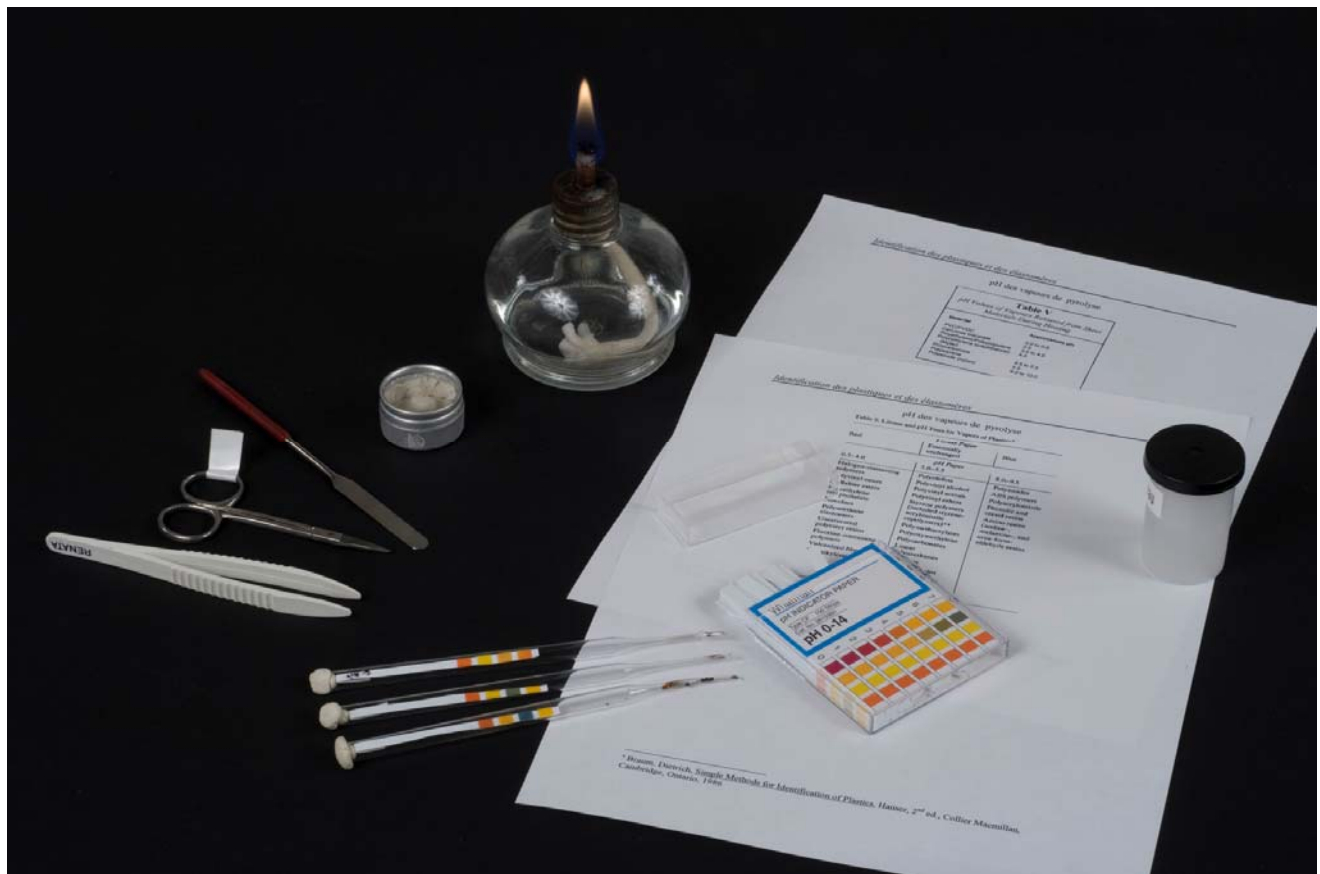


IDENTIFICATION DES PLASTIQUES ET DES ÉLASTOMÈRES

TESTS MINIATURISÉS



F. RÉMILLARD
CENTRE DE CONSERVATION DU QUÉBEC
2007

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	3
TEST DE <i>BEILSTEIN</i>	8
TEST À LA DIPHÉNYLAMINE	10
TEST À L' <i>ACÉTATE DE PLOMB</i>	12
TEST À L' <i>HYDROCHLORURE D'HYDROXYLAMINE</i>	14
INDICATEUR DE FORMALDÉHYDE	16
TEST DE <i>MOLISCH</i>	18
TEST AU (<i>DIMÉTHYLAMINO</i>) <i>BENZALDÉHYDE</i>	20
ANNEXES.....	22
Tableau 1 Valeurs de pH des vapeurs de combustion obtenues du chauffage de matériaux en feuille	23
Tableau 2 pH des vapeurs de combustion des plastiques Litmus et papier pH	23
Tableau 3 Gravité spécifique de quelques plastiques	24
Tableau 4 Gravité spécifique des plastiques	25
Tableau 5 Densités approximatives de certains plastiques	26

INTRODUCTION

Les tests d'identification des plastiques et des élastomères présentés dans les pages qui suivent sont issus de la littérature scientifique sur le sujet. D'ailleurs, à la fin de chacun, nous citons les sources. Notre travail s'est donc limité à miniaturiser les tests existants.

Le restaurateur a souvent besoin de caractériser un matériau pour comprendre ou anticiper son comportement dans le temps, pour décider d'un traitement, pour authentifier ou dater un objet. Or, les objets qu'il doit traiter sont souvent uniques, précieux et irremplaçables.

Il nous fallait mettre au point des méthodes de prélèvement qui fonctionnent avec le plus petit échantillon possible. Nous les voulions également

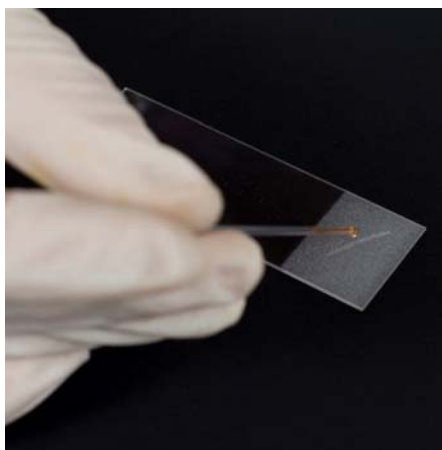
- simples à mettre en œuvre,
- ne nécessitant aucun équipement sophistiqué,
- utilisant des produits peu coûteux
- fournissant des résultats immédiats, fiables et reproductibles.

La méthode par frottis et le brûlage en pipette figurent à la base de plusieurs de nos tests.

Méthode par frottis



La méthode par frottis consiste à passer délicatement la surface de l'objet à analyser sur la partie dépolie d'une lame de microscope.



Le prélèvement par frottis consiste à passer délicatement la surface de l'objet sur l'extrémité dépolie d'une lame de microscope. Ensuite, c'est au contact de ce frottis que réagiront les réactifs déposés sur la partie dépolie de la lame. Les lames de microscope sont d'usage courant en laboratoire et peu coûteuses. Les tests par frottis, lorsqu'ils sont applicables, présentent l'avantage d'utiliser un prélèvement invisible à l'œil nu et à peine détectable sous binoculaire.

Le réactif est ensuite ajouté sur le trait laissé par le frottement de l'objet sur la lame.

Méthode par pyrolyse

Le brûlage en pipette Pasteur est très efficace à plusieurs égards. Tout comme les lames de microscope, les pipettes, d'usage courant en laboratoire, sont peu coûteuses. L'extrémité capillaire de la pipette se colmate rapidement lorsqu'elle est exposée à la flamme.



Exposée à la flamme, l'extrémité capillaire d'une pipette Pasteur met peu de temps à se colmater.



L'extrémité tubulaire de la pipette Pasteur sert d'entonnoir pour collecter le minuscule échantillon et le diriger vers la partie capillaire.

L'extrémité tubulaire, quant à elle, facilite la cueillette de l'échantillon. Elle peut accueillir des bandes indicatrices ou des cotons-tiges imprégnés de réactif. Une fois l'échantillon et les indicateurs en place, la pipette est fermée par un petit bouchon (pâte à modeler de type *plasticine*). L'échantillon logé dans la partie capillaire, réagit à la flamme. Il est alors possible d'observer son comportement à la chaleur : si l'échantillon ramollit et fond avant de se décomposer, il pourrait être de la catégorie des thermoplastiques, puisque les thermodurcissables conservent leur forme jusqu'à ce qu'ils atteignent la température de combustion. À ce moment, ils se décomposent. De plus, les vapeurs de combustion étant capturées, elles réagissent avec les réactifs des indicateurs présents dans la chambre. Le



Une fois l'échantillon et l'indicateur en place, la pipette est scellée avec un bouchon de pâte à modeler (*Plasticine*). L'échantillon peut ensuite être présenté à la flamme afin de libérer les vapeurs de combustion.

résultat est disponible en tout au plus quelques minutes. Ensuite, il suffit de retirer le bouchon pour dégager l'odeur de combustion. Celle-ci, qui est l'habituelle source d'information de ce test, est concentrée dans le tube et y demeure emprisonnée. Même minuscules, les échantillons y libèrent des odeurs facilement détectables. L'analyse olfactive peut être effectuée aussi longuement et répétitivement que nécessaire – ce qui n'est pas le cas lorsqu'on brûle en flamme ouverte.

Mesure du pH et de la gravité spécifique

Le pH des vapeurs de combustion représente une piste utile pour l'identification des plastiques. Une bande indicatrice de pH est introduite dans la partie tubulaire de la pipette. Nous avons obtenu de bons résultats avec les bandes ColorPhast de Merck. La bande étant un peu trop large, elle est d'abord coupée dans le sens de la longueur. Elle est pliée et trempée dans l'eau avant d'être glissée dans la pipette. En se dépliant contre la paroi tubulaire, la bande se maintient en place. La pipette est alors fermée par un bouchon de *plasticine*. Le minuscule échantillon qui s'y trouve peut alors être passé à la flamme. Puisque les vapeurs de combustion sont plus lourdes que l'air, la pipette est déposée à l'horizontale pendant quelques secondes, au plus quelques minutes, suivant la taille de l'échantillon. La couleur de la bande indicatrice est lue en référence avec la charte de couleur fournie par le manufacturier. Les tableaux 1 et 2, fournis en annexe, fournissent les pH de combustion des différents plastiques.



Les bandes indicatrices, Color pHast de Merck, utilisées pour la mesure du pH, sont trop larges pour la pipette Pasteur. Elles sont coupées dans le sens de la longueur.



Les bandes indicatrices de pH doivent obligatoirement être activées à l'eau avant usage.



L'extrémité libre de la bande indicatrice est pliée avant son insertion dans la pipette. Ce pli retiendra la bande en suspension dans la pipette. Il suffira pour finir de sceller la partie tubulaire avec un bouchon de pâte à modeler (*Plasticine*), avant de porter l'échantillon à la flamme.

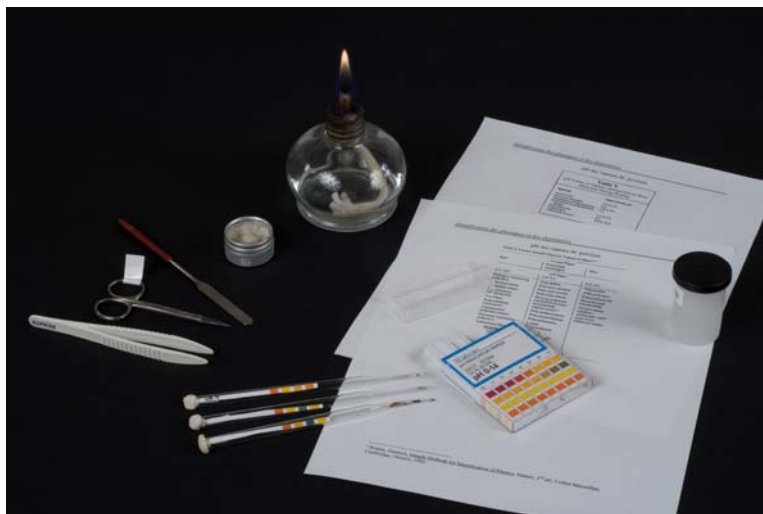


L'échantillon est porté à la flamme pour libérer les vapeurs de combustion qui influenceront les indicateurs placés dans la partie tubulaire de la pipette. Puisque les vapeurs de combustion sont plus lourdes que l'air, la pipette sera mise à plat quelques secondes, tout au plus quelques minutes, pour permettre aux vapeurs d'atteindre la bande indicatrice.

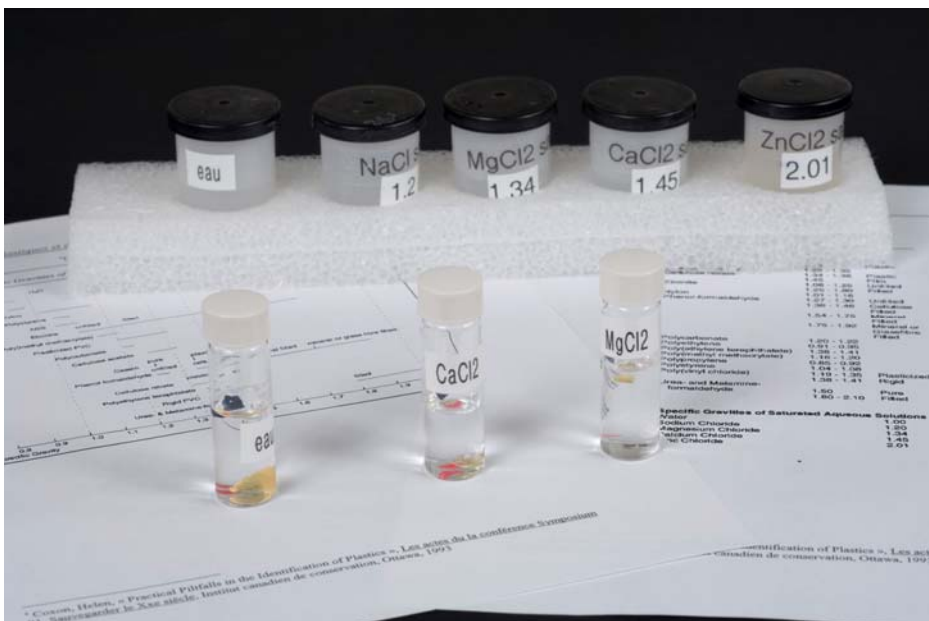
Avant d'être brûlé, l'échantillon peut être soumis à un test de gravité spécifique dans des solutions saturées de sel (les tableaux 3, 4 et 5 fournis en annexe, sont des références pour la gravité spécifique des plastiques). Cette information constitue une autre piste importante d'identification. Un très petit échantillon peut ainsi être mis à flotter dans différentes solutions. Il flottera s'il est moins dense et calera si sa densité est supérieure à celle de la solution. Ainsi, les polyoléfines (polythène et polypropylène) flottent dans l'eau, ce qui permet de les repérer facilement. La présence de charges dans la résine peut en altérer la densité, mais ce facteur est tenu en compte dans les tables de référence.



En comparant les couleurs de la bande indicatrice aux échelles du fournisseur, on obtient la lecture du pH. Ici, de haut en bas, pH 4.0, pH 6.0 et pH 9.0 (résultat lisible sur le verso de la boîte).



Ces lectures seront ensuite comparées aux valeurs de pH obtenues de la combustion de différents plastiques, valeurs fournies dans les tables de référence ci-jointes.



En mettant un échantillon à flotter dans de l'eau et dans des solutions de différente densité (solutions saturées de sel) on obtient, par déduction, sa gravité spécifique ou densité. Des tables de référence sont jointes.

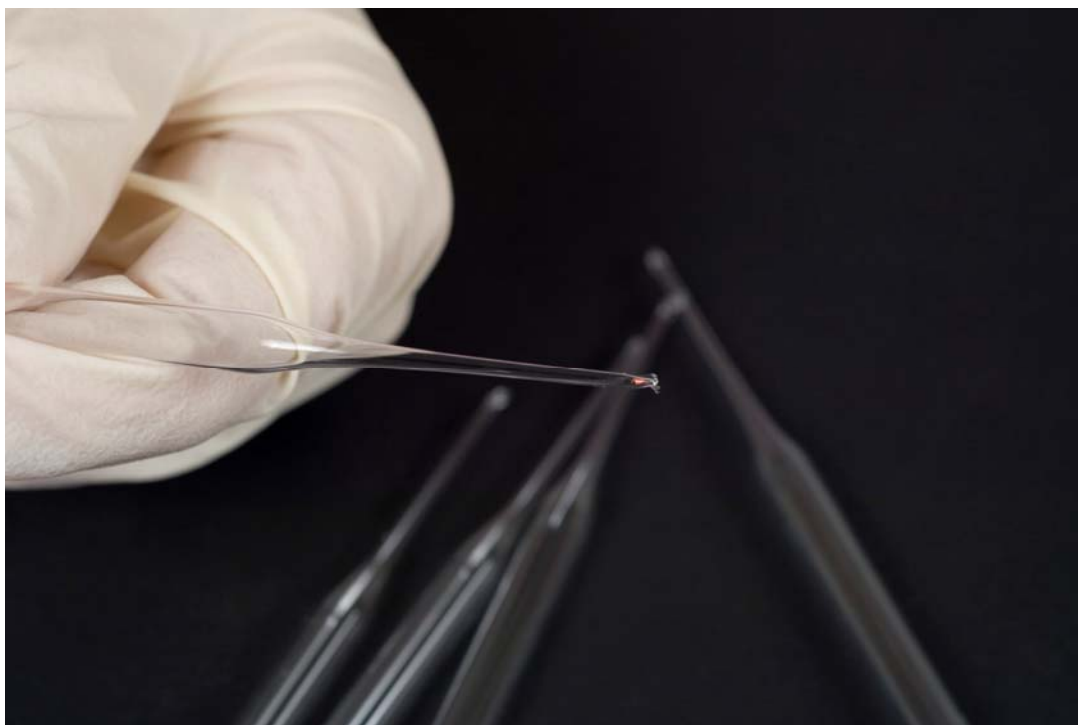
Ces éléments d'informations pourront être ajoutés aux tests de solubilité avec lesquels le restaurateur est déjà familier. C'est généralement l'enchaînement des informations qui permet de caractériser un matériau.

Conclusion

Ces tests miniaturisés requièrent un minimum d'entraînement. C'est pourquoi la première étape consiste à se doter de matériaux plastiques de référence. Ceux-ci serviront à apprivoiser la technique et, par la suite, à valider les réactifs avant de procéder à l'analyse du matériau inconnu. Il est recommandé, avant chaque test, de procéder à l'analyse avec un échantillon de référence.

L'identification des plastiques et des élastomères est souvent compliquée par la nature du matériau, qui peut être le résultat d'une copolymérisation ou constitué d'un mélange de polymères, comporté des plastifiants, des stabilisants, des agents colorants, des charges, etc. Bien que ces tests miniaturisés n'aient pas la prétention de pouvoir identifier tous les plastiques, ils sont simples, efficaces, efficaces et tout à fait adaptés lorsqu'il s'agit d'obtenir rapidement une confirmation sur l'identité d'un matériau plastique ou d'un élastomère.

Dans les pages qui suivent, vous trouverez 7 tests miniaturisés. La présentation de chacun comporte une description de son application, la liste du matériel requis, la procédure du test, son interprétation, les recommandations de sécurité, la source du test et enfin, les fournisseurs des réactifs, incluant prix et quantités.



La taille de l'échantillon à soumettre à un test par pyrolyse peut être si petite qu'il est à peine visible à l'œil nu. Il est ici grossi pour faciliter la lisibilité.

TEST DE BEILSTEIN

Application :

Test de pyrolyse servant à identifier l'ion chlore présent dans les vinyles (**chlorures vinyliques : PVC et PVDC**), mais également dans les caoutchoucs hydro chlorés de même que les adhésifs à base de chloroprène du genre colle contact.

Matériel requis

Fil de cuivre de fin calibre et pièces de balsa
Brûleur à l'alcool

Procédure :

Le fil de cuivre doit être exempt de contamination : pour cette raison il est recommandé de changer de fil après chaque test. Un bout de fil est coupé et planté dans un morceau de balsa avant d'être approché de la flamme.

Le filament de cuivre est rougi avant de toucher la surface à analyser. Il est ensuite ramené dans la flamme. Si celle-ci vire au vert incandescent, le test est positif ; l'échantillon contient du chlore.

Interprétation :

Le test sert également à différencier les thermoplastiques, qui fondent au contact du fil chaud, des thermodurcissables, qui ne fondent pas. Par conséquent, même si le résultat est négatif, il fournit tout de même cet utile élément d'information.

Les adhésifs au chloroprène réagiront positivement au test de Beilstein.

Les caoutchoucs hydrochlorés, qui pourraient être confondus avec les caoutchoucs vulcanisés à cause de leur apparence, seront repérés par leur réaction positive au test de Beilstein et négative au test à l'acétate de plomb (cf. test à l'acétate de plomb utilisé pour repérer le soufre dans les caoutchoucs vulcanisés). Certains chlorures de polyvinyle d'aspect caoutchouteux pourraient être confondus avec l'hydrochlorure de caoutchouc. En cas de doute, un test de solubilité au tétrachlorure de carbone permettra de faire la différence : le caoutchouc est soluble alors que le vinyle ne l'est pas. Le test n'est pas sensible aux chlorures minéraux.

Certains ralentisseurs de flamme peuvent produire des faux positifs. En cas de doute, une mesure en pipette du pH des vapeurs de combustion peut faire la différence : les chlorures vinyliques ont des fumées très acides : pH autour de 1.0 (cf. tableaux 1 et 2 en annexe).

Recommandations :

Tester d'abord la procédure sur un échantillon de référence.

Le test produit une brûlure de surface, aussi faut-il utiliser un fil de petit calibre et choisir judicieusement la zone d'analyse afin de minimiser le dommage.

Changer de fil après chaque test pour éviter toute contamination.

Référence :

Notes de l'Institut canadien de conservation, NOTE 17/1.



Pour éviter de se brûler les doigts, le fil de cuivre est planté dans un tasseau de bois mou, du balsa. Le fil est chauffé blanc avant d'être mis en contact avec le matériau à analyser. Il est immédiatement ramené la flamme qui tourne alors au vert si l'échantillon contient l'ion chlore.

TEST À LA DIPHÉNYLAMINE

Application :

Ce test, à prélèvement par frottis, sert à identifier les oxydes d'azote présents dans les **nitrate de cellulose** (celluloïds, Xylonites, Parkésine)

Matériel et fournitures :

Lame de microscope avec extrémité dépolie

Compte-gouttes jetables ou tubes capillaires

Diphénylamine, free base purified: Sigma, # prod. : D 2385, U \$ 20.00/5g

Réactif : 0.5 % diphénylamine dans acide sulfurique à 70 % (70 parts d'acide pour 16 parts d'eau)

Procédure :



Le matériau à identifier est doucement frotté sur l'extrémité dépolie de la lame de microscope. Une goutte de réactif est appliquée dans la zone dépolie. L'apparition d'un bleu intense constitue un résultat positif.

L'objet est passé doucement sur la partie dépolie d'une lame de microscope.

Interprétation :

Le test est très sensible : la contamination des surfaces peut parfois donner de faux positifs. On pratiquera le prélèvement sur une lame propre et on changera de lame à chaque échantillon. En cas de doute, on peut procéder au test de Molisch effectué à partir d'un prélèvement par frottis. En présence d'un nitrate de cellulose, ce test donne une coloration verte caractéristique. Le test ne peut servir à différencier les films photographiques au nitrate de ceux à l'acétate de cellulose : il existe un test simple et efficace qui permet de faire cette différenciation. Voir le



Microtest à l'iodure de potassium et amidon:

http://www.ccq.mcc.gouv.qc.ca/formulaires/test_iode.pdf

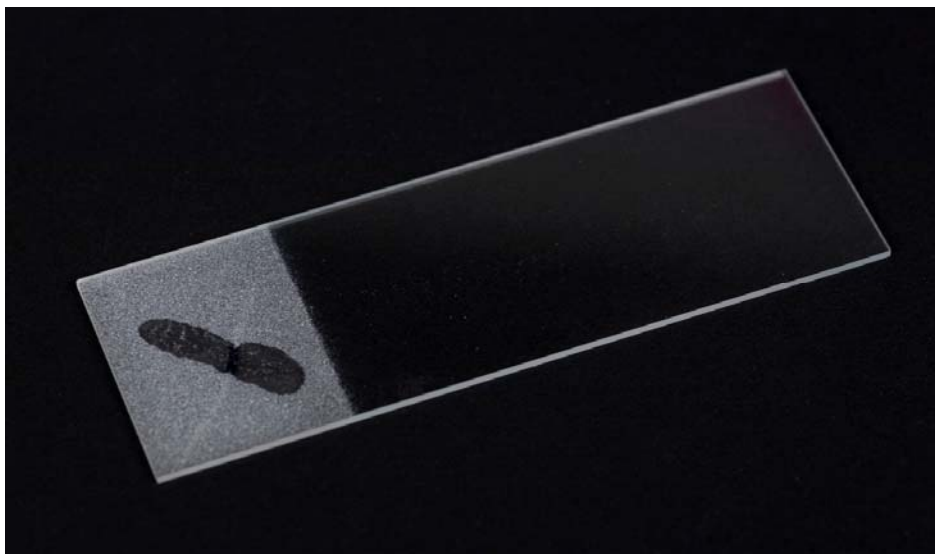
Le réactif est passé en travers du trait laissé par l'objet sur la partie dépolie de la lame de microscope.

Recommandations :

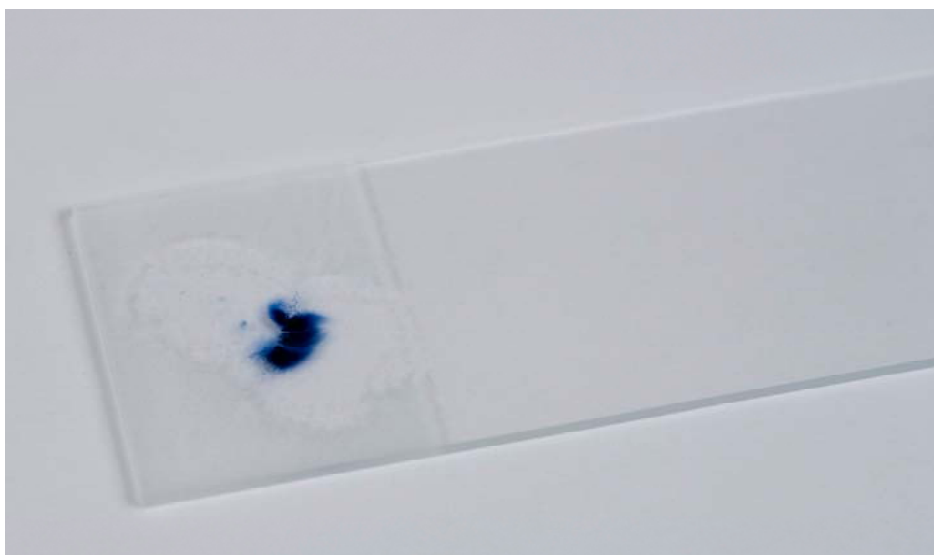
L'acide sulfurique est un agent oxydant fort : pour éviter les accidents, avant d'ouvrir le contenant de réactif, retirer l'objet du champ opératoire et porter des gants. Ouvrir le contenant au moment désiré, le refermer sans attendre et protéger le plan de travail.

Référence :

Notes de l'Institut canadien de conservation, NOTE 17/2.



Le réactif réagira avec l'échantillon au point de croisement du réactif avec l'échantillon.



Un résultat positif au test de diphenylamine se traduit par l'apparition d'une couleur bleue intense.

TEST À L'ACÉTATE DE PLOMB

Application :

Ce test de pyrolyse en pipette sert à détecter la présence de soufre et par conséquent, il est fort utile dans le repérage des **caoutchoucs vulcanisés** qu'ils soient souples ou durs comme l'étaient la vulcanite et l'ébonite, par exemple. Il peut aussi servir à identifier des fibres protéiques telles que les cheveux, la soie, et la babiche.

Matériel et fournitures :

Bandelettes de papier imprégné d'acétate de plomb : Fisher Scientific, #cat. 14-862, \$ 52.39/boîte de 24 flacons contenant 100 papiers chacun

Peroxyde d'hydrogène dilué à 5 % v/v dans l'eau

Pipette Pasteur 5po^{3/4} : Fisher Scientific, # cat. 13-678-6G, \$ 18/boîte de 200

Brûleur à l'alcool

Plasticine

Procédure :

Fermer l'extrémité capillaire de la pipette en l'exposant à la flamme. Prélever un échantillon du matériau à tester. Un échantillon de la taille du point sur un i est amplement suffisant. Insérer l'échantillon dans la pipette. Tailler la bandelette de papier préimprégnées dans le sens de la longueur afin qu'elle puisse s'introduire facilement dans le col de la pipette. Plier l'extrémité qui servira à suspendre la bandelette dans la pipette et tremper l'autre extrémité dans l'eau. Introduire la bandelette dans le tube et en refermer l'embouchure, avec un bouchon de *Plasticine*. Pour tirer le maximum d'informations de cette pyrolyse, il est également possible d'ajouter une bande indicatrice de pH dans le tube avant de le sceller (voir la section Mesure du pH et de la gravité spécifique). Porter la pipette à la flamme et brûler l'échantillon qui se trouve à l'intérieur. Étant donné que ce dernier est très petit et que la fumée produite est plus lourde que l'air, il faut déposer la pipette et attendre quelques minutes (10 minutes maximum) avant que le résultat n'apparaisse. La présence de soufre fera brunir le papier imprégné : c'est que l'acétate de plomb, qui est blanc, est transformé en sulfure de plomb qui est noir. En retirant la bande de la pipette et en appliquant une goutte de peroxyde dilué sur la partie brunie du papier qui redeviendra blanche (l'oxydation du sulfure génère un sulfate de plomb blanc), la présence du soufre sera confirmée.



La bande d'acétate de plomb, coupée dans le sens de la longueur et activée à l'eau, est introduite dans la pipette. La pipette est ensuite obturée avec de la pâte à modeler.

Interprétation :

Même si le résultat est négatif, le test aura permis de faire certaines observations utiles à l'identification du matériau : comportement à la chaleur, odeur des produits de combustion et même pH des vapeurs.

Par exemple, un échantillon négatif qui aurait fondu à la chaleur et dont le pH des fumées serait très acide (pH entre 0.0 et 1.0) pourrait être un vinyle. Une hypothèse qu'un Beilstein confirmerait.

Recommandations :

Le peroxyde, même dilué, demeure corrosif : une fois l'échantillon prélevé, on éloignera l'objet du champ opératoire, on portera des gants et on protégera le plan de travail. Le test étant destructeur, il est préférable d'en maîtriser à l'avance la procédure avec des échantillons de référence et de procéder à un test de gravité spécifique avec l'échantillon avant de le brûler.

Référence :

Browning, B.L., *Analysis of Paper*, 2nd édition, Marcel Dekker, New-York and Basel, 1977



L'échantillon est porté à la flamme pour libérer les vapeurs de combustion.



Au bout de quelques secondes, la bande indicatrice se noircira si l'échantillon contient du soufre.



Si une goutte de peroxyde, appliquée sur la partie noircie de la bande indicatrice, fait virer le papier au blanc, la présence de soufre est alors confirmée.

TEST À L'HYDROCHLORURE D'HYDROXYLAMINE

Application :

Ce test en éprouvette repère la présence de l'ion acétate. Il est utile pour identifier les objets constitués d'**acétates de cellulose**, mais également pour détecter les adhésifs à base d'**acétate de polyvinyle**.

Matériel et fournitures :

Éprouvettes jetables de 3 ou 5 ml

Compte-gouttes jetables

Pipette graduée d'un ml ou seringue à tuberculine

Solution 1- hydroxyde de potassium 6 % (1N) dans le méthanol : [Fisher Scientific, #cat. SP220-1, \\$ 39\litre](#)

Solution 2- hydrochlorure d'hydroxylamine, solution saturée dans le méthanol (1g dans 19ml) : [Sigma-Aldrich, #cat. 15j941-7, U\\$6.60/100g](#)

Solution 3- chlorure ferrique 1 % dans l'eau : [Sigma-Aldrich, #cat.20, 292-6, U \\$ 8.80/100g](#)

Solution 4- acide chlorhydrique 20 % dans l'eau

Procédure :

Mettre l'échantillon à tester dans l'éprouvette. La tête d'une épingle de couturière correspond à la taille requise pour cet échantillon. Ajouter 1 ml de la **solution 1** et deux gouttes de la **solution 2**. Agiter et attendre 3 minutes avant d'ajouter deux gouttes de la **solution 3**. Agiter et ajouter goutte à goutte la **solution 4** en agitant après chaque goutte. Jusqu'à 10 gouttes peuvent être nécessaires. Un résultat positif se manifeste par la coloration en rose violacé de la solution. La coloration jaune ne constitue pas un résultat positif.

Interprétation :

On rapporte que le cyanoacrylate et le nitrate de cellulose peuvent donner des faux positifs. Le test à la diphénylamine, très peu destructeur, identifie l'ion nitrate. On s'en servira pour éliminer la possibilité d'un nitrate de cellulose. Les cyanoacrylates servent surtout à la fabrication d'adhésifs et pourraient être confondus avec un acétate de polyvinyle. Toutefois, le cyanoacrylate est un thermodurcissable et il ne fond pas avant de se décomposer à la chaleur : un test de brûlage permettrait de le distinguer de l'acétate de polyvinyle qui est un thermoplastique (ramollit et fond à la chaleur).

Recommandations :

Ce test est destructeur et la taille de l'échantillon est relativement importante ; on recommande de s'en servir pour confirmer un autre test. Il peut donc servir à confirmer un acétate de cellulose après qu'un test de *Molisch*, qui détecte la présence de cellulose, ait été effectué. Parce que la proportion des réactifs est critique dans ce test, on a intérêt à en maîtriser la procédure avec des échantillons de référence avant de procéder avec l'objet de musée. La solution d'hydrochlorure d'hydroxylamine est sensible à la lumière ; il est préférable de la conserver dans un contenant en verre marron et d'en vérifier la réactivité sur un échantillon de référence. Certains des réactifs utilisés sont corrosifs et d'autres sont toxiques.

La préparation des solutions exige certaines précautions élémentaires : port de gants et de tablier. De plus, on évitera d'inhaler le méthanol.

Référence :

Coxon, Helen, « Practical Pitfalls in the Identification of plastics », Les Actes de la conférence Symposium 91 - Sauvegarder le XXe siècle, Institut canadien de conservation, Ottawa, 1993, pp 395 à 406.



Le test à l'hydro chlorure d'hydroxylamine se fait en éprouvette et requiert 4 réactifs.



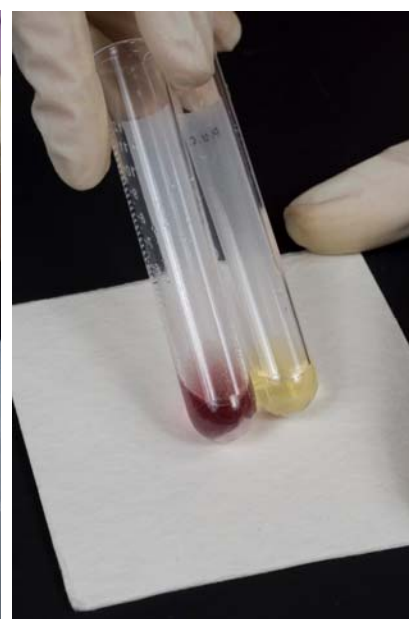
Les réactifs sont ajoutés à la fois dans l'éprouvette de référence, dans celle du blanc et dans celle de l'échantillon.



Trois minutes séparent l'addition de la solution 3 (2 gouttes) de l'ajout de la solution 2 (2 gouttes).



Il est important d'agiter l'éprouvette entre chaque goutte de la solution 4 (acide chlorhydrique) ajoutée.



Un résultat positif s'exprime par le virage de la solution au rose violacé ; dans le cas contraire, la solution reste jaune.

INDICATEUR DE FORMALDÉHYDE

Application :

Ce test semi-quantitatif est commercialement utilisé pour détecter la présence de formaldéhyde dans les désinfectants et agents de conservation. Il peut également déceler la présence de **formaldéhyde (urée, phénol et mélamine formaldéhyde)**.

Matériel et fournitures :

Ensemble à tester *Merkoquant*, BDH-VWR, #cat. M10036-01, \$ 59.47\100 tests, comprenant éprouvette, solution de soude et bandes tests imprégnées d'un indicateur coloré, Pipette Pasteur, Fisher Scientific, # cat. 13-678-6G, \$ 18/boîte de 200 *Plasticine*,
Brûleur à l'alcool.

Procédure :

Le mode d'emploi fourni par le manufacturier est simple. Toutefois avec des échantillons solides et minuscules, constitués de formaldéhyde fortement lié tel que phénol et mélamine formaldéhydes, il peut donner des faux négatifs. Afin de les éviter, nous proposons de procéder de la façon suivante : introduire l'échantillon à analyser (de la taille d'un point sur un i) dans une pipette pasteur précolmatée à la flamme. Couper une bande test dans le sens de la longueur. Ajouter une goutte de la solution de soude à la demi-bande test. Celle-ci tourne alors du jaune au rose. Plier et suspendre cette bande dans la pipette avant de fermer avec un bouton de *plasticine*. L'échantillon est ensuite porté à la flamme. Il faut attendre le résultat quelques minutes (maximum 10), mais il est alors très clair : la bande test vire au violet en présence de formaldéhyde.

Interprétation :

Mis à part l'acétaldéhyde et le glutaraldéhyde, qui de toute façon donnent des couleurs différentes, le fabricant ne signale aucun faux positif. Il est à noter que la caséine réagira positivement.

Recommandations :

Ce test étant destructeur, il est recommandé de l'utiliser uniquement après un test mesurant le pH des vapeurs de combustion. On s'aura alors qu'il s'agit d'un thermodurcissable : échantillon qui ne ramollit pas avant de brûler. Un pH alcalin (pH autour de 9.5) est une autre indication positive pour les mélamine et urée formaldéhydes. Il sera neutre (pH~7.0) s'il s'agit d'un phénol formaldéhyde. De plus, on a également intérêt à maîtriser la procédure avec des échantillons de référence avant de procéder avec l'objet de musée. La mesure du pH ne peut être menée simultanément avec le test à cause du réactif alcalin qui active la bande indicatrice.

Référence

Test commercial



Sur la bande indicatrice, coupée dans le sens de la longueur, est appliquée une goutte du réactif commercial. La partie indicatrice jaune de la bande vire alors au rose. La bande est introduite dans la pipette, qui est obstruée avec de la pâte à modeler.



L'échantillon passé à la flamme dégage des vapeurs de combustion.



Au bout de quelques temps (quelques secondes et au plus, quelques minutes), la présence de formaldéhyde dans l'échantillon fait virer l'indicateur au violet.

TEST DE MOLISCH

Application :

Ce test, à prélèvement par frottis, sert à déceler la présence de cellulose. Il réagira à la présence de cellulose modifiée telle que l'acétate et le nitrate de cellulose. De plus, sa réaction est différente suivant qu'il s'agit de **nitrate** ou d'**acétate de cellulose**. Il réagira positivement en présence de bois, de papier et de coton.

Matériel et fournitures :

Lame de microscope avec extrémité dépolie
Compte-gouttes jetables ou tubes capillaires
1- naphthol [Sigma #cat. N199-2, U\\$ 18\100](#), 2 % dans l'éthanol (dénaturé ou alimentaire)
acide sulfurique concentré

Procédure :

Le matériau à identifier est doucement frotté sur l'extrémité dépolie de la lame de microscope.

Une goutte de la solution de naphthol est appliquée sur le prélèvement. Après évaporation du solvant, une goutte d'acide sulfurique est déposée dans la zone dépolie.

L'apparition de rouge constitue un résultat positif pour l'acétate de cellulose alors qu'un vert est caractéristique du nitrate de cellulose.

Interprétation :

La présence de bois comme charge à l'intérieur d'une résine pourrait donner un faux positif. Toutefois, si la résine est translucide, comme c'est souvent le cas avec les acétates et les nitrates de cellulose, elle ne contient pas de charge. Le test ne peut servir à différencier les films photographiques au nitrate de ceux à l'acétate de cellulose : il existe un test simple et efficace qui permet de faire cette différenciation. Voir le Microtest à l'iodure de potassium et à l'amidon : http://www.ccq.mcc.gouv.qc.ca/formulaires/test_iode.pdf

Recommandations :

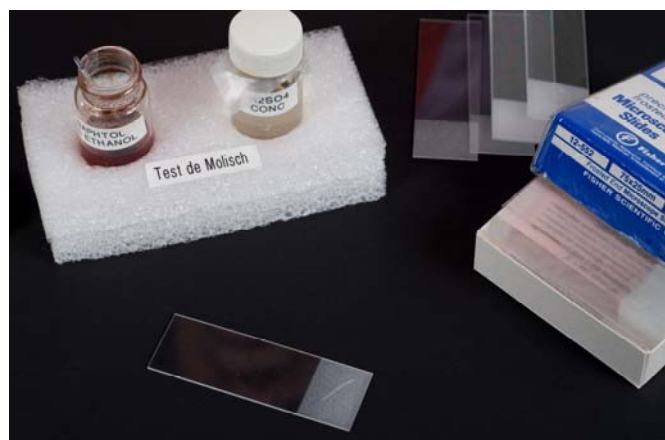
Ce test très peu destructeur peut servir de prétest à celui au chlorure d'hydroxylamine. Il est à noter que le 1-naphthol est très toxique pour les humains (cancérogène et tératogène) et que l'acide sulfurique est très corrosif. Il faut prendre toutes les précautions d'usage : après le prélèvement de l'échantillon, retirer l'objet du champ opératoire, porter des gants et un tablier, n'ouvrir les contenants de solution qu'au moment de s'en servir, refermer immédiatement après usage, protéger le plan de travail, etc.

Référence

SAUNDERS, K., J., *The Identification of Plastics and Rubbers*, Chapman and Hall, 1966, p.21.



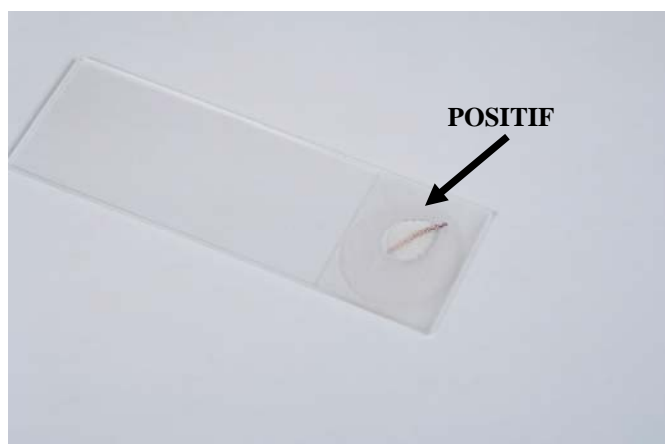
La collecte de l'échantillon s'effectue en frottant délicatement l'objet sur l'extrémité dépolie d'une lame de microscope.



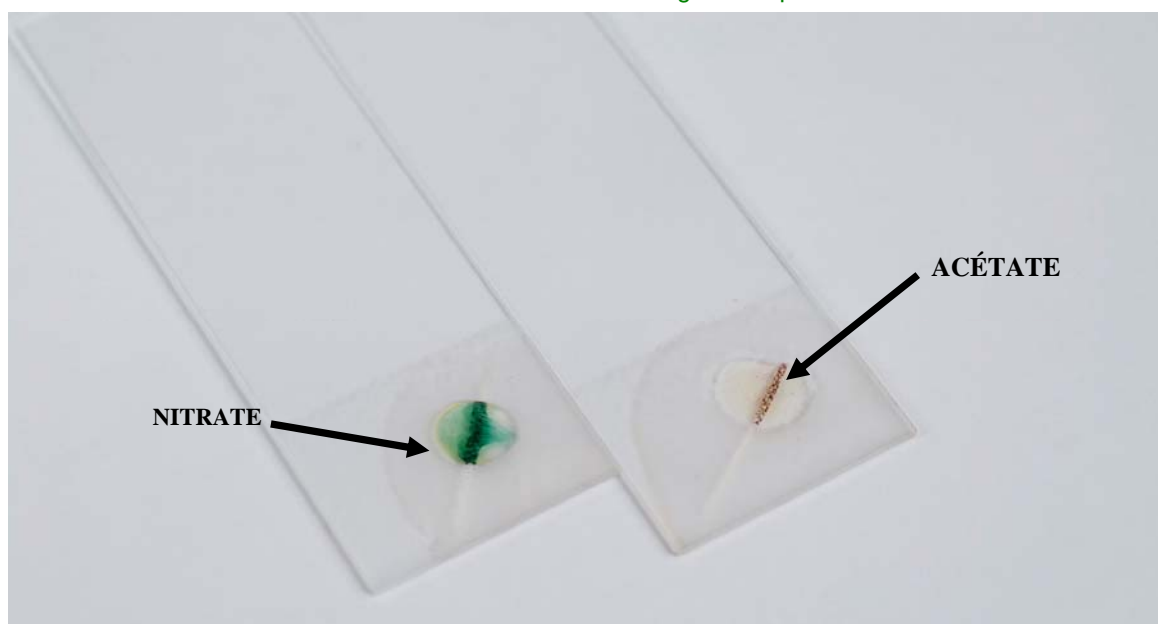
Le test de *Molish* utilise deux réactifs. Le premier se trouve dans un solvant volatil.



Aussitôt le solvant évaporé, la lame sera prête à recevoir le deuxième réactif.



Un résultat positif est confirmé par l'apparition d'un trait rouge à l'emplacement de l'échantillon.



Ce test peut également servir à confirmer un nitrate de cellulose en donnant plutôt une coloration verte.

TEST AU (DIMÉTHYLAMINO)BENZALDÉHYDE

Application :

Le test de pyrolyse décrit ici sert à déceler les **polyamides** (nylon) et les **polycarbonates**. Également, en changeant l'acide chlorhydrique pour de l'acide acétique, il peut identifier un **polyuréthane**.

Matériel et fournitures :

Pipette Pasteur, Fisher Scientific, # cat. 13-678-6G, \$ 18/boîte de 200

Plasticine

Coton-tige

Brûleur à l'alcool

Méthanol

Acide sulfurique concentré

Acide acétique concentré

p-(diméthylamino) benzaldéhyde, Sigma #cat. 10,976-2, U \$ 17.20/100g

Solution 1- p-(diméthylamino)benzaldéhyde, 14 % dans le méthanol

Solution 2- acide chlorhydrique concentré ou acide acétique concentré (pour le polyuréthane)

Procédure :

Colmater à la flamme l'extrémité capillaire de la pipette. Introduire l'échantillon à analyser. Un échantillon de la taille du point sur un I suffit. Appliquer deux gouttes de la **solution 1** et deux gouttes de la **solution 2** sur un coton-tige et introduire ce coton-tige dans la pipette avant de la fermer avec un bouton de *plasticine*. Passer l'échantillon à la flamme. Si le coton se colore en rouge violacé, l'échantillon est un polyamide, et s'il se colore en bleu, il s'agit d'un polycarbonate. Ces deux polymères sont très différents et ne peuvent pas par conséquent, être confondus : ce test est donc utile lorsqu'il s'agit de distinguer un polystyrène ou un acrylique d'un polycarbonate ou pour faire la différence entre un polyester et un nylon.

Il est à noter qu'en présence d'*acide acétique*, le p-(diméthylamino)benzaldéhyde peut également servir à identifier le **polyuréthane**. La manipulation de l'échantillon est la même que celle décrite ci-dessus. Lorsque le coton-tige prend la couleur jaune, le test est positif.

Interprétation :

Les polyesters, polyoléfines et polystyrène ne donnent pas une réaction colorée. Ce test peut donner un faux positif en présence de protéines ; en cas de doute, on procédera à un test de Biuret. Nous avons toutefois remarqué qu'en l'absence du p-(diméthylamino) benzaldéhyde, seul le polycarbonate réagit avec l'acide chlorhydrique en produisant une vapeur rouge dans la partie capillaire de la pipette. De plus, ce dernier se décompose en émettant une épaisse fumée brune alors que le polyamide devient transparent et ne produit pas de fumée.

Recommandations :

Les acides sont très corrosifs : après le prélèvement de l'échantillon, retirer l'objet du champ opératoire, porter des gants et un tablier, n'ouvrir le contenant de solution qu'au moment de s'en servir, refermer immédiatement après usage, éviter d'inhaler le méthanol et protéger le plan de travail.

Référence:

Saunders, K.J., "*The Identification of Plastics and Rubbers*, Chapman and Hal, 1966, p.54.



Le test au (diméthylamino) benzaldéhyde utilise deux réactifs. Ceux-ci sont déposés sur un coton-tige qui sera ensuite utilisé comme indicateur dans une pipette Pasteur, fermée par une boule de pâte à modeler.



L'échantillon est ensuite passé à la flamme afin de libérer les vapeurs de combustion.



Réactions colorées produites par trois échantillons : le premier, du nylon, le second, un polycarbonate, et le troisième, obtenu en permutant l'acide chlorhydrique avec l'acide acétique, est un polyuréthane.

ANNEXES

Tableaux de pH des vapeurs de pyrolyse

Tableaux de gravité spécifique des plastiques

Tableau 1
Valeurs de pH des vapeurs de combustion
obtenues du chauffage de matériaux en feuille¹

Materiau	pH
PVC/PVDC	0.0–0.5
Triacétate de cellulose	2.5
Polyéthylène/Polypropylène	3.0–4.0
Poly(éthylène téréphtalate) (Mylar)	4.0
Polycarbonate	4.5–5.5
Polystyrène	5.5
Polyamide (Nylon)	9.0–10.00

Tableau 2
pH des vapeurs de combustion des plastiques
Litmus et papier pH*²

	Papier pH Litmus	
Rouge	Pratiquement inchangé	Bleu
0.5–4.0	5.0–5.5	8.0–9.5
Polymères halogénés Esters de polyvinyle Esters de cellulose Polyéthylène téréphtalate Novolacs Élastomères de polyuréthane Résines de polyester insaturé Polymères contenant du fluor Fibres vulcanisées Sulfures de polyalkylène	Polyoléfines Alcool de polyvinyle Acétals de polyvinyle Éthers de polyvinyles Polystyrènes (incluant copolymers de styrène-acrylonitrile)** Polyméthacrylates Polyoxyméthylène Polycarbonates Polyuréthanes linéaires Silicones Résines phénoliques Résines époxy Polyuréthanes réticulés	Polyamides ABS polymers Polyacrylonitrile Résines phénolique et résines crésol Résines Amino (aniline-, melamine-, and urée-formaldehyde)

* Chauffés lentement dans un tube à pyrolyse

** Quelques échantillons affichent un comportement légèrement alcalin

¹ Coxon, H. C. 1993. Practical Pitfalls in the Identification of Plastics. In *Saving the Twentieth Century: The Conservation of Modern Materials*, Proceedings of a Conference: Symposium 91 – Saving the Twentieth Century, Canadian Conservation Institute.

² Braum, Dietrich, *Simple Methods for Identification of Plastics*, Hanser, 2nd ed., Collier Macmillan, Cambridge, Ontario, 1986.

Tableau 3
Gravité spécifique de quelques plastiques³

ABS	1.04-1.10	
Casein	1.26	Pure
	1.35	Plastique
Acétate de cellulose	1.25-1.35	
Nitrate de cellulose	1.34-1.38	Plastique
	1.45	Film
Ébonite	1.08-1.25	Non chargée
	1.25-1.80	Chargée
Nylon	1.01-1.16	
Phénol-formaldéhyde	1.27-1.30	Non chargée
	1.36-1.46	Charge de cellulose
	1.54-1.75	Charge minérale
	1.75-1.92	Charge minérale ou de fibres de verre
Polycarbonate	1.20- 1.22	
Polyéthylène	0.91–0.95	
Poly(éthylène terephthalate)	1.38–1.41	
Poly(méthyle méthacrylate)	1.16–1.20	
Polypropylène	0.85–0.92	
Polystyrène	1.04–1.08	
Chlorure de polyvinyle	1.19–1.35	Plastifiée
	1.38–1.41	Rigide
Urée- et melamine- formaldéhyde	1.50	Pure
	1.80–2.10	Chargée

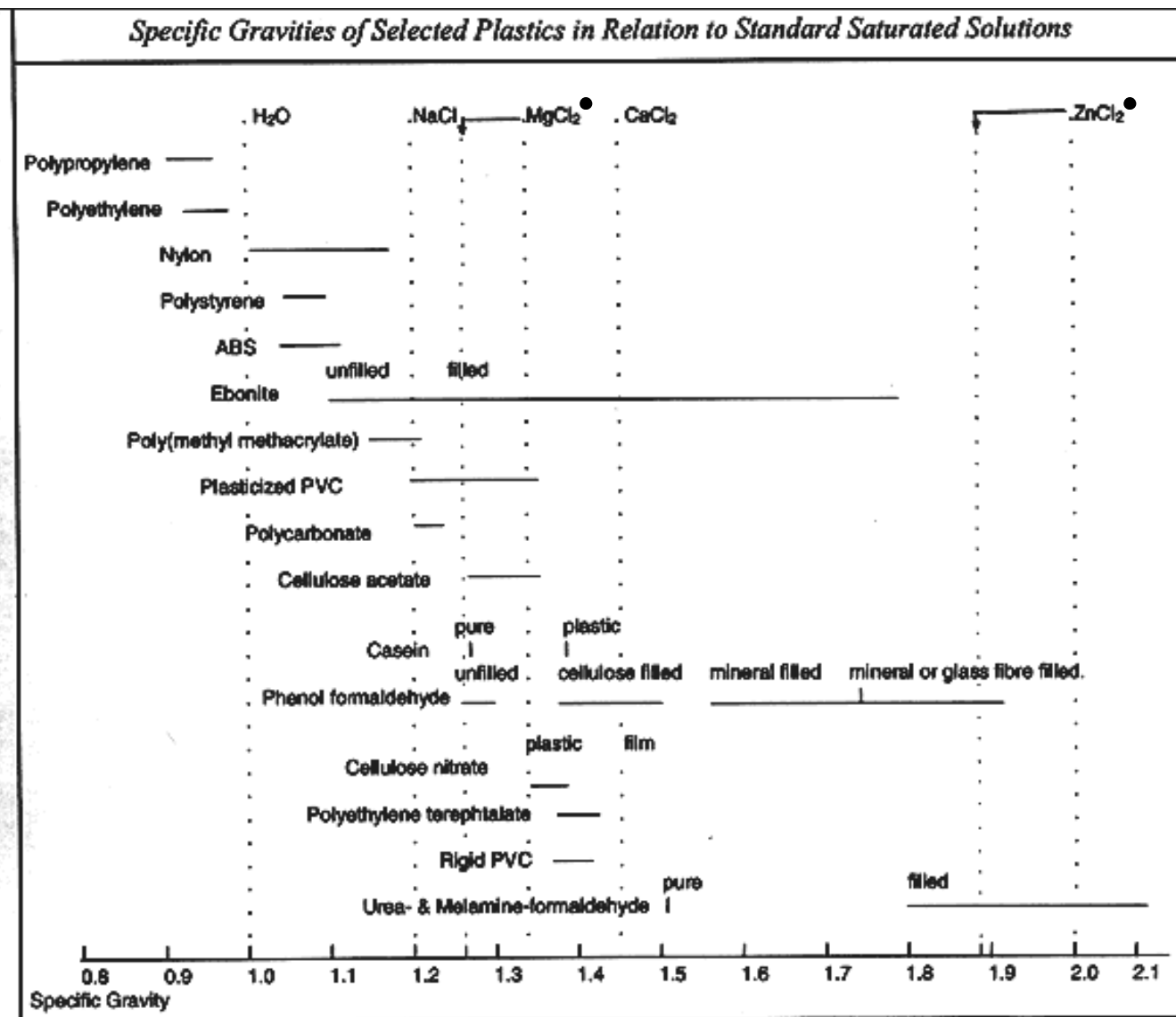
Gravité spécifique de solutions aqueuses saturées

eau	1.00	
Chlorure de sodium	1.20	35.9g /100ml at 25°C
Chlorure de magnesium	1.26*	54.2g/100ml at 20°C
Chlorure de calcium	1.45	74.5g/100ml at 20°C
Chlorure de zinc	1.89*	432g/100ml at 25°C

* Ces valeurs ont été corrigées pour correspondre à celles du Merck Index

³ Coxon, H. C. 1993. Practical Pitfalls in the Identification of Plastics. In *Saving the Twentieth Century: The Conservation of Modern Materials*, Proceedings of a Conference: Symposium 91 – Saving the Twentieth Century, Canadian Conservation Institute.

Tableau 4
 Gravité spécifique des plastiques⁴



• Ces valeurs ont été corrigées pour correspondre à celles du Merck Index

⁴ Coxon, H. C. 1993. Practical Pitfalls in the Identification of Plastics. In *Saving the Twentieth Century: The Conservation of Modern Materials*, Proceedings of a Conference: Symposium 91 – Saving the Twentieth Century, Canadian Conservation Institute

Tableau 5
Densités approximatives de certains plastiques⁵

Densité : g/cm ³	Matériau
0.80	Caoutchouc à base de silicone (chargé:jusqu'à 1.25)
0.83	Polyméthylpentène
0.85-0.92	Polypropylène
0.89-0.93	Polyéthylène haute pression (basse densité)
0.91-0.92	Polybutène-1
0.91-0.93	Polyisobutylène
0.92-1.0	Caoutchouc naturel
0.94-0.98	Polyéthylène basse pression (haute densité)
1.01-1.04	Nylon 12
1.03-1.05	Nylon 11
1.04-1.06	Copolymères d'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS)
1.04-1.08	Polystyrène
1.05-1.07	Oxyde de polyphénylène
1.06-1.10	Copolymères de styrène-acrylonitrile
1.07-1.09	Nylon 610
1.12-1.15	Nylon 6
1.13-1.16	Nylon 66
1.1-1.4	Résines époxy, résines de polyester insaturé
1.14-1.17	Polyacrylonitrile
1.15-1.25	Acétobutyrate de cellulose
1.16-1.2	Acétate de polyvinyle
1.18-1.24	Propionate de cellulose
1.19-1.35	PVC plastifié (approx. 40% de plastifiant)
1.20-1.22	Polycarbonate (à base de bisphénolA)
1.20-1.26	Polyuréthanes réticulés
1.26-1.28	Résine de phénolformaldéhyde (sans charge)
1.21-1.31	Alcool polyvinylique
1.25-1.35	Acétate de cellulose
1.30-1.41	Résines de phénolformaldéhyde chargées avec des matières organiques : papier, tissus
1.3-1.4	Fluorure polyvinylique
1.34-1.40	Celluloïde
1.38-1.41	Polyéthylène terephtalate
1.38-1.41	PVC rigide
1.41-1.43	Polyoxyméthylène (polyformaldéhyde)
1.47-1.52	Urée et mélamine formaldéhydes avec charges organiques
1.47-1.55	PVC
1.5-2.0	Phénoplaste et aminoplaste avec charges organiques

⁵ Braum, Dietrich, *Simple Methods for Identification of Plastics*, Hanser, 2nd ed., Collier Macmillan, Cambridge, Ontar

1.7-1.8	Fluorure de polyvinylidène
1.8-2.3	Résines polyester et époxy chargées avec fibres de verre
1.86-1.88	Chlorure de polyvinylidène
2.1-2.2	Polytrifluoromonochloroéthylène
2.1-2.3	Polytétrafluoroéthylène