

Collana Materiali e documenti 1



# La plastica nell'arte e per l'arte

I polimeri come materiali di base  
e di restauro per i beni culturali

Atti del corso di formazione interdisciplinare anno 2012 / 2013

*a cura di*

*L. Campanella, A. Hansen, E. Martuscelli, A. Russo*



SAPIENZA  
UNIVERSITÀ EDITRICE

2014



48, via giuseppe martucci  
80121 napoli, italia

**fondazioneplart.it**

info

dott.ssa alice hansen  
settore conservazione e restauro

T +39 3334736526

corso.plart.plastica@gmail.com

con il patrocinio di



in collaborazione con



**I N C C A** italia



Consiglio Nazionale delle Ricerche

si ringraziano per il sostegno



**SAPIENZA**  
UNIVERSITÀ DI ROMA



constantinopoli 104



**BANCO DI NAPOLI**



**MILANO costruzioni**

Copyright © 2014

**Sapienza Università Editrice**

Piazzale Aldo Moro 5 – 00185 Roma

www.editricesapienza.it

editrice.sapienza@uniroma1.it

ISBN 978-88-98533-18-3

Iscrizione Registro Operatori Comunicazione n. 11420

La traduzione, l'adattamento totale o parziale, la riproduzione con qualsiasi mezzo (compresi microfilm, film, fotocopie), nonché la memorizzazione elettronica, sono riservati per tutti i Paesi. L'editore è a disposizione degli aventi diritto con i quali non è stato possibile comunicare, per eventuali involontarie omissioni o inesattezze nella citazione delle fonti e/o delle foto.

All Rights Reserved. No part of this publication may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopy, recording or any other information storage and retrieval system, without prior permission in writing from the publisher. All eligible parties, if not previously approached, can ask directly the publisher in case of unintentional omissions or incorrect quotes of sources and/or photos.

In copertina: logo *La Plastica nell'arte e per l'arte*, Fondazione Plart, Grafica Longobardi Ruju

# Indice

Introduzione	3
La Fondazione Plart	4
Articolazione del Corso	5
Materiali Polimerici: Aspetti Strutturali e Superstrutturali <i>Mariano Pracella</i>	7
I polimeri nella vita di tutti i giorni <i>Gaetano Guerra</i>	12
Concetto di formulazione dei polimeri (additivi, plastificanti, stabilizzanti, cariche e agenti di rinforzo): dai polimeri alle materie plastiche <i>Pietro Russo</i>	25
Principali processi di trasformazione dei materiali polimerici <i>Pietro Russo</i>	31
Termodinamica dei sistemi complessi <i>Luciano D'Alessio</i>	36
Invecchiamento fisico, chimico e fenomeni di degrado. Conseguenze dell'invecchiamento e del degrado sulle caratteristiche dei materiali e dei manufatti <i>Mariaenrica Frigione</i>	40
Aspetti termodinamici dei processi di degrado ambientale dei Beni Culturali <i>Luigi Campanella</i>	43
Sperimentazione didattica interdisciplinare per lo studio del degrado e della natura dei materiali costitutivi dei Beni Culturali. <i>Ciro Piccioli</i>	56
Ancora sul legno <i>Giancarlo Fatigati</i>	62
Diagnosi del degrado e caratterizzazione strumentale di materiali di interesse storico <i>Biagio Naviglio, Claudia Florio</i>	68
La Chimica tra Scienza e Arte <i>Francesco Cardone</i>	73

Materiali polimerici per la conservazione dei tessuti <i>Gennaro Gentile</i>	76
Il restauro dell'arredo pittorico della Sala degli Angeli: riflessioni tra metodologie consolidate e nuovi sistemi conservativi <i>Anna Adele Aprile</i>	82
L'impiego dei polimeri nel design, da materiali di imitazione a protagonisti <i>Cecilia Cecchini</i>	87
Objects in plastics with artistic and historical value: degradation and conservation problems. <i>Ezio Martuscelli</i>	90
Dalle combustioni di Alberto Burri alle gomme uretaniche di Loris Cecchini, dalle compressioni di Cesar alle gomme piume di Giulio Turcato, agli acetati di cellulosa di Carla Accardi. Degradi, filosofie di conservazione, movimentazioni e depositi di opere realizzate con diversi polimeri di sintesi. <i>Isabella Villafranca Soissons</i>	96
Documentare e conservare l'arte contemporanea attraverso l'intervista. <i>Fabiana Cangì</i>	101
Le relazioni industriali e la riforma del mercato del lavoro. <i>Luigi Porcelli</i>	104
Offerta degli Stage Formativo-Sperimentali	106

## **COMITATO SCIENTIFICO DEL CORSO**

**Luigi Nicolais** (CNR)

Presidente onorario

**Maria Pia Incutti** (Presidente Fondazione Plart)

Presidente del corso

**Luigi Campanella** (Università La Sapienza, Roma)

Vice presidente

**Cecilia Cecchini** (Università La Sapienza, Roma)

Vice presidente

**Giovanna Cassese** (Accademia di Belle Arti di Napoli)

Vice presidente

**Giancarlo Fatigati** (Università Suor Orsola Benincasa)

Vicepresidente

**Ezio Martuscelli** (Università Suor Orsola Benincasa)

Direttore del corso

**Domenico Acierno** (Centro Regionale di Competenze Tecnologie)

**Emanuele Amodei** (Palazzo Spinelli Restauro, Firenze)

**Anna Adele Aprile** (Università Suor Orsola Benincasa)

**Francesco Cardone** (Università della Calabria)

**Cosimo Carfagna** (Istituto di Chimica e Tecnologia dei Polimeri del Consiglio Nazionale delle Ricerche di Pozzuoli)

**Luciano D'Alessio** (Università della Basilicata)

**Claudio De Rosa** (Dipartimento di Scienze Chimiche, Università Federico Secondo di Napoli)

**Claudia Florio** (Stazione Sperimentale Industria Pelli e Materie Concianti, Napoli)

**Mariaenrica Frigione** (Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione, Università del Salento)

**Gaetano Guerra** (Università di Salerno)

**Luigia Melillo** (Laboratorio Conservazione e Restauro Museo Archeologico, Napoli)

**Biagio Naviglio** (Stazione Sperimentale Industria Pelli e Materie Concianti, Napoli)

**Stefania Pandozy** (Laboratorio Polimaterico Musei Vaticani)

**Ciro Piccioli** (AIES Beni Culturali, Napoli)

**Mariano Pracella** (Istituto Materiali compositi e biomedici, CNR, Sezione di Pisa)

**Patrizia Ranzo** (Seconda Università degli Studi di Napoli)

**Yvonne Shashoua** (National Museum of Denmark)

**Thea van Oosten** (Netherlands Institute for Cultural Heritage, Amsterdam)

**Isabella Villafranca Soissons** (Open Care Restauri, Milano)

**Alice Hansen** (Fondazione Plart)

**Antonella Russo** (Fondazione Plart)

### **In collaborazione con i seguenti Enti:**

- Accademia di Belle Arti di Napoli
- AET Srl, Napoli
- AIES Beni Culturali, Napoli
- Centro per le Scienze Applicate alla Protezione dell'Ambiente e dei Beni Culturali, Università la Sapienza di Roma
- Dipartimento IDEAS (Industrial Design, Ambiente e Storia), Seconda Università degli studi di Napoli
- Istituto di Chimica e Tecnologia dei Polimeri del Consiglio Nazionale delle Ricerche di Pozzuoli
- Istituto Materiali compositi e biomedici, CNR, Sezione di Pisa
- Laboratorio Restauro Museo Archeologico, Napoli
- Open Care Restauri, Milano
- Palazzo Spinelli Restauro, Firenze
- Politecnico di Milano, Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta"
- Promos Ricerche, Napoli
- Stazione Sperimentale Industria Pelli e Materie Concianti, Napoli
- Università degli Studi della Basilicata, Potenza
- Università del Salento, Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione, Lecce
- Università di Salerno, Dipartimento di Chimica e Biologia
- Università Federico II di Napoli, Dipartimento di Scienze Chimiche
- Università Suor Orsola Benincasa, Napoli





### *Introduzione.*

Nella produzione artistica del XX secolo le materie e le tecniche adottate da artisti e designer assumono una profonda centralità e concorrono a contestualizzarla in una determinata poetica. Lo studio e la comprensione di tali aspetti è di fondamentale importanza ai fini della conservazione e del restauro. I polimeri di sintesi rientrano tra i materiali innovativi selezionati dai creativi del nostro tempo. Da qualche decennio, il mondo del restauro ha iniziato a pre/occuparsi della conservazione di questo complesso patrimonio e sempre più numerosi sono i workshop, le pubblicazioni, i convegni, i seminari, dedicati a questo tema specifico ancora in via di sviluppo.

Il corso di formazione interdisciplinare *La plastica nell'arte e per l'arte – I polimeri come materiali di base e di restauro per i Beni Culturali*, nato da un lungo scambio di riflessioni tra il Prof. Ezio Martuscelli, chimico esperto di beni di interesse storico-artistico in plastica, e Maria Pia Incutti, Presidente della Fondazione Plart, rientra in questo dinamico universo.

Finalità principale del corso è la formazione di una nuova figura professionale specializzata nella conservazione dei Beni Culturali in plastica, sempre più presenti nelle collezioni pubbliche e private: un settore di ricerca ancora poco indagato e che presenta numerose e complesse problematiche.

Il corso ha visto la partecipazione di professionisti provenienti da varie parti d'Italia e da molteplici settori disciplinari: restauratori, conservatori, collezionisti, curatori, artisti, designer, chimici, fisici, ingegneri. A sostegno dell'iniziativa sono state erogate da enti qualificati borse di studio per i soggetti più meritevoli, selezionati dal Comitato Scientifico.

La formazione si è svolta negli spazi della Fondazione Plart, a stretto contatto con una delle collezioni di plastiche storiche più importanti al mondo. Un'opportunità di relazione diretta con una serie di oggetti d'arte e di design che ha rappresentato materiale di approfondimento per i docenti del corso. Inoltre, i partecipanti hanno usufruito di un'occasione unica per acquisire sul campo nozioni e competenze nella gestione, tutela e valorizzazione di un Bene Culturale unico nel suo genere.

Quattro moduli interconnessi hanno dato vita a un'esperienza formativa su: scienza, tecnologia e analisi strumentale dei polimeri; prodotti di sintesi utilizzati nel restauro delle varie classi di materiali; la plastica nell'arte e nel design; la conservazione dei beni culturali costituiti da materiali sintetici.

A conclusione del corso, sono stati realizzati presso gli Enti Partner numerosi stage pratico-teorici, calibrati in base alle diverse esigenze formative dei partecipanti.

La pubblicazione degli Atti del Corso è fondamentale per non disperdere le preziose riflessioni maturate dal dibattito tra le diverse discipline che hanno concorso a mettere in atto quest'esperienza. Il contributo di ogni docenza è stato pubblicato sotto forma di abstract e ne esprime solo in linee generali il contenuto; l'insieme degli abstract evidenzia appunto i differenti approcci al mondo della plastica.

Auspichiamo la prosecuzione di questo progetto, nell'intento di formare professionisti in grado di intervenire nella salvaguardia di questo particolare patrimonio e di sviluppare ricerche sul campo con competenza e creatività: le basi teoriche e metodologiche sono state definite ma il percorso è tutt'altro che definito.

**Alice Hansen, Antonella Russo**

**Settore Ricerca e Conservazione - Fondazione Plart**

*La Fondazione Plart.*

La Fondazione Plart, inaugurata nel 2008, è uno centro di ricerca nato per promuovere la storia e la cultura dei materiali polimerici. Tra le sue attività primarie si segnalano la conservazione, lo studio e la comunicazione di un'importante raccolta di plastiche storiche.

La collezione si compone di oltre 1500 pezzi, tra oggetti di design anonimo, di uso quotidiano e di opere di designer e artisti contemporanei, frutto della trentennale attività collezionistica di Maria Pia Incutti che, dagli anni '90, espone in varie località d'Italia e del mondo: Villa Pignatelli Napoli, Politecnico di Milano, Saint Etienne, Sao Paulo, Parigi Grand Palace.

La Fondazione affianca a queste attività quella di ricerca per la conservazione e il restauro delle opere d'arte e di design in plastica. Nei suoi spazi è stato realizzato un laboratorio dotato di strumentazione ad alta tecnologia per la caratterizzazione dei materiali polimerici; fase, questa, preliminare per tracciare le linee-guida di un protocollo per una corretta conservazione.

La Fondazione Plart è attiva in modo particolare nella formazione e nella didattica. Propone incontri, visite guidate e laboratori ludico-creativi basati su una cultura dei polimeri rispettosa dell'ambiente.

Nel contesto didattico rientra l'allestimento della sezione multimediale, un luogo ludico e interattivo, ma pensato innanzitutto come momento di riflessione sulla compatibilità ambientale delle materie plastiche e sulle possibili alternative.

Accanto alla collezione permanente il Museo promuove importanti eventi espositivi, il cui filo conduttore è il rapporto che l'arte e il design hanno con il mondo delle plastiche d'autore.

*Articolazione del Corso.*

**MODULO 1. Principi di scienza e tecnologia dei polimeri e delle materie plastiche.**

- Elementi di scienze della complessità.
- Metodiche di sintesi delle macromolecole (meccanismi dei processi di polimerizzazione a stadi e a catena).
- Polimerizzazioni in massa, in soluzione, in sospensione, in emulsione.
- Proprietà chimiche, chimico-fisiche, fisiche e meccaniche dei sistemi polimerici.
- Polimeri termoplastici, termoindurenti ed elastomeri.
- Stato fibroso, fibre tessili naturali e di sintesi.
- Reticolazione – vulcanizzazione.
- Concetto di formulazione dei polimeri (additivi, plastificanti, stabilizzanti, cariche e agenti di rinforzo); dai polimeri alle materie plastiche.
- Relazioni tra struttura molecolare, morfologia, proprietà e applicazioni dei sistemi polimerici.
- Cristallizzazione, fusione e transizione vetrosa nei sistemi polimerici.
- Principali processi di trasformazione dei materiali polimerici (estrusione, stampaggio a iniezione, stampaggio a compressione, termoformatura, ecc.).
- Invecchiamento fisico, chimico e fenomeni di degrado (degradazione termica, fotochimica e ossidativa dei materiali polimerici e delle plastiche).
- Conseguenze dell'invecchiamento e del degrado sulle caratteristiche dei materiali e dei manufatti.
- Introduzione alle tecniche d'indagine strumentali (diffrazione di raggi X, microscopie, calorimetrie, spettroscopie FTIR e Raman, ecc.).
- Tecniche atte alla caratterizzazione molecolare e strutturale dei polimeri.
- Casi studio.

**MODULO 2. I fenomeni di degrado in relazione alla natura dei materiali costituenti i Beni Culturali.**

- Conoscenze di base circa i principali materiali organici e inorganici su cui sono possibili interventi di conservazione e restauro basati su polimeri:

- Minerali e Pietre;
- Ceramiche;
- Vetri;
- Metalli e leghe metalliche;
- Legno;
- Carta;
- Pergamene e cuoio;
- Tessuti;
- Pigmenti, inchiostri, coloranti e leganti.

- Relazioni tra struttura, composizione e le principali cause di degrado che si osservano nei più comuni materiali che compongono gli oggetti d'interesse artistico, storico e culturale.

### **MODULO 3. L'impiego dei polimeri nella conservazione dei Beni Culturali.**

- Cenni storici circa l'utilizzo dei sistemi polimerici (vernici, protettivi, consolidanti, adesivi, sigillanti, ecc.) nella conservazione dei Beni Culturali in funzione della natura chimica e fisica dei materiali costituenti.
- Struttura e caratteristiche dei materiali polimerici impiegati nel restauro e nella protezione di manufatti d'interesse storico-artistico.
- Descrizione delle relative metodiche applicative in relazione alla tipologia dei manufatti, alle caratteristiche del substrato e alla natura e origine del danno.
- Analisi, attraverso dei casi studio, della durabilità dei trattamenti in relazione alle condizioni ambientali di conservazione, mediante l'applicazione delle più avanzate tecniche di analisi strumentale.

### **MODULO 4. Arte e Design in materiali polimerici - Diagnostica, conservazione e restauro.**

- Chiarire le relazioni tra la struttura molecolare dei polimeri e i meccanismi di degradazione indotti da fattori interni e/o esterni.
- Definire il ruolo degli additivi circa la stabilizzazione e la degradabilità delle plastiche di più ampio utilizzo.
- Analizzare le misure finora adottate per il consolidamento, la stabilizzazione e la protezione di oggetti in plastica d'interesse artistico, storico e culturale.
- Presentare le tecniche più appropriate per il riconoscimento delle plastiche e dei loro principali componenti e per la definizione dei più comuni meccanismi di degrado.
- Approfondire la conoscenza dei principali fattori di deterioramento dei polimeri e dei più significativi prodotti derivanti da fenomeni di degrado ("Malignant Plastics").
- Analizzare la "Best Practice" per la conservazione degli oggetti in materiale plastico nelle collezioni private e nei musei.
- Mettere in risalto le caratteristiche delle fibre sintetiche utilizzate nel campo dell'alta moda.
- Evidenziare le difficoltà tipiche della conservazione degli oggetti in plastica a confronto con gli oggetti realizzati con materiali più tradizionali.
- Riconoscere il ruolo delle plastiche quali materiali per la realizzazione di oggetti con elevato valore artistico: le plastiche nell'arte e nel design.
- Evidenziare le difficoltà specifiche della conservazione degli oggetti in plastica attraverso dei casi studio.

Materiali Polimerici: Aspetti Strutturali e Superstrutturali.

**Mariano Pracella**

**Istituto per i Materiali Compositi e Biomedici, IMCB-CNR, Sez. di Pisa**

**Dipartimento di Ingegneria Chimica**

**Università di Pisa**

**Introduzione alla morfologia di polimeri.** Nella scienza macromolecolare il termine “morfologia” viene generalmente riferito alla forma e al tipo di organizzazione delle macromolecole allo stato solido su una scala di dimensioni superiori a quelle atomiche (sub-microscopiche), ma inferiori alla grandezza dell'intero campione. Così, mentre la *struttura* si riferisce principalmente alla descrizione dei dettagli atomici e molecolari, la *morfologia* riguarda l'organizzazione superstrutturale, o macrostruttura, presente nei materiali polimerici: forma, dimensioni e sviluppo delle fasi cristalline e loro reciproca disposizione nella matrice (fasi cristalline e amorfe) [1]. I due campi sono strettamente collegati e complementari; infatti, lo studio della morfologia richiede la conoscenza dell'organizzazione a livello molecolare (ordine strutturale e impacchettamento delle catene) e si avvale di tecniche di caratterizzazione comunemente applicate per la determinazione della struttura dei polimeri.

Lo studio della cristallizzazione e delle relazioni tra struttura e proprietà di polimeri cristallini è un argomento di grande interesse scientifico e tecnologico che è stato ampiamente sviluppato, sotto il profilo teorico e sperimentale, solo nella seconda metà del XX secolo. Polimeri che possiedono caratteristiche di regolarità microstrutturale (configurazione e conformazione) delle unità in catena e sufficiente flessibilità molecolare possono dar luogo, sia in soluzione che in massa dal fuso - in determinate condizioni di temperatura, concentrazione, flusso, etc. -, a strutture cristalline (e liquido-cristalline) con un elevato grado di ordine tri-dimensionale o orientate secondo direzioni preferenziali. Tali cristalli mostrano caratteristiche morfologiche e proprietà peculiari, caratterizzate da abiti, dimensioni e modi di crescita usualmente diversi da quelli osservati nella cristallizzazione di sostanze non polimeriche.

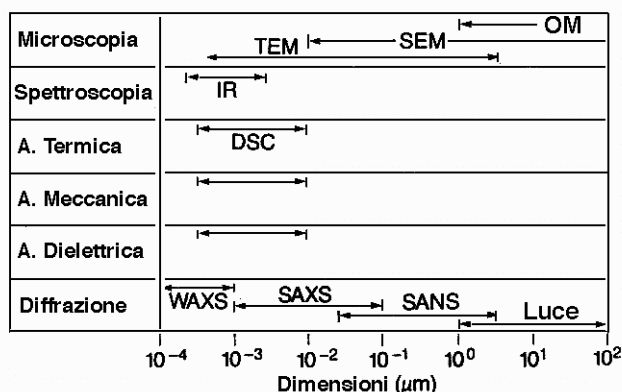
Lo studio della morfologia di polimeri cristallini fu iniziato negli anni '30 del secolo scorso da Staudinger e poi proseguito su vari composti macromolecolari soprattutto di origine naturale, come i derivati della cellulosa. Hermann *et al.* proposero il modello delle “micelle a frange” (*fringed micelle*) nel quale le macromolecole danno origine a zone cristalline di dimensioni limitate (50-500 Å), con catene a conformazione estesa; le micelle sono tra loro interconnesse da molecole che attraversano più cristalliti dentro una matrice di polimero prevalentemente amorfo [1].

Un contributo decisivo alla comprensione della struttura dei cristalli polimerici fu raggiunto intorno agli anni '60 con gli studi sui *cristalli singoli* di polietilene e altri polimeri, ottenuti da soluzioni diluite, a opera di Keller ed altri ricercatori [2]. Per questi polimeri fu messa in evidenza la presenza di cristalli lamellari di forma regolare (con spessore di circa 100 Å) caratterizzati da ben definite facce o piani di crescita nei quali le molecole sono disposte perpendicolarmente rispetto al piano delle lamelle e ripiegate più volte su se stesse nella direzione dello spessore (*chain folded crystals*). L'esistenza di cristalli lamellari a catena ripiegata è stata poi riconosciuta essere alla base di morfologie più complesse, come quelle dei dendriti o degli sferuliti, presenti nella cristallizzazione dal fuso.

Il modello della cristallizzazione a catena ripiegata nei polimeri può essere considerato, anche nei limiti delle conoscenze attuali, come il punto di partenza per una descrizione

esauriente delle caratteristiche morfologiche, dei processi di formazione e delle proprietà dei cristalli polimerici.

**Tecniche di caratterizzazione morfologica e strutturale.** La morfologia di polimeri può essere analizzata utilizzando un'ampia gamma di tecniche di microscopia, ottica ed elettronica, e diffrattometria le quali possono essere impiegate anche per lo studio della struttura. Molte altre tecniche - come lo scattering neutronico, la spettroscopia IR, l'analisi termica, la spettroscopia di massa, etc. - possono fornire importanti e complementari informazioni di tipo strutturale (Tab. 1). In questo contesto, verranno brevemente illustrate alcune delle principali tecniche microscopiche comunemente impiegate nella caratterizzazione morfologica di polimeri [3].



**Tabella 1.** Principali tecniche sperimentali per la caratterizzazione morfologica e strutturale di polimeri [2].

La microscopia ottica (OM) consente di analizzare dettagli morfologici con una risoluzione dell'ordine dei micrometri e con ingrandimenti fino a 2000x. Nel campo dei polimeri, la tecnica più nota è quella della microscopia in luce polarizzata (POM), ampiamente applicata anche ai composti liquido cristallini. Il microscopio polarizzatore utilizza luce piano (o circolarmente) polarizzata (prodotta da un polarizzatore sul condensatore) la quale, dopo aver attraversato il campione, viene trasmessa ad un secondo polarizzatore (posto sopra l'obiettivo). Se i due polarizzatori sono orientati a  $90^\circ$  l'uno rispetto all'altro (polarizzatori incrociati), nessuna luce viene trasmessa quando il campione è otticamente "isotropo", in quanto il piano della luce polarizzata che lo attraversa resta invariato. Per un campione otticamente "anisotropo", come nel caso di strutture orientate birifrangenti (fibre, sferuliti), il piano della luce polarizzata trasmessa cambia dando luogo a immagini luminose con un massimo di intensità quando la direzione di orientazione del campione è a  $45^\circ$  rispetto alla direzione del polarizzatore [1].

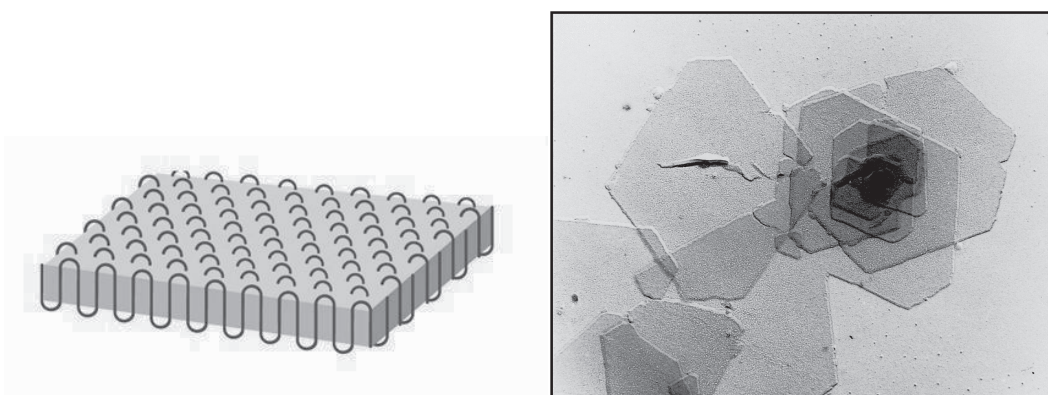
La microscopia elettronica (EM), che comprende sia le tecniche in trasmissione (TEM) che in scansione (SEM), permette di raggiungere una risoluzione a livello dei nanometri, con ingrandimenti fino a  $10^5$ - $10^6$  volte. Microscopi elettronici a trasmissione convenzionali sono strumenti analoghi ai microscopi ottici, che utilizzano un fascio di elettroni come radiazione luminosa e lenti elettromagnetiche. L'alta risoluzione è conseguenza della piccola lunghezza d'onda degli elettroni. Nel caso di materiali cristallini il TEM può essere impiegato per l'analisi della struttura cristallina di microaree selezionate del campione mediante diffrazione elettronica, con notevoli vantaggi rispetto alle tecniche convenzionali di diffrazione con raggi X [4].

Nella microscopia SEM, l'immagine è generata in maniera puntuale da un fascio di elettroni che si muove sulla superficie del campione; le radiazioni emesse per interazione con il campione (elettroni retro-diffusi, elettroni secondari e raggi X) vengono raccolte da un rivelatore, amplificate e trasformate sincronicamente in immagini video. I raggi X prodotti sono caratteristici degli atomi presenti nel campione e possono essere utilizzati, mediante opportuni rivelatori, per determinazioni analitiche (*microanalisi EDS*). La tecnica SEM, rispetto a quella TEM, presenta una minor potere risolvante e fornisce solo informazioni relative alla morfologia delle superfici, ma comporta più semplici procedure di preparazione dei campioni e minori danni da radiazione.

Tra le tecniche più recenti di indagine microscopica, le "microscopie a sonda" (*Scanning Probe Microscopy*) sviluppate a partire dagli anni '80 sono tecniche efficaci per lo studio delle superfici di materiali dal livello dei micron fino a quello atomico [5]. La microscopia a forza atomica (AFM), sviluppata nel 1986, si basa sulla misura della deflessione di una levetta elastica in contatto con la superficie del campione attraverso una punta, a una distanza che varia da pochi Å fino a centinaia di Å. La deflessione è proporzionale alla forza interatomica (repulsiva o attrattiva) tra punta e campione: un rivelatore misura la deflessione della leva mentre la punta si muove sulla superficie del campione e questo permette di generare mediante un computer una mappa della superficie che può raggiungere la risoluzione atomica. La tecnica AFM può essere impiegata per l'analisi di materiali di vario tipo e risulta particolarmente versatile nello studio dei materiali polimerici.

**Morfologia di polimeri cristallini.** Le tipologie più comuni sono quelle dei *cristalli lamellari, dendriti, sferuliti e cristalli fibrosi*.

Cristalli lamellari. Cristalli singoli lamellari sono stati osservati e descritti per un gran numero di polimeri sintetici semicristallini (poliolefine, poliammidi, poliesteri, etc.) e macromolecole biologiche [6]. Le lamelle possono presentare una varietà di forme geometriche (cristalli a losanga, esagonali, rettangolari, quadrati, ellissoidali) e dimensioni che variano con il tipo di polimero, con il solvente, con la concentrazione e con la temperatura [7]. L'orientazione delle molecole nelle lamelle risulta approssimativamente perpendicolare alla superficie estesa delle lamelle implicando un ripiegamento delle catene alle superfici del cristallo (Fig. 1). Il rientro delle catene nel cristallo può avvenire in maniera adiacente o non adiacente, e con diverso grado di regolarità dando luogo a superfici più o meno ordinate. Il processo di accrescimento del cristallo si sviluppa secondo piani cristallografici definiti, normalmente all'orientazione delle catene.

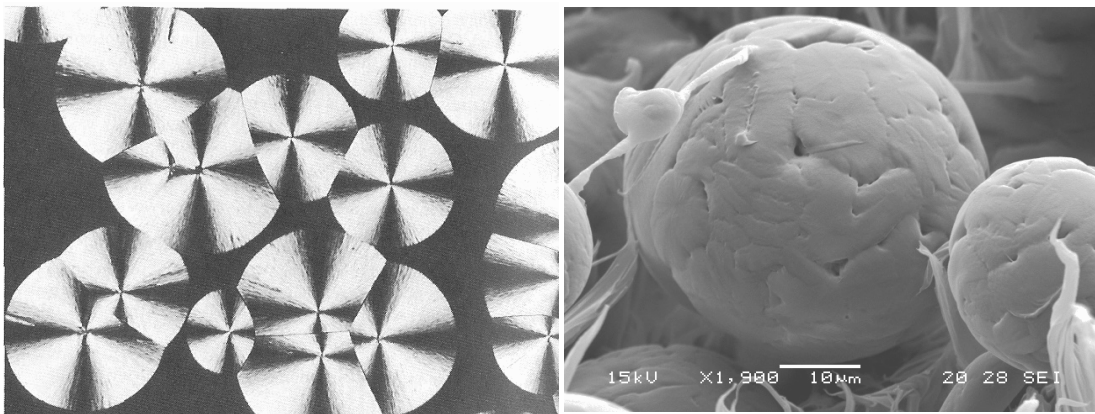


**Figura 1.** Modello di cristallo lamellare a catena ripiegata e cristalli singoli di polietilene ottenuti da soluzione (micrografia TEM) [10].

Cristalli lamellari a catena ripiegata possono essere ottenuti anche per cristallizzazione dal fuso; la loro morfologia presenta strette analogie con quella dei cristalli cresciuti da soluzione. Cristalli lamellari "a catena estesa" sono stati descritti per alcuni polimeri (PE, PTFE, etc.) cristallizzati dal fuso a temperature prossime alla temperatura di fusione o sotto elevata pressione [1]. Le lamelle, con spessore anche di alcuni micron, rivelano sia in OM che in EM una orientazione delle catene normale alla superficie delle lamelle.

**Sferuliti.** Polimeri cristallizzati per raffreddamento dal fuso in condizioni quiescenti possono formare entità cristalline di forma globulare o sferica. Nella maggior parte dei casi, queste strutture sono costituite da cristalli lamellari (a catena ripiegata) che originano da un nucleo centrale e si accrescono simmetricamente, come fibrille, lungo le direzioni radiali dello sferulita, il quale può raggiungere dimensioni dell'ordine di  $10^1$ - $10^3$   $\mu\text{m}$  (Fig. 2). L'orientazione delle macromolecole nelle lamelle risulta perpendicolare al raggio dello sferulita, e quindi normale alla direzione di crescita (v. rif. [3]). La sub-struttura degli sferuliti si presenta alquanto complessa e il suo sviluppo dipende da un processo di ramificazione che può aver origine da un singolo cristallo o da un aggregato di lamelle cristalline in maniera simile a quella di cristalli dendritici. A causa del meccanismo di ramificazione, necessario per riempire uniformemente il volume, la sub-struttura include zone di materiale amorfo e impurità negli spazi tra le fibrille.

In generale, la tessitura sferulitica varia con il sistema considerato ed è influenzata dalle condizioni di cristallizzazione, dalla struttura cristallografica (ad es., effetti di polimorfismo cristallino), dai trattamenti termici post-cristallizzazione (ricottura) e dalla presenza di altri componenti polimerici (miscele di polimeri) [8]. In condizioni isoterme, la velocità di crescita degli sferuliti è controllata dalla nucleazione (secondaria) ed è in generale costante.



**Figura 2.** Micrografia ottica in luce polarizzata (POM) e micrografia elettronica (SEM) di sferuliti cristallini di polipropilene isotattico cristallizzato dal fuso.

A causa dell'anisotropia ottica delle strutture cristalline presenti gli sferuliti possono mostrare particolari effetti di birifrangenza all'analisi microscopica in luce polarizzata come figure di estinzione a "croce maltese" (Fig. 2) e/o a bande concentriche, le quali possono essere messe in relazione con l'orientazione delle catene nei cristalli.

**Cristalli fibrosi.** La morfologia a fibra rappresenta, accanto a quella lamellare, l'altro fondamentale abito cristallino di polimeri a catena lineare e flessibile. Mentre nei cristalli lamellari risulta favorita la conformazione a catena ripiegata, nei cristalli fibrosi predomina la conformazione a catena estesa. Questi ultimi possono essere ottenuti in diversi tipi di



processi e condizioni di cristallizzazione e presentano, in tutti i casi, un'orientazione delle catene per lo più parallela all'asse della fibra (v. rif. [3]).

La formazione di fibre può essere ottenuta, oltre che mediante orientazione delle catene sotto flusso (estrusione dal fuso, filatura da soluzione), anche mediante processi di deformazione meccanica di campioni cristallini allo stato solido [9]. Per cristalli a morfologia sferulitica l'orientazione delle catene mediante stiro (uniassiale) avviene con un meccanismo complesso, al quale concorrono la deformazione e la separazione delle zone sferulitiche nella direzione di stiro, lo slittamento dei cristalliti lungo piani preferenziali, e quindi una drastica riorganizzazione delle lamelle. Queste si rompono in piccoli blocchi che si accumulano nella direzione di stiro con le catene orientate parallelamente a tale direzione; i blocchi si dispongono quindi in "microfibrille" (del diametro di qualche centinaio di Å) allineate nella direzione di allungamento (la distanza tra i blocchi nelle fibrille non dipende dallo spessore iniziale delle lamelle). Tale processo comporta inoltre un'orientazione della componente amorfa compresa tra le regioni cristalline del polimero. Il meccanismo cooperativo presente nella formazione delle microfibrille è controllato dalla presenza di molecole "leganti" (*tie molecules*), le quali costituiscono legami molecolari sia tra segmenti cristallini entro le fibrille che tra le fibrille stesse.

**Caratteristiche di cristalli polimerici.** La morfologia dei cristalli polimerici dipende fondamentalmente dalle condizioni di cristallizzazione e dalle caratteristiche molecolari.

L'analisi del processo e dei meccanismi di cristallizzazione, in accordo alle proprietà fisiche, morfologiche e termodinamiche, indica che la crescita dei cristalli è controllata dalla nucleazione (primaria e secondaria) e che i nuclei sono costituiti da catene a conformazione ripiegata (v. rif. [3]). Di conseguenza, la velocità di accrescimento dei cristalli dipende dalla velocità di formazione dei nuclei (secondari) e la crescita procede mediante successivo ripiegamento delle catene sulle facce dei cristalli, in direzione normale all'asse di catena.

Un aspetto rilevante nello studio della morfologia dei cristalli polimerici è quello relativo alla presenza di "difetti" nella catena, dovuti alla presenza di unità aventi *costituzione* o *configurazione* diversa da quella dell'unità ripetitiva, come nel caso della cristallizzazione di *copolimeri* (random, a blocchi), o di omopolimeri con diverso grado di stereoregolarità [10]. I difetti di catena (unità non cristallizzabili, ramificazioni, gruppi terminali) possono modificare la regolarità strutturale del cristallo in diversi modi: essi possono essere incorporati nel cristallo occupando posizioni *interstiziali* e *sostituzionali* (difetti puntuali), oppure possono essere esclusi dal reticolo cristallino localizzandosi prevalentemente in regioni amorfe alle superfici dei cristalli.

## BIBLIOGRAFIA

- B. Wunderlich, *Macromolecular Physics, Vol. 1: Crystal Structure, Morphology, Defects*, Academic Press, New York, 1973.
- A. Keller, *Phil. Mag.*, 2 (1171), 1957; *Makromolekulare Chemistry*, 34 (1), 1959.
- M. Pracella, *Morfologia e tecniche microscopiche in Materiali Polimerici Cristallini e Liquido Cristallini*, XXI Conv. - Scuola AIM, Pacini Editore, Pisa, 1999.
- L.C. Sayer, D.T. Grubb, *Polymer Microscopy*, Chapman & Hall Publ., London, 1987.
- R. Howland, L. Benatar, *A practical guide to Scanning Probe Microscopy*, Park Scient. Instr., 1993.
- A.E. Woodward, *Atlas of Polymer Morphology*, Hanser Publ.s, Munich, 1988.
- M. Pracella, *European Polymer Journal*, 21 (551), 1985.
- M. Pracella, in *Handbook of Polymer Crystallization*, Chap. 10, E. Piorkowska, G. Rutledge (Eds.), Wiley, 2013.
- W.F. Smith, *Scienza e Tecnologia dei Materiali*, McGraw-Hill Libri Italia, 2010.
- E. Martuscelli, M. Pracella, *Polymer*, 15 (306), 1974; *J. Polymer Science, Physic Ed.*, 18 (619), 1980.

