



Kermes

**LA RIVISTA
DEL RESTAURO**

Luglio - Settembre 2011

Anno XXIV - Trimestrale
Spedizione in Abbonamento Postale D.L.
353/2003 (conv. in L. 27/02/2004 n. 46)
art. 1, comma 1 DCB Firenze 2

NARDINI EDITORE

ISTITUZIONI E STRUTTURE
L'Apollo di Vicarello

RUBRICHE

- Notizie & Informazioni
- Cronache dal Cantiere
- Cultura per i Beni Culturali
- Internet
- Le fonti
- Pillole di Restauro Timido
- Taccuino IGIC

TEMI D'ARTE
La Tavola Doria

LA RICERCA

- Polimeri a base PVAc
- Polimeri termoplastici a freddo

LE TECNICHE
Tracce di cartone

CRONACHE DEL RESTAURO
Gli apparati radio dell'Osservatorio Ximeniano

03

Polimeri a base di PVAc

Confronto di caratterizzazioni chimico-fisiche, comportamentali ed estetiche fra due polimeri a base di PVAc: Gustav Berger's O.F. 371 e Lascaux 375

Giovanna C. Scicolone, Marco Scoponi, Eleonora Canella,
Stefano Rossetti, Martina Scoponi

LA RICERCA

Kermes

Polimeri a base di PVAc

Confronto di caratterizzazioni chimico-fisiche, comportamentali ed estetiche fra due polimeri a base di PVAc: Gustav Berger's O.F. 371 e Lascaux 375



LA RICERCA

Giovanna C. Scicolone, Marco Scoponi, Eleonora Canella,
Stefano Rossetti, Martina Scoponi

Introduzione

Gli adesivi per foderatura e le metodologie per ottenerla sono stati ampiamente indagati negli ultimi 50 anni: basti pensare ai contributi dello storico convegno "Comparative Lining Techniques" tenuto al National Maritime Museum di Greenwich nell'aprile del 1974, che ben documentava l'aprirsi dei restauratori alle nuove tecniche e sperimentazioni. Molti polimeri sono stati studiati ed analizzati a partire da quegli anni, confrontandone le proprietà chimico fisiche e comportamentali. In questa occasione si intendono approfondire le caratteristiche prestazionali di due prodotti commerciali fra loro molto simili, il Gustav Berger's O.F. 371 (l'attuale BEVA della CTS) e il Lascaux 375 (un copolimero della ditta Lascaux, che commercializzò fino al 1989 la resina sintetica creata da Berger). Entrambi i polimeri analizzati sono resine termoplastiche che possono passare da uno stato solido ad uno fluido, e viceversa, senza variare le loro caratteristiche chimiche: questa proprietà fisica è stata poco compresa in tutte le sue reali implicazioni per il restauro, in quanto il termine di per sé chimicamente corretto "attivazione" (che indica il processo grazie al quale, con un apporto di calore, un polimero diventa adesivo e durante il successivo raffreddamento filma garantendo l'adesione) non è stato interpretato in maniera corretta.

I restauratori hanno pensato, infatti, che il prodotto cambiasse le proprie caratteristiche chimiche e strutturali ogni volta che veniva apportato calore, e hanno pensato che si trattasse esclusivamente di un adesivo "a caldo", in alternativa a quei polimeri che consentono invece interventi definiti "a freddo". In realtà questi prodotti possono essere utilizzati per semplice evaporazione della componente volatile senza che vi sia una modifica chimica

dell'adesivo durante il trattamento a caldo. In questo articolo non intendiamo approfondire questo approccio metodologico ma solo confrontare le caratteristiche prestazionali delle due sostanze filmogene.

Prima di procedere con la descrizione delle tecniche analitiche e di presentare i risultati ottenuti è bene precisare che entrambi gli adesivi sono di tipo "hot-melt", si tratta cioè di adesivi che devono essere portati ad una temperatura vicina al loro punto di fusione (rammollimento) per poter ottenere l'adesione. Si tratta di un'adesione di tipo fisico che comporta la diffusione del prodotto fuso attraverso gli interstizi e le porosità della tela. Questo processo deve essere facilitato dall'apporto anche di pressione, essendo il solo passaggio di stato fisico inefficace ad ottenere un legame effettivo se le due parti non restano perfettamente unite nel momento del raffreddamento, che favorisce l'adesione tra le due superfici dovuta a interazioni di tipo fisico, come le interazioni di Van der Waals, elettrostatiche, ioniche ecc. Si tratta, quindi, di polimeri termoplastici che possono essere portati a fusione tutte le volte che si vuole e che, una volta raffreddati, non variano il loro stato chimico ma solamente quello fisico, cioè non avvengono reazioni chimiche durante il riscaldamento dell'adesivo. La temperatura alla quale devono essere portati per renderli fluidi si aggira intorno ai 60 °C e, nel momento in cui si vuole procedere all'adesione di due tele, si deve essere certi di portare l'aderendo alla temperatura indicata. Il BEVA 371 è il primo adesivo sintetizzato appositamente nel campo del restauro da Gustav Berger e la maggior parte della letteratura disponibile è stata scritta da Berger stesso. Oltre ad articoli riguardanti la sua composizione, si possono trovare moltis-

Giovanna C. Scicolone
Responsabile del Dipartimento di Restauro dell'Arte Contemporanea e Polimerica, Scuola per la Conservazione dei Beni Culturali, Enaip Lombardia, Botticino Sera (Bs); Docente di Restauro Contemporaneo, Università di Ferrara, Università di Modena; Docente di Restauro dell'Arte Contemporanea, Accademia B.A. di Brera, Milano.
gcs@giovannascicolone.com

Marco Scoponi
Docente di Chimica dei Materiali Polimerici, Istituto per la Sintesi Organica e Fotoreattività del CNR (ISOF-CNR), sez. di Ferrara, Dipartimento di Chimica dell'Università, Ferrara.
scp@unife.it

Eleonora Canella
Conservation Scientist.
lea84@email.it

Stefano Rossetti, Martina Scoponi
Advanced Polymer Materials Srl, Ferrara.
info@apmlab.com

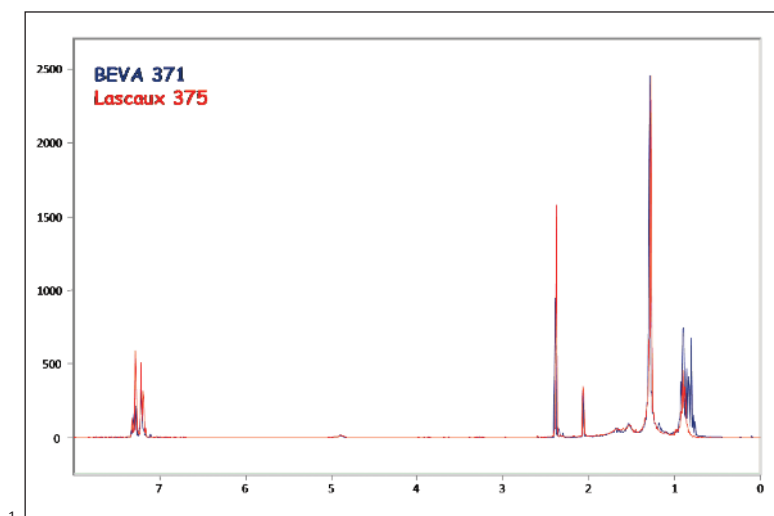


Fig. 1 - Spettri ^1H NMR del BEVA 371 e Lascaux 375 in CDCl_3 frazione polimerica.

Fig. 2 - Cromatogrammi GPC del BEVA 371 e Lascaux 375 ottenuti utilizzando THF come eluente a 35°C frazione polimerica.

simi studi, che descrivono alcune delle prove fatte su questo prodotto o che riguardano alcune operazioni di conservazione e restauro utilizzando questo prodotto. Lo stesso Berger fornisce una specie di piccola guida, in cui, oltre alla composizione del prodotto, aggiunge delle indicazioni di massima di utilizzo, purtroppo limitative della notevole polifunzionalità applicativa dello stesso e, di conseguenza, dei risultati diversificati che si possono ottenere (cfr. *L'utilizzo di polimeri termoplastici a freddo*, in questo stesso numero). Per quanto riguarda la composizione dichiarata il Gustav Berger's Original Formula 371 della C.T.S. è composto, dal 2010, da Resina Elvax 150 (copolimero a base di etilene-vinilacetato), A-C 400 (copolimero a base di etilene-vini-

lacetato), Cellolyn 21 (estere ftalico dell'acido idroabietico), paraffina (idrocarburi paraffinici), resina chetonica sostitutiva della Laropal K80, diluiti in toluene e solventi idonei per sostituire la "naphta" impiegata negli Stati Uniti (non disponibile in Italia). Il contenuto dei composti organici e polimerici nella miscela finale è di circa il 40%, mentre il restante 60% è dovuto al solvente. Del Lascaux 375, invece, non si possiedono molte informazioni, tutto quello che si ha è una traccia della sua composizione: Resina Elvax grado 150 (copolimero etilene-vinilacetato); copolimero A-C 400; Laropal K80 (resina chetonica); Cellolyn 21; paraffina; solvente con componenti aromatiche e componenti non aromatiche. Anche in questo caso, il contenuto dei composti organici e polimerici è di 40%, mentre il restante 60% è dato dal solvente.

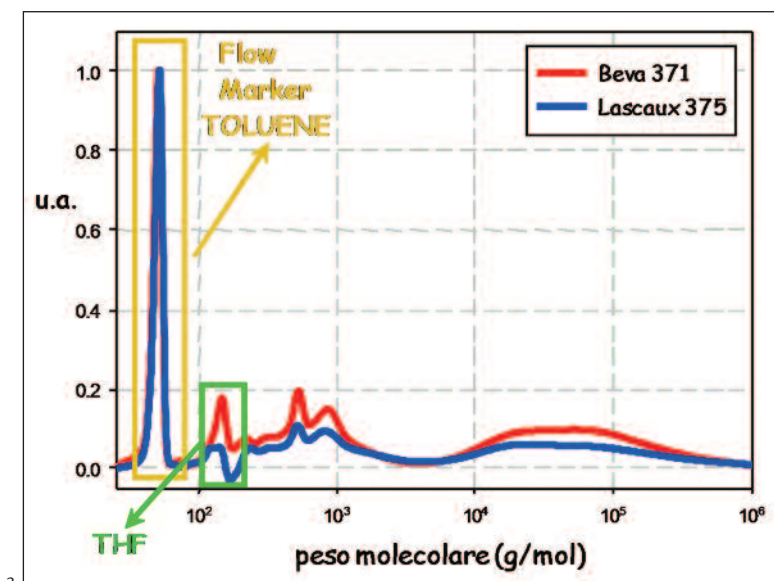
Materiali e metodi di caratterizzazione

La conoscenza della composizione chimica è il primo passo per una completa caratterizzazione di un adesivo/consolidante. Sui due prodotti sono state effettuate le seguenti analisi:

1 – La risonanza nucleare magnetica, che permette lo studio della struttura, la conformazione dei composti organici e polimerici in modo dettagliato e approfondito. Gli spettri ^1H NMR (fig. 1) dei campioni studiati sono stati registrati a temperatura ambiente, con una frequenza di 300 MHz, un tempo di attesa di 8 s, un'ampiezza spettrale di 5000 Hz e con almeno 16 fids. I campioni sono stati preparati per dissoluzione di 3-4 mg in CDCl_3 .

2 – La determinazione dei pesi molecolari della frazione polimerica nei due campioni è stata ottenuta per dissoluzione dell'1% p/v circa in THF (privo di stabilizzanti e sonicato preventivamente per 30 min) e poi la soluzione è stata filtrata e iniettata in una colonna a permeazione di gel (Gel Permeation Chromatography). I dati ottenuti dalle analisi cromatografiche (fig. 2) sono stati normalizzati in funzione del picco relativo al toluene, utilizzato come standard di flusso.

3 – I termogrammi DSC, ottenuti con cam-



pioni di circa 10 mg con un calorimetro Mettler Toledo (mod. DSC820) sono stati utilizzati per determinare il comportamento a riscaldamento e raffreddamento dei due campioni. La storia termica, utilizzata per l'analisi dei campioni, con un flusso costante di N_2 a $70 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, è stata la seguente: a) riscaldamento del campione polimerico da -100°C a 150°C a $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ (1° riscaldamento), b) raffreddamento del campione da 150 a -100°C a $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ e c) riscaldamento a $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ da -100°C a 150°C (2° riscaldamento). In questo caso l'analisi è stata effettuata sui campioni privi della frazione di solvente, che è stata eliminata per evaporazione a pressione ridotta (vedi tab. I).

4 – L'analisi termo gravimetrica, che è stata condotta con una termobilancia mod. TGA/SDTA851 della Mettler Toledo. I campioni, 10 mg circa, sono stati introdotti in un crogiolo di allumina da 70 l e poi riscaldati ad una velocità prestabilita e controllata ($1^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, quando la perdita in peso è maggiore di $2 \text{ l} \cdot \text{g} \cdot \text{s}^{-1}$ e $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ con una perdita in peso inferiore a $1 \text{ l} \cdot \text{g} \cdot \text{s}^{-1}$).

Le prove sono state condotte in azoto, tra 35°C e 600°C , ed in aria, tra 600°C e 900°C con flussi sono stati mantenuti costanti a $70 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Queste misure sono state condotte sia sui campioni di solventi puri, che vengono commercializzati come diluenti per i due pro-

Tab. I. Risultati ottenuti con analisi termica con DSC.

	unità di misura	BEVA 371	LASCAUX 375
1° RISCALDAMENTO	¹ T _g / °C	-16.8	-18.4
	² T _f / °C	59.5	59.8
	³ ΔH _f / J·g ⁻¹	40.1	58.9
RAFFREDDAMENTO	⁴ T _c / °C	46.8	47.5
	⁵ ΔH _c / J·g ⁻¹	42.7	46.8
2° RISCALDAMENTO	⁶ T _g / °C	-19.9	-19.3
	⁷ T _f / °C	54.1	54.8
	⁸ ΔH _f / J·g ⁻¹	42.5	46.5
	% in peso di VA ⁹	57.5	53.5

¹ temperatura di transizione vetrosa (T_g) misurata durante il 1° riscaldamento; ² temperatura di fusione della frazione cristallina (T_f) misurata durante il 1° riscaldamento; ³ entalpia di fusione misurata durante il 1° riscaldamento; ⁴ temperatura di cristallizzazione (T_c) misurata durante il raffreddamento; ⁵ entalpia di cristallizzazione misurata durante il raffreddamento; ⁶ temperatura di transizione vetrosa (T_g) misurata durante il 2° riscaldamento; ⁷ temperatura di fusione della frazione cristallina (T_f) misurata durante il 2° riscaldamento; ⁸ entalpia di fusione misurata durante il 2° riscaldamento; ⁹ Il calcolo della % in peso di VA è stato determinato utilizzando come materiali di riferimento due prodotti commerciali, come l'EVATANE 33-400 e EVATANE 42-60 della Arkema.

dotti, sia sui campioni (BEVA 371 e Lascaux 375) tal quali, al fine di determinare l'esatto contenuto di solvente e l'eventuale presenza di cariche minerali (tab. II).

5 – L'analisi con spettroscopia infrarossa è stata condotta sia sui prodotti tal quali sia sui prodotti senza solventi con uno spettrometro in trasformata di Fourier (FT-IR) mod. IFS88 della Bruker. Tale spettrometro è dotato di sorgente in SiC (Globar), separatore di raggio in KBr; interferometro di Michelson, cella in diamante della Pike mod. Miracle e con rivelatore MCT. Per ogni spettro sono state effettuate 1000 scansioni in un l'intervallo spettrale da 650 a 4000 cm^{-1} . La velocità di scansione dell'interferometro è di 40 kHz e la risoluzione spettrale di 8 cm^{-1} (fig.3).

6 – Le analisi reologiche sono state condotte su due campioni (BEVA 371 e Lascaux 375), in funzione della temperatura e della velocità di deformazione. Inizialmente sono stati analizzati i prodotti tal quali, al fine di conoscerne la viscosità durante il loro utilizzo con un reometro oscillante modello Stresstech della ditta Reologica, in configurazione piatto-cono con un piatto di 25 mm di diametro. Le prove sono state condotte secondo la normativa ISO

Tab. II. Risultati analisi termogravimetriche (TGA).

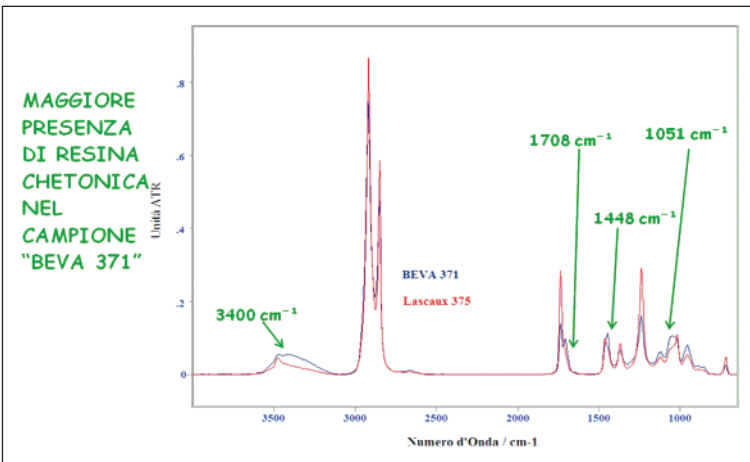
Intervallo di temperatura	Perdite in peso %	
	BEVA	Lascaux 371
^A I : $30-120^\circ\text{C}$	49.9	53.3
^B II : $130-200^\circ\text{C}$	4.7	3.4
^C III : $220-350^\circ\text{C}$	13.0	12.1
^D IV : $360-460^\circ\text{C}$	6.8	9.1
^E V : $>460^\circ\text{C}$	24.7	22.1

^A attribuibile alla evaporazione della frazione di solvente bassobollente;

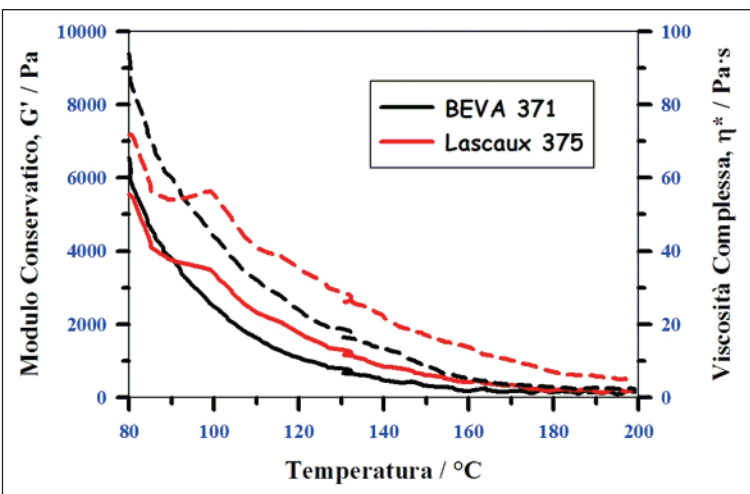
^B attribuibile alla evaporazione della frazione di solvente altobollente;

^C attribuibile alla emissione di ac. acetico per pirolisi del gruppo acetato nel copolimero EVA;

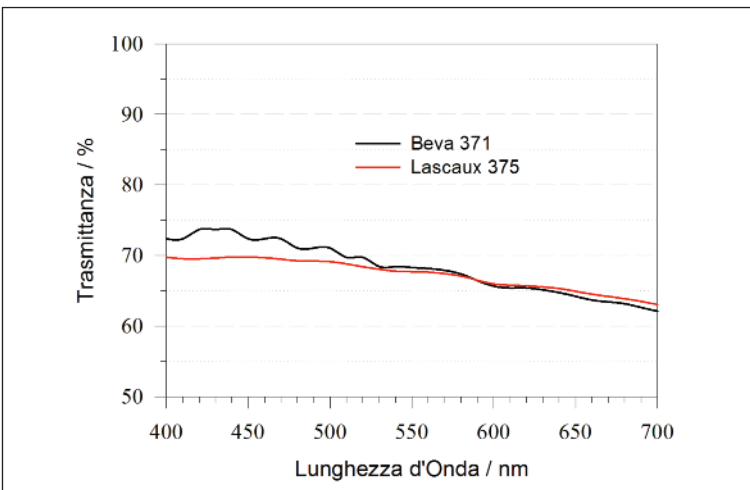
^{D, E} attribuito alla frazione polimerica del copolimero EVA.



3



4



5

Fig. 3 - Confronto degli spettri FTIR-ATR dei campioni Lascaux 375 e BEVA 371 senza solvente.

3219 a valori prefissati di velocità di deformazione variabili tra 1 e 100 s⁻¹, come 1, 2.5, 5, 10, 25, 50, 100, 100, 50, 25, 10, 5, 2.5, 1 s⁻¹. La viscosità è stata determinata in condizioni isoterme alla temperatura di: 25 °C, poiché la bassa tensione di vapore del solvente non consente di misurare la viscosità a temperature superiori per la rapida evaporazione del

solvente. Di conseguenza si riportano, di seguito, soltanto i grafici relativi alle prove condotte a 25 °C. I risultati ottenuti dimostrano, per entrambi i campioni, l'assenza di reazioni di polimerizzazione (reticolazione), poiché non si nota, dopo eliminazione del solvente, un aumento della viscosità (fig. 4) e del modulo conservativo a taglio dei campioni di adesivo in funzione della temperatura. Inoltre dalla figura si può notare che la temperatura di applicazione degli adesivi è sopra i 120 °C (senza solvente),

7 - Proprietà ottiche. La caratterizzazione ottica dei campioni privi di solvente) in forma di film sono state eseguite con misure di trasmittanza per valutare la loro trasparenza e brillantezza.

Per entrambe le analisi sono stati stesi dei film di circa 2.5 mm di spessore, per ottenere un film finale di circa 0.8 mm su un supporto di PET o di vetro. È stato fatto evaporare il solvente, ponendo il film sottovuoto per 30 min e poi in stufa a 60 °C per altrettanti 30 min. Infine i film sono stati rimossi dal supporto utilizzato ed analizzati. L'analisi colorimetrica è stata condotta con colorimetro modello Color-Sphere della Byk-Gardner con una sorgente luminosa (illuminante D65) simulante la radiazione naturale (6500 K), angolo di osservazione di 10° e una sfera integratrice per raccogliere la luce trasmessa e diffusa dai film di adesivo. I risultati ottenuti sono stati riportati nella fig. 5.

Sugli stessi film sono state poi effettuate le misure di brillantezza su film stesi su un supporto di vetro. Le misure di brillantezza sono state condotte utilizzando uno strumento Byk-Gardner modello Micro-Tri-Gloss, dotato di uno specchio, usato come standard. L'analisi di brillantezza, svolta a una temperatura di 23 ± 2 °C con angoli di 60° e 85° su almeno cinque punti diversi per ogni film è stata riportata in tab. III.

8 - Analisi dinamico-meccanica. I campioni

Tab. III. Risultati misure di brillantezza (gloss) con angoli di 60° e 85°.

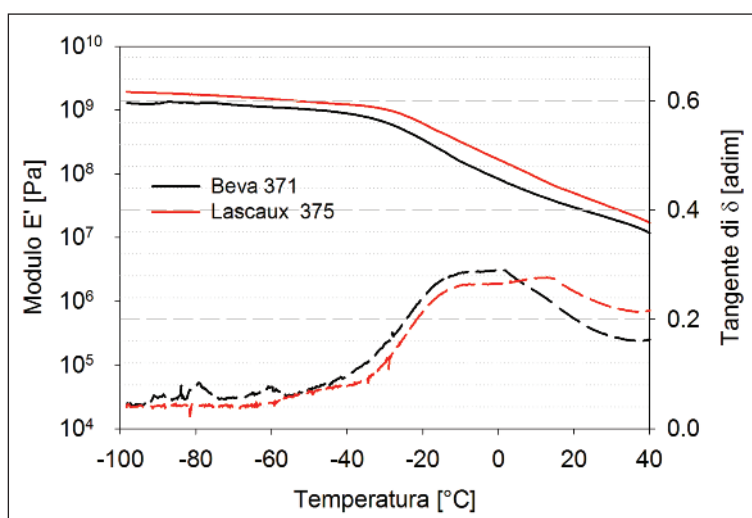
angolo	BEVA 371	LASCAUX 375
60°	10.7±0.1	25.6±2.5
85°	3.6±0.2	25.3±1.6

in forma di film sono stati sottoposti ad analisi dinamico-meccanica con un analizzatore (DMA) modello Tritec 2000 DMA della Triton con una configurazione a trazione. L'analisi dinamico-meccanica è stata ottenuta con una deformazione costante dell'1% (comportamento elastico), una frequenza di oscillazione di 1 s^{-1} in un intervallo di temperatura compreso tra $-100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e una velocità di riscaldamento costante di $3 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (vedi fig. 6). Dal confronto dei dati ottenuti analisi termica DSC (tab. 1) con quelli DMA (tab. IV), si può notare che il massimo della tangente di delta corrisponde alla transizione vetrosa in DSC.

9 – Prove di adesione. Per valutare l'effettiva capacità adesiva dei diversi prodotti sono state effettuate delle prove di adesione (peeling). La preparazione dei campioni è stata condotta in modo da valutare l'adesione dei due prodotti commerciali nelle loro reali condizioni di utilizzo, cioè in modo da riprodurre quelle di una foderatura. È stata quindi utilizzata una tela di cotone preparata, per simulare un reale dipinto, e una tela di poliestere, come tela da rifoderò. La tela di cotone e, successivamente, quella di poliestere, sono state sagomate al fine di preparare campioni in accordo con la normativa EN 13887.

La forza di adesione sono state misurate con un dinamometro Zwick (modello Roell Zo10) equipaggiato di una cella di carico da 200 N e morsetti pneumatici. I provini sono stati sottoposti a trazione con un giunto a T ad una velocità di $10 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. I test di adesione sono stati condotti seguendo la normativa ISO 11339.

Per avere una caratterizzazione completa delle capacità adesive dei due prodotti commerciali sono stati applicarli sulla tela in quattro diverse concentrazioni (solido/solvente) del: 50/50%, 65/35%, 80/20% e 100/0% in peso. Sono quindi state preparate le soluzioni e mescolate a caldo, per favorire l'omogeneizzazione dei componenti la miscela, utilizzando un agitatore magnetico riscaldante. Le miscele sono state applicate sulla tela di cotone a caldo, nella sua parte non preparata, e lasciate asciugare per 48 h, in modo da eliminare il solvente per evaporazione. L'adesione tra le due tele è stata effettuata utilizzando una tavola calda, cioè in presenza di calore e pressione, su cui era posizionato un foglio di



6

Tab. IV. Risultati dell'analisi dinamico-meccanica in funzione della temperatura.

campione	¹ E' (25 °C)	² Tan δ _{max}	³ T _{Tanδ max}
BEVA 371	18.0	0.29	-8.0
Lascaux 375	20.0	0.27	-9.0

¹ valore del modulo conservativo E' a 25 °C; ² valore massimo della tangente dell'angolo di sfasamento (δ); ³ valore della temperatura misurata in corrispondenza del valore massimo della tangente dell'angolo di sfasamento (δ).

mylar. Successivamente le tele di cotone sono state posizionate con la parte "adesiva" a contatto con la tela di poliestere e sopra di esse è stato sistemato un ulteriore foglio di mylar, necessario per permettere la formazione del vuoto. La temperatura della tavola era di $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e poi è stata applicato il vuoto. Una volta raggiunta la temperatura richiesta, è stata lasciata raffreddare fino a $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura ambiente) sotto vuoto. I risultati ottenuti sono stati riportati nella tabella V.

10 – Le misure di durezza Koenig sono state condotte utilizzando uno strumento della Byk-Gardner modello Pendulum Hardness Tester nella configurazione adatta alla misura delle oscillazioni del pendolo sulla superficie dei campioni. L'analisi permette di valutare la durezza del campione che è dipendente dalla quantità di solvente rimasto nei film. Pertanto le prove sono state effettuate dopo 24 e 48 ore dalla stesura dei film al fine di evidenziare la presenza di eventuali cambiamenti per eliminazione dei residui di solvente. Queste prove sono state effettuate sia sui prodotti

Fig. 4 - Andamento della viscosità (linea tratteggiata) e del modulo conservativo G' (linea continua) dei campioni Lascaux 375 e BEVA 371 senza solvente in funzione della temperatura a velocità di deformazione costante 1 s^{-1} .

Fig. 5 - Andamento delle curve di trasmittanza della radiazione naturale (D65) di film di Lascaux e BEVA in funzione della lunghezza d'onda incidente.

Fig. 6 - Andamento del modulo conservativo E' e della tangente dell'angolo di sfasamento (tanδ) in funzione della temperatura del film di Lascaux e BEVA.

Tab. V. Risultati delle prove di adesione condotte in diverse condizioni sperimentali dei campioni di adesivo a 25 °C.

CAMPIONE	FORZA MEDIA N/mm *	ENERGIA D'ADESIONE J
BEVA 371 DILUITO AL 50%	0.06 ± 0.01	0.006 ± 0.001
BEVA 371 DILUITO AL 65%	0.11 ± 0.01	0.011 ± 0.001
BEVA 371 DILUITO AL 80%	0.17 ± 0.04	0.017 ± 0.004
BEVA 371 AL 100%	6.60 ± 1.50	0.660 ± 0.150
Lascaux 375 DILUITO AL 50%	0.22 ± 0.02	0.022 ± 0.002
Lascaux 375 DILUITO AL 65%	0.25 ± 0.02	0.025 ± 0.002
Lascaux 375 DILUITO AL 80%	1.86 ± 0.42	0.186 ± 0.042
Lascaux 375 AL 100%	2.42 ± 0.90	0.242 ± 0.090

* La forza media è stata normalizzata in funzione della larghezza dei provini che era per tutti i campioni di 2.5 cm.

commerciali sia sulle miscele derivanti dalla nuova formulazione. I risultati ottenuti indicano che entrambi i campioni hanno la stessa durezza koenig pari a 14 oscillazioni.

Risultati e discussione

Nel campione BEVA 371 si è riscontrato un rapporto molare, tra le unità ripetitive del vinilacetato (protoni *b* e *d*) e le moli di toluene (protoni *e* e *c*), di 1 a 3. Invece nel campione Lascaux 375 si è riscontrato un rapporto molare, tra le unità ripetitive del vinilacetato (protoni *b* e *d*) e le moli del toluene (protoni *e* e *c*), di 1 a 4. Alcuni picchi rimangono non assegnati. Quindi possiamo affermare che i due prodotti commerciali hanno una composizione chimica simile tra loro.

Dal confronto dei cromatogrammi dei 2 campioni, si può affermare che entrambi i prodotti possiedono le medesime distribuzioni di pesi molecolari, soprattutto per quanto riguarda le distribuzioni a bassi pesi molecolari. Nella distribuzione ad alti pesi molecolari, si può notare una notevole differenza nel peso molecolare di picco (M_p).

Il campione BEVA 371 sembrerebbe contenere una minore quantità di solvente, rispetto al campione Lascaux 375. Infatti, a parità di concentrazione di solvente, si hanno dei picchi, relativi al polimero, di intensità maggiore per il campione BEVA 371.

Dall'analisi dei termogrammi e dei dati ottenuti possiamo dire che entrambi i prodotti commerciali hanno un alto contenuto di vinila-

cetato (VA): > 40%. Inoltre, confrontando il primo e il secondo riscaldamento, entrambi i prodotti commerciali non riescono a cristallizzare completamente. La T_g , Temperatura di transizione vetrosa, dovuta alle sequenze del copolimero etilene-vinilacetato, si trova a circa -19 °C sia per il BEVA 371 che per il Lascaux 375. Nel campione Lascaux 375, si nota un piccolo endotermico durante il primo riscaldamento, che è stato ragionevolmente assegnato all'evaporazione di residui di toluene. L'analisi termica DSC conferma, dunque, che il comportamento a riscaldamento e a raffreddamento dei due prodotti commerciali è molto simile.

Valutando i termogrammi ottenuti possiamo notare che il Diluente 372 (solvente del BEVA 371) risulta essere più basso bollente dell'Esano denaturato (solvente del Lascaux 375). In ogni caso il contenuto di solvente, nei due prodotti commerciali, risulta essere paragonabile aggirandosi intorno al 50%. Confrontando il termogramma TGA del campione Lascaux 375 e del campione BEVA 371, si nota come il campione BEVA 371 abbia una perdita in peso in più (del 5% circa), rispetto al campione Lascaux 375, a 160 °C (punto medio), dovuta probabilmente alla resina chetonica (Laropal K80 della BASF). Possiamo affermare che in entrambi i campioni commerciali non sono presenti cariche minerali, in quanto non rimangono residui finali al termine dell'analisi per $T > 600$ °C. Inoltre dal confronto tra i due prodotti commerciali, si può notare come il campione Lascaux 375 contenga due diversi solventi, rispetto al campione BEVA 371, che invece sembra contenerne solo uno oppure una miscela azeotropica. Dall'analisi delle curve dei due campioni e dal confronto con copolimeri etilene-co-vinilacetato (EVA) con contenuti noti di VA, è stato possibile ricavare le percentuali di VA (vinilacetato) presenti nei due prodotti; il BEVA 371 contiene il 38% circa di VA e il Lascaux 375 il 40% circa; questi valori sono leggermente discordanti con i dati ottenuti attraverso l'analisi DSC. Confrontando gli spettri dei due prodotti commerciali con solvente non si notano differenze significative, mentre quelli dei film (senza solvente) indicano che la presenza di una maggiore concentrazione di resina chetonica (Laropal K80) nel campione BEVA 371, rispetto al campione Lascaux 375, in accordo con le considerazioni fatte per le misure TGA.

La caratterizzazione reologica per entrambi i prodotti commerciali ha fornito valori di viscosità in un intervallo di velocità di deformazione di 25 e 100 s⁻¹ di 11-15 Pa·s e 13-16 Pa·s rispettivamente per il campione BEVA 371 il campione Lascaux 375. Le prove reologiche hanno dimostrato, inoltre, per entrambi i prodotti l'assenza di reazioni di polimerizzazione (reticolazione).

Nell'intervallo di lunghezze d'onda studiato (400 – 700 nm), il film di Lascaux 375 risulta essere più trasparente rispetto al film di BEVA 371 a parità di spessore. Per quanto riguarda i dati di velatura (opacità), le considerazioni che si possono fare sono riferite a due spessori diversi (il campione Lascaux 375 ha uno spessore medio maggiore di circa il 10% rispetto al campione BEVA 371). In questo caso il film di Lascaux 375 mostra una velatura maggiore del film di BEVA 371.

Per quanto riguarda la brillantezza i valori ottenuti mostrano come i due prodotti commerciali siano molto diversi tra loro, soprattutto se si confrontano i valori ottenuti a 85°. Questo potrebbe essere causato da una diversità nella distribuzione delle zone cristalline all'interno dei due campioni. Possiamo quindi affermare che il film di Lascaux 375 è più brillante del film di BEVA 371.

Dal confronto tra le curve del modulo conservativo (E'), si può osservare un comportamento meccanico migliore per il film di BEVA 371 al di sotto dei -25 °C, mentre al di sopra di tale temperatura risulta avere un miglior comportamento meccanico il film di Lascaux 375. Il modulo conservativo dei due prodotti commerciali, a temperatura ambiente (temperatura di normale utilizzo) è simile, con valori intorno ai 20 MPa. Confrontando le aree sottese dalle curve di Tan% (proporzionali alla quantità di polimero amorfo presente nel campione), si può affermare che i due film contengono circa la stessa quantità di polimero amorfo. La temperatura di transizione vetrosa (associata alla temperatura relativa al massimo di Tan%) si trova per entrambi i film intorno ai -10 °C. L'inizio della temperatura di transizione vetrosa è, per entrambi, intorno ai -60 °C. Si può quindi affermare che i due materiali commerciali mostrano un comportamento dinamico-meccanico simile fra loro.

I valori ottenuti indicano che i due prodotti (BEVA 371 e Lascaux 375) hanno proprietà di

adesione sono simili tra loro. Per entrambi i campioni si può notare come la forza di adesione diminuisce all'aumentare della percentuale di solvente, quindi otteniamo valori decrescenti man mano che dal prodotto puro scendiamo di percentuale fino al 50%. Per il campione BEVA 371 questa diminuzione della forza di adesione, in funzione della concentrazione, è piuttosto evidente, mentre per il campione Lascaux 375 risulta più graduale. Il campione BEVA 371 al 50% presenta valori troppo bassi di forza di adesione per essere considerato accettabile, mentre il campione Lascaux 375, al 50%, presenta valori ancora accettabili. (si possono considerare buoni i valori di adesione compresi tra 0.33 e 0.41 N/mm, cioè compreso tra un minimo di 0.1 N/mm e massimo di 0.5 N/mm). Possiamo notare come il Lascaux 375 presenti una minor diminuzione della forza di adesione, tra il prodotto puro e il prodotto all'80%, rispetto al BEVA 371, per il quale la diminuzione della forza è decisamente più accentuata. Questo comportamento potrebbe essere attribuito a copolimeri EVA aventi diversi pesi molecolari. Questo comportamento potrebbe inoltre essere maggiormente accentuato in un adesivo rispetto all'altro e causare quindi le differenze di cui si parlava in precedenza.

I valori ottenuti dimostrano come i prodotti commerciali analizzati siano estremamente simili tra loro e quindi mostrano gli stessi valori di durezza superficiale.

Conclusioni

I prodotti commerciali si sono rivelati decisamente molto simili tra loro, presentando praticamente le stesse caratteristiche chimiche, reologiche, ottiche e meccaniche. Sulle possibilità ulteriori di utilizzo nelle metodologie di intervento conservativo si rimanda, in questo stesso numero, all'articolo *L'utilizzo di polimeri termoplastici a freddo*.

Bibliografia

Gustav A. Berger, *A vacuum envelope for treating panel paintings*, In: Studies in Conservation, 1965, Vol. 10, N. 1, p.18-23.

Gustav A. Berger, *Relining outside paintings*, In: Studies in Conservation, 1965, Vol. 10, n. 4, p.142-146.

Gustav A. Berger, *Testing adhesives for the consolidation of*

paintings, In: Studies in Conservation, 1972, Vol. 17, n. 6, pp. 173-194.

Orrin H. Riley, Gustav A. Berger, *New solutions for modern problems*, In: Museum News, 1973, vol. 51, n. 5.

Gustav A. Berger, *Lining of a torn painting with Beva 371*, In: Conference on comparative lining techniques, National Maritime Museum, Greenwich, April 23-25, 1974, p. 10.

Gustav A. Berger, *Some effects of impregnating adhesives on paint films*, In: Conference on comparative lining techniques, National Maritime Museum, Greenwich, April 23-25, 1974, p. 15.

Gustav A. Berger, Harold I. Zeliger, *Effects of consolidation measures on fibrous materials*, In: Conference on comparative lining techniques, National Maritime Museum, Greenwich, April 23-25, 1974, p. 17.

Gustav A. Berger, Harold I. Zeliger, *Wax impregnation of cellulose: an irreversible process*, In: Conference on comparative lining techniques, National Maritime Museum, Greenwich, April 23-25, 1974, p. 3.

Gustav A. Berger, Harold I. Zeliger, *Detrimental and irreversible effects of wax impregnation on easel painting*, In: ICOM Committee for Conservation, 4th triennial meeting, Venice, 13-18 October 1975.

Westby Percival-Prescott, *Conservation of paintings: The Greenwich lining conference*, In: Museums Journal, 1975, Vol. 74, n. 4, pp. 169-171.

Westby Percival-Prescott, *Report on the Greenwich Lining Conference*, In: ICOM Committee for Conservation, 4th triennial meeting, Venice, 13-18 October, 1975.

Gustav A. Berger, *Formulating adhesives for the conservation of paintings*, In: Conservation and restoration of pictorial art, Brommelle, Norman S. (ed.); Smith, Perry (ed.). London: Butterworths, 1976, pp. 169-181.

Gustav A. Berger, *Unconventional treatments for unconventional paintings*, In: Studies in Conservation, 1976, vol. 21, n. 3, pp. 115-128, 159-160.

Gustav A. Berger, *Consolidation of delaminating paintings*, In: Icom Committee for Conservation, 5th triennial meeting, Zagreb, 1 - 8 October 1978, p. 19.

Gustav A. Berger, *On hot-melt, heat-seal and hot-set adhesives*, In: Journal of the American Institute of Conservation, 1978, vol. 18, n. 1.

Gustav A. Berger, *Conservation of large canvas paintings:*

the role of constant tension mounting systems, In: Technology & Conservation, 1980, vol. 5, n. 1.

Gustav A. Berger, *A structural solution for the preservation of canvas paintings*, In: Studies in Conservation, 1984, vol. 29, n. 3, pp. 139-142.

Gustav A. Berger, Harold I. Zeliger, *The procedure of developing an adhesive for paintings: the importance of valid tests*, Brommelle, Norman S. (ed.); Pye, Elizabeth M. (ed.); Smith, Perry (ed.); Thomson, Garry (ed.). In: Adhesives and consolidants. Preprints of the contributions to the IIC Paris congress, 2-8 September 1984, London, pp. 13-17.

Gustav A. Berger, William H. Russell, *Practical applications of stress tests, American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works*. Washington. D.C. In: Preprints of papers presented at the sixteenth annual meeting of the AIC. New Orleans, Louisiana, June 1-5, 1988, pp. 14-24.

Gustav A. Berger, *Beva as a paper adhesive*, In: The Abbey Newsletter, 1989, vol. 13, n. 5.

Gustav A. Berger, *La foderatura. Metodologia e tecnica*, Nardini Editore, 1992

Gustav A. Berger, William H. Russell, *Tears in canvas paintings: resulting stress changes and treatment*, In: Triennial meeting (10th), Washington, DC, 22-27 August 1993, pp. 113-117

Gustav A. Berger, *Inpainting media and varnishes which do not discolor*, part II: *Inpainting (retouching)*, In: The picture restorer, 1996, n. 9, pp. 5-8.

Gustav A. Berger, *Transparent lining of paintings*, In: Triennial meeting (11th), Edinburgh, 1-6 September 1996, pp. 239-244.

Gustav A. Berger, William H. Russell, *Conservation of paintings: research and innovations*, London: Archetype Publisher, 2000.

Monica Bertoldo, Simone Bronco, Piero Narducci, Stefano Rossetti, Marco Scoconi, *Polymerization kinetics and characterization of dual cured polyurethane-acrylate nanocomposites for laminates*, In: Macromolecular Material Engineering, 290, 475 (2005).

Marco Scoconi, Eva Busatto, Stefano Rossetti, *UV curable Epoxyacrylates for the formation of interpenetrated polymer network*, editor Prof. JP Fouassier, in "Basic applications of photopolymerization reactions", published by research SignPost, Trivandrum-695 023, Kerala (India) 2010, Chapter 34.



II CONVEGNO INTERNAZIONALE DIAGNOSI PER LA CONOSCENZA E VALORIZZAZIONE DEL PATRIMONIO CULTURALE

Napoli - 15 e 16 dicembre 2011

NH Ambassador, Via Medina 70, 80133 NAPOLI

Per maggiori informazioni visitare il sito:

www.diagnosiculturalheritage.com



Tematiche del Convegno:

- Multidisciplinarietà, interdisciplinarietà;
- Innovazione e trasferimento tecnologico;
- La qualità per la diagnosi del patrimonio culturale;
- Il quadro delle conoscenze preliminari alla conservazione;
- Il progetto per la valorizzazione;
- Analisi chimiche e microbiologiche, esami stratigrafici,
- Indagini e tecniche diagnostiche;

- Rappresentazione della diagnosi di un Bene Culturale;
- Caratterizzazione dei materiali impiegati e attività regolatorie;
- Cause dei meccanismi di degrado, la morfologia del degrado;
- Conformazione e configurazione processuale per la diagnosi;
- Scienza arte e realtà;
- Casi di studio.