

Identifieringsrapport av cellulosanitrat

Kemisk analys av kväveoxider för att identifiera cellulosanitrat i Armémuseums samling

Inventarienummer och föremål

AM. 020704, Kartfodral

Datum

2022-10-28

Bakgrund

Cellulosanitrat är ett plastmaterial som är särskilt nedbrytningsbenäget, nedbrytningen är dessutom autokatalytisk och går därför inte att stoppa, endast sakta ned¹. När polymeren bryts ned, bryts ($-O-NO_2$) bindningarna till kolet i den molekylära ringmatrisen (se figur1), vilket genererar kvävedioxid (NO_2) – en oxiderande gas som katalyserar och påskyndar nedbrytningsprocessen inte bara för det objektet som innehåller cellulosanitrat, utan också för andra föremål som kommer i kontakt med en tillräckligt hög koncentration av gasen. Denna reaktion orsakar sedan kedjeklyvning längs med ryggraden i molekylerna, vilket leder till en minskning av molekylär vikt och viskositet (materialet blir sprödare) och ökad polaritet². I kontakt med fukt från luften omvandlas även kvävedioxid till frätande salpetersyra (HNO_3). Materialet är också mycket brandfarligt, redan vid temperaturer kring 50 grader kan det

¹ Shashoua, Y., S. M. Bradley, and V. D. Daniels. (1992). *Degradation of Cellulose Nitrate Adhesive*. Studies in Conservation 37, no. 2: 113–19. <https://doi.org/10.1179/sic.1992.37.2.113..> 114.

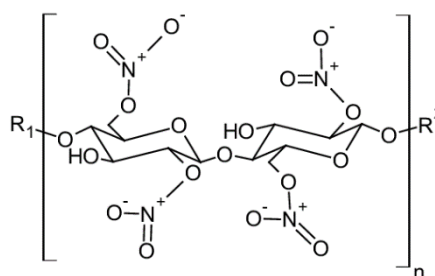
² Pouliot, Bruno, Catherine Matsen, Jennifer Mass, William Donnelly, Kaitlin Andrews, and Margaret Bearden. (2013). *Three Decades Later: A Status Report on the Silver Lacquering Program at Winterthu'*. Washington, DC: The American Institute for Conservation of Historic & Artistic Works (AIC): Objects Specialty Group Postprints, Volume Twenty. (Hämtad 2022-03-21). <https://resources.culturalheritage.org/osg-postprints/v20/pouliot/> . 40.

Ziegler, Julia, Charlotte Kuhn-Wawrzinek, Margarete Eska, and Gerhard Eggert. (2014). *Popping Stoppers, Crumbling Coupons – Oddy Testing of Common Cellulose Nitrate Ceramic Adhesives*. In ICOM-CC Publications. Paris: International Council of Museums. <https://www.icom-cc-publications-online.org/1375/Popping-stoppers-crumbling-coupons---Observations-on-Oddy-testing-common-cellulose-nitrate-ceramic-adhesives>

Luxford, Naomi, and David Thickett. (2007). *Preventing Silver Tarnish - Lifetime Determination of Cellulose Nitrate Lacquer*. 1 January 2007. 10.

antändas. Molekylen innehåller dessutom tillräckligt mycket syre för att kunna brinna under vatten, vilket kan göra materialet svårsläckt vid brand.

Eftersom materialet är så pass problematiskt är det viktigt att föremål som innehåller cellulosanitrat i museisamlingar identifieras så att åtgärder som god ventilation, låg relativluftfuktighet och kontrollerad temperatur kan vidtas. Identifikation kan göras med hjälp av kemisk analys av kväveoxider genom ett "Difenylamin test".



Figur 1, Polymerstruktur av cellulosanitrat.

Identifikation

Testet baseras på den färgskiftning som uppstår när difenylamin (ett slags blått färgämne av kinoidtyp) oxideras av kväveoxidjoner som frigörs från cellulosanitrat ur reaktionen med svavelsyra. En blåviolett fläck som uppträder inom några sekunder på provet och sedan diffunderar ut i droppen med lösning indikerar därmed närvaron av cellulosanitrat. Om ingen färgförändring sker, eller andra färger som orange, gult, brunt eller grönt framkallas, är resultatet negativt^{4, 5, 6, 7, 8, 9}.

Syfte

Syftet med att genomföra en analys av kväveoxider är att identifiera föremål av cellulosanitrat i Armémuseums samlingar som annars riskerar bli oupptäckta och därmed minimera riskerna som är förknippade med materialet. Genom ompackningen av föremål inför magasinflytten uppstår ett optimalt tillfälle att

³ Figur 1: Davi Reis et al., 'Plant and Bacterial Cellulose: Production, Chemical Structure, Derivatives and Applications', *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry* 11 (4 October 2019), <https://doi.org/10.17807/orbital.v11i5.1349>.

⁴ Williams, R. Scott. *The Diphenylamine Spot Test for Cellulose Nitrate in Museum Objects – Canadian Conservation Institute (CCI) Notes 17/2*. Canadian conservation institute <https://www.canada.ca/en/conservation-institute/services/conservation-preservation-publications/canadian-conservation-institute-notes/diphenylamine-test-cellulose-nitrate.html#shr-pg0> (hämtad 2022-10-24)

⁵ Remillard, F. (2007). *Identification of Plastics and Elastomers – Miniaturized Tests*. Quebec: Centre de Conservation du Québec. S.10 (Hämtades 2020-04-02)

http://www.ccg.qouv.qc.ca/fileadmin/images/img_centreress/microtest_ang.pdf

⁶ Koob, Stephen P. (1982). *The Instability of Cellulose Nitrate Adhesives*. *The Conservator*, n^o 6, pp. 31-34

⁷ Maloney, R.S. and J.I. Thornton. (1982). *Color Tests for Diphenylamine Stabilizer and Related Compounds in Smokeless Gunpowder*. *Journal of Forensic Sciences*, vol. 27, n^o 2, pp. 318-329.

⁸ Tomicek, O. (1951). *Chemical Indicators*. Trans. by A.R. Weir. London: Buttenworths Scientific Publications, p. 171.

⁹ Vollman, H.F. (1961). *Detection of Nitrocellulose*. *Journal of the Oil and Colour Chemist's Association*, vol. 44, pp. 308-310.

identifiera dessa föremål och samtidigt se till deras specifika framtida förvaring- och förvaltningsbehov.

Förenklad tillståndsbeskrivning av föremålet

Tabell 1, Observerat tillstånd av föremål som kan indikera nedbrytningsgrad.

Beskrivning av plasten	Observerat (x)	Kommentar
Missfärgad/gulnad	x	Lite gulnad
Smutsig		
Repig		
Grumlig		
Sprucken		
Har/består av lösa fragment		
Materialbortfall		
Spröd		
Bucklig/Skev (warped)		
Övrigt om objektet	X	Korroderade metallhakar (troligen "koppartvål").

Metod

Preparering av reagenslösning

Reagensen är en lösning av 0,5 % difenylamin i 90 % svavelsyra.

Laborationen utfördes av Evelina Borén vikarierande konservator och Jeroen van Halder metallkonservator.

200ml glasbägare

100ml glasburk

Glasstav

Sked

Gram våg

10ml mätpipett

Peleusboll

Läskpapper/"Blottingpaper"

Metallbricka

Dragskåp

Luftkompressor

Etanol av halten 99,5% samt denaturerad med 50g etylacetat (Solveco)

<https://www.solveco.se/produkter/etanol/etanol-absolut/etanol-absolut-denaturerad-med-etac>

Difenylamin $\geq 98.0\%$, AnalaR NORMAPUR® analytiskt reagens. (WVR)

https://se.vwr.com/store/catalog/product.jsp?catalog_number=23543.182

Svavelsyra 95-97%, EMSURE® ISO for analysis, Supelco® (Merck)
<https://se.vwr.com/store/product/782685/svavelsyra-95-97-emsure-iso-for-analysis-supelco>
Avjoniserat vatten

All utrustning diskades och sköljdes ur med avjoniserat vatten innan laborationen. Laborationen utfördes i dragskåp på en kantad metallbricka med läskpapper i botten. Vinylhandskar (PVC), visir och labbrock användes som skyddsutrustning.

- En 200ml bägare fylldes med hjälp av en 10ml mätpipett och peleusboll med 10ml avjoniserat vatten.
- Mätpipetten torkades ur med etanol och luftkompressor.
- 10ml svavelsyra tillsattes under konstant omrörning till bägaren med hjälp av mätpipetten, varpå en exotermisk reaktion skedde.
- Ytterligare 10ml svavelsyra tillsattes till bägaren med hjälp av mätpipetten under konstant omrörning. Ingen upprepad exotermisk reaktion observerades.
- Ytterligare 70ml svavelsyra tillsattes under konstant omrörning i omgångar av 10ml per överföring tills 90ml svavelsyra och 10ml avjoniserat vatten rymde bägaren.
- 5gram difenylamin mättes upp och hölls ned i en 100ml glasburk.
- Lösningen med 90% svavelsyra tillsattes till glasburken med difenylamin, 10ml åt gången med hjälp av mätpipett.
- Difenylaminlösningen rördes om tills alla flingor lösts upp och glasburken förslöts och märktes upp med innehåll, dagens datum och ansvarig utförare.

Provtagning och analys

Omfattande provtagningar av föremål som misstänktes innehålla cellulosantrat utfördes och dokumenterades enligt denna rapportmall.

Dragskåp

PVC (Vinyl)handskar

Labbrock

Visir

Difenylaminlösning (se "Metod för Preparering av reagenslösning")

Engångspipett

Etylacetat $\geq 99\%$, GPR RECTAPUR® (WVR)

https://se.vwr.com/store/catalog/product.jsp?catalog_number=23880.324

Skalpell blad nr15

Bomull

Objektglas

Läskapper
Färgreferens
Mätreferens
Etiketter och piktogram

3st arbetsstationer uppfördes; en där föremålen förvarades, registrerades och provtagning ägde rum, en i dragskåp för kemisk analys och en fotostation för dokumentation av provområde.

- Föremålet som misstänktes vara cellulosantrat inventerades/registrerades
- Ett objektglas märktes upp med föremålets AM-nummer.
- Ett passande område för provtagning valdes ut på föremålet
- Med en ren skalpell (blad nr15) togs ett mycket litet prov som placerades på objektglaset (<0,5mm partikel)
- Objektglaset placerades i dragskåp på en stålbricka täckt med ett läskapper
- Med en pipett placerades 1st droppe difenylaminlösning över provet
- Eventuell omedelbar effekt observerades
- Föremålet förflyttades till en fotostation där provområdet märkes ut och hela föremålet fotograferades för orienteringens skull.
- En detaljbild togs därefter med en mindre röd ring som markör över provområdet.
- Objektglaset observerades ännu en gång och resultatet dokumenterades.
- Föremålet packades undan
- Skalpells blad rengjordes med etylacetat, 5 drag på bladets vardera sida över lösningssyld bomull som därefter kasserades.

Resultat

Resultatet presenteras i tabellen nedan.

Tabell 2, Resultat av kemisk analys.

Positivt (x)	Negativt (x)	Kommentar
x		Något kontaminerad

Dokumentation

Orientering av provområde

Bilderna illustrerar provtagningsområdet som märkts ut genom att ringas in med röda cirkelmarkörer.



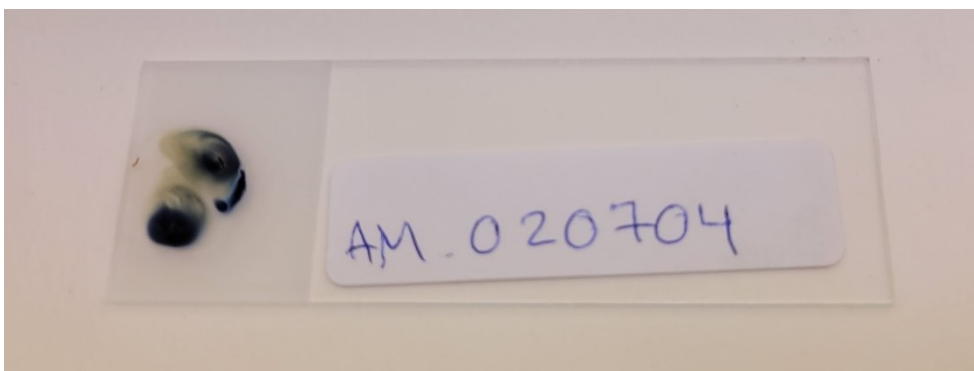
Figur 2, Inringat provtagningsområde.



Figur3, Inringat provtagningsområde – detaljbild.

Visuell representation av testresultat

Bilden visar den kemiska reaktionen av lösningen och provet på ett objektglas.



Figur 4, Prov i lösning.

Övrigt

All observation utförs okulärt (makro) av författaren, endast stickprov av analysen utfördes av ytterligare en konservator.

Vid oklart resultat på grund av till exempel misstänkt kontaminering eller i fall där till synes identiska föremål genererat skilda resultat, utfördes ytterligare tester.

Generell observation: Prov som initialt uppvisade en gul/brun/grön kemisk reaktion, men som efter en stund genererade blåa pigment antas vara kontaminerad cellulosanitrat. Detta eftersom det nästan uteslutande observerades på ytliga och ofta smutsiga provområden, där det troligen tog några sekunder extra för svavelsyran att fräta sönder ytlaget och nå kärnan av provet. Detta antagande stärks av observationen att positiva prov som tagits *under* det översta ytlaget (tunt ytlager skars bort och kasserades) genererade klara blåpigmenterade reaktioner.

Alla bilder är tagna av författaren.

Arbetet utfört av

Evelina Borén, konservator

Tidsåtgång

Laboration - <20min.

Datum och signatur

2022-11-08