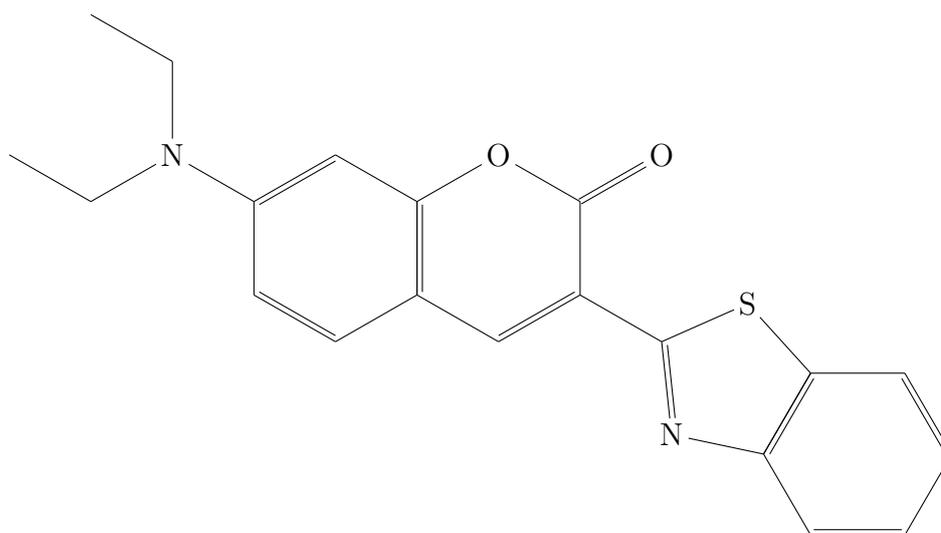
4.2 Preparazione di film di PB72 a spessore controllato

0,00001 g. Alcune delle soluzioni sono state preparate per pesata, le altre per diluizione dalle precedenti.

Per la deposizione del film è stato utilizzato un volume di soluzione quanto basta per ricoprire tutta la superficie di un vetrino "Prestige Micro Cover Glass 24x24" adagiato sopra all'aspiratore dello spin coater. Tali volumi si aggirano intorno ai 400 μL . È stata eseguita la deposizione con uno Spin Coater Model P6700 (Speciality Coating System, INC) che lavora a 2000 RPM per 120 secondi con una rampa di salita della frequenza di rotazione di 1 secondo. Sui vetrini è stata apposta a 45° una striscia di scotch che è stata tolta dopo la deposizione. La striscia di scotch serve per poi poter osservare lo scalino di altezza del film deposto e quantificarlo in microscopia AFM.

Con l'analisi AFM non si può registrare lo spessore di tutti i punti, ma solo di un determinato numero di punti scelti arbitrariamente come punti-campione. Si potrà quindi solo avere un numero limitato di misure e valutarne la media. I vetrini però sono stati controllati al microscopio ottico e si è notato che i film sono molto omogenei, in questo modo abbiamo ipotizzato uno spessore costante per ogni vetrino e abbiamo preso i valori ottenuti in AFM come rappresentativi per ogni punto del film.

Si sono fatte anche delle deposizioni di film unito a sonda fluorescente su vetrini tondi per microscopia confocale. Come sonda fluorescente è stata utilizzata la Cumarina 6 (Sigma-Aldrich) che dà una fluorescenza sul giallo-verde (Fig. 15).



Cumarina 6

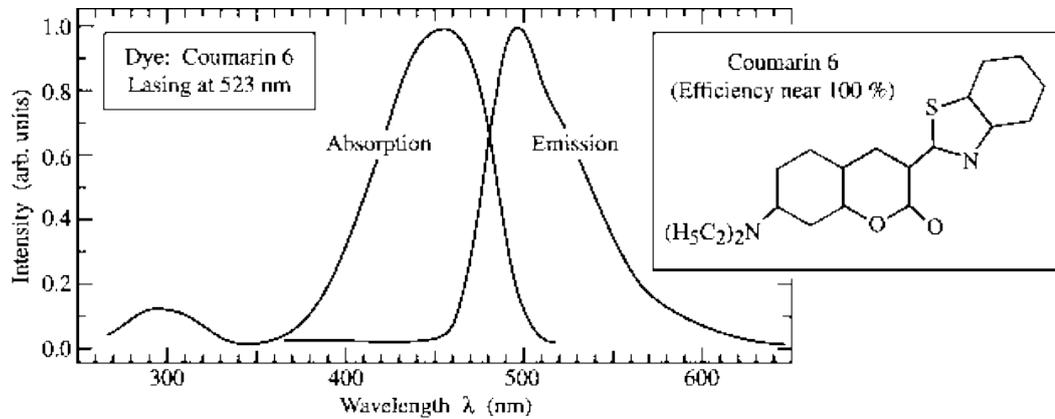


Fig. 15: Spettro di emissione e assorbimento della cumarina 6

Come soluzione si è usato, 10%, 1% e 0,1% di Paraloid nel solvente composto da una soluzione di Cumarina in xilene 10 mg/L. Per la deposizione si è utilizzato lo stesso protocollo di coating scalando la quantità di soluzione depositata rispetto alle dimensioni del vetrino. I vetrini da confocale tondi sono più piccoli di quelli da microscopio e quindi contengono meno volume. Si è depositato ogni volta un volume di circa $200 \mu L$, sempre in modo da coprire tutto il vetrino. Il fatto che le dimensioni cambino a seconda del tipo di supporto non rappresenta un problema se il supporto ha delle misure minori rispetto a quello sul quale facciamo la quantificazione dello spessore. Infatti la quantità di soluzione immessa inizialmente dipende esclusivamente dalle tensioni superficiali delle interfasi soluzione-vetro e soluzione-aria, le quali sono parametri che rappresentano esclusivamente fenomeni superficiali. Se le dimensioni vengono diminuite, il contributo dei fenomeni "di superficie" aumenta rispetto a quelli "di volume" e quindi lo spessore del film dovrebbe rimanere costante, per ogni data concentrazione, anche variando le dimensioni del supporto. Questo perchè la quantità di soluzione viene regolata in base alle dimensioni stesse attraverso dei parametri fissi che sono le tensioni superficiali, i quali divengono sempre più importanti al diminuire delle dimensioni. Se d'altronde le dimensioni vengono ingrandite si accresce il peso dei fenomeni "di volume" ed è possibile che gli spessori varino a causa della sempre minore influenza che assumono i parametri di tensione superficiale.

4.3 Preparazione di nanofluidi detergenti

Si preparano delle soluzioni detergenti dalla diversa composizione per poi osservare i loro effetti sul film polimerico.

4 MATERIALI E METODI

4.4 Calcoli stechiometrici

La prima formulazione che è naturale utilizzare è acqua deionizzata pura, per osservare le condizioni più blande di detergenza. Tutte le altre soluzioni sono state preparate per pesata a partire dalle sostanze liquide pure. Si è preparata la soluzione di tensioattivo in acqua al 5 % m/m. Tale concentrazione è sopra la CMC, che per il BS è circa di 0,8% [19]. Quindi nelle nostre microemulsioni possiamo dire che sono presenti delle micelle. Si preparano due soluzioni solvente / acqua utilizzando come solventi Propilen Carbonato (PC) e Metil Etil Chetone (MEK). Per entrambi è stata già appurata un'alta efficienza nella pulitura delle resine acriliche. La soluzione PC / acqua è preparata al 8% m/m. La soluzione di MEK è stata preparata in modo da essere equimolare con quella di PC, per avere uno stesso rapporto stechiometrico con il polimero (tali soluzioni hanno una concentrazione di $7,946 \cdot 10^{-4}$ mol/g per il PC e $7,935 \cdot 10^{-4}$ mol/g per il MEK). La concentrazione delle due soluzioni in molarità è 0,8 mol/L. La soluzione MEK / acqua ha una concentrazione di 5,72% m/m. Si preparano poi due soluzioni con acqua / solvente / tensioattivo, aggiungendo BS per un totale di 5% m/m alle soluzioni di PC e MEK precedenti. Chiaramente le concentrazioni di PC e MEK vengono leggermente diluite per aggiunta del BS. Composizioni detergenti preparate:

- Acqua
- Acqua / BS 5%
- Acqua / PC 0,8 mol/L
- Acqua / MEK 0,8 mol/L
- Acqua / PC 0,8 mol/L / BS 5%
- Acqua / MEK 0,8 mol/L / BS 5%

4.4 Calcoli stechiometrici

Considerate le dimensioni del vetrino tondo da confocale (0,9 cm di raggio), gli spessori dei film (valutati in AFM), le densità delle soluzioni (calcolate pesando un volume noto) e la quantità di soluzione utilizzata in analisi al confocale (500 μL per i film di 1 μm e 100 nm; 200 μL per il film di 30 nm) è possibile valutare, su considerazioni puramente geometriche, il rapporto tra moli di solvente organico utilizzato e volume di polimero.

Su un volume di polimero di $5,50 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3$ ($h = 1 \mu m$) si è fatto un attacco di:

- 0,736 mol/ cm^3 per il PC

- 0,712 mol/cm³ per il MEK

Su un volume di $0,63 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3$ ($h = 100\text{nm}$) si è fatto un attacco di:

- 6,422 mol/cm³ per il PC
- 6,213 mol/cm³ per il MEK

Su un volume di $1,67 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$ ($h = 30\text{nm}$) si è fatto un attacco di:

- 9,688 mol/cm³ per il PC
- 9,377 mol/cm³ per il MEK

In realtà tali rapporti sono leggermente maggiori in quanto l'alloggiamento per il vetrino sul microscopio confocale non rende disponibile all'attacco della soluzione tutta la superficie del campione, ma una superficie circolare più piccola.

Tale approccio di detergenza era stato già provato in un lavoro precedente al presente sempre utilizzando una soluzione di PC 8% su un film polimerico di PB72 (deposto con acetone) molto più spesso di quelli presenti. Lo spessore del film era 5 μm . Ipotizzando una uguale densità per la soluzione utilizzata nel precedente lavoro possiamo stimare che in quel caso era stato fatto un attacco di: 0,142 mol/cm³ quindi un attacco al polimero molto più blando da parte della microemulsione [19].

Nel presente lavoro quindi non abbiamo osservato le stesse condizioni di aggressività su tutti gli spessori, infatti i test eseguiti su spessori più piccoli mostrano un rapporto maggiore tra quantità di solvente e quantità di polimero, quindi condizioni più aggressive nei confronti del film polimerico. Potrebbe essere interessante eseguire un successivo studio rifacendo gli stessi test ma mantenendo però costante il rapporto tra le due quantità.

4.5 Microscopia AFM

L'AFM fa parte di una serie di tecniche analitiche di microscopia definite "Scanning Probe Microscopy" (SPM). Essa permette di avere un'immagine tridimensionale di una superficie planare attraverso delle misure puntuali con risoluzione di circa 0,1 Å in verticale e 1,0 Å in orizzontale. In quanto microscopia permette un ingrandimento della zona osservata di 1.000.000 x. Con tale microscopia si può analizzare una moltitudine di superfici sia conduttrici che isolanti, non si ha bisogno di un pretrattamento del campione ed è un'analisi non distruttiva.

L'apparato strumentale è composto da un sito di alloggiamento del campione dotato di un cristallo piezoelettrico collegato ad un generatore di ddp.

4 MATERIALI E METODI

4.5 Microscopia AFM

Sopra a tale sito è posta una puntina analizzatrice detta cantilever caratterizzata da un corpo flessibile con costante elastica nota, un dorso riflettente la radiazione laser (lungo $200\ \mu\text{m}$), un punta a raggio di curvatura molto basso e noto (Fig. 16). Anche tale leva è collegata ad un piezoelettrico collegato ad un generatore di ddp. Il tutto è molto influenzato dalle oscillazioni e quindi è montato su un tavolo antivibrazione e all'interno di una camera fonoassorbente.

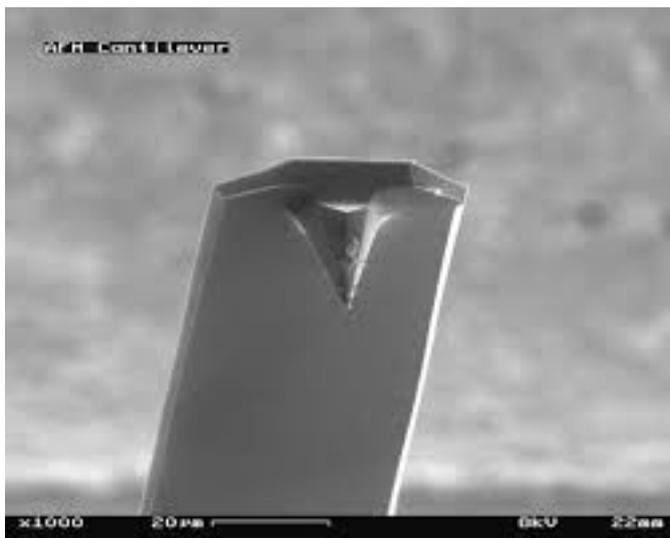


Fig. 16: Cantilever

Il raggio di curvatura della punta è il parametro che definisce la risoluzione, infatti, ogni elemento di dimensioni inferiori alle dimensioni della punta, seppur possa essere rivelato, non può essere quantificato dal punto di vista della grandezza. Il piezoelettrico collegato all'alloggiamento del campione è capace di modificare la propria forma e far muovere il campione nel piano xy , i movimenti vengono controllati modificando la ddp del piezoelettrico. La dimensione z viene controllata muovendo la leva con movimenti grossolani effettuati da un motore elettrico e movimenti fini effettuati dal piezoelettrico della leva. Viene inviato un fascio di radiazione sul dorso della leva che lo riflette e lo indirizza su un piano di fotoimpressione. La rilevazione del fascio riflesso su tale piano dà informazioni sulla coordinata verticale z .

Le misure vengono effettuate puntualmente, quindi su un punto superficiale alla volta. Una volta che è stata effettuata una misura, il piezoelettrico sottostante il campione sposta il campione per il punto successivo. L'intera superficie viene quindi analizzata attraverso scansioni. Si possono analizzare degli spot quadrati di $100\ \mu\text{m}$ di lato. Ogni scansione lineare, che copre tutto lo spot in lunghezza, è fatta da 128, 256, 516 o 1024 misure puntuali.

Il cantilaver funziona come una molla avente una costante elastica ben definita e una frequenza di risonanza. In questo caso la frequenza di risonanza è quella della risonanza naturale del materiale piezoelettrico. Può essere a punta conica o piramidale generalmente in Si. La cantilever quando entra in contatto con la superficie interagisce con essa con varie forze: Van der Waals, repulsioni ioniche, forze di attrito, forze di adesione, forze elettrostatiche, forze magnetostatiche. La risultante di tali forze definisce un potenziale di Lennard-Jones (Fig. 17).

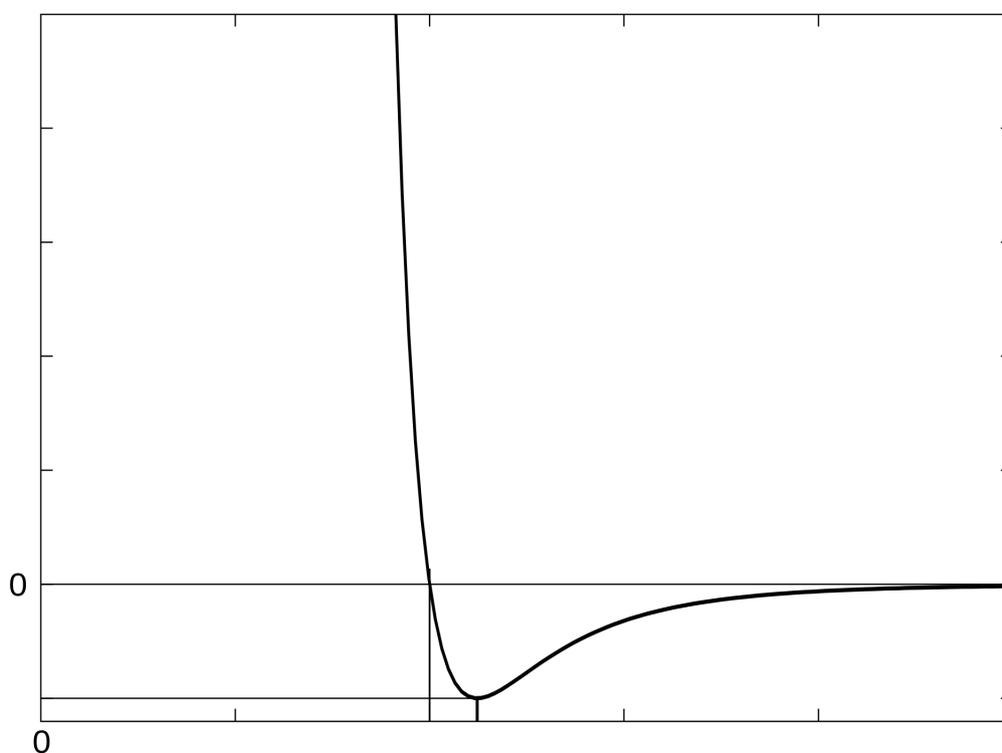


Fig. 17: Potenziale di Lennard-Jones

La risultante delle forze è nell'ordine di 10^{-13} - 10^{-6} N. Tale forza di interazione è connessa al potenziale di Lennard-Jones e alla costante elastica tramite le seguenti equazioni:

$$F = \frac{\delta V}{\delta Z} \quad (23)$$

$$k = \frac{\delta F}{\delta Z} \quad (24)$$

4 MATERIALI E METODI

4.5 Microscopia AFM

Ci sono due modalità con cui si può operare una misura AFM: modalità contatto e modalità non contatto (tapping mode).

Nella modalità di contatto si fa scendere la cantilever fino ad avere contatto con la superficie. Si lavora quindi nella zona repulsiva della curva di Lennard-Jones. In questo caso la cantilever viene deflessa in alto con una forza che può essere misurata. Minore è l'altezza della cantilever maggiore sarà la forza di deflessione. Con il software si può impostare una forza di deflessione (che corrisponde ad una data distanza dalla superficie) costante, si dice che si lavora in modalità "forza costante". Si usano leve soffici $k = 0,01/0,1$ N/m con forze dell'ordine di $10^{-6}N$. Quando la superficie cambia spessore, l'altezza della cantilever rimane la stessa ma la leva viene flessa di più o di meno determinando un segnale di errore proporzionale alla variazione della forza. Rilevando la variazione della forza di deflessione il software va a modificare l'altezza della leva per riottenere la forza iniziale. Il segnale di errore è indispensabile in quanto è l'unico segnale in grado di avvertire il piezoelettrico della leva per modificarne l'altezza e seguire l'andamento della superficie. Il segnale di errore è quindi sintomo di modificazioni morfologiche nel piano xy e infatti le informazioni che abbiamo riguardo a tale piano le otteniamo esclusivamente dal segnale di errore. Le informazioni sulla direzione z le otteniamo dopo che la leva si è spostata e l'errore è stato riazzerato.

Nella modalità di non contatto si fa oscillare la leva alla sua frequenza di risonanza naturale

$$\nu = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (25)$$

oppure alla frequenza di risonanza naturale del piezoelettrico. Sono frequenze nell'ordine di 100-400 kHz, con ampiezze di circa 10 nm. Si usano leve abbastanza rigide $k = 5/50$ N/m con forze dell'ordine di $10^{-12}N$. In questo modo la leva è molto più sensibile al suo intorno e ciò permette di poterla posizionare più lontano dalla superficie e evitare il contatto. Si lavora nella zona attrattiva della curva di Lennard-Jones.

Questo è di fondamentale importanza quando la superficie è appiccicosa in quanto andrebbe ad alterare le forze di interazione tra superficie e leva. Si può analizzare una superficie composta da soft matter, si possono analizzare anche superfici liquide. Inoltre si ha il grosso vantaggio che non si contamina la punta. Con misure di non contatto si può anche andare ad analizzare le proprietà elastiche e viscosse delle superfici. Nel caso di superfici elastiche si deve considerare nel moto oscillatorio della leva la k elastica della leva e la k elastica del materiale sul quale la leva rimbalza. Nel caso di superfici viscosse la superficie trattiene parzialmente la leva e ne smorza il moto modificandolo.

4.6 Microscopia confocale

Tale tipo di microscopia opera all'interno del normale range di ingrandimento utilizzato in microscopia. E' inoltre una tecnica non distruttiva.

Il problema che si è risolto con l'utilizzo di tale microscopia è il fatto che cercando di osservare la profondità di un campione, la luce riflessa dalle particelle circostanti il punto desiderato rende l'immagine offuscata. Si dovrebbe raccogliere la luce riflessa solo da un piano orizzontale alla volta. Il microscopio confocale focalizza la luce su una zona molto piccola del campione, alla profondità desiderata: solo quella zona riceve l'illuminazione. Ma la luce viene comunque riflessa anche dagli strati del campione sopra e sotto il fuoco dell'illuminazione. Per eliminare queste riflessioni spurie, basta inserire un diaframma (uno schermo con un forellino anche detto pinhole) nel punto in cui la luce riflessa viene focalizzata, lontano dal campione, dallo stesso obiettivo che si usa per illuminarlo. Solo la luce riflessa dal punto desiderato passa per il forellino, mentre quella riflessa dagli altri piani non viene messa a fuoco sul forellino e non passa. La luce che passa il forellino raggiunge poi un rivelatore. L'immagine risultante è estremamente nitida.

Lo spot di luce puntiforme è prodotto da un pinhole posto davanti alla sorgente, la luce viene poi focalizzata sul campione da un sistema composto da collettore e condensatore. La luce viene quindi focalizzata su un secondo pinhole e raccolta dall'obbiettivo. I due pinhole risiedono su piani focali coniugati e si dicono quindi confocali. In corrispondenza dell'obbiettivo si ha anche un rivelatore di radiazione che fornisce un segnale elettrico di intensità proporzionale all'intensità della radiazione incidente. Si può quindi avere di volta in volta l'immagine di un singolo piano, sovrapponendo varie immagini di piani paralleli otteniamo una immagine tridimensionale.

Si utilizzano sonde fluorescenti come sorgenti della radiazione rivelata. La sorgente strumentale quindi serve esclusivamente per andare ad eccitare la sonda e permettere l'emissione di quest'ultima. Ovviamente dovremmo impostare il rivelatore in modo che possa rivelare la radiazione emessa dalla sonda indifferentemente dalle lunghezze d'onda che vengono inviate dalla sorgente.

Riassumendo: la microscopia confocale usa, per eccitare le molecole, una sorgente luminosa molto intensa, il laser. La luce emessa dai fluorocromi eccitati dal laser viene catturata dalle lenti dell'obiettivo, attraversa lo specchio diroico e raggiunge il fotomoltiplicatore, che trasforma l'intensità luminosa in un segnale elettrico di intensità proporzionale. Tra lo specchio diroico ed il fotomoltiplicatore, il fascio luminoso attraversa un diaframma, o pinhole, che impedisce alla luce proveniente dalle zone fuori fuoco di raggiungere il fotomoltiplicatore. In questo modo solo il segnale luminoso relativo al piano

4 MATERIALI E METODI

4.6 Microscopia confocale

di fuoco viene registrato e utilizzato nella formazione dell'immagine finale. Il risultato è un'immagine poco disturbata dalla diffusione della luce delle zone non a fuoco.

L'assetto strumentale prevede l'utilizzo di una sorgente, sistemi di scansione, rivelatore (Fig. 18). La sorgente serve a fornire radiazione al campione. Utilizzando una radiazione incoerente si permette una lettura del campione a colori ma si hanno costi elevati per la qualità delle ottiche. Si può utilizzare anche radiazione coerente, di frequente si utilizza una radiazione laser. La radiazione laser è caratterizzata da alta monocromaticità e ciò causa meno problemi con le componenti ottiche come lenti e filtri. Anche con i laser si può avere un'immagine a colori a patto di utilizzare più laser.

I sistemi di scansione servono per permettere alla radiazione di muoversi all'interno del campione. Possiamo avere scansione a singolo fascio o a fasci multipli, dove abbiamo la scansione contemporanea di più spots. Come sistemi per la scansione a singolo fascio abbiamo: deflettori acusto-ottici, specchi galvanometrici, specchi risonanti. Come sistemi per la scansione a fasci multipli si hanno: disco di Nipkow, Digital micromirror devices. Il sistema di scansione utilizzato dal modello LEICA TCS SP8 è un deflettore acusto-ottico. E' costituito da un cristallo fotoelastico che esibisce birifrangenza se sottoposto a tensione meccanica. Tale cristallo viene sollecitato da un trasduttore piezoelettrico e viene quindi attraversato da un'onda acustica dalla frequenza regolabile. Tale onda influenza il comportamento birifrangente e si può modulare la direzione del fascio uscente dal cristallo. E' un sistema allo stato solido caratterizzato da avere poche parti in movimento, è quindi poco deteriorabile. Inoltre ha un'inerzia e dei tempi di recupero trascurabili. Tali scansionatori detti AOD vincolano all'uso di radiazione monocromatica e permettono angoli di deflessione limitati.

I sistemi di rivelazione variano a seconda se si lavora con un singolo fascio o con fasci multipli. Se si lavora con un solo fascio si può utilizzare un fotomoltiplicatore per il quale si può sintonizzare un intervallo di rivelazione opportuno, in questo caso si è utilizzato un intervallo che va da 498 a 530 nm. Se si lavora con fasci multipli si devono utilizzare rivelatori simultanei come i sensori CCD.

Il modello utilizzato ha un obiettivo che funziona "ad immersione" cioè, viene interposta tra l'obiettivo e il campione una goccia di liquido. Si possono avere obiettivi ad acqua o ad olio, il modello utilizzato prevede un'immersione ad acqua ed è tarato in modo che la deviazione al fascio data dagli indici di rifrazione dell'acqua e del vetrino portacampione indirizzi il fascio verso il fotomoltiplicatore.

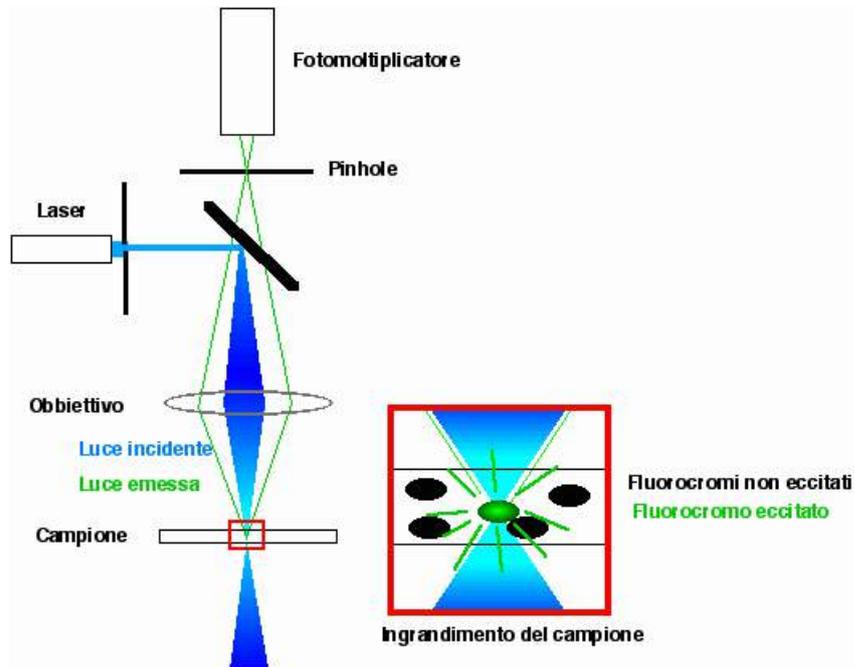


Fig. 18: Funzionamento di un microscopio confocale

5 Risultati

5.1 Misure in AFM

Abbiamo osservato i film di Paraloid depositi su supporti planari di vetro con uno spin coater attraverso un microscopio “Atomic Force Microscopy XE7 Park System”. Abbiamo lavorato in modalità non contatto. Tale strumento può analizzare degli spot quadrati fino a $100 \mu m$ di lato, noi abbiamo osservato degli spot di $90 \mu m$ di lato. Lo strumento permette una variazione verticale delle posizioni delle leva di $10 \mu m$. Le condizioni che sono state usate per tale analisi sono quelle sotto riportate, con delle leggere modifiche a seconda dello spessore del campione per permettere una migliore topografia:

- Scan Rate: 0,20-0,50 Hz
- z servo gain: 5,000-10,000
- Set Point: 15,44 nm
- Drive: 14,2%
- Amplitude: 20,23 nm

5 RISULTATI

5.1 Misure in AFM

- Scan size x: 90 μm

L'analisi AFM ci fornisce contemporaneamente quattro immagini (Fig. 19):

- Segnale di Errore
- Segnale di Ampiezza
- Segnale di Fase
- Topografia

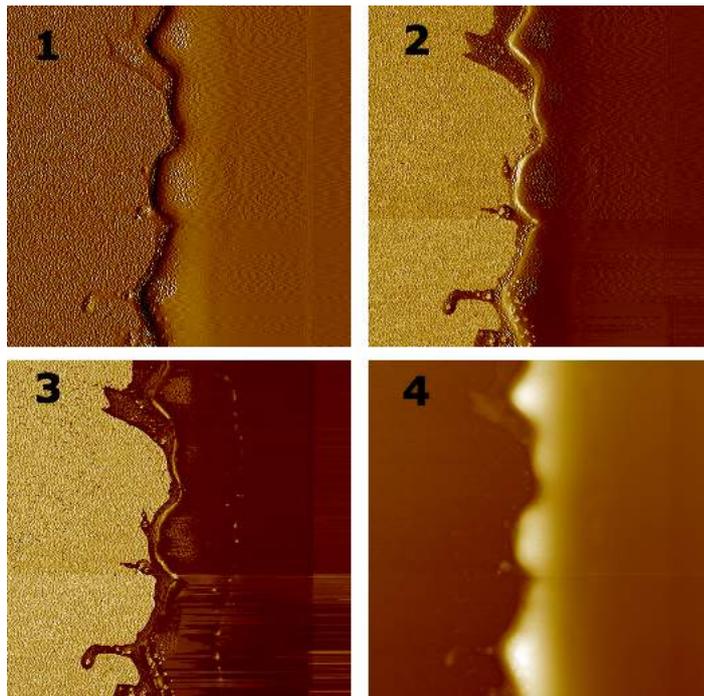


Fig. 19: 1. Segnale di errore, 2. Segnale di ampiezza, 3. Segnale di fase, 4. Topografia

Quella che ci interessa è la topografia sulla quale possiamo valutare i profili di spessore. Il profilo di spessore che ci si aspetta non è uno scalino ma ha tale forma (Fig. 20):

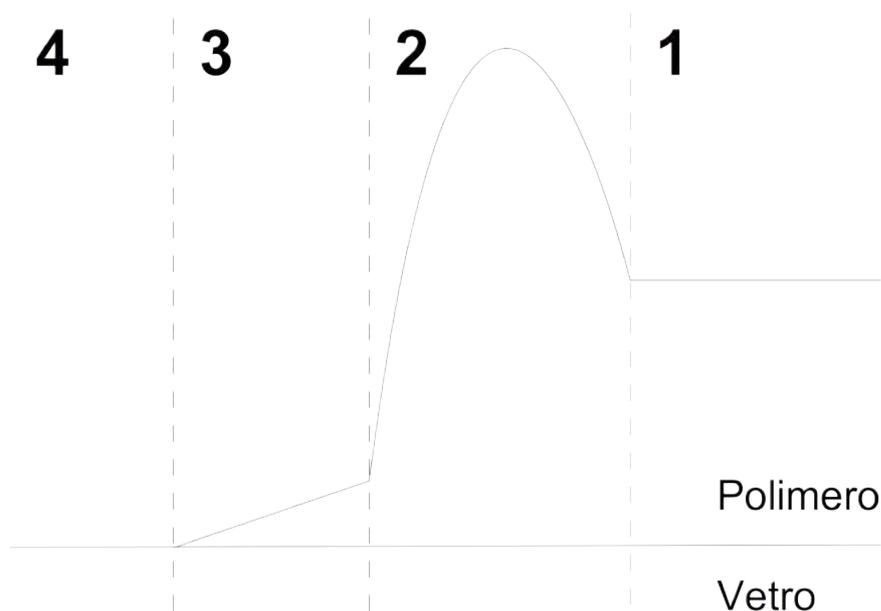


Fig. 20: Profilo di spessore atteso

Si possono evidenziare 4 parti diverse:

1. spessore del film
2. rialzamento dovuto al film che viene spinto dalla forza centrifuga verso la parete di scotch
3. spessore dovuto a una parte di film che è penetrata sotto allo scotch
4. spessore del vetro

L'analisi è possibile solo se sia la sezione 1 che la 4 rientrano all'interno del campo di visibilità dello strumento, che è $100 \mu m$.

Per ogni concentrazione vengono analizzati più campioni e per ogni campione vengono analizzati più spot. Per ogni spot di campione analizzato viene fatta un'elaborazione dell'immagine portandola in piano e scegliendo tre righe rappresentative per valutare il profilo. Su ogni riga scelta viene selezionato il range di spessori dato dal plateau del supporto e il range di spessori dato dal plateau del film, il software poi esegue la media tra questi due range di valori (Fig. 21).

5 RISULTATI

5.1 Misure in AFM

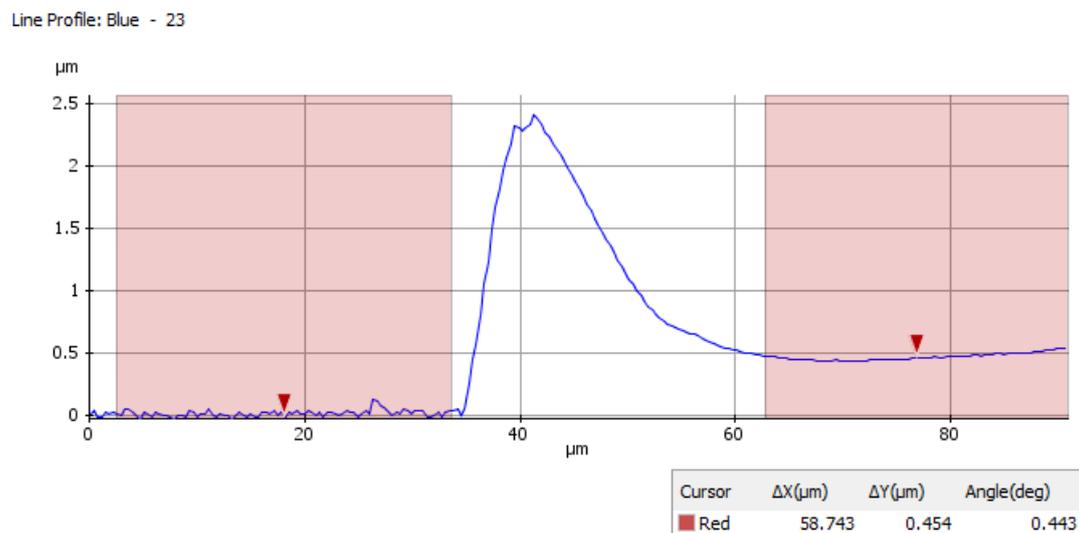


Fig. 21: Profilo AFM

Conc.	N dati	Media (μm)	Range (μm)	STD (μm)	RSTD
10%	9	0,972	0,840-1,047	0,064	6,6%
7,5%	12	0,435	0,351-0,571	0,057	13,1%
5%	6	0,078	0,055-0,098	0,013	17,1%
2,5%	12	0,190	0,121-0,286	0,052	27,2%
1%	12	0,112	0,083-0,145	0,021	18,6%
0,1%	9	29,524 nm	13,050-46,083 nm	11,3 nm	38,3%

I valori ottenuti sullo stesso vetrino sono riproducibili, quindi assumiamo che i vetri abbiano uno spessore costante. I valori ottenuti da campioni diversi, depositi con la stessa concentrazione, presentano una certa dispersione, e il range di valori si accresce relativamente al diminuire della concentrazioni. Questo fa pensare che film a concentrazioni più basse siano meno riproducibili. Inoltre a basse concentrazioni si hanno più problemi durante l'analisi in AFM.

La tabella e il grafico (Fig. 22) riportano i valori ottenuti per i vari spessori.

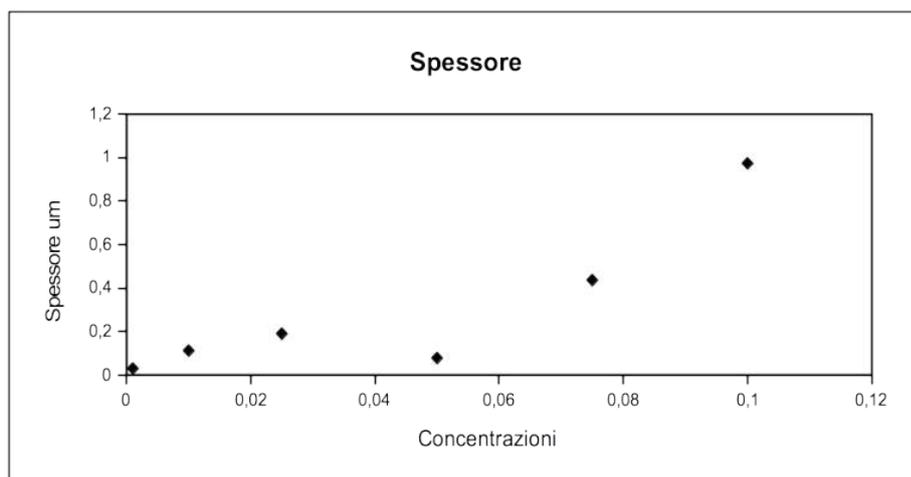


Fig. 22: Grafico Spessore-Concentrazione

Si nota che le misure sul campione di 5% sono molto differenti dal trend generale, si pensa che siano misure errate dovute ad una non corretta deposizione o analisi del campione.

La maggior parte dei campioni presenta un film abbastanza regolare e omogeneo, tuttavia alcuni presentano delle irregolarità in rilievo delle quali se ne mostra un'immagine raccolta al microscopio ottico (Fig. 23).

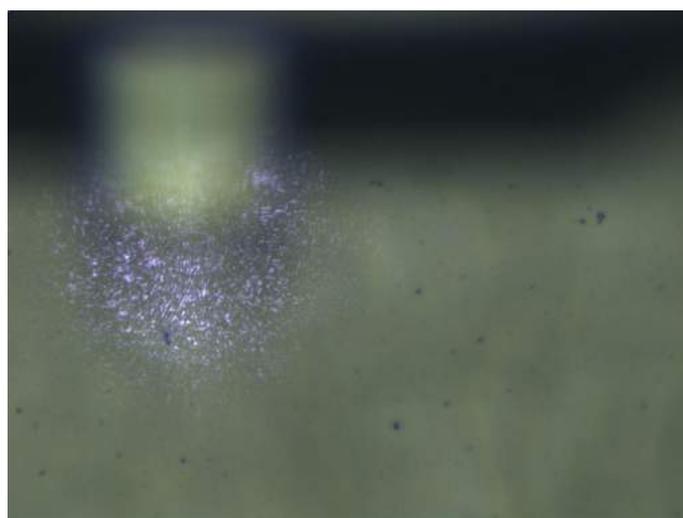


Fig. 23: Immagine di un campione con irregolarità al microscopio ottico

5 RISULTATI

5.2 Misure di microscopia confocale

E' stata analizzata una di queste irregolarità anche in AFM per quantificarne indicativamente le dimensioni. L'irregolarità ingrandita ha una larghezza di circa 10 nm e un'altezza di circa 350 nm.

Su uno dei campioni analizzati è stato analizzato uno spot della sola superficie del polimero e su tale spot sono state selezionate tre aree per la valutazione della rugosità. I valori di rugosità R_q delle 3 aree sono: 2,129 nm; 6,858 nm; 10,137 nm. Con una media di 6,375 nm.

5.2 Misure di microscopia confocale

Si sono analizzati i campioni deposti su vetrini tondi da microscopio confocale, con una concentrazione di Paraloid 10%, 1% e 0,1% con l'aggiunta di una sonda fluorescente che è la Cumarina 6.

Come strumento è stato utilizzato un modello "LEICA TCS SP8" per le concentrazioni di 10% e 1%, mentre è stato usato un modello "LEICA DM IRE 2" per la concentrazione di 0,1%. Lo spessore di tali film è stato precedentemente quantificato in AFM e si aggira intorno a 1 μm per la concentrazione di 10%; 100 nm per la concentrazione di 1% e 30 nm per la concentrazione di 0,1%. La Cumarina è una sonda fluorescente apolare, molto solubile in p-xilene che è il solvente utilizzato, con una fluorescenza di colore giallo-verde. Si è utilizzato al microscopio un ingrandimento di 63x, osservando delle aree quadrate di 150 μm di lato.

Il microscopio permette di filtrare la radiazione incidente sul campione in modo da eccitare solo la sonda e rivelare solo la presenza di quest'ultima. Si è utilizzata come sorgente un laser ad Argon. Nel nostro caso si è attivato un filtro di colore blu-azzurro con lunghezza d'onda passante di 488 nm impostato al 30%. Tale colore è infatti il colore complementare di quello emesso dalla cumarina e quindi il suo utilizzo permette l'arrivo al rivelatore soprattutto della radiazione emessa dalla sonda. Il rivelatore è composto da una serie di fotomoltiplicatori per i quali si può selezionare il range di lunghezze d'onda di rivelazione. Si è utilizzato un rivelatore con un range dai 498 ai 540 nm. Tale analisi ci mostra un'immagine nel piano confocale data dalla radiazione emessa e una immagine della radiazione trasmessa (equivalente ad un microscopio ottico) relativa all'intero spessore di film.

Abbiamo osservato i processi utilizzando 500 μL (200 μL nel caso dello 0,1%) di varie soluzioni detergenti precedentemente preparate:

- Acqua
- Acqua / BS 5%
- Acqua / PC 0,8 mol/L

- Acqua / MEK 0,8 mol/L
- Acqua / PC 0,8 mol/L / BS 5%
- Acqua / MEK 0,8 mol/L / BS 5%

Per ogni prova di pulitura si è registrata una serie di immagini campionate con una data frequenza per vari intervalli temporali. Inoltre si è potuto registrare alcune immagini nel piano xy (il piano del supporto) e xz (piano ortogonale a quello del supporto) (Fig. 24):

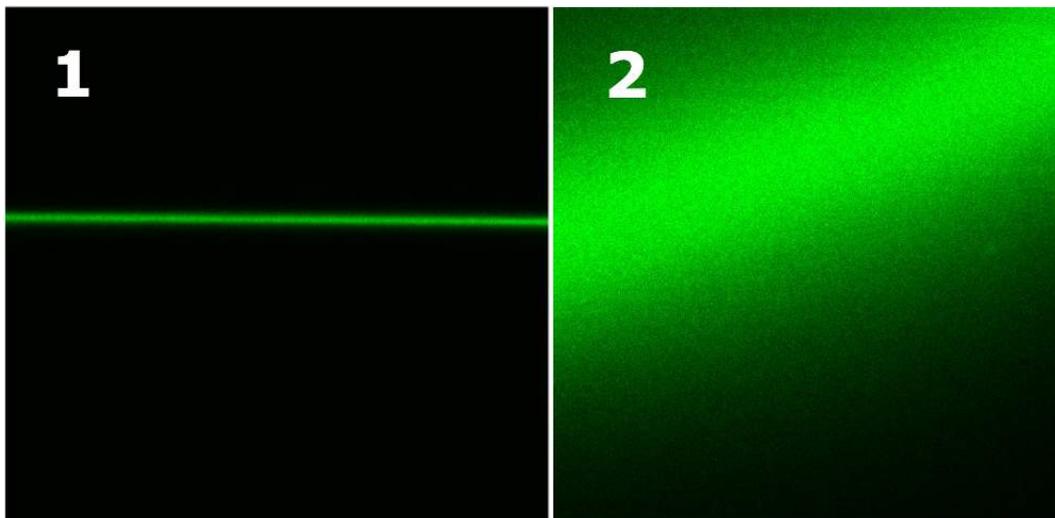


Fig. 24: 1. Piano xz, 2. Piano xy

Per alcuni campioni si sono ottenute delle immagini tridimensionali.

Prima dell'aggiunta della microemulsione il film si presenta liscio e regolare (Fig. 25):

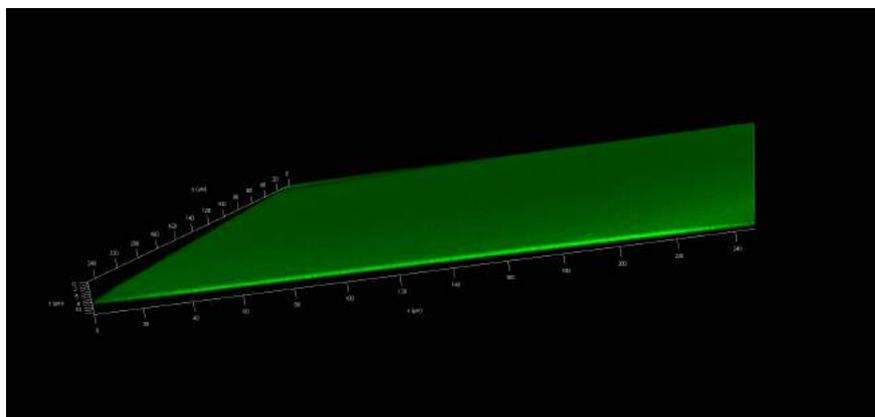


Fig. 25: Film prima del dewetting

5 RISULTATI

5.2 Misure di microscopia confocale

Tale figura è un'immagine tridimensionale dell'area di polimero analizzata. Viene generata scansionando un piano focale alla volta dal microscopio confocale e poi sovrapponendo le immagini. Si può notare come il film di polimero abbia effettivamente uno spessore costante, senza irregolarità. Tale spessore è di circa $1 \mu\text{m}$, come misurato in AFM. Inoltre vediamo dalla regolarità della colorazione che la cumarina - sonda fluorescente utilizzata - si è diffusa omogeneamente all'interno del polimero ed è quindi un marcatore affidabile che ci indica le modifiche del polimero stesso.

Tutte le soluzioni utilizzate sono riuscite ad indurre un processo che ha apportato modificazioni morfologiche più o meno ingombranti sul film polimerico. Ma non in tutti i casi si nota effettivamente l'intero processo di dewetting. In generale inizialmente il polimero forma dei rigonfiamenti sull'interfase polimero-vetro (Fig. 26). All'interno dei rigonfiamenti riesce a penetrare plausibilmente il nanofluido. I canali di veicolazione del nanofluido dalla fase bulk ai rigonfiamenti tra polimero e vetro potrebbero essere dati dalla naturale porosità del polimero che permette la penetrazione del fluido al suo interno.

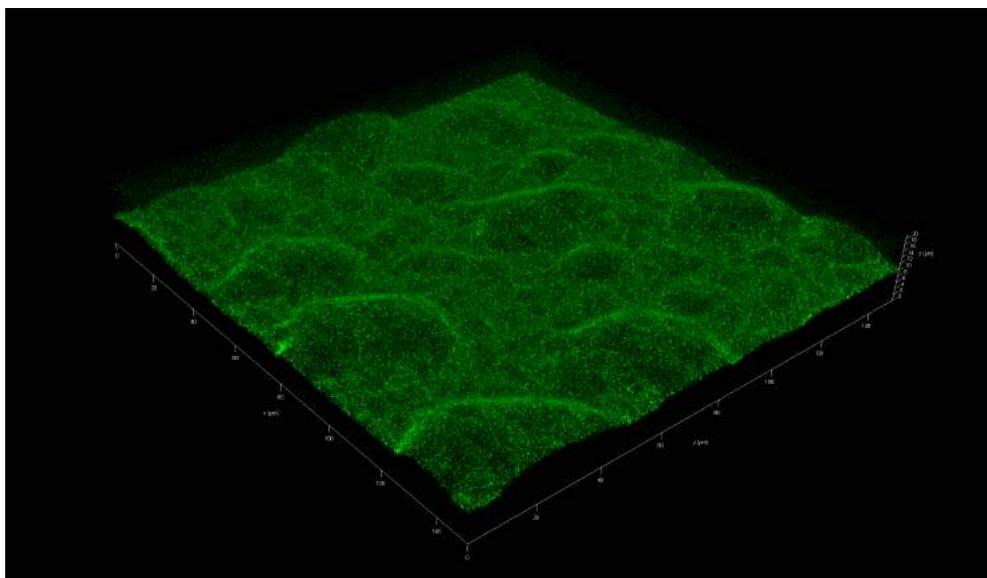


Fig. 26: Rigonfiamenti sull'interfase polimero-vetro

Tali rigonfiamenti si vedono nel piano confocale come dei buchi dove il polimero non è più presente perchè ha iniziato a ritirarsi (Fig. 27).

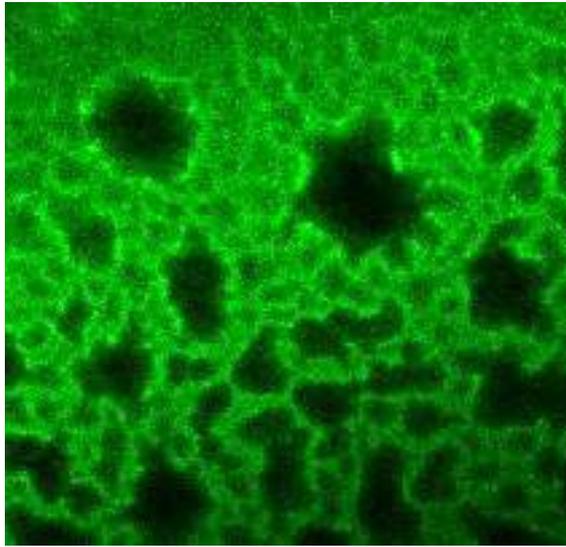


Fig. 27: Buchi per assenza di polimero nel piano confocale

Abbiamo la conferma che tali buchi sono effettivamente solo dei rigonfiamenti e non interessano tutto lo spessore in quanto non sono visibili nelle immagini in trasmissione. Per alcuni sistemi il processo termina a questo punto e quindi non si può parlare di dewetting ma si ha solo una deformazione morfologica del film polimerico. Per alcuni sistemi addirittura il polimero non subisce rigonfiamento.

Con il passare del tempo tali rigonfiamenti si ingrandiscono e si formano quindi dei buchi che interessano tutto lo spessore. Abbiamo la certezza del fatto che interessino tutto lo spessore in quanto sono visibili nell'immagine in trasmissione (Fig. 28).

5 RISULTATI

5.2 Misure di microscopia confocale

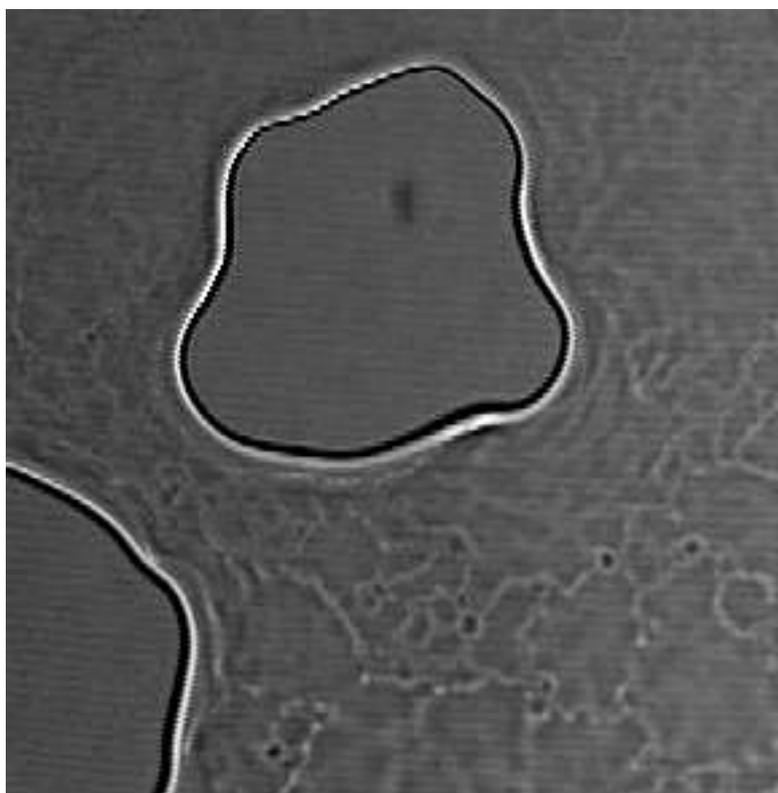


Fig. 28: Immagine in trasmissione di buchi che interessano tutto lo spessore

Chiaramente con l'avvenire del processo, lo spessore del polimero sui bordi di tali buchi aumenta in quanto il polimero tende a ritirarsi, staccandosi dalla superficie e depositandosi sul bordo. Via via che i buchi si ingrandiscono perdono la forma circolare e si forma il network di Voronoi, con lacune poligonali separate da rims cilindroidali di polimero. Successivamente il network si rompe e il polimero forma delle gocce che coalescono le une alle altre. Se si raggiunge il network di Voronoi con successiva formazione di gocce di polimero possiamo effettivamente parlare di dewetting. Nella figura 29 si mostrano alcune immagini sequenziali per un processo che effettivamente porta a dewetting. Si può vedere il film iniziale, la nucleazione e crescita dei rigonfiamenti, la formazione di buchi che interessano tutto lo spessore e la loro crescita, la formazione del network, la rottura del network e la formazione di gocce di polimero:

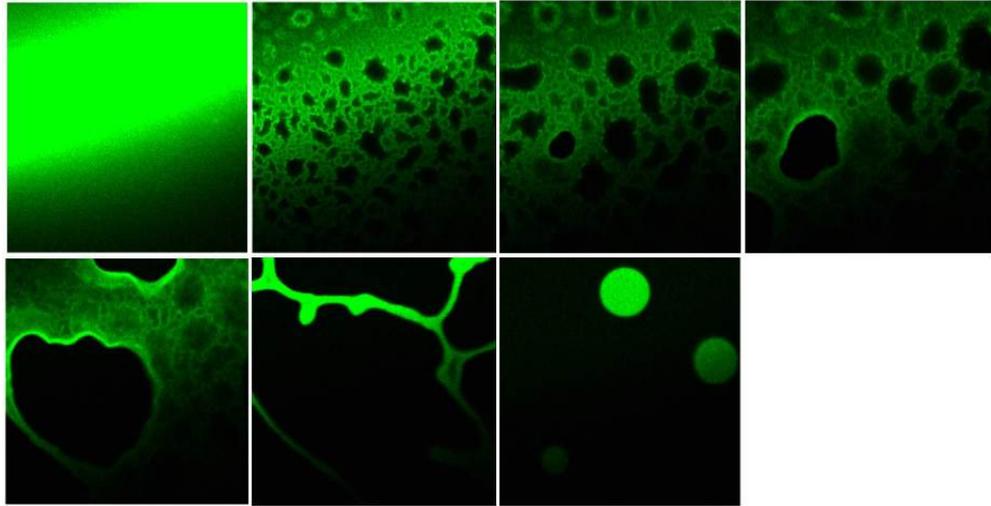


Fig. 29: Dewetting con la soluzione PC BS su uno spessore di $1 \mu m$. Le immagini sono registrate nell'ordine a tempi di circa: 0', 2'30", 5', 7'30", 10', 11', 12'30"

Osservando le serie di immagini si possono notare vari fattori relativi al processo di dewetting al variare della soluzione detergente: intervallo di tempo dell'intero processo, inerzia iniziale del processo, velocità di formazione e di coalescenza dei buchi, forma dei buchi, diminuzione nel tempo del numero di buchi.

5.2.1 Film di $1 \mu m$

Descrizione dettagliata dei processi

- H_2O

- Forma dei rigonfiamenti visti nel piano confocale all'interfase vetro-polimero: Abbastanza regolare con contorni ben definiti.
- Dimensione dei rigonfiamenti: $6 \mu m$ di diametro per quello più grande e regolare a 9'.
- Cinetica:
 - Inizio processo: 30"
 - Durata processo: 30" – 5'
- Processo (Fig. 30):
 - Già a 30" si vedono i primi rigonfiamenti. Molto pochi in numero e distanti tra loro. Progressivamente aumentano di numero. Da circa 5' il processo di formazione di nuovi rigonfiamenti si ferma. Non si vede alcun fenomeno di coalescenza, ciò è dovuto al fatto

5 RISULTATI

5.2 Misure di microscopia confocale

che i rigonfiamenti sono pochi, piccoli e distanti. Quando il processo si ferma i rigonfiamenti sono ancora molto piccoli. La forma è abbastanza circolare con contorni definiti. In questo caso non si può parlare di dewetting, ma solo di una leggerissima modifica morfologica.

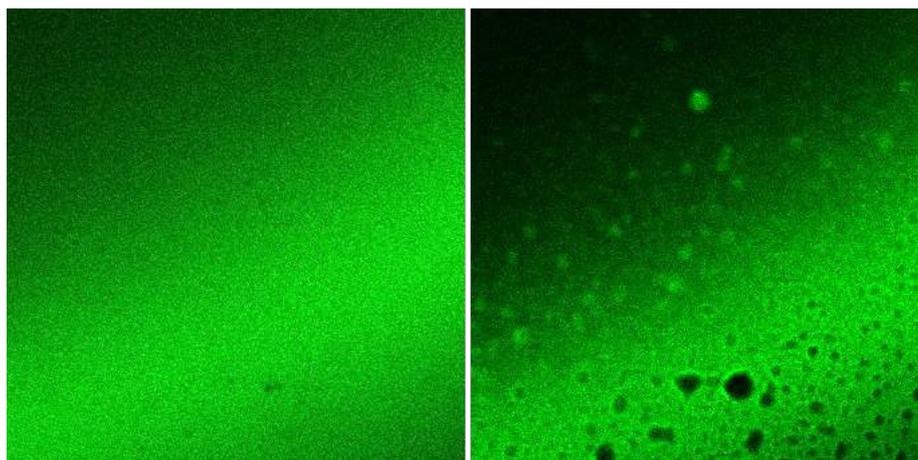


Fig. 30: $1 \mu m$ - H_2O . Le immagini sono registrate a tempi di circa: 0", 5'

- **BS** (BS / W)

- Forma dei rigonfiamenti visti nel piano confocale all'interfase: Abbastanza regolare.
- Dimensione dei rigonfiamenti: $15,5 \mu m$ per la lacuna circolare più grande a 18'.
- Cinetica:
 - Inizio processo: 1'
 - Durata processo: 1' - > 19'
 - Non si osserva dewetting che interessa tutta l'altezza
- Processo (Fig. 31):
 - A 1' si iniziano a vedere dei piccoli rigonfiamenti, non molti in numero. Si accrescono progressivamente in numero ma hanno una coalescenza molto lenta. I rigonfiamenti più grandi hanno una forma abbastanza regolare e contorni definiti, inoltre coalescono più velocemente. Non si vedono buchi che interessano tutta l'altezza entro 19'. Non si può quindi parlare di dewetting. Si ha quindi una modificazione morfologica, dalle dimensioni dei rigonfiamenti vediamo che tale modificazione è maggiore che nel caso con acqua pura.

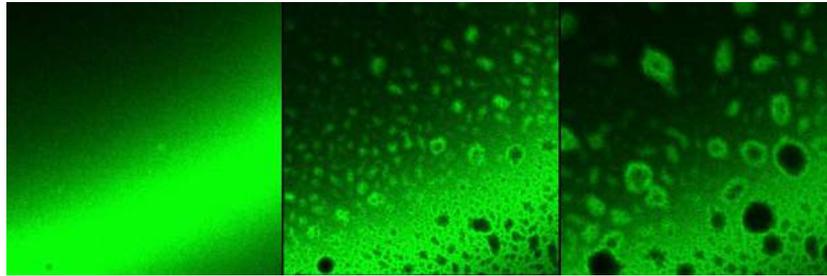


Fig. 31: 1 μm - BS. Le immagini sono registrate a tempi di circa: 0'', 12', 18'

- **MEK** (MEK / W)

- Forma dei rigonfiamenti visti nel piano confocale all'interfase: Irregolare. Solo quelli più grandi tendono ad una forma regolare ingrandendosi.
- Dimensione dei rigonfiamenti: 17 μm per quello più grande e regolare a 20'. Alta dispersione.
- Cinetica:
 - Inizio processo: 0''
 - Durata processo: 0'' - 11'
 - Non si nota dewetting che interessa tutta l'altezza.
- Processo (Fig. 32):
 - A 0'' si vedono già piccoli rigonfiamenti. Molto irregolari nella forma, molte in numero. Si ingrandiscono e coalescono. La forma è molto irregolare. Da 11' in poi il processo rallenta bruscamente, si ingrandiscono solo pochi rigonfiamenti, i più grandi. Non si vede la presenza di alcun buco che interessi tutto lo spessore prima di 20'. Anche in tal caso non si può parlare di dewetting.

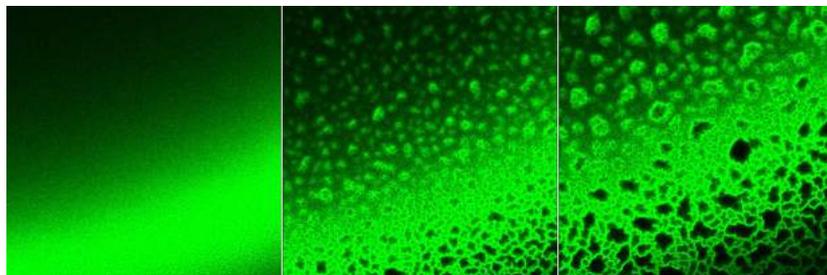


Fig. 32: 1 μm - MEK. Le immagini sono registrate a tempi di circa: 0'', 5', 11'

5 RISULTATI

5.2 Misure di microscopia confocale

- **PC** (PC / W)

- Forma dei rigonfiamenti visti nel piano confocale all'interfase: Inizialmente irregolare ma progressivamente più circolare fino ad arrivare a dei rigonfiamenti quasi regolari coi i bordi molto lineari.
- Dimensioni dei rigonfiamenti: $17 \mu m$ di diametro per quello circolare più grande a 10'. Alta dispersione.
- Cinetica:
Inizio processo: 20"
Durata processo: 20" - 10'
Non si nota alcun dewetting che interessa tutta l'altezza
- Processo (Fig. 33):
A 20" iniziano a mostrarsi dei rigonfiamenti molto piccoli che progressivamente si ingrandiscono, coalescono e assumono una forma più circolare. Da 5' il processo rallenta, si ha solo la coalescenza dei rigonfiamenti più grandi e vicini tra loro e si ha una grande dispersione della loro grandezza. Da 10' il processo si ferma totalmente. Non si nota alcun buco che interessa tutto lo spessore e non si vede la formazione del network prima di 11'20". Non si può parlare di dewetting.

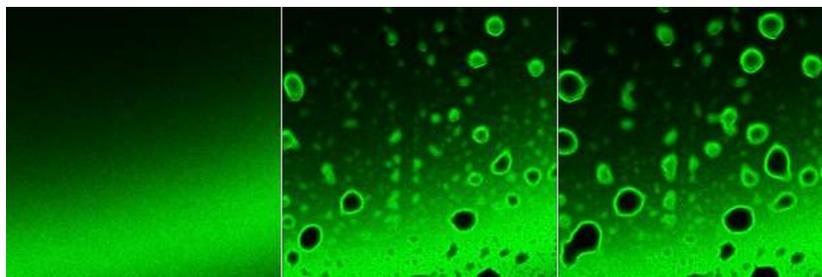


Fig. 33: $1 \mu m$ - PC. Le immagini sono registrate a tempi di circa: 0", 5', 10'

- **MEK BS** (MEK / BS / W)

- Forma dei rigonfiamenti visti nel piano confocale all'interfase: Irregolari all'inizio, poi sempre più circolari ma molto irregolari
- Dimensioni dei rigonfiamenti: $48 \mu m$ per quello più grande e regolare a 20'
- Cinetica:
Inizio processo: 0"
Durata processo: 0" - 7'

– Processo (Fig. 34):

A 0" ci sono già molti rigonfiamenti irregolari che si ingrandiscono sempre irregolarmente. Sono molto fluorescenti sui bordi. Da 7' in poi il processo si ferma a parte per i pochi rigonfiamenti più grandi. Anche in questo caso non si può parlare di dewetting.

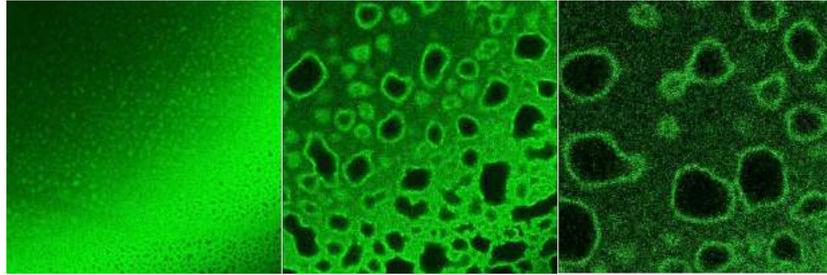


Fig. 34: $1 \mu m$ - MEK BS. Le immagini sono registrate a tempi di circa: 0", 3', 15'

Alla fine di tale processo il film si presenta come in figura 26, con vista dall'alto. Se ne fornisce una seconda immagine con vista dal basso (Fig. 35):

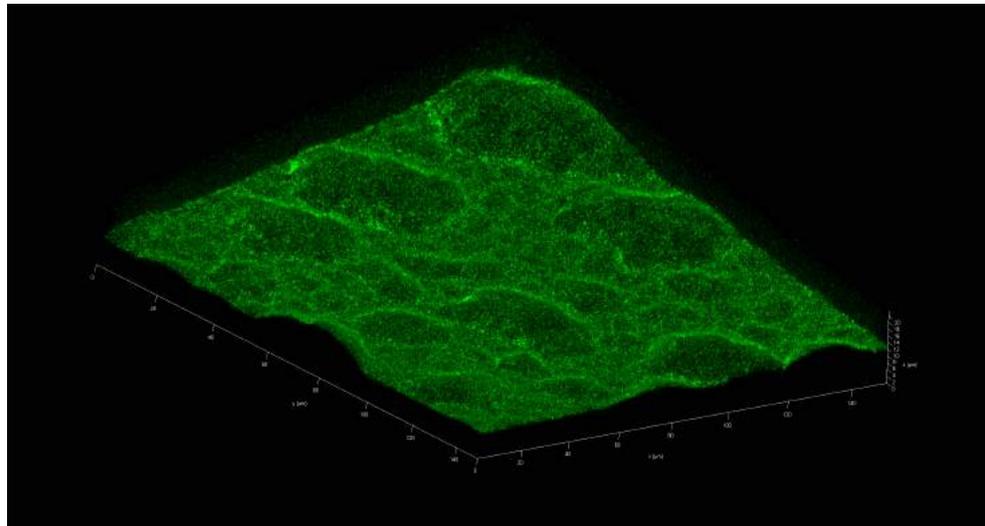


Fig. 35: Rigonfiamenti sull'interfase polimero-vetro

Tale immagine rappresenta uno stato precoce del processo di dewetting. Si può vedere come il polimero perde di aderenza con la superficie.

5 RISULTATI

5.2 Misure di microscopia confocale

- **PC BS** (PC / BS / W)

- Forma:

Rigonfiamenti all'interfase: inizialmente forma casuale e progressivamente più circolare, ma mai perfettamente.

Buchi che interessano tutto lo spessore: subito circolari poi si ingrandiscono e perdono la forma circolare.

Gocce di polimero: circolari in breve tempo

- Dimensioni:

42 μm per il rigonfiamento più grande a 7'

49,5 μm per la goccia a 13'

- Cinetica:

Inizio processo: 3"

Durata processo: 3" - 4'

Inizio dewetting che interessa tutto lo spessore: 1'30"

Durata dewetting che interessa tutto lo spessore: 1'30" - 14'

- Processo (Fig. 29):

Si nota la formazione di tanti piccoli rigonfiamenti già a 3". Tali rigonfiamenti coalescono e si ingrandiscono perchè il polimero si ritira. Inizialmente la forma non è circolare ma diventa progressivamente più rotonda senza mai diventare un cerchio perfetto. A 1'30" si forma un piccolo buco più circolare dei rigonfiamenti che sappiamo interessare tutto lo spessore del film in quanto è visibile anche dall'immagine in trasmissione. A 4' appare un secondo buco che interessa tutto lo spessore. La formazione di tali buchi è importante perchè è lo stadio iniziale del processi effettivo di dewetting: il polimero si sta ritirando su se stesso lasciando dei buchi che vengono occupati dalla soluzione. Dal 4' il processo si arresta a parte per i buchi che interessano tutto lo spessore. Tali buchi hanno forma molto più circolare con bordi più lineari. Si ingrandiscono nel tempo. Via via che si allargano si ha un aumento della fluorescenza ai bordi. A 11' tali buchi hanno perso totalmente la forma circolare e sono divisi da piccoli filamenti di polimero ad alta fluorescenza, si è formata una struttura reticolata che, nel piano confocale determina una tassellazione paragonabile ad un pattern di Voronoi. A 11'15" si ha la rottura del pattern di Voronoi. Il pattern ha un tempo di vita molto breve: circa 15". Il polimero che costituiva i segmenti cilindrici si ritira in gocce che raggiungono in brevissimo tempo la forma circolare. In questo

caso, dopo aver osservato il polimero ritirarsi in gocce - le quali non bagnano più il vetro - si può parlare di dewetting.

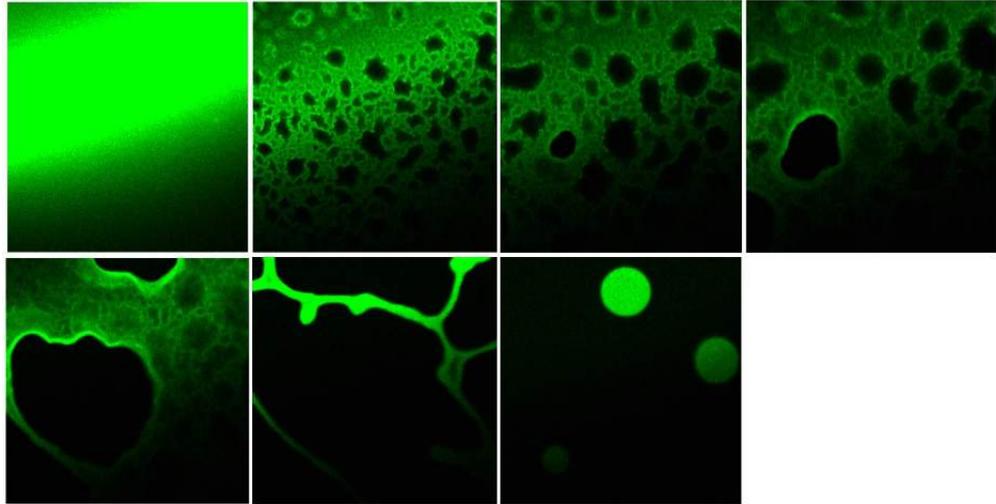


Fig. 29: Dewetting con la soluzione PC BS su uno spessore di $1 \mu m$. Le immagini sono registrate nell'ordine a tempi di circa: 0', 2'30", 5', 7'30", 10', 11', 12'30"

Si fornisce un'immagine tridimensionale di un particolare del network poligonale che si viene a formare a circa 11' (Fig. 36):

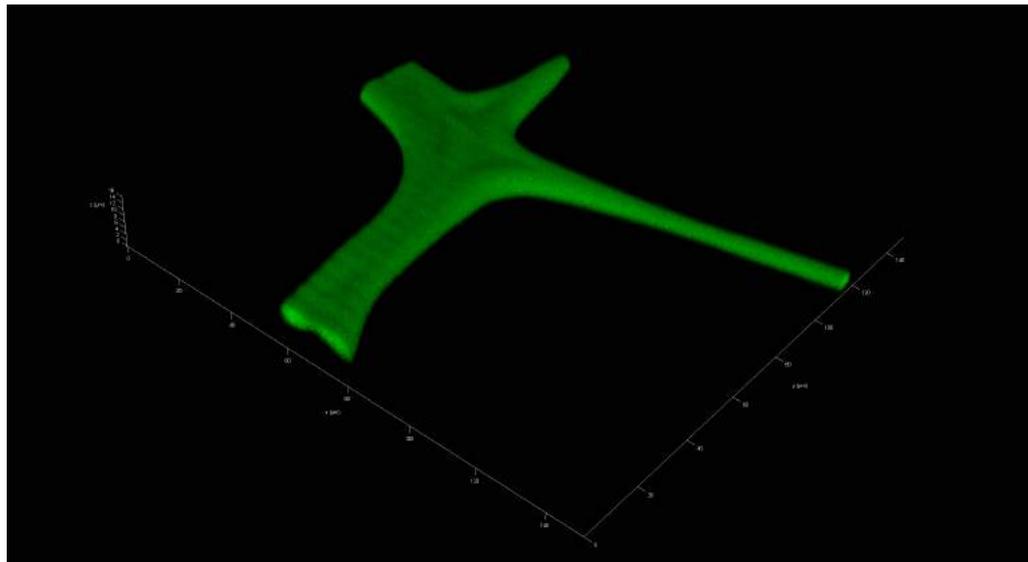


Fig. 36: Film in uno stadio avanzato del dewetting

5 RISULTATI

5.2 Misure di microscopia confocale

Tale immagine rappresenta uno stadio avanzato di dewetting. Le parti in nero sono i buchi che ingrandendosi hanno perso la forma circolare. La parte verde è il polimero che si sta ritirando per poi formare un network fatto da filamenti cilindroidali. Il polimero ritirandosi su se stesso diviene più spesso sui bordi, questo lo si può constatare osservando che lo spessore del polimero di tale immagine è più grande di $1 \mu m$ (è circa $6 \mu m$), valore dello spessore iniziale. Inoltre abbiamo una conferma del fatto che il polimero si ritira sui propri bordi dal momento che la fluorescenza sui bordi aumenta di intensità.

Confronto tra soluzioni

- **H₂O**

Anche utilizzando come soluzione acqua pura si ottiene una leggera modificazione morfologica: si formano dei rigonfiamenti molto piccoli ($6 \mu m$). Il processo di formazione dei rigonfiamenti è veloce ma il polimero cessa di ritirarsi entro i 5' e il processo si blocca. Non avviene il dewetting.

- **BS**

Utilizzando BS puro si notano alcune differenze. Il processo di formazione dei rigonfiamenti ha una certa inerzia iniziale (1' - 2'30"). In questo caso il polimero si ritira maggiormente e i rigonfiamenti raggiungono dimensioni più grandi ($15,5 \mu m$). L'intero processo evolve maggiormente in quanto dura fino a 19'. Ciò nonostante, non si può dire che sia avvenuto il dewetting, ma anche in questo caso solo una modificazione morfologica, più pronunciata rispetto al caso precedente.

- **MEK**

Utilizzando MEK il processo di formazione dei rigonfiamenti è istantaneo. Il polimero si ritira su se stesso fino a 11', quando il processo si arresta. Anche in questo caso il dewetting non avviene, ma il processo è più simile a quello auspicabile, potrebbe essere un processo di dewetting che si interrompe in uno stadio precoce. Questo è dimostrato dalle maggiori dimensioni dei rigonfiamenti ($17 \mu m$).

- **PC**

Utilizzando PC si nota una certa inerzia iniziale nel processo di formazione dei rigonfiamenti rispetto al MEK (20"). Il polimero si ritira lentamente su se stesso. La durata del processo è analoga alla precedente, circa 10'. Si nota un guadagno nelle dimensioni dei rigonfiamenti rispetto al caso precedente: $10 \mu m$ per la lacuna più grande a 10'. C'è un'alta dispersione delle dimensioni. Anche in questo caso, molto simile al precedente, non si ha dewetting.

- **MEK BS**

Utilizzando MEK BS la formazione di rigonfiamenti è istantanea, come per la soluzione costituita solo da MEK. Si può quindi dedurre che il MEK è più efficace del PC nell'aggregare il polimero con un'alta velocità. Il polimero si ritira su se stesso e i rigonfiamenti coalescono tra di loro, fino a 7'. E' quindi un processo che si esaurisce più velocemente rispetto alla soluzione senza tensioattivo che impiegava 10'. La maggiore velocità del processo è da associare alla presenza del BS. Si nota un incremento nelle dimensioni dei rigonfiamenti rispetto alla soluzione senza BS ($48 \mu m$). Anche tale guadagno è associabile all'azione del tensioattivo. Per tale soluzione si è quantificato il decremento del numero di rigonfiamenti distinti tra loro, nel tempo, a seguito del processo di coalescenza. Per fare ciò si è contato il numero rigonfiamenti in un quadrato di $53 \mu m$ di lato a intervalli di tempo regolari. Si passa da 95 rigonfiamenti a 15" a 5 rigonfiamenti a 10', con un andamento assimilabile ad un'esponenziale decrescente (Fig. 37).

- **PC BS**

Usando PC BS si nota che la formazione dei rigonfiamenti è istantanea, a differenza dell'utilizzo di solo PC, per il quale aveva un'inerzia iniziale di circa 20"-25". Tale guadagno è associabile quindi alla presenza del tensioattivo. Il polimero si ritira su se stesso, permettendo ai rigonfiamenti di accrescersi, fino a 4', quindi, nonostante che il MEK sia più efficace nell'aggregare velocemente il polimero il PC fa un processo più rapido: 4' invece che 6'-7' impiegati dal MEK. Si nota anche un guadagno nelle dimensioni dei rigonfiamenti sia confrontando questo caso con il PC che con il MEK BS. In questo caso si raggiungono i $42 \mu m$ a 7', rispetto ai $10 \mu m$ a 10' per il PC e rispetto ai $48 \mu m$ a 20' per il MEK BS. Tale guadagno quindi ci fa capire che il tensioattivo aiuta nell'ottenere rigonfiamenti più grandi con maggiore velocità, cosa riscontrata anche confrontando le due soluzioni MEK e MEK BS, e che il PC è più efficace del MEK per lo stesso scopo. Questo è l'unico caso dove si nota la formazione di un buco che interessa tutto lo spessore, esso si forma a 1'30". Progressivamente diventa più fluorescente ai bordi perchè il polimero, ritirandosi dall'interfase con il vetro si accumula sul bordo del buco. Tra 10' e 11' si è formato un network costituito da grandi buchi separati da stretti filamenti cilindroidali di polimero. Tale struttura non è stabile, infatti a 11'15" già si rompe il primo filamento di polimero. La formazione di tale network non si nota per nessuno degli altri sistemi quindi possiamo dire che il PC è più efficace del MEK per la formazione di tale struttura, e che il BS è indispensabile per arrivare

5 RISULTATI

5.2 Misure di microscopia confocale

a questo punto del processo. Da 11' a 12' i filamenti si rompono tutti, il polimero si ritira in gocce molto fluorescenti, circolari e dai contorni ben definiti. Si può dire che è avvenuto il dewetting. Anche per tale soluzione si è quantificato il decremento del numero di rigonfiamenti con lo stesso metodo (Fig. 37).

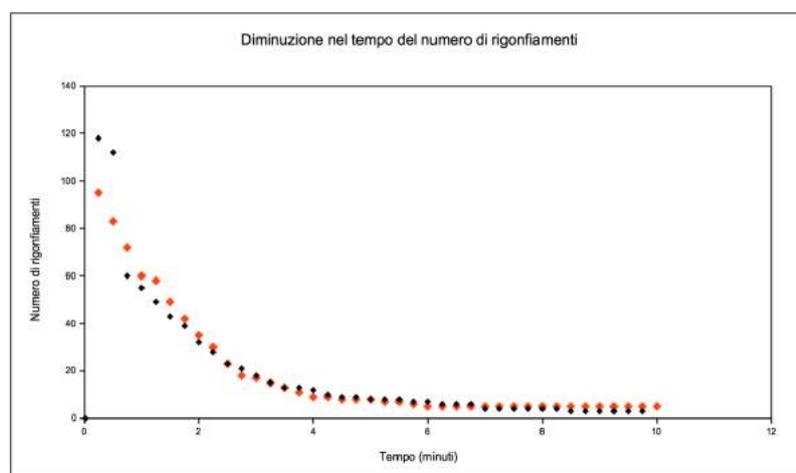


Fig. 37: Diminuzione del numero di lacune. In rosso: MEK BS. In nero: PC BS

Dal grafico in figura 37 appare chiaro che il comportamento di MEK BS e PC BS - almeno per quanto riguarda la diminuzione del numero di rigonfiamenti - è analogo. La diminuzione nel tempo del numero di rigonfiamenti la possiamo associare alla velocità con cui il polimero si ritira. Da quest'analisi numerica si vede che il polimero si ritira con circa la stessa velocità nei due casi.

La tabella seguente dà un quadro generale su alcuni aspetti dei processi osservati per tutti i vari nanofluidi testati.

Vantaggi MEK (rispetto al PC):

- formazione istantanea dei rigonfiamenti anche senza tensioattivo

Vantaggi PC (rispetto al MEK):

- rigonfiamenti leggermente più grandi in assenza di tensioattivo

Nanofluido	Dewetting	Durata proc.	Dimensioni rigonfiamenti
H₂O	No	30''-5'	6 μm
BS	No	1'-19'	15,5 μm
MEK	No	0''-11'	17 μm
PC	No	20''-10'	17 μm
MEK BS	No	0''-7'	48 μm
PC BS	Si	3''-14'	42 μm

- rigonfiamenti largamente più grandi in presenza di tensioattivo
- processo di dewetting più rapido in presenza di tensioattivo
- formazione più rapida del network
- maggior numero di rigonfiamenti iniziali

Vantaggi BS (rispetto ai sistemi senza BS):

- processo di dewetting più rapido
- rigonfiamenti più grandi a parità di tempo
- formazione di buchi che interessano tutto lo spessore del film
- formazione del network

Chiaramente la formazione del network è da considerarsi un vantaggio in quanto, tale stadio è immediatamente precedente al dewetting vero e proprio, cioè lo stadio in cui il polimero si ritira in gocce. Anche la formazione di buchi che interessano tutto lo spessore è un vantaggio in quanto per la formazione del network sono necessari tali buchi. La rapidità del processo è un vantaggio se si pensa ad un'eventuale applicazione su un'opera d'arte, in quanto permette tempi di applicazione minori sul manufatto. Anche la velocità di formazione, la grandezza e il numero dei rigonfiamenti, seppur non siano direttamente collegati al dewetting, possono dare informazioni sull'aggressività del nanofluido sul polimero.

5 RISULTATI

5.2 Misure di microscopia confocale

5.2.2 Film di 100 nm

A differenza dei film di $1\ \mu m$, tali film si presentano molto più irregolari. Questa irregolarità si era già prevista in fase di deposizione e si era confermata durante l'analisi AFM. Tali spessori in AFM davano dei risultati non troppo precisi, con una media di 112 nm ma una deviazione standard percentuale relativa rispetto alla media (RSTD) di 18,6%. Si è visto che la RSTD aumenta diminuendo la concentrazione, ciò vuol dire che la deposizione controllata di spessori piccoli è meno riproducibile.

Con la microscopia confocale non si notano irregolarità di spessore, in quanto le immagini sulla direzione z (ortogonale al vetrino) mostrano un film omogeneo e di spessore costante (Fig. 38). (C'è da dire che la microscopia confocale non è uno strumento altrettanto valido come l'AFM per questo tipo di valutazioni).

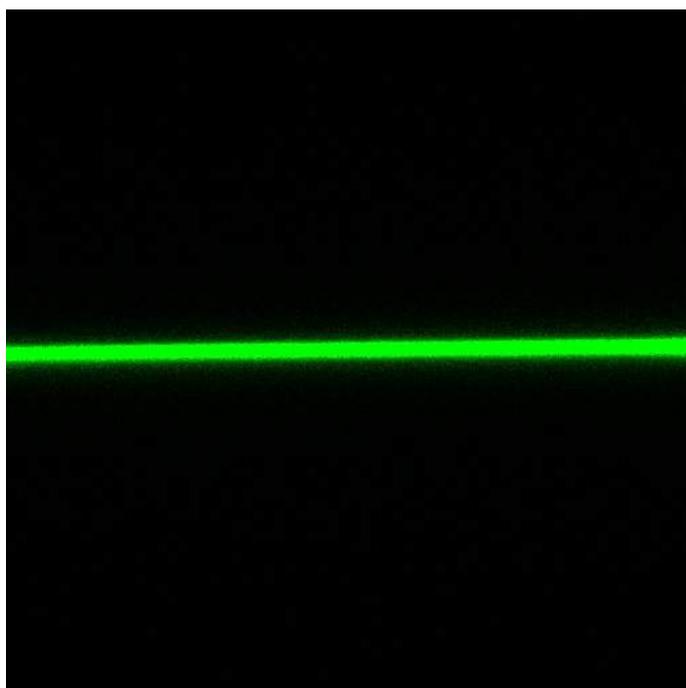


Fig. 38: Piano xz per un film di 100 nm

Si notano le irregolarità invece dalle immagini sul piano xy, il piano focale (Fig. 39):

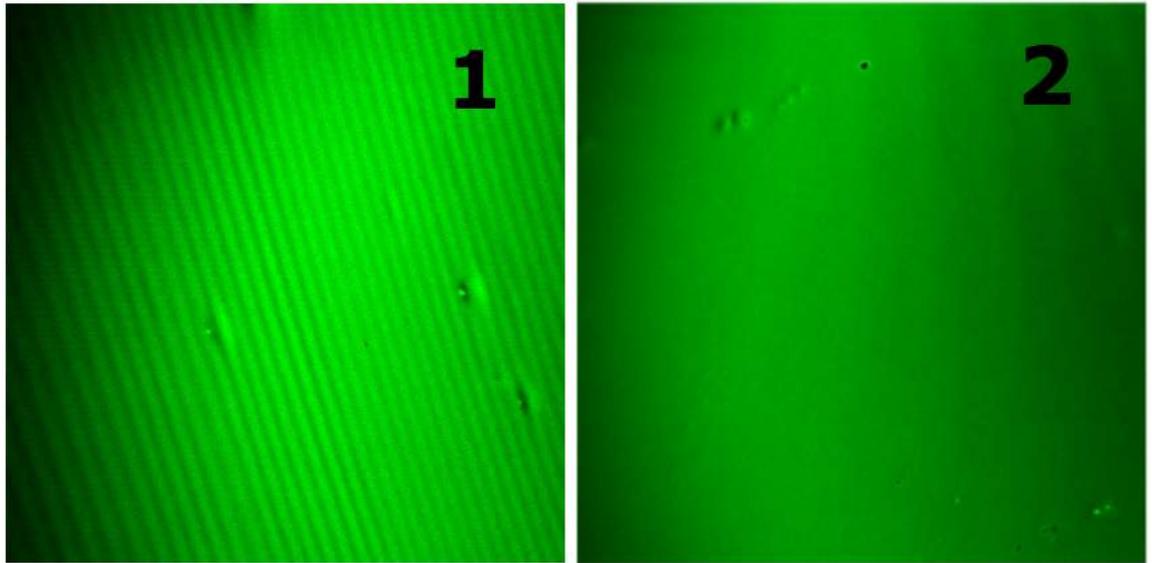


Fig. 39: Piani xy con irregolarità

Ci sono tre tipi di irregolarità:

- Ondulature: Nella prima immagine si vedono delle ondulature periodiche. Sembrano zone a spessore maggiore separate da zone a spessore minore. Potrebbero essere causate da qualche interferenza al movimento del polimero in fase di deposizione.
- Agglomerati più fluorescenti: Sembrano dei punti dove si è accumulata e agglomerata la cumarina. Ciò dimostra che la cumarina si posiziona meno omogeneamente all'interno del polimero.
- Lacune non fluorescenti: Sono delle zone non ricoperte dal polimero. Ciò è dovuto al fatto che la quantità di polimero è molto bassa e in fase di deposizione è possibile che il polimero lasci dei buchi mentre viene spalmato dalla forza centrifuga.

Rispetto al caso precedente è stato utilizzato un film circa 10 volte più sottile, ma con la stessa quantità di cumarina. Ciò comporta che in questo caso la concentrazione di cumarina sia 10 volte maggiore rispetto al caso precedente. Questo porta dei vantaggi in quanto risulta meglio visibile il polimero nelle immagini al confocale ma rappresenta pur sempre un'asimmetria che potrebbe causare dei problemi di valutazione (anche connessi ad una maggiore reattività di cumarina nel sistema utilizzato dovuta ad una maggiore concentrazione).

Descrizione dettagliata dei processi

5 RISULTATI

5.2 Misure di microscopia confocale

- **H₂O**

- Processo:

Si vede solo una progressiva diminuzione della fluorescenza su tutta l'area osservata.

- Immagine in direzione z (ortogonale al vetrino) dopo l'aggiunta del fluido (Fig. 40):

Il polimero risulta inalterato rispetto alla situazione precedente l'aggiunta. Non si nota ne' dewetting ne' alcuna modificazione morfologica.



Fig. 40: 100 nm - H₂O - xz

- **BS (BS / W)**

- Processo:

Si vede solo una progressiva diminuzione della fluorescenza su tutta l'area osservata.

- Immagine in direzione z (ortogonale al vetrino) dopo l'aggiunta del fluido (Fig. 41):

La fluorescenza interessa sia la zona dove risiede il polimero, dove è marcata, sia la zona sovrastante. Questo perchè il tensioattivo va a emulsionare la cumarina e la porta nella fase acquosa. Il polimero è rimasto adeso al vetro e ha formato dei rigonfiamenti in corrispondenza dell'interfase polimero-vetro. La fluorescenza non interessa la parte interna dei rigonfiamenti. Tali rigonfiamenti raggiungono un'altezza di 1,6 μm a 10', altezza inferiore rispetto ai rigonfiamenti ottenuti con MEK.

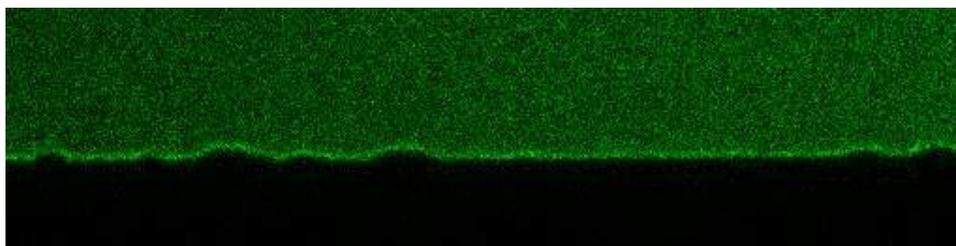


Fig. 41: 100 nm - BS - xz

- **MEK** (MEK / W)

- Forma dei rigonfiamenti: Inizialmente irregolari e progressivamente più circolari.
- Dimensione dei rigonfiamenti: $6,7 \mu m$ per il più grande e regolare a 2'.
- Cinetica:
Inizio processo: 0"
Durata processo: 0" - 2'
- Processo (Fig. 42):
Appena viene aggiunta la soluzione si vede la comparsa di rigonfiamenti, molti in numero e dalla forma irregolare. Si ingrandiscono e coalescono acquisendo una forma più circolare a causa del polimero che si stacca dal supporto. Contemporaneamente c'è una diminuzione della fluorescenza nella parte "bulk" del polimero e un'aumento della fluorescenza sui bordi dei rigonfiamenti. Ciò è dovuto probabilmente alla scarsa quantità di polimero. A 2' il polimero cessa di ritirarsi. Da 7' non si ha più fluorescenza dove prima c'era il polimero, la fluorescenza si concentra solo sui bordi delli rigonfiamenti. Sebbene si abbiano modificazioni morfologiche non si può parlare di dewetting.

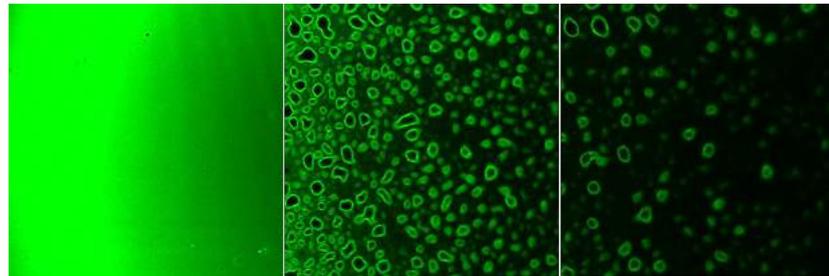


Fig. 42: 100 nm - MEK -xy. Le immagini sono registrate a tempi di circa: 0", 3', 10'

- Immagine in direzione z (ortogonale al vetrino) dopo la pulitura (Fig. 43):
Si nota fluorescenza solo all'interno dello strato polimerico. Il polimero è ancora adeso al vetro ma ha formato dei rigonfiamenti in corrispondenza dell'interfase polimero vetro. Tali rigonfiamenti raggiungono delle altezze di $2,5 \mu m$ a 10', molto maggiori dello spessore del polimero stesso (circa 100 nm).

5 RISULTATI

5.2 Misure di microscopia confocale

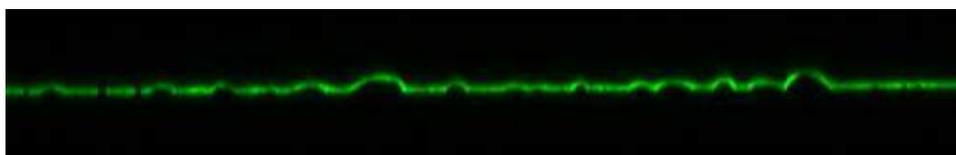


Fig. 43: 100 nm - MEK - xz

- **PC (PC / W)**

- Dimensione dei rigonfiamenti: $< 1\mu m$ a 10^7
- Processo:
Rapida e istantanea diminuzione della fluorescenza al momento in cui viene aggiunta la soluzione. Non si nota la formazione né di gocce di polimero né di rigonfiamenti.
- Immagine in direzione z (ortogonale al vetrino) dopo l'aggiunta del nanofluido (Fig. 44):
Si vede da tale immagine la presenza del polimero in tutta la sua altezza e ancora molto fluorescente. Non si nota fluorescenza all'infuori dello strato polimerico perchè in assenza di tensioattivo la cumarina non può essere emulsionata nella fase acquosa. Lo strato polimerico presenta però dei buchi dal diametro molto piccolo non fluorescenti che si estendono verticalmente per tutto lo spessore. Il polimero era inizialmente molto irregolare, presentava infatti dei punti dove si è accumulata la cumarina che risultano molto più fluorescenti, e dei punti in cui ci sono delle lacune non fluorescenti dalle quali si può vedere il vetro sottostante. E' possibile che tali punti di irregolarità siano i siti di nucleazione dei buchi verticali che si vedono nell'immagine.

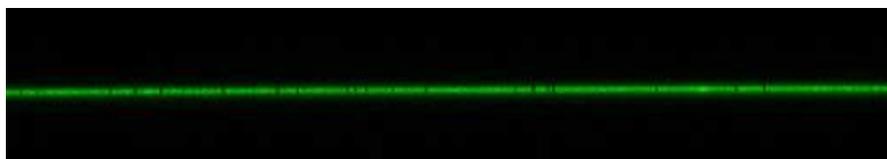


Fig. 44: 100 nm - PC - xz

- Immagine del piano xy (piano del vetrino) dopo l'aggiunta del nanofluido (Fig. 45): Si vede da tale immagine che il polimero, dopo il periodo di osservazione (10^7), è cosparsa, nel piano confocale, da tanti buchi di piccole dimensioni, inferiori a $1\mu m$.

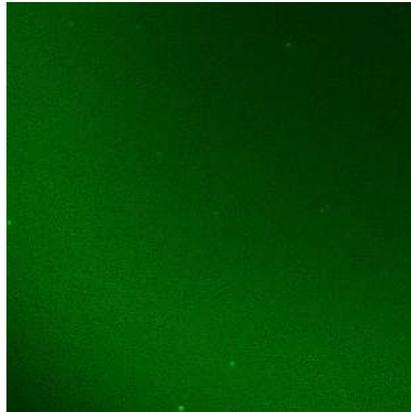


Fig. 45: 100 nm - PC - xy

- **MEK BS** (MEK / BS / W)
 - Forma:

Conformazioni allungate, o fluorescenti sui bordi o fluorescenti all'interno. Nello spazio potrebbero essere delle strutture simili a dei cilindri.
 - Dimensione delle conformazioni allungate: 14 μm di distanza tra i bordi a 3'20"
 - Cinetica:

Diminuzione della fluorescenza: 0"

Formazione delle conformazioni allungate: 2' - 3'
 - Processo (Fig. 46):

Progressiva e rapida diminuzione della fluorescenza, questo fa pensare ad un'azione istantanea della soluzione sul film. Da 2' a 3' si inizia a vedere la comparsa di conformazioni allungate, o fluorescenti sui bordi o fluorescenti all'interno. Come strutture tridimensionali potrebbero essere simili a dei cilindri. Non si nota la formazione di lacune nel polimero ne' di gocce di polimero. In questo caso si osserva un processo di dewetting molto veloce che non passa dallo stadio di network.

5 RISULTATI

5.2 Misure di microscopia confocale

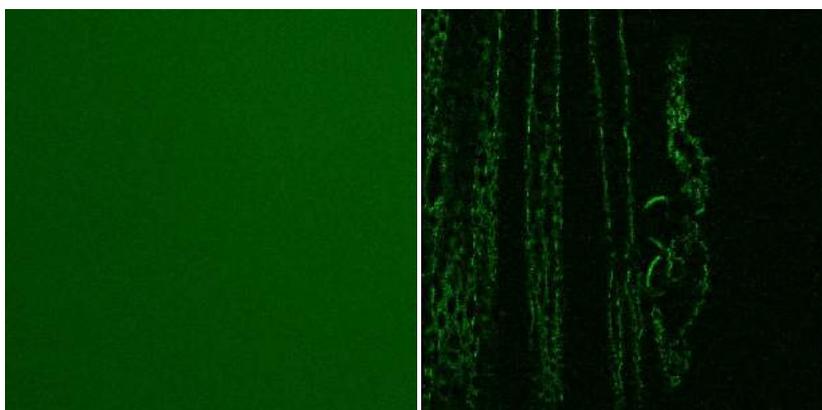


Fig. 46: 100 nm - MEK BS - xy. Le immagini sono state registrate a tempi di circa: 0", 5'

- Immagine in direzione z (ortogonale al vetrino) dopo l'aggiunta del nanofluido (Fig. 47):

La fluorescenza interessa tutta la zona sovrastante il vetrino occupata dalla soluzione. Il polimero si trova in una zona prossimale al vetrino ma non adeso ad esso. A causa di ciò possiamo dire che sia avvenuto il dewetting. Sembra che il polimero abbia formato dei rigonfiamenti (come delle grandi bolle) sull'interfase polimero-vetro e che contemporaneamente si sia ispessito e diluito, forse per swelling. Tali rigonfiamenti si vedevano come conformazioni allungate nel piano confocale.

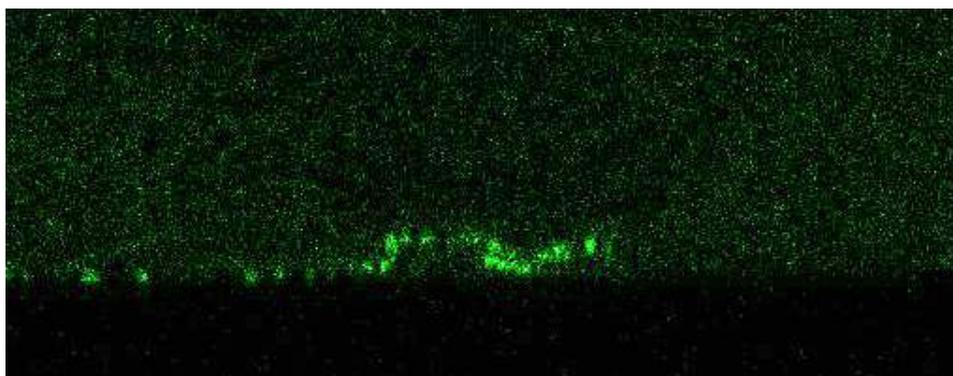


Fig. 47: 100 nm - MEK BS - xz

- **PC BS (PC / BS / W)**

- Forma:

Buchi che interessano tutto lo spessore: si vedono quando il net-

work si è già formato quindi sono di forma poligonale
 Gocce: Abbastanza regolari e circolari, contorni definiti

– Dimensione:

Buchi: $5,5 \mu m$ per quello più grande a $1'19''$

Gocce: $2,4 \mu m$ per quella più grande a $8'9''$, bassa dispersione

– Cinetica:

Inizio dewetting: $0''$, si ha subito la formazione e la repentina rottura del network

– Processo (Fig. 48):

Da quando viene introdotto il nanofluido si ha una brusca diminuzione della fluorescenza su tutto il campione. Il polimero si ritira immediatamente in strutture filamentose che ricordano un network di Voronoi già formato ed in fase di distruzione. A $3'$ non si può distinguere più il network perchè il polimero si è completamente ritirato in gocce molto piccole e molto fluorescenti. Date le ridotte dimensioni di tali gocce esse si trovano molto lontano e non riescono a dare coalescenza. Nel tempo diminuiscono in numero perchè escono dal piano focale. Fluttuano in direzione ortogonale al vetrino, forse per densità. Questo caso è un esempio tipico di dewetting, alla fine di tale processo infatti il polimero si trova in forma di piccole goccioline separate che bagnano solo parzialmente la superficie.

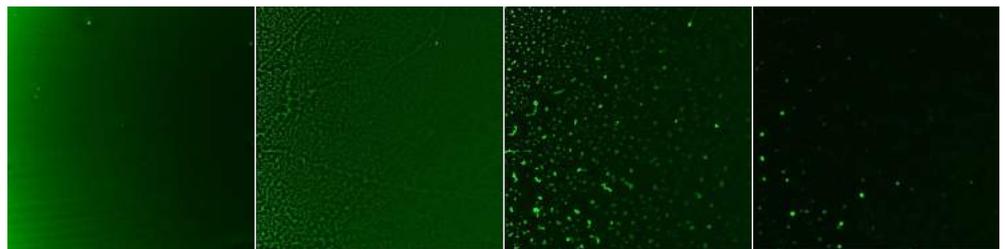


Fig. 48: 100 nm - PC BS - xy. Le immagini sono state registrate a tempi di circa: $0''$, $2'$, $4'$, $8'$

– Immagine in direzione z (ortogonale al vetrino) dopo l'aggiunta del nanofluido (Fig. 49):

La fluorescenza interessa tutta la zona sovrastante il vetrino occupata dalla soluzione. La soluzione quindi ha solubilizzato in parte la cumarina. Il polimero si trova sul vetrino addensato in pochi punti in forma di gocce.

5 RISULTATI

5.2 Misure di microscopia confocale

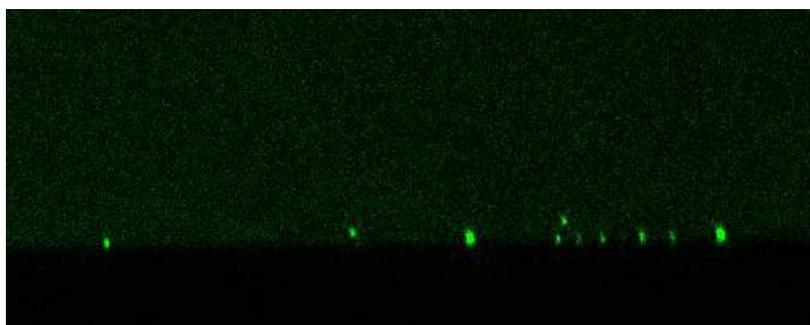


Fig. 49: 100 nm - PC BS - xz

Nanofluido	Dewetting	Rigonfiamenti	Presenza di buchi
H₂O	No	No	No
BS	No	Blandi	No
MEK	No	Marcati	No
PC	No	No	Si
MEK BS	Si		
PC BS	Si		

La tabella precedente dà un quadro generale per quanto riguarda le modificazioni morfologiche che si osservano nei test fatti con lo spessore di 100 nm. Appare chiaro come il tensioattivo sia indispensabile in tal caso per portare a conclusione il processo voluto.

In tutti i test effettuati si nota che al momento che viene aggiunto il nanofluido si ha una brusca e istantanea diminuzione della fluorescenza. Tale comportamento lo si può attribuire alla cooperazione di più fattori:

- Photobleaching della Cumarina: in tutti questi casi la quantità di Cumarina è estremamente bassa (a causa della bassa quantità di polimero). E' possibile che quando la Cumarina viene irradiata dal laser eccitante del microscopio confocale, essa inizi a degradarsi e diventi nel tempo meno fluorescente. Tale fenomeno ha luogo su spessori di ogni tipo, ma in tal caso è particolarmente visibile a causa dell'esigua quantità di fluoroforo.

- Spostamento dell'alloggiamento portacampione: il film è estremamente sottile e, prima dell'aggiunta del nanofluido viene selezionato un piano, interno allo spessore del film, da analizzare. Dal momento che aggiungiamo la soluzione è possibile che la forza peso del liquido stesso spinga in basso leggermente l'alloggiamento del vetrino. In questo modo il nostro piano di osservazione può addirittura uscire dallo spessore del film e conseguentemente diventa meno visibile la fluorescenza.
- Emulsione della Cumarina: in tutti i casi in cui è presente il tensioattivo, esso può andare a emulsionare in fase acquosa la Cumarina. Questo fatto diluisce la Cumarina stessa e quindi si vede meno fluorescenza sul piano focale.

5.2.3 Confronto tra gli spessori di 1 μm e 100 nm

La prima differenza che si nota è che sullo spessore più grande tutti i processi erano simili, avvenivano con velocità diverse e altre piccole differenze ma in generale si osservava sempre la formazione di rigonfiamenti, in alcuni casi il processo proseguiva dando un effettivo dewetting. In questo caso invece i processi stimolati dalle varie soluzioni sono tutti estremamente diversi. Si ha: dewetting che parte da uno stadio avanzato (PC BS), dewetting che non passa dallo stadio di network poligonale (MEK BS), esclusiva formazione di piccolissimi buchi (PC), formazione di rigonfiamenti (MEK, BS), assenza di effetto (H_2O). Tale eterogeneità dei risultati è anche da associare ad una maggiore difficoltà nel lavorare in maniera riproducibile con film più sottili (i quali sono anche più difficili da deporre).

Un'altra differenza è la tempistica della pulitura, in questo caso il processo avviene molto più velocemente (con tutte le soluzioni). Per la maggior parte dei casi il processo effettivo ha luogo durante i primi 3' mentre nel caso del polimero più spesso occorre sempre più di 10'. Tale comportamento è da associare alla minore quantità di polimero. Essendoci, nello spessore minore, poco polimero ma una quantità uguale al caso precedente di nanofluido, le condizioni sono molto più aggressive. Il polimero quindi, è possibile che si ritiri su se stesso con la stessa velocità, ma, essendocene meno, forma delle gocce (o altri tipi di conformazioni) più velocemente.

Altra differenza è la grandezza dei rigonfiamenti e delle gocce che si formano. In questo caso si raggiungono delle dimensioni di 2,4 μm per la goccia più grande e 6,7 μm per il rigonfiamento più grande mentre nel caso del polimero più spesso si raggiungevano i 49,5 μm per la goccia più grande e

5 RISULTATI

5.2 Misure di microscopia confocale

i 48 μm per il rigonfiamento più grande. Chiaramente il fatto che le gocce (soprattutto per il caso PC BS) non riescono a raggiungere grandi dimensioni è dovuto a due fattori: minore quantità di polimero, rapida interruzione dei processi. Il fatto che i processi si interrompano in breve tempo chiaramente fa sì che le gocce non abbiano abbastanza tempo di espandersi. L'esigua quantità di polimero rende più difficile la formazione di gocce grandi, ma il polimero ritirandosi può solo formare piccole goccioline prima di esaurirsi completamente. E' da notare però che, a parità di quantità, si potrebbero formare: tante gocce piccole lontane tra di loro, poche gocce grandi, tante gocce piccole vicine tra loro che possano coalescere e ingrandirsi. Nel caso presente non si ha la coalescenza delle gocce formate, questo perchè le gocce sono distanti tra di loro. Una situazione di questo tipo fa pensare ad una particolare relazione tra la velocità di nucleazione delle goccioline e la velocità di crescita: $v_{\text{nucleazione}} > v_{\text{crescita}}$.

5.2.4 Film di 30 nm

Per la deposizione di tali film si è usata una soluzione di PB72 0,1% e cumarina 10 mg/L in p-xilene. Il protocollo di spin-coating è analogo a quelli precedenti: 2000 RPM per 120".

Tali film hanno dato in AFM degli spessori molto variabili, in un range che va da 13 nm a 46 nm, con una media di 29 nm, una STD di 11,3 nm e una STD relativa di 38,3%. Tale set di dati è stato ottenuto dall'analisi di 9 campioni. La concentrazione di 0,1% dà i risultati meno precisi tra di loro, con la più alta STD osservata, questo mostra che la deposizione di film regolari e omogenei è più difficile quando si diminuiscono le concentrazioni.

L'irregolarità di tali film era stata già vista con microscopio ottico ma è ancora più visibile con il microscopio confocale (Fig. 50). Infatti si vede un film che presenta molte irregolarità: ampie sezioni dove la cumarina si è maggiormente concentrata e ampie sezioni non fluorescenti quindi probabilmente non ricoperte dal polimero. E' possibile, data la bassa quantità di polimero all'interno della soluzione, che il polimero non riesca a ricoprire tutta l'area del vetrino ma venga asportato verso l'esterno dalla forza centrifuga in fase di coating.

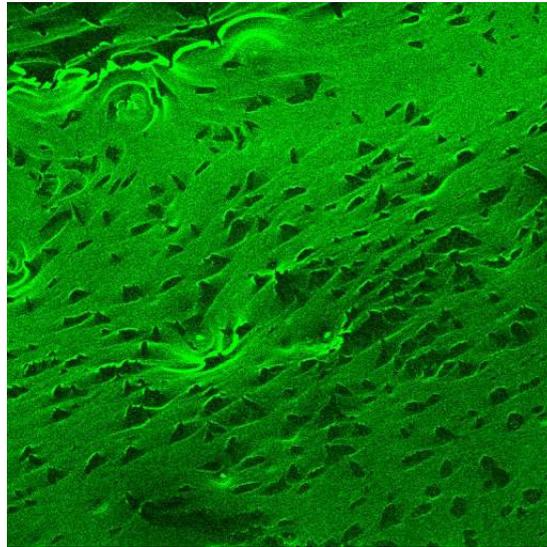


Fig. 50: Piano xy

E' stato usato un microscopio confocale LEICA DM IRE 2, utilizzando un filtro sui 488 nm aperto al 20%. Il rivelatore utilizzato è stato settato per rivelare un range che va dai 498 ai 539 nm.

E' stata diminuita la quantità di microemulsione utilizzata. Nei casi precedenti si è usato sempre un volume di 500 uL, in questo caso, data la esigua quantità di polimero si è utilizzato un volume di 200 μL .

Si sono fatte delle scansioni di 10' di durata con una frequenza di campionamento delle immagini di 6". Tale frequenza di campionamento non è ottimale in quanto non abbiamo informazioni riguardo al processo che avviene nei primi 6 secondi di aggiunta della microemulsione. Ciò è particolarmente importante per quanto riguarda i processi con tensioattivo che hanno una cinetica estremamente veloce.

- **Temperatura**

Non si vede alcuna modificazione del film polimerico fino ai 68°. Era prevedibile osservare delle modifiche poco oltre i 40°, la temperatura di transizione vetrosa del PB72. Non è stato possibile riscaldare oltre i 70° perchè è stato usato un microscopio "ad immersione" con acqua ed oltre tale temperatura sarebbe potuta evaporare la goccia di acqua.

- **Soluzioni senza tensioattivo (PC - MEK)**

Per entrambe le soluzioni non si nota nessuna attività fino a 10'. Tale comportamento è molto diverso da quello dei film di 100 nm e 1 μm ,

5 RISULTATI

5.2 Misure di microscopia confocale

per i quali il processo parte nei primi secondi e per alcuni termina prima dei 10". Osservando l'immagine del film nella direzione z dopo l'utilizzo della soluzione si nota che il film è rimasto inalterato e la fluorescenza è ancora confinata all'interno del film stesso (Fig. 51).

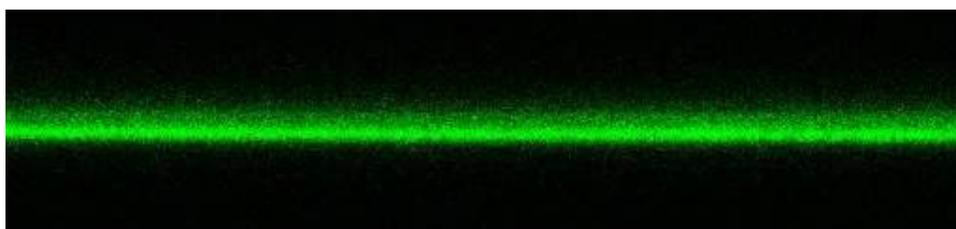


Fig. 51: Piano xz dopo l'aggiunta del nanofluido

- **Soluzioni con tensioattivo (PC BS - MEK BS)**

Per entrambe le soluzioni si osserva che entro i 6" il polimero viene aggredito totalmente dalla soluzione (Fig. 52). Non si vede più fluorescenza nel piano focale oltre i 6". Osservando l'immagine della direzione z dopo l'utilizzo della soluzione si vede che il film è stato totalmente rimosso. Non ci sono delle parti dove la cumarina si concentra e si vede una fluorescenza molto debole diffusa su tutto il volume sovrastante il vetrino. Si può dire che la soluzione ha solubilizzato sia il polimero che la cumarina. Purtroppo non è stato possibile avere informazioni sul processo prima dei 6" in quanto l'intervallo temporale minimo che imponeva il microscopio tra un fotogramma e il successivo era di 6".

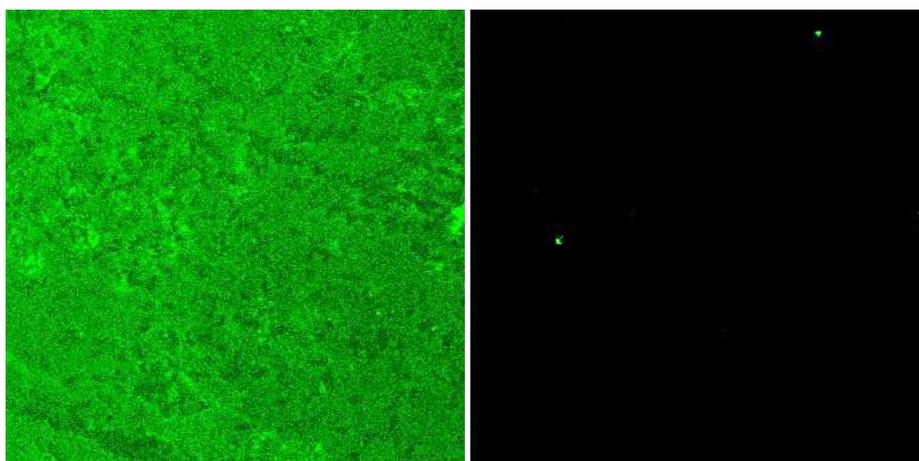


Fig. 52: 30 nm - MEK BS - xy. Le immagini sono state registrate a tempi di circa: 0", 6"

La tabella seguente fornisce un quadro generale del processo osservato con i vari sistemi (compresa la stimolazione termica) utilizzati su film di 30 nm.

Sistema	Dewetting	Modificazioni morfologiche
Temperatura	No	No
MEK	No	No
PC	No	No
MEK BS	Si	
PC BS	Si	

5.2.5 Confronto con i casi precedenti

Stranamente tale film risulta essere più resistente dei film più spessi, in assenza di tensioattivo. Soluzioni di PC o MEK senza BS riuscivano a indurre delle modificazioni morfologiche, seppur blande, entro i 10 ' sia per il film di 1 μm , sia per il film di 100 nm. In questo caso vediamo che soluzioni senza tensioattivo non aggrediscono il film. Questo comportamento è molto particolare in quanto poco prevedibile, era prevedibile notare il fenomeno contrario cioè film meno resistenti al diminuire dello spessore. Tutta via è possibile che film più sottili, a causa di maggiori interazioni, dell'intero spessore, con il supporto, vengano trattenuti maggiormente dal supporto stesso e siano più difficili da deformare. Mentre i film spessi hanno tutta una fase "bulk" del film che non ha interazione con il supporto e potrebbe essere più facile da deformare e rimuovere.

Con le soluzioni contenenti il tensioattivo, il film è molto meno resistente rispetto agli altri due e si ha la repentina e totale solubilizzazione del film entro i 6". Questa è un'ulteriore conferma della necessità del tensioattivo per il dewetting dei film polimerici. Inoltre si vede come in presenza di tensioattivo, la sua azione non viene inibita da una possibile interazione supporto-polimero, la quale in assenza di tensioattivo rende il polimero molto resistente.

6 Conclusioni

Si riportano di seguito le tre tabelle riassuntive dei comportamenti osservati sui tre spessori. Sugli spessori minori non si è potuto fare un'analisi quantitativa sulle tempistiche e le dimensioni osservate.

6 CONCLUSIONI

Spessore: $1 \mu m$

Nanofluido	Dewetting	Durata proc.	Dimensioni rigonfiamenti
H₂O	No	30''-5'	$6 \mu m$
BS	No	1'-19'	$15,5 \mu m$
MEK	No	0''-11'	$17 \mu m$
PC	No	20''-10'	$17 \mu m$
MEK BS	No	0''-7'	$48 \mu m$
PC BS	Si	3''-14'	$42 \mu m$

Spessore: 100 nm

Nanofluido	Dewetting	Rigonfiamenti	Presenza di buchi
H₂O	No	No	No
BS	No	Blandi	No
MEK	No	Marcati	No
PC	No	No	Si
MEK BS	Si		
PC BS	Si		

Spessore:	30 nm	
Sistema	Dewetting	Modificazioni morfologiche
Temperatura	No	No
MEK	No	No
PC	No	No
MEK BS	Si	
PC BS	Si	

Dal punto di vista di una possibile applicabilità dei nanofluidi su superfici artistiche, è auspicabile che tali nanofluidi diano un processo di pulitura che non lasci residui e non danneggi l'opera. Il processo di dewetting, secondo il quale agiscono le microemulsioni ha proprio queste caratteristiche. E' corretto affermare che un sistema che induca il polimero esclusivamente a rigonfiarsi è comunque un sistema aggressivo nei confronti del polimero stesso, ma ciò non basta. Infatti, andare a rimuovere il polimero in forma di piccole gocce che non bagnano la superficie è comunque più semplice di andare a rimuovere un film, se pur rigonfiato e non ben adeso. Per questo il presente lavoro si concentra proprio sui fluidi che possano dare il processo di dewetting.

Dai risultati ottenuti appare chiaro che una miscela a tre componenti è necessaria, per far avvenire il dewetting. Il tensioattivo è stato usato in una concentrazione del 5% m/m, molto superiore alla CMC. Quindi siamo certi della presenza delle micelle nelle formulazioni dove è presente il tensioattivo. E' quasi certo da studi precedenti che il polimero in ogni caso non riesce ad entrare nelle micelle, anche per motivi di eccessive dimensioni, ma tende a ritirarsi in gocce sulla superficie del supporto. Le micelle quindi non svolgono un ruolo primario nella detergenza (altrimenti al posto del dewetting staremmo studiando un altro processo: l'emulsificazione), tuttavia non svolgono nemmeno il ruolo di serbatoio di solvente in quanto, almeno nei casi studiati nel presente lavoro, il solvente è solo scarsamente ripartito all'interno delle micelle. Il tensioattivo è presente, nei nanofluidi, in forma libera, disciolto nella fase bulk, in equilibrio con quello impegnato nelle micelle. Non è ancora chiaro se è importante la presenza di micelle oppure del tensioattivo

6 CONCLUSIONI

libero, oppure dell'equilibrio tra le due forme. In ogni caso il tensioattivo è un agente fondamentale e quasi sicuramente interagisce direttamente con il polimero, aiutandolo a ritirarsi su se stesso e staccarsi dal supporto.

In ogni caso si vede che ogni qual volta è presente il tensioattivo unito al solvente, il dewetting ha luogo. L'unico caso in cui non avviene è con il sistema MEK BS su film di 1 μm . Tuttavia l'andamento del processo è altamente simile a quello osservato con PC BS sullo stesso spessore, e tale processo termina con un dewetting. Questo fa pensare che per il sistema MEK BS possa servire più tempo dei 20' osservati. Questo è in concordanza con gli altri dati, che in generale mostrano come il MEK dia dei processi che procedono leggermente più lenti rispetto al PC.

Nessuno dei sistemi a meno di tre componenti ha dato dewetting, tuttavia, alcuni di essi hanno apportato modificazioni morfologiche al film, soprattutto su spessori alti. Questo mostra che anche il solvente da solo (miscelato a acqua) o il tensioattivo puro, aggrediscono il film (l'acqua pura non ha effetti significativi sul film). Ma essi si limitano talvolta a penetrare all'interno delle porosità del film per raggiungere l'interfase film-supporto. In questo punto generano quindi dei rigonfiamenti del film, costringendo il film stesso a staccarsi dal supporto. Questo è possibile probabilmente perchè l'interazione supporto vetroso-soluzione acquosa è migliore dell'interazione supporto vetroso-film organico.

Sia il PC che il MEK erano già stati testati con buoni risultati sui film polimerici. Si è osservato dal presente studio che il loro comportamento è molto simile. L'unica differenza sta nelle tempistiche del processo. Nel caso dello spessore maggiore il PC (unito al tensioattivo) dà dewetting in 14' mentre si può pensare che il MEK (unito al tensioattivo) lo dia oltre i 20', quindi con un intero processo più lento. Tale comportamento è associabile al grado di idealità delle miscele acqua/PC e acqua/MEK. La miscela con MEK è molto meno ideale di quella con PC. Ciò vuol dire che tra MEK e acqua ci sono delle significative interazioni che probabilmente rendono il MEK meno disponibile per l'interazione con il polimero.

D'altronde è anche vero che nei fluidi utilizzati in questo lavoro i solventi organici sono parzialmente miscibili in acqua, quindi nei sistemi a tre componenti c'è un equilibrio tra solvente micellare e solvente libero. Tale equilibrio è spostato verso la fase libera, che è maggioritaria. Anche in questo caso non è ancora chiaro quale forma del solvente sia l'agente importante. Si può ipotizzare però che il solvente fornito dalle micelle non svolga un ruolo fon-

damentale perchè è presente in minore quantità e inoltre è meno disponibile per l'interazione con il polimero a causa della barriera di tensioattivo.

Una parte fondamentale di tale lavoro è l'osservazione dei processi al diminuire dello spessore. Sullo spessore di $1\ \mu m$ tutti i nanofluidi davano degli effetti: o semplici modificazioni morfologiche o dewetting. Stranamente al diminuire dello spessore, passando a 100 nm, si sono mostrati dei comportamenti interessanti. Per sistemi a meno di tre componenti il film è risultato essere più resistente. Infatti solo BS e MEK danno una leggera modificazione morfologica: il film polimerico perde di adesione con il supporto e forma dei rigonfiamenti. Mentre acqua e PC non danno alcun effetto significativo. Passando poi a 30 nm tutti i sistemi a meno di tre componenti non aggrediscono il film. Questa maggior resistenza del film più sottile è possibile ascriverla a un contributo più importante delle interazioni film-supporto presenti in film sottili rispetto ai film spessi. E' da notare che il film potrebbe anche mostrarsi più resistente in quanto, per piccoli spessori, sono più difficili da osservare eventuali modificazioni morfologiche.

Tuttavia utilizzando tre componenti si nota come film più sottili siano più facilmente aggredibili di film spessi. Il dewetting infatti avviene su tutti e tre gli spessori. La minore resistenza dei film sottili la deduciamo dalla cinetica dei processi: per il film di $1\ \mu m$ occorrono 14', per il film di 100 nm occorrono 3', per il film di 30 nm bastano 6". Da tale osservazione si può dedurre che l'effetto della presenza dei tre componenti non è inibito da una maggiore resistenza del film o da maggiori interazioni del film con il supporto. E' comunque da notare che nel diminuire lo spessore del film si è mantenuta costante la quantità di nanofluido utilizzata (come si può vedere nel capitolo "Calcoli stechiometrici"), quindi per spessori minori si sono utilizzate condizioni di detergenza più aggressive, anche a ciò si deve la diminuzione delle tempistiche di dewetting. Sarebbe interessante in un futuro lavoro mantenere costante il rapporto tra moli di solvente e volume polimero al diminuire dello spessore.

Sul film di 30 nm si è provato ad indurre termicamente il dewetting dato che, stranamente, solo i sistemi a tre componenti aggredivano efficacemente il film. Anche con la stimolazione termica non si notano effetti fino a $70^\circ C$. Tale comportamento è strano e conferma la peculiare resistenza del film sottile. Si attendevano delle modificazioni poco oltre i $40^\circ C$ che è la temperatura di transizione vetrosa del PB72.

Lo studio di microemulsioni o nanofluidi (come quelli studiati nel presente la-

6 CONCLUSIONI

voro) è di fondamentale importanza per proporre nuovi prodotti commerciali per la pulitura di superfici artistiche. Ma parallelamente è anche fondamentale capire i meccanismi che avvengono a livello microscopico, i quali possono fornire molte informazioni per quanto riguarda la chimica-fisica delle superfici, della detergenza, dei nanosistemi, dei sistemi in fase dispersa ecc... Tale tipo di studio, nonostante sia iniziato ormai da più di una decina di anni, ha una lunga prospettiva di evoluzione. In particolare, per quanto riguarda gli aspetti specifici trattati nel presente lavoro, si può pensare ad una continuazione mirata ad individuare il ruolo specifico di ogni componente. Capire il ruolo di acqua, solvente, eventuale cosolvente, tensioattivo, eventuale cotelioattivo è importante in quanto ci permette di formulare sempre meglio i nanofluidi, in modo che possano essere sempre più efficaci ma anche in modo da eliminare i componenti superflui e rendere le formulazioni via via più ecologiche.

Riferimenti bibliografici

- [1] Giovanni G. (Giovanni Giuseppe) Amoroso e Mara. Camaiti. *Trattato di scienza della conservazione dei monumenti : etica della conservazione, degrado dei monumenti, interventi conservativi, consolidanti e protettivi*. Firenze: Alinea, 2002. ISBN: 9788881254101.
- [2] Robert J Flatt et al. “Chemo-mechanics of salt damage in stone.” In: *Nature communications* 5 (2014), p. 4823. ISSN: 2041-1723. DOI: 10.1038/ncomms5823. URL: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25208600>.
- [3] Scilla Grassi et al. “The conservation of the Vecchietta’s wall paintings in the Old Sacristy of Santa Maria della Scala in Siena: The use of nanotechnological cleaning agents”. In: *Journal of Cultural Heritage* 8.2 (2007), pp. 119–125. ISSN: 12962074. DOI: 10.1016/j.culher.2006.10.008.
- [4] B. Rosenzweig et al. “Use of mid-infrared fiber-optic reflectance spectroscopy (FORS) to evaluate efficacy of nanostructured systems in wall painting conservation”. In: *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 83.4 (2006), pp. 669–673. ISSN: 09478396. DOI: 10.1007/s00339-006-3537-9.
- [5] Paolo. Mora, Laura. Mora e Paul Philippot. *Conservation of wall paintings*. London ;;Boston: Butterworths, 1984, p. 494. ISBN: 0-408-10812-6.
- [6] Cesare. Brandi. *Teoria del restauro*. Torino: G. Einaudi, 1977, p. 154. ISBN: 9788806093815.
- [7] Mauro. Matteini e Arcangelo. Moles. *La chimica nel restauro. I materiali dell’arte pittorica*. Nardini Editore, 2007, p. 408. ISBN: 9788840441542.
- [8] Michele Baglioni et al. “Smart cleaning of cultural heritage: a new challenge for soft nanoscience”. In: *Nanoscale* 4.1 (2012), p. 42. ISSN: 2040-3364. DOI: 10.1039/c1nr10911a.
- [9] AB. “Scheda Tecnica PB72”. In: *Antichità Belsito s.r.l.* ().
- [10] Michele Baglioni et al. “Nanostructured fluids from degradable nonionic surfactants for the cleaning of works of art from polymer contaminants”. In: *Soft Matter* 10.35 (2014), pp. 6798–6809. ISSN: 1744-6848. DOI: 10.1039/c4sm01084a. URL: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84906279104{\&}partnerID=tZ0tx3y1>.

- [11] Rodorico Giorgi et al. “New Methodologies for the Conservation of Cultural Heritage : Micellar Solutions , Cultural Heritage : Micellar Solutions , Microemulsions and Hydroxide Nanoparticles”. In: *Accounts of chemical research* 43.MARCH (2010). DOI: 10.1021/ar900193h.
- [12] E. Carretti et al. “Oil-in-water microemulsions to solubilize acrylic copolymers: application in cultural heritage conservation”. In: *Progress in Colloid and Polymer Science* 118 (2001), pp. 63–67. ISSN: 0340255X. DOI: 10.1007/3-540-45725-9_14. URL: <http://www.springerlink.com/content/15w23rmgbxg814uf/abstract/>.
- [13] L. Dei, E. Carretti e P. Baglioni. “MICROEMULSIONS IN CULTURAL HERITAGE CONSERVATION TO SOLUBILISE HYDROPHOBIC MATERIALS”. In: *Atti Convegno CESIO* (2000).
- [14] Emiliano Carretti et al. “Oil-in-water nanocontainers as low environmental impact cleaning tools for works of art: Two case studies”. In: *Langmuir* 23.11 (2007), pp. 6396–6403. ISSN: 07437463. DOI: 10.1021/1a700487s.
- [15] Emiliano Carretti, Luigi Dei e Piero Baglioni. “Solubilization of acrylic and vinyl polymers in nanocontainer solutions. Application of microemulsions and micelles to cultural heritage conservation”. In: *Langmuir* 19.19 (2003), pp. 7867–7872. ISSN: 07437463. DOI: 10.1021/1a034757q.
- [16] Gerardo Palazzo et al. “Nanostructured fluids based on propylene carbonate/water mixtures”. In: *Langmuir* 21.15 (2005), pp. 6717–6725. ISSN: 07437463. DOI: 10.1021/1a050492z.
- [17] IUPAC. “IUPAC Compendium of Chemical Terminology - Gold Book”. In: ().
- [18] U. W. (Ulf W.) Gedde. *Polymer physics*. 1st ed. London ;;New York: Chapman & Hall, 1995, p. 298. ISBN: 9780412590207.
- [19] F. Brandi. “Caratterizzazione Chimico-Fisica di un Fluido nanostrutturato per la Rimozione di Film Polimerici.” In: (2016).
- [20] Hans-Jurgen Butt, Karlheinz Graf e Michael Kappl. *Physics and Chemistry of Interfaces*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003, pp. 118–144. ISBN: 3527404139. DOI: 10.1002/3527602313. arXiv: ISBN3-527-40629-8. URL: <http://www.inquimae.fcen.uba.ar/materias/fqs/libros/PhysChemInt.pdf>.
- [21] Emiliano Carretti et al. “Microemulsions and Micellar Solutions for Cleaning Wall Painting Surfaces”. In: *Studies in Conservation* 50.2 (2005), pp. 128–136. ISSN: 0039-3630. DOI: 10.1179/sic.2005.50.2.128.

- [22] Stepan Company. “BIO-SOFT N-Series Product Guide”. In: (2008).
- [23] Piero Baglioni et al. “Micelle, microemulsions, and gels for the conservation of cultural heritage”. In: *Advances in Colloid and Interface Science* 205 (2014), pp. 361–371. ISSN: 00018686. DOI: 10.1016/j.cis.2013.09.008. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2013.09.008>.
- [24] Gregory T. Carroll, Nicholas J. Turro e Jeffrey T. Koberstein. “Patterning dewetting in thin polymer films by spatially directed photocrosslinking”. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 351.2 (2010), pp. 556–560. ISSN: 00219797. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.07.070. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2010.07.070>.
- [25] Celeste Sagui e Martin Grant. “Theory of nucleation and growth during phase separation”. In: *Physical Review E* 59.4 (1999), pp. 4175–4187. ISSN: 1063-651X. DOI: 10.1103/PhysRevE.59.4175.
- [26] Lorenz Ratke e P.W. Voorhees. *Growth and coarsening: ripening in material processing*. Berlin ;;New York: Springer, 2002, pp. 1–295. ISBN: 9783540425632.
- [27] H Ebeling e G Wiedenmann. “Detecting structure in two dimensions combining Voronoi tessellation and percolation”. In: *Physical Review E* 47.1 (1993), pp. 704–710. ISSN: 1063-651X. DOI: 10.1103/PhysRevE.47.704. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.47.704>.
- [28] Leire Ruiz-Rubio et al. “Solvent and relative humidity effect on highly ordered polystyrene honeycomb patterns analyzed by Voronoi tessellation”. In: *Journal of Applied Polymer Science* 133.39 (2016), pp. 1–9. ISSN: 10974628. DOI: 10.1002/app.44004.
- [29] Zhi-Qiang Zhou et al. “Viscoelastic liquid film flowing down a flexible tube”. In: *Journal of Fluid Mechanics* 802 (2016), pp. 583–610. ISSN: 0022-1120. DOI: 10.1017/jfm.2016.477. URL: http://www.journals.cambridge.org/abstract{_}S0022112016004778.
- [30] Demetrios T. Papageorgiou. “On the breakup of viscous liquid threads”. In: *Physics of Fluids* 7.7 (1995), p. 1529. ISSN: 10706631. DOI: 10.1063/1.868540. URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/pof2/7/7/10.1063/1.868540>.