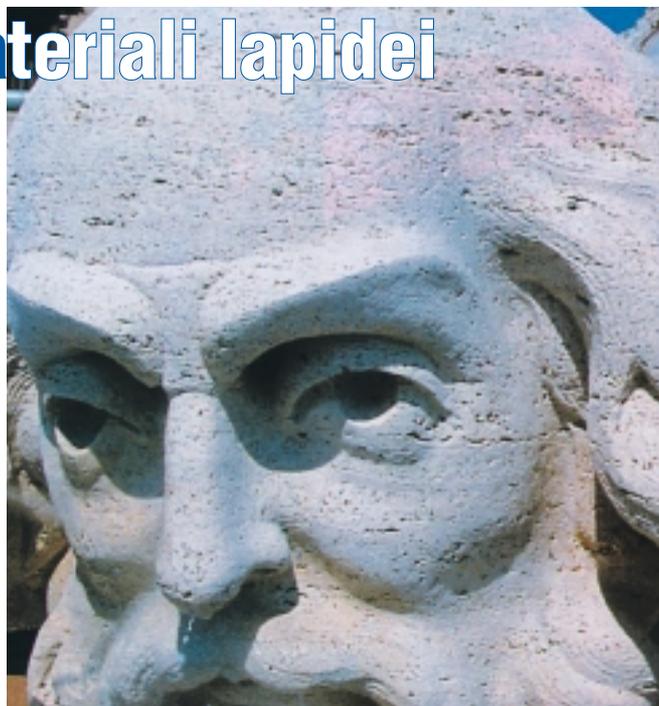


Polimeri acrilici innestati con perfluoropolietere Nuovi protettivi per materiali lapidei

di Elena Casazza, Saverio Russo
e Mara Camaiti

Nuovi copolimeri, ottenuti innestando perfluoropolietere (Pfp) monofunzionalizzati su terpolimeri acrilici appositamente sintetizzati, sono stati caratterizzati e sperimentati quali rivestimenti protettivi di materiali lapidei. Lo scopo è quello di produrre una nuova classe di polimeri parzialmente fluorurati in grado di operare, da soli o in miscela con altri polimeri, quali efficaci agenti protettivi per materiali lapidei di interesse artistico. Le catene perfluoropolietere, infatti, sono in grado di conferire al materiale elevata idrorepellenza e inerzia chimica.



I prodotti polimerici utilizzati negli ultimi vent'anni come protettivi superficiali in monumenti ed edifici di interesse storico-artistico, per lo più a base acrilica e siliconica, si sono spesso rivelati di breve durata o soggetti a modificazioni, quali ingiallimenti, a causa della loro limitata resistenza verso gli agenti atmosferici (irraggiamento Uv escursioni termiche, inquinamento ecc.) o della non completa compatibilità con il substrato lapideo. Negli ultimi anni lo studio di polimeri fluorurati ha evidenziato le ottime proprietà protettive di questi materiali, dovute essenzialmente alle notevoli caratteristiche d'idrofobicità e di stabilità (correlate alla natura dell'atomo di fluoro e alla forza del legame fluoro-carbonio).

L'idrofobicità superficiale è il più importante e irrinunciabile requisito per un buon protettivo, in quanto quest'ultimo deve costituire una barriera invisibile contro l'acqua meteorica e gli inquinanti in essa disciolti che rappresentano il più importante agente di degrado per la pietra.

Tra i polimeri fluorurati i perfluoropolietere (Pfp), in particolare, esibiscono le migliori proprietà come protettivi. Oltre ad essere fluidi trasparenti e incolori, essi possiedono elevata stabilità termica, ossidativa e idrolitica e sono chimicamente inerti verso la maggior parte dei reagenti, quali acidi e basi minerali e organici, agenti riducenti, ossidanti e alogeni. I Pfp

presentano peculiarità [1] che li distinguono nettamente dal comportamento sia degli eteri idrogenati sia dei corrispondenti alcani perfluorurati. In confronto ai materiali idrogenati i Pfp godono di un'elevata stabilità dal punto di vista sia termodinamico sia cinetico. Con gli effetti di ibridizzazione si spiega in parte l'elevata energia di dissociazione del legame C-F rispetto a C-H, e similmente anche il rafforzamento dei legami C-C e C-O nei prodotti perfluorurati. I Pfp sono contraddistinti da ridotte entalpie di evaporazione e densità di energia coesiva (CED), e quindi da ridotti parametri di solubilità. Possedendo valori di CED inferiori anche a quelli del politetrafluoroetilene (Ptf), i Pfp mostrano una tensione superficiale estremamente bassa (15-20 mN/m). Essi esibiscono, perciò, spiccata idrorepellenza e oleorepellenza e ciò costituisce una caratteristica ideale per la protezione dall'acqua, dal pulviscolo e dagli inquinanti atmosferici.

Finora i Pfp hanno avuto, tuttavia, un limitato utilizzo nella conservazione dei materiali lapidei di interesse per i beni culturali, in quanto sono caratterizzati da un alto costo e, avendo una consistenza oleosa e scarse proprietà d'adesione alla pietra, sono soggetti a migrare all'interno della pietra in breve tempo, riducendo pertanto la protezione superficiale.

In questo lavoro è stato perciò progettato di innestare delle catene perfluoropolietere su di un terpolimero acrilico appositamente sintetizzato [2], il quale possedesse di per sé delle buone proprietà d'ancoraggio al substrato lapideo e delle caratteristiche, rappresentate da un'opportuna temperatura di transizione vetrosa, che lo rendessero resistente alle escursioni

E. Casazza, Acetati SpA/Gruppo M&G - Verbania (VB); S. Russo, Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale - Università di Genova e Unità di Ricerca Instm; M. Camaiti, Cnr-Icvbc - Firenze.
russo@chimica.unige.it

sioni termiche e alle dilatazioni della pietra e consentissero la permeabilità al vapore d'acqua contenuta all'interno dei pori della pietra stessa. La bassissima energia superficiale delle catene perfluoropolieteree fa sì che esse tendano a disporsi, su scala nanometrica, all'interfaccia polimero-aria [3, 4], per minimizzare l'energia del sistema. Tale fenomeno di segregazione superficiale delle catene fluorurate [5, 6] permette di ridurre notevolmente il contenuto di Pfpe nella massa del polimero, senza pregiudicare l'efficacia protettiva e con indubbio vantaggio economico.

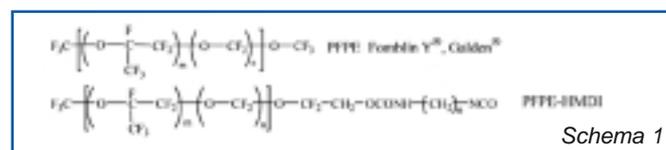
Dal momento che il fenomeno della segregazione superficiale può avvenire sia in un copolimero sia in miscela fra due diversi polimeri [7], sono state valutate le prestazioni di miscele costituite da copolimero fluorurato e dal terpolimero acrilico madre. Si è cercato, in questo modo, di ridurre al massimo il contenuto di Pfpe nella formulazione, sfruttando il fenomeno che porta i segmenti fluorurati a disporsi all'interfaccia polimero-aria.

È noto, infatti, che se si aggiunge una quantità, anche molto piccola, di oligomeri/polimeri fluorurati, a bassa energia superficiale, all'interno di polimeri convenzionali non fluorurati, si origina, durante la formazione del film, un fenomeno di segregazione all'interno della massa che porta alla migrazione delle catene fluorurate verso l'interfaccia polimero-aria, dove si ottiene un notevole arricchimento di fluoro con conseguente modificazione delle proprietà superficiali del polimero puro [8]. Il copolimero fluorurato contenente le catene perfluoropolieteree, migrando esso stesso verso la superficie, genera un materiale bifasico che, negli strati esterni a contatto con l'atmosfera, ha le stesse caratteristiche del copolimero innestato puro [2].

Materiali

I perfluoropolieterei utilizzati sono prodotti oligomerici monofunzionalizzati appartenenti alla classe dei Fomblin Y, e in particolare dei Galden, fluidi Pfpe a più basso peso molecolare. I prodotti sono stati gentilmente forniti da Ausimont.

Si è utilizzato un particolare perfluoropolietere funzionalizzato con un gruppo isocianico, derivato dall'addizione di un Galden a terminale idrossilico con esametildiisocianato (Hmdi). Il peso molecolare di questo perfluoropolietere funzionalizzato (Pfpe-Hmdi) è di circa 900 g/mol e la sua Tg di -70 °C (Schema 1).



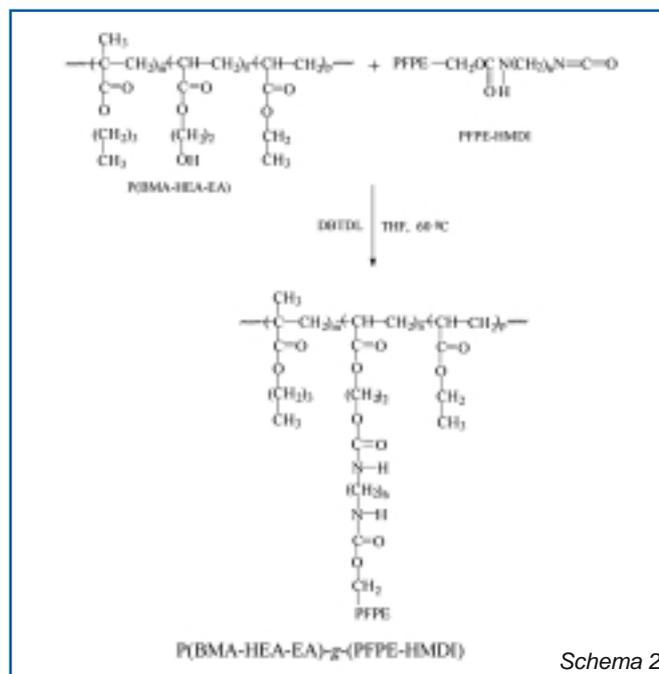
Sintesi del poli(butil metacrilato-co-idrossietil acrilato-co-etil acrilato), P(Bma-Hea-Ea)

Il terpolimero statistico è stato sintetizzato per polimerizzazione radicalica, iniziatore AIBN, in soluzione di tetraidrofurano partendo dai monomeri: butilmetacrilato, BMA (66,6% mol.), etilacrilato EA (13,0% mol.) e 2-idrossietilacrilato, HEA (20,4% mol.).

Il peso molecolare del prodotto ottenuto, valutato mediante SEC con standard di PMMA, fornisce un M_n di 95.000 e un M_w di 165.000. La temperatura di transizione vetrosa, determinata mediante calorimetria Dsc, risulta di 19 °C.

Sintesi del polimero innestato, P(Bma-Hea-Ea)-g-(Pfpe-Hmdi)

Il polimero innestato è stato ottenuto per reazione fra il gruppo isocianico terminale del Pfpe-Hmdi e i gruppi OH del terpolimero acrilico (Schema 2). La reazione è stata condotta a 60 °C in THF anidro, in atmosfera inerte, utilizzando di-isobutil-stagnodilaurato (DBTDL) come catalizzatore.



Caratterizzazione dei film polimerici

I film polimerici, sia dei prodotti puri sia delle miscele, sono stati ottenuti per *solvent casting*, in capsule di Pffe, partendo da soluzioni al 2% (p/v) in THF. Sono stati preparati film sia dei materiali puri, sia di miscele costituite dal 5, 10 e 20% (p/p) di copolimero innestato fluorurato nel terpolimero acrilico di partenza.

Tensione superficiale

La determinazione della tensione superficiale dei film è stata effettuata secondo il metodo di Zisman [9, 10]. Tale metodo consente di calcolare la tensione superficiale critica γ_c [10] determinando gli angoli di contatto di tre serie di liquidi, suddivisi secondo la loro polarità in D, P e H (a seconda dei contributi alla polarità da forze di dispersione, termini polari e legami idrogeno) e di cui sia noto il loro valore di tensione superficiale, γ_L . Dalle rette ottenute diagrammando il coseno degli angoli di contatto ($\cos\theta$) in funzione di γ_L (Zisman plot), si ottiene il valore di γ_c della superficie dei film, estrapolando a $\cos\theta=1$.

Si è trovato (Tabella 1) che anche piccole quantità (5÷10%) di polimero innestato con Pfpe, aggiunte al terpolimero acrilico base, hanno un grosso effetto nel ridurre la tensione superficiale del film, la quale raggiunge gli stessi valori riscontrati nel caso del polimero fluorurato puro (γ_c di circa 16-17 mN/m). Aumentando il contenuto di polimero fluorurato fino al 20% non si osservano significative differenze; da ciò si arguisce che la composizione superficiale non cambia in modo apprezzabile e che una concentrazione del 5% è già sufficiente a modificare le proprietà di superficie del materiale cui viene aggiunto.

Tabella 1 - Tensione superficiale critica dei film polimerici

Composizione del film	γ_c		
	(mN/m)	Specie di liquidi utilizzati	
Terpolimero acrilico	25,1	H	
P(Bma-Hea-Ea)	28,6	P	
Copolimero fluorurato	15,8	D	
P(Bma-Hea-Ea)-g-(Pfpe-Hmdi)	15,2	H	
	19,1	P	
Miscela tra copolimero fluorurato e terpolimero acrilico P(Bma-Hea-Ea)-g-(Pfpe-Hmdi)/P(Bma-Hea-Ea)	Miscela (5/95)	17,1	D
	Miscela (10/90)	16,5	D
	Miscela (20/80)	15,6	D
		15,0	H
		19,1	P

Spettroscopia Xps

La superficie dei film di polimero innestato P(Bma-Hea-Ea)-g-(Pfpe-Hmdi), analizzata mediante Xps, mostra una composizione atomica, presente nei primi 2-6 nm, costituita dal 39,6% F, 39,9% C, 14% O e 4,4% N. Dal momento che il contenuto di fluoro nel polimero innestato è approssimativamente il 10%, e il 50-55% nelle sequenze Pfpe-Hmdi, si deduce che sono essenzialmente le catene fluorurate ad occupare la regione prossima alla superficie.

La miscela tra polimero innestato e terpolimero acrilico P(Bma-Hea-Ea)-g-(Pfpe-Hmdi)/P(Bma-Hea-Ea) (5/95) mostra una composizione simile: 35,8% F, 42,5% C, 15% O, 5,2% N, nonostante il contenuto totale di fluoro nella massa sia, in questo caso, 0,5±1%.

L'aggiunta di solo il 5% di copolimero fluorurato P(Bma-Hea-Ea)-g-(Pfpe-Hmdi) al terpolimero acrilico è sufficiente a creare uno strato superficiale molto ricco in materiale fluorurato, nel quale le catene di Pfpe risiedono all'interfaccia polimeraria, esattamente come nel caso del polimero innestato puro.

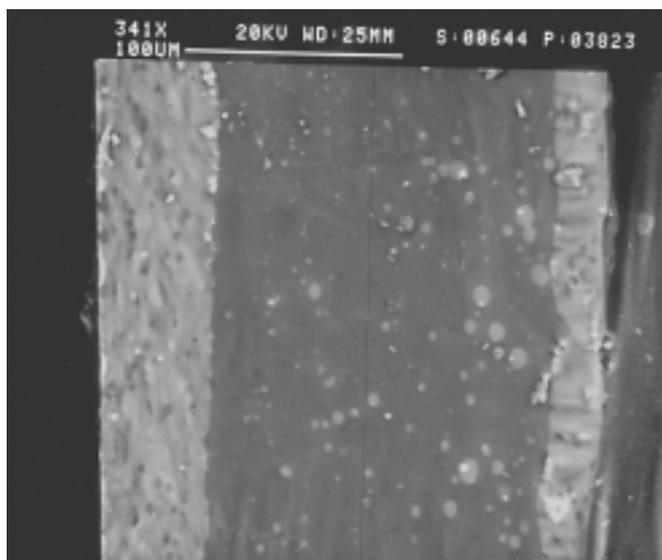


Figura 1 - Immagine al Sem della sezione del film relativo alla miscela (Bma-Hea-Ea)-g-(Pfpe-Hmdi)/(Bma-Hea-Ea) (20/80). Il materiale fluorurato appare in grigio più chiaro

Sem e analisi Edx

Le sezioni dei film, dopo ricopertura con carbone o alluminio, sono state osservate al Sem e analizzate con la tecnica Edx (Edx), allo scopo di valutare la segregazione superficiale nelle miscele e il contenuto di fluoro (in termini di rapporto F/C). Le fotografie mostrano un netto accumulo di materiale fluorurato all'interfaccia polimeraria (Figura 1). Nella miscela costituita dal 20% di poli(Bma-Hea-Ea)-g-(Pfpe-Hmdi) e 80% di poli(Bma-Hea-Ea) si nota la presenza di uno spesso strato (anche 20 nm) di copolimero fluorurato (in colore più chiaro), facilmente visibile sul lato della sezione relativo alla superficie esposta all'aria. L'accumulo di polimero fluorurato anche sul lato opposto, a contatto con il fondo della capsula di Ptfte, è stato causato, sia dal maggiore peso specifico del polimero

fluorurato, sia dall'affinità di quest'ultimo verso il Ptfte. La mappatura della concentrazione di fluoro, determinata mediante analisi Edx, conferma l'elevata presenza di fluoro sulla superficie. Le miscele di composizione 5/95, 10/90 e 20/80 mostrano, nei primi 20 nm dalla superficie, un rapporto F/C pari a 54,4, 69,4 e 79,8%, rispettivamente (contro un valore di F/C nell'intera massa di circa 1±5%) (Figura 2).

Test effettuati sulla pietra

I materiali sono stati sperimentati su provini di pietra di Lecce (dimensioni 5x5x2 cm) sia per la valutazione delle proprietà idrorepellenti e di permeabilità al vapore acqueo, sia per il controllo della disposizione del materiale sulla superficie (analisi al microscopio elettronico a scansione, Figura 3). I prodotti sono stati applicati a pennello su una faccia 5x5 cm di ciascun provino, impiegando soluzioni all'1% in CHCl₃ e lasciando evaporare lentamente il solvente. Le misure di idrorepellenza sono state eseguite sia con il metodo dell'angolo di contatto (θ) [11] sia con quello di assorbimento capillare [12],

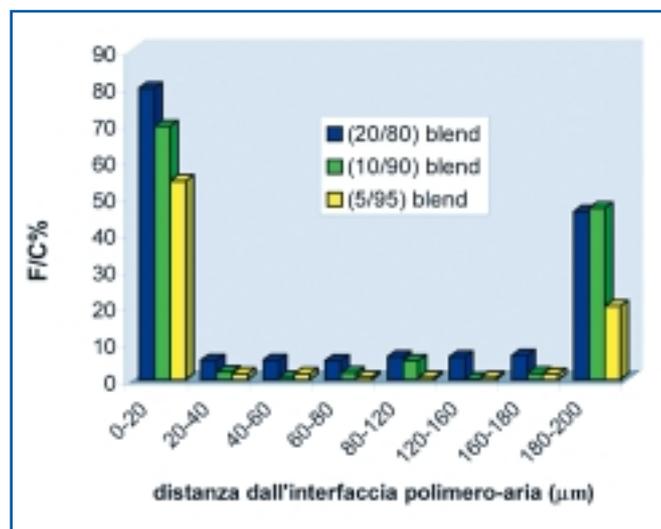


Figura 2 - Confronto fra il rapporto F/C % ratio, calcolato mediante analisi Edx, relativo alle miscele di polimero fluorurato all'interno della base acrilica (Bma-Hea-Ea)-g-(Pfpe-Hmdi)/(Bma-Hea-Ea)

Tabella 2 - Permeabilità al vapor d'acqua (R.P.), angolo di contatto (θ) ed efficacia protettiva (E.P.) di alcuni polimeri acrilici innestati con Pfpe applicati su pietra di Lecce

Protettivo	Quantità applicata (g/m ²)	R.P. (%)	Dopo 15 giorni dal trattamento		Dopo 12 mesi dal trattamento		Dopo 28 giorni di irraggiamento UV	
			θ	E.P. (%)	θ	E.P. (%)	θ	E.P. (%)
Paraloid B72	16	97	98	73	0	22	0	21
Terpolimero acrilico P(Bma-Hea-Ea)	33	94	115	91	110	83	63	51
Copolimero innestato con Pfpe P(Bma-Hea-Ea)-g-(Pfpe-Hmdi)	25	82	140	99	138	99	113	99
Terpolimero/copolimero innestato 90/10	15	95	136	99	135	99	105	97
Terpolimero/copolimero innestato 80/20		92	138	99	135	99	110	98

mentre la permeabilità al vapore è stata effettuata con il metodo del bicchierino [13]. L'angolo di contatto è stato determinato depositando una goccia di acqua di 5 μ l sulla superficie lapidea e misurando θ dopo 5 secondi. In ogni provino vengono depositate 5 gocce.

L'efficacia protettiva (E.P.%), valutata da misure di assorbimento capillare di acqua, è calcolata dalla formula:

$$E.P.\% = (A_0 - A_1) / A_0 \cdot 100$$

dove A_0 e A_1 sono le quantità di acqua assorbita dai campioni prima e dopo il trattamento, rispettivamente.

La permeabilità residua al vapore (R.P.%) è stata determinata valutando la permeabilità dei campioni prima (P_0) e dopo (P_1) il trattamento ed espressa come:

$$R.P.\% = P_1 / P_0 \cdot 100$$

Il test di invecchiamento dei polimeri è stato effettuato in Solar Box sottoponendo i provini trattati ad irraggiamento Uv con una lampada allo Xenon avente $\lambda > 295$ nm, mantenendo una temperatura di circa 40 °C e UR% ambiente.

I risultati ottenuti (Tabella 2) mostrano una notevole efficacia protettiva del polimero innestato con Pfpe, soprattutto se paragonato ai materiali acrilici non fluorurati, come il terpolimero madre e il prodotto commerciale Paraloid B72. Interessanti sono i dati relativi alle miscele contenenti il 10-20% di polimero fluorurato, le quali esibiscono valori del tutto analoghi sia di

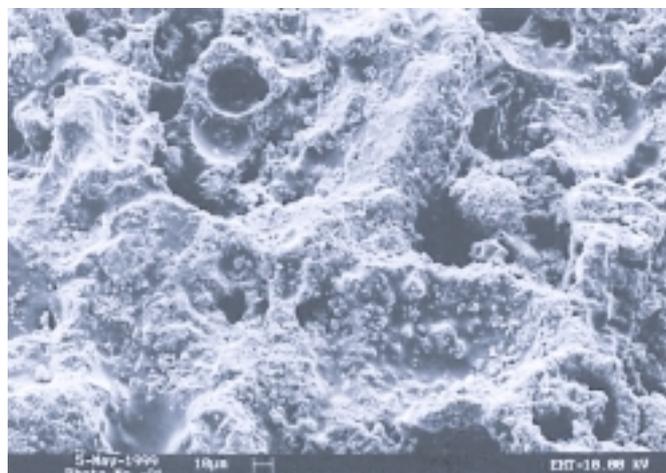


Figura 3 - Immagine al Sem della superficie del provino di pietra di Lecce, trattata con il polimero innestato P(Bma-Hea-Ea)-g-(Pfpe-Hmdi)

efficacia protettiva sia di angolo di contatto.

La permeabilità al vapor d'acqua risulta leggermente ridotta nel caso del copolimero fluorurato puro e mostra invece di essere ottima nel caso della miscela 90/10.

Dagli studi condotti si è visto che il nuovo prodotto acrilico-perfluoropolietereo esibisce ottime proprietà protettive; analoghi risultati si sono avuti per le miscele, nelle quali il polimero fluorurato è contenuto solo in piccole percentuali (5÷20%). Per quanto riguarda la permeabilità al vapor d'acqua le miscele sembrano garantire risultati addirittura migliori. Lo strato fluorurato, generato per segregazione superficiale, potrebbe essere sufficiente per la protezione della pietra dagli agenti atmosferici, con un indubbio vantaggio economico. L'utilizzo di miscele potrebbe essere una valida alternativa ai copolimeri fluorurati puri, qualora il loro costo o le loro caratteristiche chimico-fisiche, meccaniche e di adesione alla pietra non fossero ottimali.

Bibliografia

- [1] G. Marchionni *et al.*, in Comprehensive Polymer Science, Second Supplement, S.C. Aggarwal, S. Russo (Eds.), Oxford, Pergamon Press, 1996, 347.
- [2] E. Casazza *et al.*, *Polymer*, 2002, **43**, 1207.
- [3] F. Bottino *et al.*, *Macromolecules*, 1998, **3**, 7814.
- [4] R. Bongiovanni *et al.*, *Polymer*, 2000, **42**, 2299.
- [5] X. Chen *et al.*, *Macromolecules*, 1993, **26**, 3778.
- [6] T.M. Chapman *et al.*, *Macromolecules*, 1995, **28**, 331.
- [7] S. Wu, *Polymer Blends*, Paul and Newman Ed., New York, Academic Press, 1978, Vol. 1.
- [8] I.J. Park *et al.*, *Macromolecules*, 1998, **31**, 7555.
- [9] S. Wu, *Polymer Interfaces and Adhesion*, New York, M. Dekker, 1982.
- [10] W.A. Zisman, *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, Fowkes Ed., Washington DC, ACS Symposium Series, 1964; Vol. 43.
- [11] Doc. Normal 33/89 - Misura dell'angolo di contatto, Cnr-Icr, Roma, 1989.
- [12] Doc. Normal 11/85 - Assorbimento di acqua per capillarità - Coefficiente di assorbimento capillare, Cnr-Icr, Roma, 1985.
- [13] Doc. Normal 21/85 - Permeabilità al vapor d'acqua, Cnr-Icr, Roma, 1985.

Ringraziamenti - Gli autori ringraziano il Cnr-Progetto Finalizzato Beni Culturali per il contributo finanziario assegnato per la realizzazione di questa ricerca.