



Abschlussbericht des Forschungsvorhabens

Kaltlagerung von musealen, anthropogenen Objekten auf der Basis von Cellulosenitrat – Methoden zur Untersuchung des chemischen Abbaus

Antragsteller und Mittelempfänger:

Objekt- und Restaurierungsforschung, Deutsches Museum von Meisterwerken der Naturwissenschaft und Technik

Kooperationspartner:

Prof. Dr. Christian Große, Lehrstuhl für Zerstörungsfreie Prüfung, TUM

Dr. Peter Montag, PSS Polymer Standards Service GmbH

Dr. rer. nat. Harald Hilbig, Centrum Baustoffe und Materialprüfung, TUM

Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger, WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie, TUM

Verfasser*innen des Abschlussberichts:

Christina Elsässer, Dr. Marisa Pamplona, Prof. Dr. Helmut Trischler

Projektlaufzeit: 01.01.2019 – 31.03.2022

DBU-Aktenzeichen: 34790 / 01-45

München, den 30.06.2022



Deutsche
Bundesstiftung Umwelt

Abkürzungsverzeichnis

°C	<i>Grad Celsius</i>
3D	<i>dreidimensional</i>
A	<i>präexponentieller Faktor</i>
Abb.	<i>Abbildung</i>
CN	<i>Cellulosenitrat</i>
Da	<i>Dalton</i>
DM	<i>Deutsches Museum</i>
Ea	<i>Aktivierungsenergie</i>
EGA-MS	<i>Emissionsanalyse gekoppelt mit Massenspektrometrie</i>
Gew.-%	<i>Gewichtsprozent</i>
GPC	<i>Gel-Permeations-Chromatographie</i>
IC	<i>Ionenchromatographie</i>
J	<i>Joule</i>
K	<i>Kelvin</i>
k	<i>Reaktionsgeschwindigkeitskonstante</i>
mm	<i>Millimeter</i>
PAT	<i>Photographic Activity Test</i>
PE	<i>Polyethylen</i>
PET	<i>Polyethylenterephthalat</i>
PVC	<i>Polyvinylchlorid</i>
R	<i>universelle Gaskonstante</i>
r.F.	<i>relative Feuchte</i>
T	<i>Temperatur</i>
TD/Py-GC/MS	<i>Thermodesorption/Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektroskopie</i>
TGA-FTIR	<i>Thermogravimetrie gekoppelt mit Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie</i>

Inhalt

1	Kurzzusammenfassung des Gesamtvorhabens	4
2	Herstellung geeigneter Prüfkörper für die Kaltlagerungsstudie	4
2.1	Anlass und Zielsetzung	4
2.2	Ergebnisse	7
2.3	Fazit und Perspektiven	9
3	Methoden zur chemischen Charakterisierung von Celluloid	9
3.1	Anlass und Zielsetzung	9
3.2	Ergebnisse	11
3.3	Fazit und Perspektiven	13
4	Künstliche Alterung von Prüfkörpern als Vorbereitung für die Kaltlagerungsstudie	13
4.1	Anlass und Zielsetzung	13
4.2	Ergebnisse	14
4.3	Fazit und Perspektiven	15
5	Lagerungsstudie.....	15
5.1	Anlass und Zielsetzung	15
5.2	Ergebnisse	17
5.3	Fazit und Perspektiven	21
6	Schlussbetrachtung	21
7	Dissemination und wissenschaftliche Diskussion.....	24
7.1	Peer-reviewed Publikationen	24
7.2	Vorträge	24
7.3	Öffentlichkeitsarbeit	26
7.4	Website	26
8	Quellenverzeichnis	27
9	Danksagung	34

1 Kurzzusammenfassung des Gesamtvorhabens

Es liegt in der Verantwortung von Museen, das kulturelle Erbe für nachfolgende Generationen zu bewahren. Sowohl Wissenschafts- und Technikmuseen als auch Designmuseen oder Kunstsammlungen besitzen wertvolle Objekte aus Cellulosenitrat (CN). Allerdings zählt CN zu einer der fünf instabilsten Kunststoffarten in Museen und ist daher problematisch zu erhalten. Beim Abbau von CN können höchst korrosive Schadgase entstehen, welche die Polymersubstanz weiter abbauen. Zusätzlich werden umliegende Objekte durch diese Gase stark geschädigt. Sobald der Abbau von CN eingesetzt hat, sind die Erhaltungsmöglichkeiten für Museen begrenzt und sie sind oft gezwungen, betroffene Objekte zu entsammeln, d. h. die Objekte aus der Sammlung auszusondern, um letztere nicht zu gefährden. Die frühzeitige Verlangsamung der Alterungsprozesse ist essentiell für den langfristigen Erhalt von CN-Objekten. Die Kaltlagerung ist eine Praxis, die von Filmarchiven bereits betrieben, aber erst wenig bei 3D-Objekten durchgeführt wird. Grund dafür ist die Furcht vor mechanischen Schäden, die durch den Abkühlprozess hervorgerufen werden könnten, und zudem ist dieses Feld bisher noch wenig untersucht, weshalb kein praktischer Leitfaden für Museen existiert.

In diesem Forschungsprojekt wurde die Verlangsamung der chemischen Abbauprozesse durch das Absenken der Temperatur bei der Kaltlagerung von Prüfkörpern untersucht.

Dies erfolgte durch folgende Arbeitsschritte:

- Herstellung geeigneter Prüfkörper für die Kaltlagerungsstudie
- Methodenentwicklung zur chemischen Charakterisierung von Celluloid (CN mit dem Weichmacher Campher)
- künstliche Alterung der Prüfkörper als Vorbereitung für die Kaltlagerungsstudie
- Durchführung und Bewertung der Kaltlagerungsstudie

2 Herstellung geeigneter Prüfkörper für die Kaltlagerungsstudie

2.1 Anlass und Zielsetzung

Durch die inhärente Instabilität von CN sind Restaurator*innen und Konservierungswissenschaftler*innen stetig auf der Suche nach Möglichkeiten, die Lebensdauer von Objekten aus diesem Material zu verlängern. Für einen längerfristigen Erhalt von wertvollem Sammlungsgut aus CN sollte jedoch eine Lagerung unterhalb der Raumtemperatur in Betracht gezogen werden; denn je niedriger die Lagertemperatur ist, desto langsamer verlaufen die chemischen Prozesse

und damit der Zerfall der Objekte ab. Die Temperaturabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten ist bekannt, seitdem der schwedische Wissenschaftler Svante Arrhenius (1859-1927) folgende Gleichung aufgestellt hat:

$$k = Ae^{-Ea/RT}$$

Wobei k Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, A präexponentieller Faktor, Ea die Aktivierungsenergie ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), R die universelle Gaskonstante ($8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) und T die absolute Temperatur (K) sind.

Ausgehend aus der Arrhenius-Gleichung und unter Verwendung einer Aktivierungsenergie von $107 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für CN unter $80 \text{ }^\circ\text{C}$ [1], würde eine Absenkung der Temperatur auf $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ die Lebensdauer etwa 700-mal erhöhen, im Vergleich zu einer Lagerung bei Raumtemperatur. Solche Prognosen über die Lebensdauer von Objekten sind sehr komplex und können nur als Näherungswerte verstanden werden. Daher variieren die Lebensdauervorhersagen in der Literatur auch stark voneinander. Vitale 2011 [2] bezieht sich auf Arbeiten des Image Permanence Institute und von McComick-Goodhart et al. [3], die zeigen, dass eine Lagerung bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ die Lebensdauer um das 380- bis 680-fache erhöhen würde. In den Richtlinien des Canadian Conservation Institute [4] wird für alle Kunststoffe eine 250-fach erhöhte Lebensdauer bei $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ angegeben. Auch wenn Einigkeit besteht, dass ein Absenken der Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit und damit den chemischen Abbau verlangsamen, so können zu niedrige Temperaturen auch der Auslöser für irreversible Schäden an Kunststoffen sein [5]. Kälte kann zu permanenten Dimensionsänderungen und zu physikalischem Versagen führen, da der Kunststoff eventuell nicht mehr ausreichend Elastizität besitzt, um den Dimensionsveränderungen zu folgen, welche durch thermische Kontraktion, durch Feuchtigkeitsverlust und durch das Gefrieren und die Kristallisation von Wasser und Weichmacher entstehen können [5].

Zwischen 2004 und 2008 veröffentlichte Shashoua verschiedene Studien, die das Auftreten von Schäden durch die Gefrierlagerung bis zu $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ an Kunststoffen belegen [6-9]. Shashoua beobachtete während des Absenkens der Temperatur die Entwicklung von Mikroholräumen in PVC-Folien [6]. Außerdem kam es zu Verformung durch die Abkühlung [7-9], und während des Aufwärmprozesses kondensierte Wasser an dickwandigen Kunststoffen ($> 10 \text{ mm}$) [7-8]. Die eventuelle Bildung von Mikrorissen wurde jedoch nicht eingehend untersucht, obwohl dieses Alterungsphänomen für CN typisch ist [10-13].

Es ist davon auszugehen, dass sich Mikrorisse aufgrund der folgenden Eigenschaften von Kunststoffen durch Abkühlen entwickeln und ausbreiten können:

- 1) Kunststoffe haben im Allgemeinen eine sehr geringe Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu Metallen. Dies kann bei schneller Abkühlung zu einem großen Temperaturgefälle zwischen Oberfläche und Materialinnerem führen. Die sich im Kunststoff einstellenden Spannungen können Mikrorisse und Rissen hervorrufen [5–6].
- 2) Außerdem weisen Kunststoffe größere temperaturabhängige Dimensionsänderungen auf als andere im Museum vorkommende Materialien wie bspw. Metalle, Glas und Keramiken [5–6,9,14–15]. Dies kann bei Temperaturänderungen Objekte aus Mischmaterialien gefährden. Je nach den Unterschieden in den Ausdehnungskoeffizienten zweier Materialien kann die Kontraktion einer Komponente durch die andere gehemmt werden; dies kann zu Spannungskonzentrationen und mechanischem Versagen führen.

In Museumssammlungen existiert eine große Vielfalt an Formen und Materialkombinationen, bei denen die oben erwähnten physikalischen Abbauprozesse während der Kaltlagerung eine Gefahr darstellen können. Um eine systematische Untersuchung dieser Prozesse zu gewährleisten, werden einheitliche Prüfkörper mit identischen Materialeigenschaften benötigt, die extensiv beprobt werden können – zwei Anforderungen, welche durch Museumsobjekte oder Flohmarktkäufe nicht gewährleistet werden können und die Herstellung von geeigneten Prüfkörpern notwendig machten (Abb. 1).

Prüfkörper haben in der Konservierungswissenschaft eine lange Tradition [16]. Da sie die Eigenschaften originaler Objekte oder Materialien getreu wiedergeben, können an ihnen aktive und passive Konservierungsmaßnahmen erforscht und das Materialverhalten gegenüber Schädigungsfaktoren untersucht werden, ohne das Original zu gefährden. Dadurch tragen Prüfkörper dazu bei Risiken für Kulturgüter zu minimieren und helfen maßgeblich bei der Generierung von Wissen rund um das Verständnis und bei der Bewahrung von Kulturgütern [16].

Auch wenn Prüfkörper in der Konservierungswissenschaft weit verbreitet sind, sind diese meist auf polychrome Kunstwerke (Gemälde, Skulpturen, kunsthandwerkliche Objekte etc.) begrenzt und beinhalten bislang nicht die Simulation von dreidimensionalen Kunststoffobjekten. Ziel dieses Arbeitspaketes war es daher geeignete Prüfkörper zu entwickeln und herzustellen. Das Anforderungsprofil an die Prüfkörper ist Abb. 1 zu entnehmen.



- einheitliche Materialeigenschaften (selber Ausgangspunkt ist notwendig!
=> erlangt durch gleiche Herstellung, Alterung und Aufbewahrung)



- Nähe zu unseren Objekten in der Sammlung des Deutschen Museums



- geeignet, um eine Gefährdung durch physikalische Abbauprozesse während einer Kaltlagerung widerzuspiegeln (Problematik)

Abb. 1: Anforderungsprofil an die im Projekt entwickelten Prüfkörper.

2.2 Ergebnisse

Teilweise sind die Ergebnisse bereits in Elsässer et al. [17] publiziert und sollen an dieser Stelle nur gekürzt wiedergegeben werden. Aktuell besitzt das Deutsche Museum (DM) über 91 bestätigte dreidimensionale Objekte, die teilweise oder gänzlich aus CN bestehen¹. Ausgehend von dieser Sammlung wurden die häufigsten Formen und Materialkombinationen ermittelt. Dies erfolgte durch eine Kategorisierung der Objekte nach Form (einfach oder mit komplexen Geometrien) und nach Materialkombination (CN mit Metall, Holz oder Glas) mit anschließender quantitativer Auswertung.

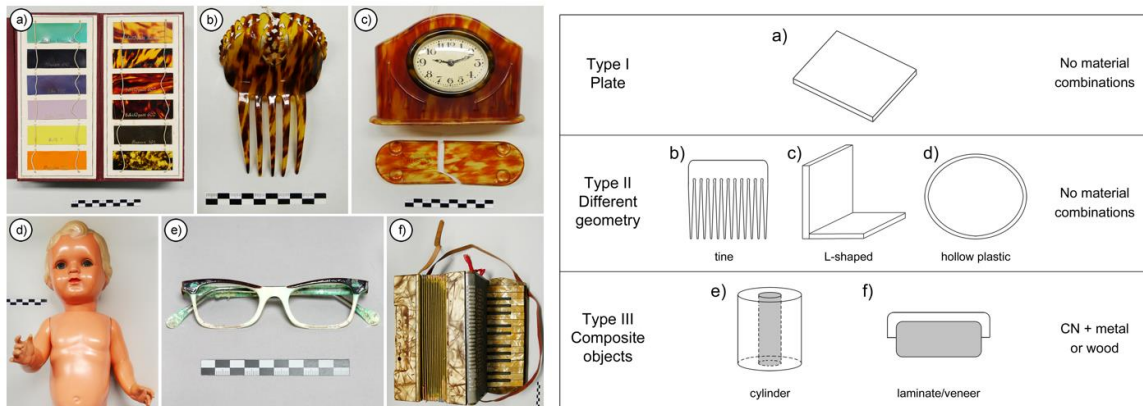


Abb. 2: Links sind häufig vorkommende Celluloid Objekte aus dem DM abgebildet und rechts die daraus abgeleiteten Prüfkörperformen. Für das Projekt wurden für die Herstellung die Prüfkörperformen Platte a), Spitzen b) und Zylinder e) ausgewählt. [17]

¹ Die Bestimmung des Materials erfolgte mittels Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie.

Abb. 2 zeigt häufig vorkommende Objekte aus der Sammlung des DM und daraus abgeleitete Prüfkörperformen und Materialkombinationen. Drei Prüfkörperformen schienen besonders geeignet, da diese durch ihre Häufigkeit repräsentativ für die Sammlung des DMs sind und aufgrund ihrer Geometrie und Materialkombination die o.g. Problematik wiedergeben: Platten, Spitzen und Zylinder mit Neusilberkern. Die Analyse der Sammlung des DM ergab, dass alle Objekte mit dem Weichmacher Campher hergestellt wurden und somit weitläufig als Celluloid bezeichnet werden.

Durch die Kombination von historischen Herstellungstechniken und dem DM zur Verfügung stehenden Ressourcen wurde ein Herstellungsverfahren für diese drei Prüfkörperformen entwickelt. Neu gekaufte Platten aus Celluloid² (CN mit Campher) wurden entweder durch zerspannende Methoden (Schneiden und Bohren) oder durch Pressen mit einer Plattenpresse in die gewünschte Form gebracht (Abb. 3).

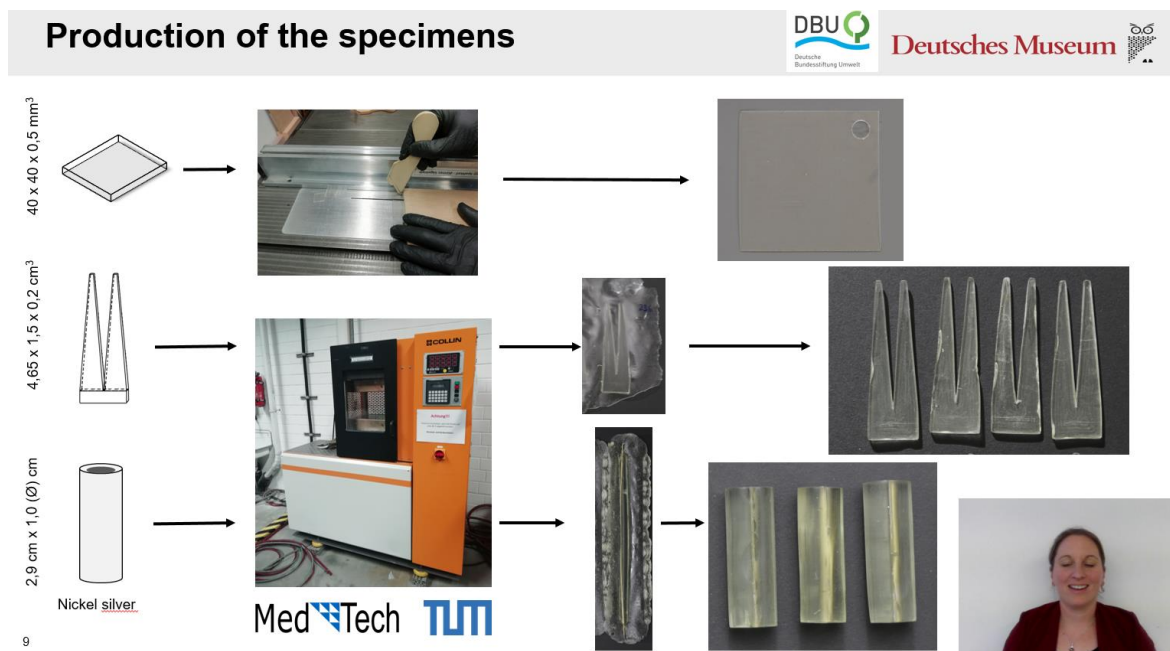


Abb. 3: Hergestellte Prüfkörperformen. Während die Platten nur zerspannend durch Schneiden und Bohren gefertigt wurden, kamen bei den Spitzen und Zylindern eine beheizbare Plattenpresse zum Einsatz. (Abbildung aus dem Videobeitrag von Elsässer et al. [18])

Auf diese Weise wurden pro Prüfkörperform mehr als 80 Stück angefertigt, welche dem Projekt zur Alterung (siehe Kapitel 4) und zu Lagerungsstudien (siehe Kapitel 5) zur Verfügung standen.

² Firma Rothko and Frost™ (Artikelbeschreibung: Incudo Clear Transparent Celluloid Sheet, $430 \times 290 \times 0.5 \text{ mm}$, Artikelnummer: RF0425).

Das Herstellungsverfahren wird Bestandteil einer Veröffentlichung (in Vorbereitung, siehe 6.1 Peer-reviewed Publikationen) sein.

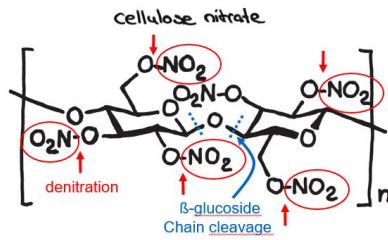
2.3 Fazit und Perspektiven

Mit der im Projekt entwickelten Methodik zur Herstellung von 3D CN-Prüfkörpern ließen sich reproduzierbare Prüfkörper fertigen. Durch die Adaption der Methodik wären auch die Herstellung von anderen Formen (bspw. rechteckige Prüfkörper, die leichter zu beproben sind) vorstellbar. Weiterer Forschungsbedarf wird in der Untersuchung des Alterungsverhaltens von Prüfkörpern mit unterschiedlichen Weichmacherkonzentrationen (bspw. 10 %, 20 %, 30 %) und Füllstoffanteilen gesehen. Einzelne Komponenten können sowohl die Alterung beschleunigen (bspw. Sulfate [19–20]) als auch das Material gegenüber einzelnen Zerfallsprozessen stabilisieren (bspw. Zinkoxid [12,21]). Durch ein besseres Verständnis der Alterungsmechanismen können gezieltere präventive Maßnahmen entwickelt werden. Die in diesem Projekt entwickelten Herstellungsverfahren für 3D Prüfkörper könnten als Basis verwendet werden, um Prüfkörper mit unterschiedlichen Materialzusammensetzungen zu realisieren.

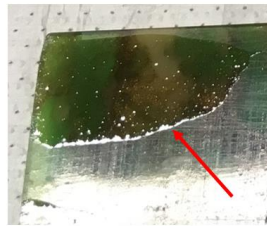
3 Methoden zur chemischen Charakterisierung von Celluloid

3.1 Anlass und Zielsetzung

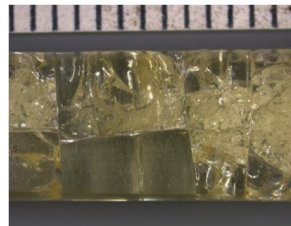
CN gilt als eine der instabilsten Kunststoffarten in musealen Sammlungen [12,22]. Die erhöhte Abbaugeschwindigkeit dieses Kunststoffes und die Tatsache, dass dessen Zerfall autokatalytisch erfolgt, machen seine Konservierung besonders herausfordernd und eine präzise chemische Charakterisierung notwendig.



1. Hydrolytic loss of nitro groups (**denitration**)
2. **Chain scission**
3. **Loss of camphor** due to sublimation



Acid drops on surfaces



Square pattern crazing



15

Abb. 4: Abbaumechanismen von Celluloid. (Abbildung aus dem Videobeitrag von Elsässer et al. [18])

Der chemische und physikalische Abbau von CN umfasst die folgenden Prozesse (Abb. 4):

- a) Hydrolytische Abspaltung der Nitrogruppen: Dieser Abbauprozess führt zur Emission von Stickoxiden [19,23,24]. Die abgespalteten Stickoxide können in einer feuchten Umgebung zu salpetriger- und Salpetersäure reagieren [1,10,25,26]. Die entstandenen Schadgase können mit der Polymersubstanz weiter reagieren, sodass der Zersetzungsprozess autokatalytische Züge annimmt und immer schneller abläuft [10-12]. Zusätzlich wird der Abbau von anderen Artefakten in der Nähe katalysiert.
- b) Kettenabbrüche: Die Kettenlänge des CN-Polymers, angegeben durch das Molekulargewicht (Mw), verringert sich hauptsächlich durch chemischen und physikalischen Abbau [19,24,27]. Bei ungealterten handelsüblichen Celluloidprodukten liegt das Mw zwischen 20.000 und 312.000 Da [1,28].
- c) Sublimation von Campher: Campher ist einer der häufigsten Weichmacher für CN [12,29-32]. Dieser ist normalerweise in beträchtlichen Mengen von 20–33 Gew.-% dem CN beigesetzt [1,12,26,32]. CN, welches mit dem Weichmacher Campher versetzt ist, wird als Celluloid bezeichnet. Alle im DM analysierten Objekte enthielten Campher, weshalb der Fokus im Projekt auf Celluloid gelegt wurde.

Aufgrund der Instabilität von Celluloid in Museumssammlungen stellen und stellten sich weltweit mehrere Forschungsprojekte der Herausforderung, die Lebensdauer von Celluloseestern zu verlängern, indem sie effektive und nachhaltige Lagerungsbedingungen [33,34], Sorptionsmittel

und Verpackungssysteme [35, 68] untersuchen. Durch die inhärente Komplexität von CN gelang es den Projekten COMPLEX [33] und NEMOSINE [35] bisher nur Celluloseacetat differenzierter zu betrachten.

Um geeignete Lösungsansätze für den Erhalt von CN zu entwickeln, sind analytische Methoden zur chemischen Charakterisierung essenziell. Mit ihrer Hilfe lassen sich die Zerfallsprodukte und Materialveränderungen, welche mit den oben genannten drei Hauptabbauprozessen verbunden sind, untersuchen. Eine systematische Aufarbeitung der unterschiedlichen Analysemethoden für diesen Zweck fehlte.

Hauptaugenmerk lag deshalb in diesem Arbeitspaket auf folgenden Punkten:

- Auswahl von Analysemethoden, um die Abbauprozesse (a–c) zu charakterisieren. Dabei wurden unterschiedliche Methoden auf die Qualität ihrer Ergebnisse, die Möglichkeiten zur Quantifizierung und der Einfachheit in der Ausführung hin getestet.
- Innovieren von existierenden Analysemethoden und -konzepten zur quantitativen Auswertung von Abbauprozessen, während der Lagerung.

3.2 Ergebnisse

Die folgenden Ergebnisse sind Bestandteil einer im Rahmen des Projektes entstandenen Veröffentlichung Elsässer et al. [36] und werden im Folgenden zusammengefasst wiedergegeben. Von den vier getesteten Analysemethoden – Thermogravimetrie gekoppelt mit Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (TGA-FTIR), Emissionsanalyse gekoppelt mit Massenspektrometrie (EGA-MS), Thermodesorption/Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektroskopie (TD/Py-GC/MS) und Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) – zeigte die GPC deutliche Vorteile gegenüber den anderen Methoden, da diese eine quantitative Bewertung der Kettenabbrüche und den Verlust von Campher, zwei der Hauptabbauprozesse, ermöglichte (Tabelle 1).

Tabelle 1: Bewertung der eingesetzten Analysetechniken. [36]

Analytical technique	Characterize decay products	Assess material changes associated with			Sample size	Pretreatment/ preparation of the sample
		Hydrolysis of nitro groups	Loss of camphor	Chain scission		
TGA-FTIR	TGA Δ FTIR \circ	\oplus			10 mg	No
EGA-MS	\circ				~200 μ g	No
TD/Py-GC/MS	TD-GC/MS \circ Py-GC/MS \circ		\oplus		~100 μ g	No
GPC			Δ	Δ	3 mg	Yes

Note: Δ Quantitative; \circ Qualitative; \oplus Semi-quantitative approach (tendency).

Abbreviations: EGA-MS, evolved gas analysis–mass spectrometry; GPC, gel permeation chromatography; Py-GC/MS, flash pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry; TD-GC/MS, thermal desorption gas chromatography/mass spectrometry; TGA-FTIR, thermogravimetric analysis coupled with fourier-transform infrared spectroscopy.

Die Ergebnisse zeigen, dass GPC eine zuverlässige Methode für die Bewertung von Materialveränderungen infolge von Alterung ist. Die Aussagekraft des Molekulargewichts und des Campherhalts zeigte sich nicht nur im weiteren Verlauf des Projektes als gewinnbringend, sondern wird auch als nützlich für andere Projekte angesehen, welche sich mit der Alterung von Celluloid und den Auswirkungen von präventiven und aktiven Konservierungsmaßnahmen befassen wollen. Auch wenn GPC die Ermittlung des Molekulargewichts und damit der Kettenlängen ermöglicht, war eine Adaptierung von bestehenden Methoden für den musealen Kontext notwendig. In einer weiteren Veröffentlichung Kavda et al. [37] wurde hierzu eine Probenvorbereitung entwickelt, welche mit einer möglichst geringen Probenmenge auskommt. Dies gilt als besonders relevant für museale Aufgaben, bei der die Probennahme an wertvollen Kulturgütern höchst eingeschränkt ist. Zusätzlich sollte bei der Methode ein Lösemittelsystem verwendet werden, welches die Proben selbst nicht angreift und versehentlich zersetzt, und sowohl für gealterte als auch ungealterte Proben anwendbar ist. Zur Auswertung wurde ein statistisch angelegtes Experiment herangezogen, welches die kritischen Variablen, die die Analyse beeinflussen, bewertete; nämlich Probenzustand, Probenkonzentration und das Lösemittelsystem, welches aus unterschiedlichen Salzkonzentrationen (Lithiumchlorid) in N,N-Dimethylacetamid bestand. Die Ergebnisse zeigen, dass 0,2-%iges Cellulosenitrat in einer Lösung von 0,5% Lithiumchlorid in N,N-Dimethylacetamid die konsistentesten und wiederholbarsten Molekulargewichtswerte liefert und damit auch die Probenmenge soweit wie möglich miniaturisiert. Damit zeigte sich, dass diese Methode für Museumsobjekte in unterschiedlichen Alterungszuständen geeignet ist.

Tabelle 1 zeigt, dass die Bestimmung des Stickstoffgehalts mit TGA-FTIR nur semi-quantitativ, aber nicht quantitativ erfolgen kann. Die quantitative Bestimmung des Stickstoffgehalt erfolgte mittels Ionenchromatographie (IC), dazu wurde das IC-Verfahren von Mazurek et al. [24] im Projekt innoviert. Mazurek et al [24] verwendete zur Ermittlung des Stickstoffgehalt zwei Schritte: 1) die Extraktion des Weichmachers und 2) Analyse der restlichen Probe (Polymer ohne Weichmacher) mittels IC. Das vorliegende DBU-Projekt verkürzte die Methode, da die vorherige Extraktion des Weichmachers weggelassen werden konnte. Durch die Quantifizierung des Campherhalts mittels GPC anhand einer Kaliberkurve konnte direkt auf das Gewicht des Polymers (CN) rückgeschlossen werden (durch Subtraktion des Campherhalt vom Gewicht der zu messenden Probe). Der Stickstoffgehalt der Probe konnte somit mittels den durch IC bestimmten Nitrit- und Nitrat-Gehalt direkt kalkuliert werden. Dadurch machte die exakte Quantifizierung des Campherhalts mit GPC eine vorherige aufwendige Extraktion des Weichmachers unnötig, wodurch viel Zeit in der Probenvorbereitung eingespart werden konnte.

Die ausgewählten Analysemethoden (GPC und IC) wurden angewendet, um den Camphergehalt, das Molekulargewicht und den Stickstoffgehalt der Prüfkörper (siehe Kapitel 2) vor und nach der künstlichen Alterung (siehe Kapitel 4) und nach der Lagerungsstudie (siehe Kapitel 5) zu ermitteln. Diese Ergebnisse werden Bestandteile von zwei weiteren geplanten Veröffentlichungen sein (siehe Kapitel 7.1).

3.3 Fazit und Perspektiven

Die Auswahl und das Adaptieren von bestehenden Methoden ermöglichte das quantitative Erfassen des Stickstoffgehalts (IC), der Kettenlängen (GPC) und des Camphergehalts (GPC). Mit Hilfe dieser Analysemethoden konnte der unterschiedliche Fortschritt der Alterungsprozesse während der Lagerung nachvollzogen werden.

Weiteres Entwicklungspotenzial bietet die Anwendung dieser Analysemethoden im Profil von Celluloid-Prüfkörpern und -Objekten. Ein für Celluloid typisches Alterungsphänomen ist das Ausbilden eines charakteristischen Rissbildes im Inneren des Materials. Erste Vorversuche zeigen, dass sich ein Gradient von unterschiedlichen Erhaltungszuständen im Material bildet (schlechter im Inneren, besser in äußeren Bereichen). Analysen dieser Art versprechen hohes Innovationspotential, da detailliert aufgeschlüsselt werden könnte, ob die drei o. g. Abbauprozesse einen gleichmäßigen Beitrag zur Materialschädigung beitragen, oder ob einer als Hauptschädigungsfaktor angesehen werden muss. Sie würden zu einer gezielten Auswahl von präventiven Konservierungsmaßnahmen beitragen.

Die Verknüpfung von detaillierten chemischen Analysen mit mechanischen Kennwerten wird ebenfalls als äußerst gewinnbringend angesehen. Dies könnte das Festlegen von Grenzwerten ermöglichen, unterhalb deren es zum Materialversagen und zu Rissbildung kommen kann.

4 Künstliche Alterung von Prüfkörpern als Vorbereitung für die Kaltlagerungsstudie

4.1 Anlass und Zielsetzung

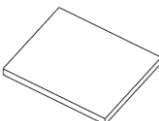

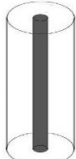
Die Bestandsaufnahme von 3D-CN Objekten am DM ergab, dass 20 % der analysierten Sammlungsgüter bereits visuell sichtbare Alterungserscheinungen zeigen [17], die auf eine fortgeschrittene physikalische und chemische Zersetzung hindeutet (siehe Kapitel 3). Um gealterte Objekte zu simulieren, wie sie im Museum vorkommen, wurden die Prüfkörper künstlich geal-

tert. Die künstliche Alterung wird in der Konservierungswissenschaft angewendet, um das Langzeitverhalten von Artefakten zu verstehen [38]. Durch die Exposition der Prüfkörper gegenüber erhöhten Werten von Sauerstoff, Ozon, Licht, Feuchtigkeit oder Temperatur können in kurzer Zeit Veränderungen der chemischen und physikalischen Eigenschaften des Materials forciert werden. In der Konservierungswissenschaft kamen für Celluloseester bereits häufig thermische als auch thermohygrische [19,25,39–45] sowie photooxidative [46-48] Alterung zum Einsatz. Ausgehend davon, dass bei einer Lagerung im Depot diese unter Lichtausschluss geleistet werden kann, wurden den photooxidativen Prozessen ein geringerer Anteil an der weiteren Alterung der gelagerten Prüfkörpern zugeordnet. Daher sollte basierend auf der o. g. Literatur ein Konzept zur thermohygrischen künstlichen Alterung der Prüfkörper erarbeitet werden.

4.2 Ergebnisse

In Abhängigkeit der Prüfkörperform (Platten, Spitzen oder Zylinder) und der Herstellungsart wurden die Konditionen und Expositionszeiten für die künstliche Alterung in verschiedenen Versuchsreihen ermittelt (Tabelle 2).

Tabelle 2: Konditionen und Expositionszeiten der durchgeführten thermohygrischen Alterung der Prüfkörper.

			
Konditionen	70 °C, 75 % r.F.	60 °C, 75 % r.F.	60 °C, 75 % r.F.
Expositionszeit	32 Tage	17 Tage	27 Tage

Die Alterung erfolgte, bis eine deutliche Emission von Stickoxiden einsetzte³. Dies war ein Anzeichen dafür, dass der Zerfall gestartet war und der chemische Abbau in den Prüfkörpern begonnen hatte. Durch die quantitative Analyse (siehe Kapitel 3) konnte nachgewiesen werden, dass die angewendete thermohygrische Alterung eine Reduktion des Molekulargewichts, des Gehalts an Weichmacher Campher und des Stickstoffgehalts bewirkte. Die Emission von Stickoxiden ist

³ In Kombination mit der Feuchtigkeit in der Luft können diese Stickoxide salpetrige und Salpetersäure bilden, was mit Hilfe eines mit Bromkresolgrün gefärbten Indikatorenapiers (AD-strip, entwickelt vom Image Permanence Institute) überprüft wurde.

ein häufiges detektiertes Alterungsphänomen an Sammlungsgut aus CN und ein sicherer Indikator für das Einsetzen eines sprunghaften Zerfalls. Eine Veröffentlichung der detaillierten Ergebnisse ist in Vorbereitung (siehe Kapitel 7.1).

4.3 Fazit und Perspektiven

Die künstliche Alterung von Prüfkörpern, um natürliche Alterung zu simulieren, basiert überwiegend auf Erfahrungswerten der Industrie und spiegelt nicht immer Alterungsphänomene wider, die an Museumsobjekten beobachtet werden können. Daher wird dieses Thema aktuell in der Konservierungswissenschaft diskutiert, wie der kürzlich veröffentlichte Aufruf [49] bestätigt, der um Beiträge für eine Sonderausgabe der Zeitschrift Polymer bittet, welche beleuchten sollen, inwieweit sich künstlich erzeugte Zerfallsprozesse von den natürlichen unterscheiden.

5 Lagerungsstudie

5.1 Anlass und Zielsetzung

Bei Filmen und fotografischen Materialien ist die Lagerung unterhalb der Raumtemperatur bereits ein bewährtes Verfahren, da diese höher nitriert (Stickstoffgehalt: Sprengstoffe > 12 %; Filme ca. 12 %; Kunststoffe 10,5–11,2 %) [50] und somit leicht brennbare Materialien sind [51]. Dadurch sind besondere Sicherheitsstandards erforderlich. Im Falle von Filmen und fotografischen Materialien in Archiven verringert eine Senkung der Temperatur nicht nur die Geschwindigkeit des Abbauprozesses, sondern auch das Risiko der Entflammbarkeit. Für die Aufbewahrung von instabilen Datenträgern, wie z. B. Filmen in Archiven, empfehlen daher mehrere Autor*innen eine Lagerung unter Raumtemperatur (Tabelle 3).

Tabelle 3: Lagerungsempfehlungen für Filme und fotografische Materialien.

Reference	Temperature [°C]	Relative Humidity [%]
Eastman Kodak Company (ed.) 1957, p. 46–62 [52]	<10 (particularly -17,8)	40–50
Calhoun 1967 [53]	< 10	40–50
Young 1989 [54]	< 13 (particularly 7)	< 40
Reilly 1993, p. 16 [55]	≈ 0	20–50

Messier 1993 [56]	< 4	≈ 40
Wilhelm and Brower 1993, p. 655–665 [57]	≈ 2 (particularly -18 to -23)	20–35
Williams 1994 [22]	≈ 10	40–50
Knapp and Vogt-O’Conner 2004 [58]	< 4	20–30
Eastman Kodak Company (ed.) 2006, p. 3 [59]	≈ 2	20–30
Heckman 2010 [60]	2	20–30
Martuscelli 2010, p. 320 [61]	2-5	20–30

Für 3D-CN-Objekte haben weniger Autor*innen Empfehlungen veröffentlicht (Tabelle 4) und nur zwei von ihnen (hervorgehoben durch *) stützen sich dabei auf publizierte Ergebnisse aus ihren analytischen Studien an 3D-Objekten.

Tabelle 4: Lagerungsempfehlungen für 3D-CN-Objekte.

Reference	Temperature [°C]	Relative Humidity [%]
Williams 1994 [22]	Refrigeration or cold storage	< 50
Waentig 2004, p. 215 [11]	4–18	< 50
MoDiP 2007 [62]	2–5	20–30
*Danish National Cultural Heritage Agency 2006 (Shashoua 2008, p. 195) [12]	2–5	20–30
*Shashoua 2014 [15]	-20	-
CCI 2018 [63]	4 and -18	-

Es fehlt an konkreten Angaben, wie eine solche Kaltlagerung umgesetzt werden kann und an einer Einschätzung der Risiken, welche damit verbunden sein können.

Anhand einer internationalen Umfrage wurde ein erster Überblick über folgende Punkte gewonnen:

- die Menge der in den Museen aufbewahrten 3D-CN-Objekte (Dimensionierung der Problematik)
- die derzeitige museale Lagerung dieser Objekte und eventuelle auftretende Folgeschäden

- die Meinung von Experten, welche Variablen (z. B. Temperaturbereich, relative Luftfeuchtigkeit, Formen, Materialkombinationen) sie als kritisch für eine Kaltlagerung ansehen und in Forschungsprojekten untersucht werden sollten

Ausgehend aus den o. g. Empfehlungen und den Ratschlägen aus der Umfrage wurden geeignete Temperaturen für die Kaltlagerungsstudie in diesem Forschungsvorhaben definiert und getestet. Zugleich wurden Temperaturen ausgewählt, welche im Museum Anwendung finden könnten. Für die Kaltlagerungsstudie wurde außerdem ein Konzept zur museumsgerechten Verpackung für eine Kaltlagerung ausgearbeitet. Diese basierte auf veröffentlichten Studien zur Verpackung von Filmen und Archivmaterialien [3,64–66] und auf neuesten Empfehlungen und Herangehensweisen in der Kaltlagerung von 3D-Objekten [63,67].

Im Anschluss erfolgte eine erste Bewertung der Effektivität der Lagerung nach einer Expositionszeit von 7 Monaten.

5.2 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Umfrage wurden bereits in Elsässer et al. [17] veröffentlicht. Die Umfrage ermöglichte den fachlichen Austausch mit anderen Institutionen und Experten, die sich mit CN-Sammlungen beschäftigen. Die Mehrheit der teilnehmenden Sammlungen (mehr als 80 %) besitzt mehr als 50 CN-Objekte, was die Notwendigkeit der Entwicklung von geeigneten Lagerungsstrategien für solch fragiles Sammlungsgut unterstreicht. Bisher werden diese Objekte mehrheitlich bei Raumtemperatur gelagert.

Die Antworten der Teilnehmer*innen lassen darauf schließen, dass Kühlmöglichkeiten in den Sammlungen nicht weit verbreitet sind. Nur wenige Teilnehmer*innen gaben an, dass sie vorhandene gekühlte Depots (zwischen 0 und 14 °C) verwenden können, die durch die Lagerung von Archivmaterial verfügbar sind. In diesen gemeinsam genutzten Einrichtungen werden ausgewählte 3D-CN-Objekte, die meist einen sehr fortgeschrittenen Alterungszustand aufwiesen, eingelagert. Drei von 21 Institutionen lagern bereits Teile ihrer Sammlung bei Minustemperaturen. Diese Temperaturen werden überwiegend durch Haushaltsgefriertruhen erreicht, in die nur ausgewählte und meist stark abbauende Objekte verbracht werden. Wegen mangelnden systematischen Studien ließ sich nicht zweifelsfrei klären, ob die angewandte Kälte weitere Schäden verursacht. Dies bildete die Ausgangslage dieses Projektes, welches versuchte, diese Wissenslücke zu schließen.

Bezüglich der Variablen, die eine Kaltlagerung beeinflussen können, schlugen die Experten vor, besonders das Verhalten von Objekten aus mehreren Materialien sowohl im gefrorenen (-20 bis 0 °C) als auch im gekühlten (0 bis 14 °C) Bereich zu untersuchen. Diese Ergebnisse flossen in

folgenden Arbeitsschritten mit ein; einerseits in die Gestaltung der Prüfkörper, sodass eine Prüfkörperform aus einem Celluloidzylinder mit Neusilberkern gestaltet wurde, und andererseits in die Auswahl von Lagerungstemperaturen.

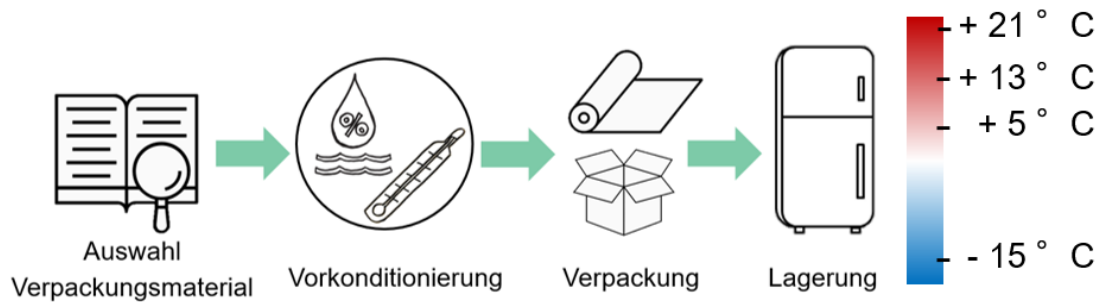


Abb. 5: Vorgehensweise zur Überführung der Prüfkörper in die vorgesehenen Lagerungsbedingungen.

Die für die Langzeitlagerung anvisierten Temperaturen ergaben sich einerseits durch die vorhandenen kühl klimatisierten (bei ca. 13 °C) Depoträume des Archivs des Deutschen Museums und andererseits daraus, dass einfach umsetzbare Lösungen getestet werden sollten, welche sich mit kommerziell erhältlichen Haushaltsgeräten wie dem Kühlschrank (ca. 5 °C) und der Gefriertruhe (ca. -15 °C) verwirklichen ließen. Die Temperaturen von 21 °C, 13 °C, 5 °C und -15 °C liegen überwiegend in dem breiten Spektrum der empfohlenen Lagerungsbedingungen für dreidimensionale Objekte aus CN. Dabei dienen die bei Raumtemperatur gelagerten Prüfkörper (bei 21 °C) als Referenz zur Überprüfung der Wirksamkeit der Absenkung der Lagerungstemperatur zur Verlangsamung der chemischen Abbauprozesse.

Um eine in Museen anwendbare Kaltlagerung zu simulieren, wurden alterungsbeständige und säurefreie Verpackungsmaterialien ausgesucht und eine Vorgehensweise ausgewählt, welche sich auf den Erfahrungen der Gefrierlagerung von Archivgut stützt und auf neueste Empfehlungen und Herangehensweisen in der Lagerung von 3D-Objekten basiert. Die Verpackung musste dabei vorwiegend zwei Funktionen erfüllen: einerseits eindringendes Wasser verhindern (wasserdichte Verpackung, bspw. Gefriertüten) und andererseits Feuchte und Kondenswasser puffern (bspw. Archivkarton).

Bei den verwendeten Verpackungsmaterialien wurde die Vorgehensweise von LAGANÀ et al. [63] verfolgt, allerdings wurde diese um eine Vorkonditionierung der Prüfkörper und des Verpackungsmaterials erweitert (Abb. 5). Tabelle 5 zeigt die verwendeten Materialien und Geräte sowie ihre angedachten Funktionen.

Tabelle 5: Auflistung der für die Verpackung verwendeten Materialien (weiß hinterlegt) und für Detektion- und Messzwecke eingebrachte Materialien und Geräte (grau hinterlegt).

Material und Geräte	Funktion	Firma / Bezeichnung	Beschreibung
Archivkarton	Unterlage und Feuchtepuffer	Hans Schröder GmbH / CHRONOS Fotoarchivkarton – DIN A6	PAT-getestet, säurefrei, ungepuffert, naturweiß, 300 g/qm
Archivkartonbox	Stabilität, Feuchtepuffer, definiertes Volumen	Hans Schröder GmbH / Stülpfachschachtel „Loreley“ – DIN A6 Premium	PAT-getestet, säurefrei, basisch gepuffert, blaugrau, 1,00 mm Vollpappe
Barriere-Folie	Verhindert Austausch von Sauerstoff und Wasserdampf, wasserdicht, Schaffung einer einheitlichen Atmosphäre zu Beginn der Versuchsreihe	Long Life for Art / ESCAL NEO FOIL	Keramikbeschichtete PET/PE-Folie, 115 µm, Sauerstoff-Durchlässigkeit <0,1 cm ³ /m ² /d/atm (25 °C, 60 % r.F.), Wasserdampf-Durchlässigkeit 0,08 g/m ² /d (40 °C, 90 % r.F.)
Säure-Indikatorpapier	Detektion von Säureemission	Long Life for Art / Daneck Teststreifen	Papierstreifen gefärbt mit Indikator Bromkresolgrün
Klimadatenlogger	Aufzeichnung der Klimabedingungen in der Verpackung	Testo SE & Co. KGaA / testo 174 H – Mini-Datenlogger für Temperatur und Feuchte	Messbereich (T): -20 bis + 70 °C Messbereich (r.F.): 0 bis 100 % r.F.

Abkürzungen: PAT Photographic Activity Test; PET Polyethylenterephthalat; PE Polyethylen; T Temperatur; r.F. relative Feuchte

Um für die Prüfkörper gleiche Ausgangsbedingungen sicherzustellen und damit eine bessere Reproduzierbarkeit des Versuchs zu gewährleisten, wurden die Prüfkörper und das innere Verpackungsmaterial (bestehend aus Archivkarton und Archivkartonbox) für 67 h bei 21 °C und 36 % r.F. vorkonditioniert (Abb. 5).

Nach der Vorkonditionierung erfolgte eine schnellstmögliche Verpackung der Prüfkörper, welche am Ende in die Barriere-Folie eingeschweißt wurden. Dies soll nicht nur dazu dienen, eine wasserdichte Verpackung für eine Gefrierlagerung zu schaffen, sondern auch gleiche Bedingungen und gleiche Verpackungsvolumina für die Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Lagerungstemperaturen herzustellen (Abb. 5).

Im Anschluss erfolgte die Exposition der verpackten und eingeschweißten Prüfkörper gegenüber den Lagerungstemperaturen von 21, 13, 5 und -15 °C. Um Abkühlungsverläufe zu verlangsamen, wurden die verpackten und eingeschweißten Prüfkörper mit einer 1 cm starken Isolierschicht umgeben.

Die erste Bewertung der Effektivität der Lagerung erfolgte nach 7-monatiger Lagerung der Prüfkörper unter den o. g. Lagerungsbedingungen. Dazu wurde quantitativ der Stickstoffgehalt, das Molekulargewicht und der Camphergehalt der Prüfkörper bestimmt. Die Lagerungsbedingung, welche die stärkste Reduktion der Materialkennwerte durch zunehmenden Zerfall bewirkte, verlangsamt die chemischen und physikalischen Abbaureaktionen am wenigsten.

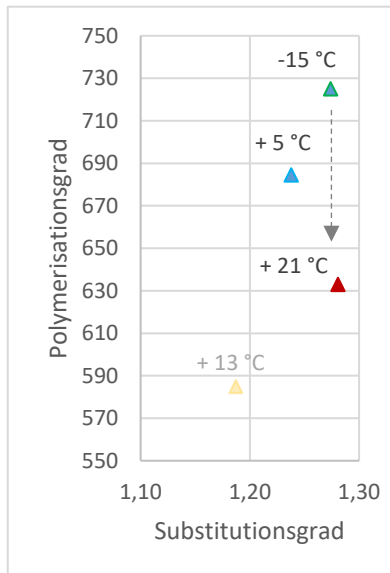


Abb. 6: Die Effektivität der Lagerung ließ sich nach 7-monatiger Exposition an dem ermittelten Polymerisationsgrad der Platten (n=6) ablesen. Zwischen -15 °C und +21 °C ist eine deutliche Absenkung (grauer Pfeil) zu bemerken. Durch ungewollte hohe Klimaschwankungen im Archiv fallen die +13 °C Werte (farblich zurückgedrängt) aus der Reihe und sollten nicht zur Auswertung herangezogen werden.

Zusammengefasst ließen sich erste Anhaltspunkte in der Effektivität der Lagerungsbedingungen anhand der Platten nachweisen, bei denen deutliche Unterschiede im Polymerisationsgrad zu detektieren waren. Warum nur Unterschiede im Polymerisationsgrad und nicht auch im Substitutionsgrad und Camphergehalt zu sehen waren, kann möglicherweise zwei Ursachen haben. Erstens könnte die Lagerungszeit von 7 Monaten zu kurz sein, um Tendenzen in den o. g. Materialkennwerte abzubilden und zweitens könnten die Kettenabbrüche und damit die Verringerung des Polymerisationsgrads der Hauptmechanismus sein, der durch die Kaltlagerung verlangsamt wird. Weitere Studien sind nötig, um diese Thesen zu klären.

Die größten Unterschiede durch die Lagerung traten bei den plattenförmigen Prüfkörpern auf, sodass an dieser Stelle genauer darauf eingegangen wird. Bei den Platten zeigte sich, dass Differenzen in den unterschiedlichen Lagerungsbedingungen vor allem im Molekulargewicht zu messen sind, welches sich in dem Polymerisationsgrad niederschlägt (Abb. 6). Anhand des Polymerisationsgrads lässt sich ablesen, dass die Lagerung bei -15 °C am effektivsten ist, um weitere Kettenabbrüche zu verhindern, gefolgt von der Lagerung bei +5 °C. Die schlechtesten Werte erreichten die Lagerung bei Raumtemperatur (+21 °C) und die Lagerung in dem nur leicht gekühlten Archiv (+13 °C). Leider kam es wegen laufenden Baumaßnahmen am Deutschen Museum während der Messreihe zu hohen Fluktuationen des Klimas im Archiv, was die unerwartet niedrigen Werte erklären könnte.

Keine Unterschiede ließen sich im Substitutionsgrad und damit im Stickstoffgehalt (Abb. 6) und im Camphergehalt (hier nicht abgebildet) ableiten, da die einzelnen Messwerte innerhalb der Standardabweichungen lagen.

Die Spitzen und Zylinder bildeten noch keine detektierbaren Unterschiede durch die verschiedenen Lagerungsbedingungen aus, wenn die Analyse einen repräsentativen Querschnitt durch die Proben abbildete. Erste Versuche, die eine Differenzierung zwischen Oberfläche und Materialinneren ermöglichen, zeigten, dass sich ein Gradient in der Probe ausbildet, der eventuell dazu geeignet ist, Differenzen im Erhaltungszustand aufzulösen und sichtbar zu machen. Auch hier sind weitere Studien, um die erzielten Ergebnisse zu erhärten.

Eine Publikation mit detaillierter Präsentation und Diskussion der Ergebnisse ist in Vorbereitung (siehe Kapitel 7.1).

5.3 Fazit und Perspektiven

Im Rahmen des Projektes konnten erfolgreich Methoden entwickelt werden, die es ermöglichen, systematische Kaltlagerungstests durchzuführen. Durch die Verwendung von Museums- und archivgerechten Materialien wurde eine Verpackungsmethode ausgewählt, welche sich für die unaufwendige Anwendung in Museum eignet. Durch präzise quantitative Analysen konnten die generierten Ergebnisse einen besseren Erhalt der Materialeigenschaften bei einer Lagerungstemperatur von -15 °C nach 7 Monaten bekräftigen.

Eine Langzeitperspektive ergibt sich daraus, dass weitere Prüfkörper zusätzlich eingelagert worden sind und überdies Analysen und Tests nach einer längeren Expositionszeit (> 7 Monate) ermöglichen.

Zudem wird Forschungsbedarf in der systematischen Analyse von weiteren Lagerungsbedingungen. Erzielt die Kombination von geeigneten Sorptionsmitteln, welche die Akkumulation von Schadgasen unterbinden, bei nur leichter Temperaturreduzierung (energetisch günstiger) einen ähnlichen Effekt wie die Gefrierlagerung?

Die im Projekt entwickelten Methoden bieten die Grundlage für eine solche systematische Betrachtung.

6 Schlussbetrachtung

Dreidimensionale Objekte aus Celluloid weisen ein sehr komplexes Materialverhalten auf und altern schneller als die meisten anderen Kunststoffe im Museum. Zwei aktuelle europäische Forschungsprojekte (NEMOSINE [35] und COMPLEX [33]) wollten sich mit dem Erhalt von zwei Celluloseestern beschäftigen, allerdings wurde in Wirklichkeit nur Celluloseacetat tiefgreifend erforscht. Durch die Materialkomplexität von CN war es ihnen nicht möglich, dieses in dem finanzierten Rahmen noch mit zu betrachten.

Das vorliegende DBU-Projekt hatte den Vorteil, sich exklusiv auf die Erforschung von CN konzentrieren zu können. Dadurch wurden neue Ergebnisse über dringend erforderliche Methoden generiert, welche der Konservierungswissenschaft durch Publikationen, Vorträge und Öffentlichkeitsarbeit zur Verfügung gestellt wurden. Erste Resonanz über den geleisteten positiven Beitrag des Projektes wurde auf einer internationalen renommierten Konferenz [69] bestätigt. Die im Projekt entwickelten Methoden erlaubten zum ersten Mal folgende Innovationen:

- Herstellung von reproduzierbaren 3D-CN-Prüfkörper in Annäherung zu historischer Formgebung (siehe Kapitel 2);
- Museumsnahe künstliche Alterung der 3D-CN-Prüfkörper mit der Simulation von Alterungsphänomene, die auch am Museumsobjekte zu beobachten sind (siehe Kapitel 3);
- Optimierung von chemischen Analysen für eine effektivere und effizientere Quantifizierung von Abbauprozessen (siehe Kapitel 4);
- systematische Erfassung und Bewertung einer Temperatursenkung auf den Erhalt von 3D-CN-Prüfkörper (siehe Kapitel 5), mit dem Ergebnis einer besseren Konservierung der Materialeigenschaften bei einer Lagerungstemperatur von -15 °C (nach 7 Monaten).

Aufbauend auf den Erkenntnissen der einzelnen Arbeitsabschnitte konnten relevante Forschungsfragen formuliert werden, welche neue Impulse in der Konservierungswissenschaft geben können. Die entwickelten Forschungsfragen sind Tabelle 6 zu entnehmen.

Tabelle 6: Überblick über Impulse und relevante Forschungsfragen, welche sich basierend auf diesem DBU-Projekt gebildet haben.

Arbeitsabschnitt	Impulse
Herstellung geeigneter Prüfkörper (siehe Kapitel 2),	Mit Hilfe der im Projekt entwickelten Methode können Prüfkörper mit zusätzlichen Formen und Materialzusammensetzungen produziert werden. Beides (Form und Zusammensetzung) kann einen entscheidenden Einfluss auf die künstlichen und natürlichen Alterungsprozesse haben. Solche Prüfkörper können zur Klärung von komplexen Alterungsmechanismen beitragen.
Analytische Charakterisierung von Prüfkörpern (siehe Kapitel 3)	Durch die innovierten und auf das Projekt zugeschnittene Analysemethoden ist eine Quantifizierung der Hauptabbauprozesse von Celluloid möglich. Dies kann dazu genutzt werden Objekte und Prüfkörper im Profil zu untersuchen und ein größeres Verständnis zum Ursprung des charakteristischen Rissbildes im Inneren des

	Materials zu schaffen. Die Verknüpfung von diesen chemischen Analysen mit mechanischen Kennwerten könnten Aufschluss geben, ab wann es zum Materialversagen und Rissbildung kommt.
Künstliche Alterung von Prüfkörpern (siehe Kapitel 4)	Die im Projekt angewandte künstliche Alterung bewirkte eine starke Reduktion des Molekulargewichts. Weitere Klimabedingungen und Alterungsfaktoren können dazu benutzt werden, um die Frage zu klären, wie sich die drei Alterungsmechanismen gegenseitig beeinflussen.
Lagerungsstudie (siehe Kapitel 5)	Die durchgeführte Lagerungsstudie ermöglichte die Effektivität der einzelnen Temperaturen (nach 7 Monaten) zu überprüfen und bestätigte den Vorteil einer Gefrierlagerung bei -15 °C, um Materialkennwerte zu erhalten, gegenüber den anderen getesteten Temperaturen. Eine Langzeitstudie wäre sinnvoll, um die Wirksamkeit der getesteten Lagerungsbedingungen klarer zu differenzieren. Dies hat das vorliegende Projekt bereits vorbereitet, indem weitere Prüfkörper in den Lagerungsbedingungen verblieben sind und zu einem späteren Zeitpunkt analysiert werden können (bspw. nach ca. 24 und 48 Monaten). Außerdem können mit der vorgestellten Methodik weitere Lagerungsbedingungen getestet werden. Als gewinnbringend wird die Kombination von geeigneten Sorptionsmitteln, welche die Akkumulation von Schadgasen unterbindet, mit leichter Temperaturreduzierung gesehen.

Ein Kooperationsvorhaben mit weltweit anerkannten Instituten (Getty Conservation Institute, Rathgen-Forschungslabor der Staatlichen Museen zu Berlin und Deutschen Bergbaumuseum) inspiriert von den Impulsen der Tabelle 6 wurde gestartet. Dies bekräftigt den Einfluss dieses Projektes auf zukünftige Forschung.

Ein weiteres Resultat des Projekts war die gelungene Nachwuchsförderung im akademischen Sektor:

- Masterarbeit von Teresa Donner an der TUM (Lehrstuhl für Restaurierung, Kunsttechnologie und Konservierungswissenschaft), 2019
- Masterarbeit von Veronika Mayr an der TUM (Lehrstuhl für Restaurierung, Kunsttechnologie und Konservierungswissenschaft), 2020

- Promotionsvorhaben von Christina Elsässer an der TUM (Lehrstuhl für Zerstörungsfreie Prüfung), Einreichung geplant für 2022, hierfür sind noch zwei Artikel in Bearbeitung.

7 Dissemination und wissenschaftliche Diskussion

7.1 Peer-reviewed Publikationen

Elsässer C., Pamplona P., Mayr V., Donner T., Grießbach S. (2021): Lower temperature, longer lifetime: practice at the Deutsches Museum and research perspectives for storing 3D cellulose nitrate objects. ZKK Vol. 34.

Open Access:

Kavda S., Micheluz A., Elsässer C., Pamplona M. (2021): Development of a gel permeation chromatography method for analysis of cellulose nitrate in museums. Journal of Separation Science, <https://doi.org/10.1002/jssc.202001018>.

Elsässer C., Micheluz A., Pamplona M., Kavda S., Montag P. (2021): Selection of thermal, spectrometric and chromatographic methods for characterizing historical celluloid. Journal of Applied Polymer Science, <https://doi.org/10.1002/app.50477>.

Geplante Open Access Publikationen (in Bearbeitung):

Elsässer et al. Mock-ups in plastic conservation research: production of celluloid samples representative of 3D historical objects for cold storage testing (Arbeitstitel)

Elsässer et al. Frozen, cold or cool? Chemical assessment of the effectiveness of storage conditions for celluloid 3D objects (Arbeitstitel)

7.2 Vorträge

Elsässer Christina: *Je kühler desto besser? Lagerung von 3D-Objekten aus Celluloid am Deutschen Museum.* Digitales Doktorand*innen-Kolloquium der deutschsprachigen Hochschulen und Universitäten in der Konservierung und Restaurierung, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, 10/12/2021.

Bisherige Vorträge auf internationalen Konferenzen:

Pamplona Marisa: *Conservation Science at the Deutsches Museum: analytical research on plastics and preventive conservation measures for future exhibitions and storage.* Digitales Symposium “European Online Symposium: Good Practices in Conservation of Special Collections – Cultural Heritage in 90 minutes”, Conservation and Restoration Department – Nova School of Science and Technology und Storage, Conservation and Restoration Department – Sport Lisboa e Benfica, Lissabon, 14/10/2020. (<https://www.youtube.com/watch?v=tjIRAd3rkE>).

Elsässer Christina, Pamplona Marisa, Donner Teresa, Mayr Veronika, Micheluz Anna, Gießbach Susanne: *How to deal with a self-destructive plastic in museum collections? Storing cellulose nitrate 3D objects at the Deutsches Museum.* Digitale Konferenz “Plastics in Peril: Focus on Conservation of Polymeric Materials in Cultural Heritage”, DM, MfN, DBM, Aktionsplan Leibniz-Forschungsmuseen II und University of Cambridge Museums, München, Berlin, Bochum und Cambridge (UK), 17/11/2020. (<https://youtu.be/aV3M1Nop56w>).

Elsässer Christina, Pamplona Marisa, Micheluz Anna, Montag Peter, Grosse Christian U.: *Die Alterung und Bewahrung von 3D-Objekten aus Cellulosenitrat: Möglichkeiten und Grenzen.* Abschlussstagung “Von gläsernen Figuren und anderen Ausstellungssikonen: Historische Kunststoffe erforschen und erhalten”, DHMD, Dresden, 20/09/2019.

Micheluz Anna, Elsässer Christina, Pamplona Marisa: *Challenges in characterization of 3D-cellulose nitrate objects by EGA-MS and TD-Py/-GCMS.* 9. MaSC Users Group Meeting, National Gallery of Canada, Ottawa (Kanada), 06/06/2019.

Micheluz Anna, Elsässer Christina, Montag Peter, Pamplona Marisa: *Challenges in characterization of 3D-cellulose nitrate objects: Experimental design and preliminary results.* Konferenz „The Plastics Heritage Congress 2019“, CIUHCT, Lissabon (Portugal), 31/05/2019.

Elsässer Christina, Micheluz Anna, Pamplona Marisa, Montag Peter, Donner Teresa, Grosse Christian U.: *Challenges and opportunities in assessing the effectiveness and harmfulness of storage conditions for three dimensional cellulose nitrate museum objects.* Research Seminar “Yhip 2019”, FCT NOVA, Lissabon (Portugal), 28/05/2019.

7.3 Öffentlichkeitsarbeit

Das Projekt wurde in folgenden Filmbeiträgen rund um die Restaurierungsforschung am Deutschen Museum mitvorgestellt:

- BR Abendschau, veröffentlicht am 06.07.2021
Plastik als Kulturgut
<https://www.br.de/mediathek/video/deutsches-museum-plastik-als-kulturgut-av:60d05513bb6cb50007441aa5>

- münchen.tv, veröffentlicht am 02.07.2021
Renovierungsforschung
<https://www.muenchen.tv/mediathek/video/renovierungsforschung/>

- M*Vlog, veröffentlicht am 05.02.2021
Objekt- und Restaurierungsforschung – Teil 2
<https://www.youtube.com/watch?v=ggTPK5MAw>

Zusätzlich fand das Projekt Erwähnung in einem Zeitungsartikel vom Münchner Merkur.

7.4 Website

Seit Juni 2021 ist eine erweiterte und ausführlichere Präsentation des Projektes auf Deutsch und Englisch auf der Homepage des Deutschen Museums verfügbar unter:

<https://www.deutsches-museum.de/forschung/forschungsinstitut/projekte/detailseite/kaltlagerung-von-musealen-objekten-aus-cellulosenitrat-1>

8 Quellenverzeichnis

- [1] C. Selwitz, *Cellulose Nitrate in Conservation*, USA: The J. Paul Getty Trust, 1988.
- [2] Vitale, T (2011, November 16th). *Cold Storage of Cultural Artifacts*. Conservation online, https://cool.culturalheritage.org/videopreservation/library/cold_storage_v17j.pdf (Zugriffsdatum: 27.06.2022).
- [3] M. McCormick-Goodhart and H. Wilhelm, "The design and operation of a passive humidity-controlled cold storage vault using conventional freezer technology and moisture-sealed cabinets," in *Final Program and Proceedings: IS&T Archiving Conference, 20–23 April 2004, Texas*, Springfield, Virginia: IS&T: The Society for Imaging Science and Technology, pp. 176–182.
- [4] Fenn, J. and Scott Williams R. (2018). *Caring for plastics and rubbers*. CCI's Preventive conservation guidelines for collections, <https://www.canada.ca/en/conservation-institute/services/preventive-conservation/guidelines-collections/caring-plastics-rubbers.html#a21> (Zugriffsdatum: 27.06.2022).
- [5] H.K. Nason, T.S. Carswell, C.H. Adams, "Low temperature behavior of plastics," *Modern Plastics*, vol. 29, no. 2, pp. 127–140, 1951.
- [6] Y. Shashoua, "Modern plastics: Do they suffer from the cold?," *Studies in Conservation*, vol. 49, no. 2, pp. 91-95, DOI: 10.1179/sic.2004.49.s2.020, 2004.
- [7] Y. Shashoua, "Storing plastics in the cold: more harm than good?," in *ICOM Committee for Conservation 14th Triennial Meeting, the Hague, Preprints, 12–16 September 2005*, Vol. I, London: James & James (Science Publisher) Ltd., 2005, pp. 358–364.
- [8] Y. Shashoua, "Freezing the present to preserve the future," in *The future of the twentieth century-collecting, interpreting and conserving modern materials*, C. Rogerson and P. Garside, Ed., Archetype Publications Ltd., 2006, pp. 100–106.

[9] Y. Shashoua, O. Beriguer, K. Brynjolf Pedersen, "Physical effects of cold storage on cellulose nitrate negatives," in *ICOM Committee for Conservation 15th Triennial Conference, New Delhi, India, Preprints, 22–26 September 2008*, Vol. 1, New Delhi: Allied Publishers, 2008, pp. 702–708.

[10] K. Kessler, "Celluloid – ein Werkstoff zersetzt sich," in *Kölner Beiträge zur Restaurierung und Konservierung von Kunst- und Kulturgut*, vol. 13, Fachhochschule Köln Ed., München: Siegl, 2001, pp. 9–97.

[11] F. Waentig, *Kunststoffe in der Kunst – Eine Studie unter konservatorischen Gesichtspunkten*, Petersberg: Imhof, 2004.

[12] Y. Shashoua, *Conservation of plastics. Material science, degradation and preservation*, Oxford: Butterworth-Heinemann, 2008.

[13] POPART project, *Preservation of plastic artefacts in museum collection, damage atlas*, <https://popart-highlights.mnhn.fr/collection-survey/damage-atlas/index.html> (Zugriffsdatum: 27.06.2022).

[14] R. Kaltofen, *Tabellenbuch Chemie*, Leipzig: VEB, 1975.

[15] Shashoua Y. (Spring 2014). *A safe place: Storage Strategies for Plastics*. The GCI Newsletter 29, https://www.getty.edu/conservation/publications_resources/newsletters/29_1/storage.html (Zugriffsdatum: 27.06.2022).

[16] L.P. Stoveland, M. Stols-Witlox, B. Ormsby, N.L.W. Streeton, "Mock-ups and materiality in conservation research," in *ICOM Committee for Conservation 19th Triennial Conference, Preprints, Beijing, 17–21 May 2021*, Beijing: ICOM-CC, 2021.

[17] C. Elsässer, M. Pamplona, V. Mayr, T. Donner, S. Grießbach, "Lower temperature, longer lifetime: practice at the Deutsches Museum and research perspectives for storing 3D cellulose nitrate objects," *ZKK*, vol. 34, no. 1, pp. 17–26.

[18] C. Elsässer, M. Pamplona, T. Donner, V. Mayr, A. Micheluz, S. Grießbach (2020, November 17th). *How to deal with a self-destructive plastic in museum collections? Storing cellulose nitrate*

3D objects at the Deutsches Museum. Plastics in Peril: Session 3 "Today's and tomorrow's sorrows" - Storage and global warming, Videoaufzeichnung, <https://www.youtube.com/watch?v=aV3M1Nop56w> (Zugriffsdatum: 27.06.2022).

[19] A. Quye, D. Littlejohn, R.A. Pethrick, R.A. Stewart, "Investigation of inherent degradation in cellulose nitrate museum artefacts," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 96, no. 7, pp. 1369–1376, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.03.009>, 2011.

[20] A. Quye, D. Littlejohn, R.A. Pethrick, R.A. Stewart, "Accelerated ageing to study the degradation of cellulose nitrate museum artefacts," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 96, no. 10 pp. 1934-1939, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.06.008>, 2011.

[21] R. Stewart, D. Littlejohn, R.A. Pethrick, N.H. Tennent, A. Quye, "The use of accelerated ageing tests for studying the degradation of cellulose nitrate," in *Preprints of the 11th ICOM-CC Triennial Meeting The Hague, 12–16 September 2005*, London, United Kingdom: James & James Ltd., 1996, pp. 67–970.

[22] R.S. Williams, "Display and Storage of Museum Objects Containing Cellulose Nitrate," *CCI Notes*, 15/3, 1994.

[23] S. Williams, "Care of Objects Made from Rubber and Plastic," *CCI Notes*, 15/1, 1997.

[24] J. Mazurek, A. Laganà, V. Dion, S. Etyemez, C. Carta, M.R Schilling, "Investigation of cellulose nitrate and cellulose acetate plastics in museum collections using ion chromatography and size exclusion chromatography," *Journal of Cultural Heritage*, vol. 35, pp. 263–271, <https://doi.org/10.1016/j.culher.2018.05.011>, 2018.

[25] Y. Shashoua, S.M. Bradley, V.D. Daniels, "Degradation of Cellulose Nitrate Adhesive," *Studies in Conservation*, vol. 37, no. 2, pp. 113–119, <https://doi.org/10.2307/1506403>, 1992.

[26] M. Coughlin and A. Seeger, "You collected what?! The risk and rewards of acquiring cellulose nitrate," in *Plastics, looking at the Future and Learning from the Past, Papers from the Conference held at the Victoria and Albert Museum*, B. Keneghan and L. Egan, Ed., London: Archetype Publications Ltd, 2007, pp. 119–124.

- [27] M. Schilling, M. Bouchard, H. Khanjian, T. Learner, A. Phenix, R. Rivenc, "Application of Chemical and Thermal Analysis Methods for Studying Cellulose Ester Plastics," *Accounts of Chemical Research*, vol. 43, no. 6, pp. 888–896, <https://doi.org/10.1021/ar1000132>, 2010.
- [28] G. Wypych, *Handbook of Polymers*, Toronto: ChemTec Publishing, 2012.
- [29] G. Bonwitt, *Das Celluloid und seine Ersatzstoffe*, Berlin: Dt. Verl.-Ges, 1933.
- [30] V. E. Yarsley, W. Flavell, P. S. Adamson, N. G. Perkins, *Cellulosic Plastics. Cellulose Acetate, Cellulose Ethers, Regenerated Cellulose, Cellulose Nitrate*, London: Iliffe Books LTD, 1964.
- [31] L. Meier, "Weichmacher," in *Taschenbuch der Kunststoff-Additive*, Vol. 3, R. Gaechter, H. Mueller, Ed., München: Carl Hanserverlag, 1990, pp. 341–440.
- [32] D. Braun, *Kleine Geschichte der Kunststoffe*, 2nd ed. München: Carl Hanser Verlag, 2017.
- [33] UCL IRIS, Research Activities, COMPLEX: The Degradation of Complex Modern Polymeric Objects in Heritage Collections: A System Dynamics Approach, <https://iris.ucl.ac.uk/iris/browse/researchActivity/20282>.
- [34] The Getty Conservation Institute, Projects, *Preservation of Plastics, Cellulose Esters (Cellulose Nitrate and Cellulose Acetate)*: https://www.getty.edu/conservation/our_projects/science/plastics/cellulose.html (Zugriffsdatum: 28.06.2022).
- [35] NEMOSINE Project, *Innovative Packaging Solutions for Storage and Conservation of 20th Century Cultural Heritage of Artefacts Based on Cellulose Derivative*, <https://nemosineproject.eu/> (Zugriffsdatum: 28.06.2022).
- [36] C. Elsässer, A. Micheluz, M. Pamplona, S. Kavda, P. Montag, "Selection of thermal, spectrometric and chromatographic methods for characterizing historical celluloid," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 138, no. 21, <https://doi.org/10.1002/app.50477>, 2021.

- [37] S. Kavda, A. Micheluz, C. Elsässer, M. Pamplona, "Development of a gel permeation chromatography method for analysing cellulose nitrate in museums," *Journal of Separation Science*, vol. 44, no. 9, <https://doi.org/10.1002/jssc.202001018>, 2021.
- [38] R.L. Feller, *Accelerated aging: photochemical and thermal aspects*, USA: The J. Paul Getty Trust, 1994.
- [39] A. Hamrang, *Degradation and stabilization of cellulose based plastics & artifacts*, Ph.D. thesis, Manchester Metropolitan University, 1994.
- [40] M. Derrick, V. Daniel, A. Parker, "Evaluation of storage and display conditions for cellulose nitrate objects," *Studies in Conservation*, vol. 39, no. 2, pp. 207–211, <https://doi.org/10.1179/sic.1994.39.Supplement-2.207>, 1994.
- [41] R.A. Stewart, *Analytical studies of the degradation of cellulose nitrate artefacts*, Ph.D. thesis, University of Strathclyde, 1997.
- [42] E. Richardson, M. Truffa Giachet, M. Schilling, T. Learner, "Assessing the physical stability of archival cellulose acetate films by monitoring plasticiser loss," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 107, pp. 231–236, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.001>, 2014.
- [43] K. Curran, M. Underhill, J. Grau-Bové, T. Fearn, L.T. Gibson, M. Strlič, "Classifying Degraded Modern Polymeric Museum Artefacts by Their Smell," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 57, pp. 7336–7340, <https://doi.org/10.1002/anie.201712278>, 2018.
- [44] B. Kemper, D.A. Lichtblau, "Extraction of plasticizers: An entire and reproducible quantification method for historical cellulose acetate material," *Polymer Testing*, vol. 80, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106096>, 2019.
- [45] S. Da Ros, K. Curran, I. del Gaudio, B. Ormsby, J.H. Townsend, D. Cane, A. Gili, "Unveiling the importance of diffusion on the deterioration of cellulose acetate artefacts: The profile of plasticizer loss as assessed by infrared microscopy," in *ICOM Committee for Conservation 19th Triennial Conference, Preprints, Beijing, 17–21 May 2021*, Beijing: ICOM-CC, 2021.

- [46] S. Berthumeyrie, S. Collin, P.O. Bussiere, S. Therias, "Photooxidation of cellulose nitrate: New insights into degradation mechanisms," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 272, pp. 137–147, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.02.039>, 2014.
- [47] P.O. Bussiere, J.L. Gardette, S. Therias, "Photodegradation of celluloid used in museum artifacts," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 107, pp. 246–254, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.02.022>, 2014.
- [48] A. Neves, E.M. Angelin, É. Roldão, M. João Melo, "New insights into the degradation mechanism of cellulose nitrate in cinematographic films by Raman microscopy," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 50, pp. 202–212, <https://doi.org/10.1002/jrs.5464>, 2018.
- [49] E. Gómez-Sánchez and M. Hakkarainen. Special Issue "Issues in the Comparison between Artificially and Naturally Degraded Polymer Materials", MDPI Journal Polymers, https://www.mdpi.com/journal/polymers/special_issues/artif_nat_degrad (Zugriffsdatum: 27.06.2022).
- [50] J.A. Reilly, "Celluloid Objects: Their Chemistry and Preservation," *Journal of the American Institute for Conservation*, vol. 30, no. 2, pp. 145–162, <https://doi.org/10.1179/019713691806066700>, 1991.
- [51] H. Heckman, V.L. Kepley, M.K. Mahanthappa, A. McQueen, K. Mullen, Investigation of cellulose nitrate motion picture film chemical decomposition and associated fire risk, University of Wisconsin, Madison, White Paper, <http://dx.doi.org/10.17613/M68947>, 2015.
- [52] Eastman Kodak Company (ed.) *Storage and Preservation of Motion Picture Film*, Rochester: Eastman Kodak Company, 1957.
- [53] J.M. Calhoun, "The preservation of motion-picture film," *The American Archivist*, vol. 30, no. 3, pp. 517–525, 1967.
- [54] C. Young, "Nitrate Films in the Public Institution," *History News*, vol. 44, no. 4, pp. 17–24, 1989.

[55] J.M. Reilly, *IPI Storage Guide for Acetate Film*, Rochester: Image Permanence Institute, https://www.imagepermanenceinstitute.org/webfm_send/299, 1993.

[56] Messier, P. (1993). Preserving your collection of film-based photographic negatives. Conservation online, <https://cool.culturalheritage.org/byauth/messier/negrmcc.html> (Zugriffsdatum: 27.06.2022).

[57] H. Wilhelm, C. Brower, *The Permanence and Care of Color Photographs: Traditional and Digital Color Prints, Color Negatives, Slides, and Motion Pictures*, Iowa: Preservation Pub Co. 1993.

[58] T. Knapp, D. Vogt-O'Conner, "Caring for cellulose nitrate film," *Conserve O Gram*, vol. 14, no. 8, 2004.

[59] Eastman Kodak Company (Ed.), *Safe handling, storage and destruction of nitrate-base motion picture film*, Rochester: Eastman Kodak Company, 2006.

[60] H. Heckman, "Burn After Viewing, or, Fire in the Vaults: Nitrate Decomposition and Combustibility," *The American Archivist*, vol. 72, no. 2, pp. 483–506, 2010.

[61] E. Martuscelli, E., *The chemistry of degradation and conservation of plastic artefacts of pre-synthetic "era" based on natural or artificial polymers*, Florence: Edizioni Paideia Firenze, 2010.

[62] MoDiP (2007), Museum of Design in Plastics, Storage guidelines. <https://www.modip.ac.uk/projects/curators-guide/care-plastics/problem-plastics> (Zugriffsdatum: 29.06.2022).

[63] CCI (2018), Canadian Conservation Institute, Preventive conservation guidelines for collections. <https://www.canada.ca/en/conservation-institute/services/preventive-conservation/guidelines-collections/caring-plastics-rubbers.html#a21> (Zugriffsdatum: 29.06.2022).

[64] P. Adelstein, J.-L. Bigourdan, J. Reilly, "Moisture relationship of photographic film," *Journal of the American Institute for Conservation*, vol. 36, no.3, pp. 193–206, 1997.

[65] S. Bigelow, *Cold Storage of Photographs at the City of Vancouver Archives*, Vancouver: City of Vancouver Archives, 2004.

[66] T. Padfield, (2002) *Condensation in film containers during cooling and warming*, <https://www.conservationphysics.org/coolfilm/coolingfilm.pdf> (Zugriffsdatum: 29.06.2022).

[67] A. Laganà, J. Mazurek, M. Huddelston, V. Dion, R. Rivenc, “Facing Challenges: Investigations into the Conservation of cellulose Ester Objects” *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung*, vol. 34, no. 1, pp. 27–43, 2021.

[68] DBU-Project: TESSA. https://www.dbu.de/projekt_37258/01_db_2409.html [Zugriffsdatum: 29.06.2022].

[69] PIP (2020), *Plastics in Peril: Focus on Conservation of Polymeric Materials in Cultural Heritage, virtual conference, 16-19 November 2020*. <https://www.museums.cam.ac.uk/plastics-programme> (Zugriffsdatum: 27.06.2022).

9 Danksagung

Die Projektbeteiligten möchten die **Kooperationspartner** für die analytische Unterstützung und die regen Diskussionen danken:

- Prof. Dr. Christian Große
- Dr. Peter Montag
- Dr. rer. nat. Harald Hilbig
- Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger

Darüber hinaus möchten sie dem **Deutsche Museum** für folgenden zusätzliche Finanzierungen im Projekt danken:

- Förderung des Scholar in Residence Projekts von Teresa Donner
(<https://www.deutsches-museum.de/forschung/person/teresa-donner>)
- Förderung des Scholar in Residence Projekts von Veronika Mayr
(<https://www.deutsches-museum.de/forschung/person/veronika-mayr-1>)
- Förderung des Scholar in Residence Projekts von Dr. Stefani Kavda
(<https://www.deutsches-museum.de/forschung/person/stefanie-kavda>)
- Verlängerung der Projektstelle von Christina Elsässer

<https://www.deutsches-museum.de/forschung/forschungsinstitut/projekte/detailseite/kaltlagerung-von-musealen-objekten-aus-cellulosenitrat-1>)

- Dienstreisen der Projektbeteiligte, peer-reviewed Open Access Publikationen, Verbrauchsmaterialien für die Tätigkeiten im Labor (Kapitel 2 bis 5), Reparaturen und Einweisung in analytische Geräte.