

## トリアセチルセルロースベース映像フィルムのNMRを用いた劣化診断

西谷 拓哉\*1 城所 学\*2 矢島 仁\*3 高橋 圭子\*4

## Quantitative deterioration diagnosis of the motion-picture film by NMR spectroscopy

Takuya Nishitani\*1 Gaku Kidokoro\*2 Hitoshi Yajima\*3 Keiko Takahashi\*4

*Vinegar syndrome* is a term used to describe the chemical phenomenon that occurs during the deterioration of cellulose acetate (CA) base motion-picture film, the symptoms of which are a vinegar odor, film shrinkage, embrittlement, buckling of the gelatin emulsion, and the formation of a white precipitate on the film surface. Cellulose triacetate (TAC), which contains no free hydroxyl groups (DS = 3.0) is a typical CA derivative and is used as the base material for photographic films, motion-picture films, and microfilms since the 1920s as a replacement for the unstable and highly flammable cellulose nitrate base film. Although standard storage conditions for TAC base films have been established over recent decades, chemical analysis of the degradation products have not been clarified, and no specific diagnostic technique has been developed. We focused on the complete chemical analysis of the films. We attempted to identify the additives and the structure of films based on results from nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. The average of degree of substitution (DS) can be decided using only 3 mg of film using NMR method under high temperature in dimethyl sulfoxide solution.

## 1. 緒言

## 1. 1. 文化財素材としてのプラスチック

有形、無形を問わず人類の文化的活動によって生み出された膨大な文化遺産は国際連合教育科学文化機関(ユネスコ)の尽力のもと各国で文化財として保存・保護されてきている。我が国では文部科学省及びその外局である文化庁が様々な法律・制度を施行している。しかし制度だけで文化財は保存できない。

有形遺産は物質=分子からなる複合材料で構成されている。複合材料の構造が不明では真の劣化防止、修復、適切な保存条件を確立することは困難である。有形文化遺産は木材、岩石、土、さらに金属、セラミックなど天然由来の材料で構成されていた。ゆえに材料同定は比較的容易であった。20世紀、化学の進展と共に人工高分子であるプラスチックが加わった。<sup>1)</sup>

材質劣化により形状変化の生じた作品もあり、劣化防

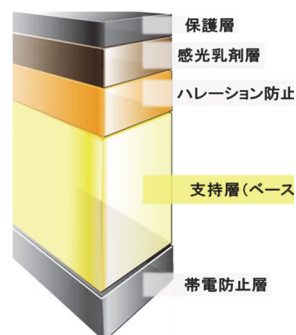


Fig. 1. 映像フィルム

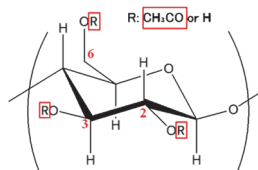


Fig. 2. 酢酸セルロース

Table 1. フィルムベースの特性

フィル ムベ ース	ニトロセルロ ース (NC)	アセチルセ ルロース (AC)	ポリエチレ ンテレフタ レート (PET)
構造式			
長所	高耐久性	易編集性 安全性	高耐久性 安全性
短所	可燃性	ビネガーシ ンドローム	難加工性

止、復元が急務となっている。天然由来材料以上に、保存と復元には化学的分析が必須である。材質の特定、分布も含めた重合度と混合物情報も必要であり、さらに素材特有の化学変化の可能性も考慮しなくてはならない。物理的破損に起因する劣化とは区別が必要である。

## 1. 2. 映像フィルムの歴史

映画、写真などの映像フィルムはマイクロサイズの複合多層材料であり、保護層、感光乳剤層、ハレーション防止層、支持層(ベース)、帯電防止層、の5つの層からなる。支持層は最も割合が多くフィルムの物理的安定性保存性の鍵となる(Fig. 1)。映像フィルムのルーツである写真感光材料は支持層の改質により発達をとげた。最初に金属板が用いられたが、紙、ガラス板を経て1890年以降、

\*1 東京工芸大学工学部生命環境化学科卒業生 (2018年度) \*2 東京工芸大学工学部生命環境化学科卒業生 (2017年度)

\*3 東京工芸大学芸術学部映像学科准教授 \*4 東京工芸大学工学部生命環境化学科教授  
2019年3月22日 受理

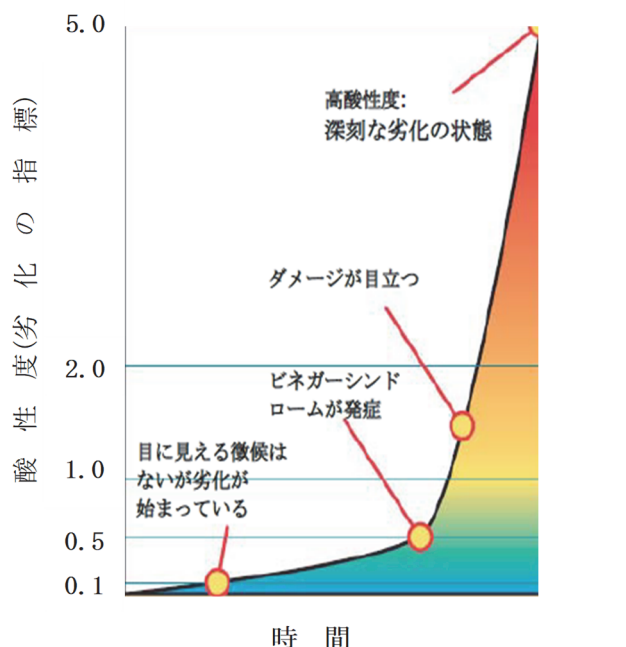


Fig. 3. ビネガーシンドローム経年劣化<sup>2)</sup>

数多くのプラスチックフィルムがベース材料として用いられるようになった。当初、天然木材から得られたセルロースの2,3,6位水酸基 (Fig. 2) をニトロエステル化したニトロセルロースベース (NC) が使われたが、NC ベースは可燃性で、上映、保管、移送中に自然発火し、火災発生が問題であった<sup>2)</sup>。1901年にNCベースにアセチルセルロース (AC) を配合した難燃性フィルムベースが開発されたことに端を発し、1923年ジアセチルセルロースベース (DACベース) が、1951年にはトリアセチルセルロースベースフィルム (TACベース) が16mm映画フィルムとして実用化され、難燃性と安全性、映画編集作業利便性からNCベース映像フィルムはTACベースに焼き替えられ、処分された。映像のみならず公的文書のマイクロフィルムとしてもTACベースは利用された。1949年DuPontはポリエチレンテレフタレート (PET) を開発し、1954年にクロナベース、エステルベース (エステルベース) として実用化した。同時にポリカーボネートおよびポリスチロールも実用化している。写真・映画の映像フィルムは、TACベースフィルムが主流であった (Table 1)。ところが1990年代にはTACベースフィルムは高温高湿度条件下、数十年のオーダーで酢酸臭を伴う劣化、いわゆるビネガーシンドロームを発症することが判明した (Fig. 3)<sup>3,4,5,6,7)</sup>。コダック社は1984年に、富士フィルム株式会社は1993年にマイクロフィルムをPETベースフィルムに切り替えた。現在使われている白黒マイクロフィルムはすべてPETベースフィルムである。しかし、編集の利便性と芸術的見地から最近でも映像フィルムはTACベースフィルムが使用し続けられており、白黒マイクロフィルムも含め図書館・アーカイブズでは詳細な検討の上、厳密な条件が奨励されて保存されている<sup>8)</sup>。TACベース映像フィルムもはや文化財と

言っても過言ではない。

### 1. 3. 劣化現象、ビネガーシンドローム

前述したとおり、ビネガーシンドロームは高温高湿度下、数十年単位で生じる経年劣化現象である。アセチルエステル分解で生じた酢酸臭を伴い、20 から 40%含まれている可塑剤との相溶性が変化するため、ベース層のみが収縮し、フィルムの他層との間にサイズの差異が生じる結果フィルムの変形を引き起こす。また変色、可塑剤のフィルムからの分離 (白色固体析出) など生じ<sup>9,10)</sup>、最終的には画像が消失してしまう。さらに保存ライブラリで1本のフィルムに劣化現象が起こると、次々と他のフィルムも発症し、あたかも細菌感染のように劣化が蔓延することによりビネガーシンドロームと呼ばれるようになった。目視以外では保存容器の酸性度をpH指示薬として既知のプロモチモールブルーの呈色で診断するADストリップスという試験紙で判断するしかない<sup>11)</sup>。Fig. 3の進行度の色はADストリップス試験紙の4段階の呈色色調に対応している。目視よりは早期に発見できるが、脱エステル化はその10年以上以前から始まっているのも明らかである。推奨保存環境<sup>8)</sup>に準じて厳密に保存しても劣化進行を遅らせることしかできない。まず、ビネガーシンドロームの化学的定量解析、いわば「早期発見」の必要性が明らかであるが、有用簡易分析法は提案されていない。

### 1. 4. 本研究の目的

現代、写真・映画などの映像はデジタル化され、一般生活ではもはやフィルムとは無縁の時代となった。しかし芸術分野では現在でも製作者によってはフィルム撮影が行われ、さらに文化財として映像フィルムの保存・復元は重要課題である。ビネガーシンドロームのはじまりは化学的変化エステル分解である。化学的変化が物理的変化を誘導し、最終的には画像消失に至る。「早期発見＝目に見えないが劣化が始まる前の診断法」が必要であるが、現在でもADストリップス呈色酸性度判断以外の、分析化学的解析はない。そこで本研究では多くの機器分析法の中で分子レベルにて複合材料の材質をそれぞれ定量分析できる可能性のある唯一の核磁気共鳴法 (NMR) による分子レベル分析でACセルロースの平均アセチル基置換度 (DS)を算出し、定量劣化診断法を具体的に提示することを目的として研究を進めた。

## 2. 実験

### 2. 1. 試料

試薬;セルロースアセテートはACROS ORGANIC製(AC1, Mw:100,00 酢化度 39.8%, DS=1.4)と関東化学(株)製(AC2 酢化度 55%, DS=2.4)の2種類を、トリアセチルセルロース(TAC 酢化度 61.3 - 61.9%, DS>2.9)は和光純薬工業(株)製を、トリフェニルホスフェイト(TPP)は関東化学(株)製特級グレードのものを用いた。1,4-ジオキサン、アセトン、

$\text{CHCl}_3$  は関東化学(株)製特級グレートのものを用いた。

重溶媒であるジメチルスルホキシド ( $\text{DMSO}-d_6$  99.9%D)

および重水 ( $\text{D}_2\text{O}$ , 99.90%D)は関東化学(株)製を用いた。

映像フィルム: 映像フィルム A, B, C は東京工芸大学厚木キャンパスライブラリ保有フィルムの中から抽出した。

本ライブラリは本大学同様、小西六右衛門創業の小西屋六兵衛店に端を発している。1930年代から一般公開されたカラー映画フィルムはテクニカラーシステムが世界の主流であったが、小西六写真工業株式会社(現コニカミノルタ株式会社)は1942年独自のコニカラーシステムを開発した。時局柄世界に広まることはなかったが、日本映画界とともにシステムの完成に尽力した。開発に関与した「化生研」は、戦前に作成されたフィルムも含み、多くの映画フィルムを所蔵していた。1958年、これらのフィルムはコニカ(株)日野工場に預けられ、フィルムライブラリに正式に登録された<sup>12)</sup>。さらに、1988年コニカ日野工場危険物倉庫取り壊しに伴い、トラック1台分、数百巻が選別運搬された。35 mm, 16 mm フィルムをクリーニング後、銘柄、フィルム種類、検尺など克明に記録整理された。1990年3月に選別されたフィルムは、東京国立近代美術館フィルムセンターに寄贈され、残りが1990年6月東京工芸大学に運搬され、東京工芸大学ライブラリとなった。運搬時、酢酸臭はなく、保存処理を施し、劣化の著しいフィルムは処分したので、その時点ではフィルムは劣化していなかった。換気の良い実験室に室温で特別の設備なしに保管されている。28年が経過している。映像フィルム D は2006年に富士フィルム株式会社より新規購入した TAC ベースフィルムであり、他のフィルム同様、保管されている (Fig. 4)。

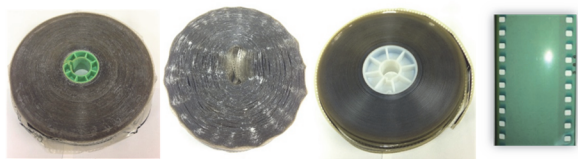


Fig. 4. 映像フィルム(右から, A, B, C, D)

## 2. 2. 機器測定

NMR は日本電子(株)製 JMN-ECZ-500R を用いた。約 10 mg の試薬 AC1, TAC をそれぞれ 0.75 ml の  $\text{DMSO}-d_6$  に溶解し、直径 5 mm の NMR 試料管にて測定した。フィルム A, B, C, D はあらかじめ細裁断し、3 mg を 0.75 ml の  $\text{DMSO}-d_6$  とともにサンプル瓶中、50 分超音波処理後、溶液のみをパスツールピペットで NMR 試料管に移した。温度以外は同一の測定条件を採用した。具体的には以下のとおりである。測定モード: proton, 32 回積算、室温は 20~24°C, 高温は機器の測定温度制御操作に従い制御した。H-D 交換の目的で加えた重水は 30  $\mu\text{l}$  である。

真空乾燥機は紫田(株)製 GLASS TUBE OVEN GTO-200 を、超音波振盪は日本エマソン(株)製 BRANSONIC M3800-J を用いた。

## 2. 3. 可溶媒探査

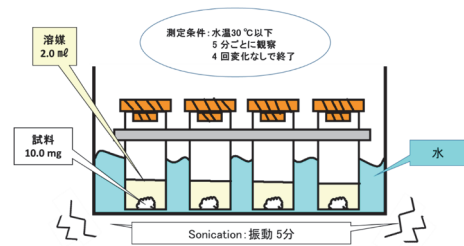


Fig.5. 溶解度試験の装置

あらかじめ 1,4-ジオキサン, アセトン, クロロホルム, を種々の容積比で混合し、全量が 2 ml の混合溶媒を調製した。10 mg の AC1, AC2, TAC, TPP をそれぞれ混合溶媒 2 ml とともに 4 ml のガラス製サンプル瓶に入れ、30 °C 以下となるように留意して、超音波処理に処し、5 分ごとに観察した。4 回連続して変化がない場合を恒常状態に達したと判断した。

## 3. 結果と考察

### 3. 1. アセチル基とグルコース基のプロトン比とアセチル置換度検量線の作成

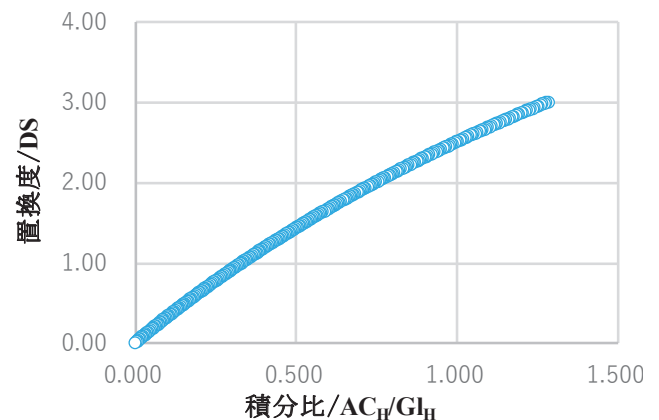


Fig. 6. アセチル基, グルコース基 H 数比と DS(n=100)

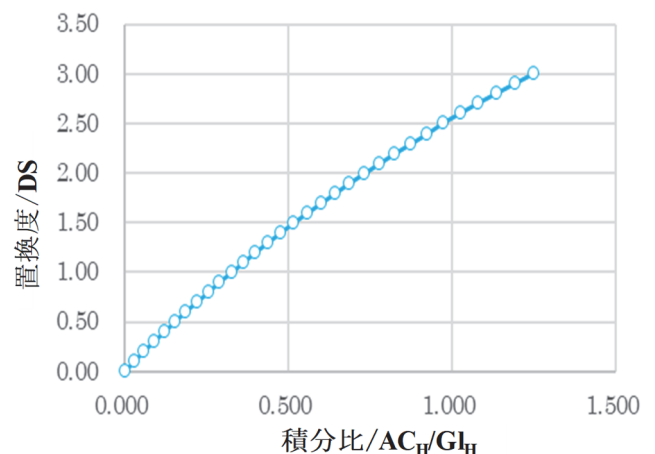


Fig. 7. アセチル基, グルコース基 H 数比と DS(n=10)

未劣化フィルムのベース本体はセルロースのグルコース基 2, 3, 6 位水酸基が完全にアセチル化されているのでグルコースユニットあたりグルコース由来プロトン (G<sub>H</sub>) は 7 個である. アセチル基由来プロトン (A<sub>C<sub>H</sub></sub>) は 9 個である. 脱アセチル化により水酸基(OH)となるので G<sub>H</sub>は増加する. 先行研究ではアセチルセルロース可溶媒に試料を溶解後, 重水添加 H-D 交換により, G<sub>H</sub>を常に 7 としてアセチル基との積分比を求めている. 9 以上の A<sub>C<sub>H</sub></sub> 値が算出され, 明らかに定量性に問題があった. そこで, 新たにプロトン比の理論値と平均置換度 (DS) の相関を求め検量線を作成した. 実際のセルロースは重合度 1500 以上で

あるが, グルコースユニット 100 分子(重合度 100)と 10 分子(重合度 10)をモデル系としてプロトン数を算出し A<sub>C<sub>H</sub></sub> /G<sub>H</sub> と平均置換度の相関を求めた(**Table 2**, **Fig. 6**, **Fig. 7**). 重合度 100 と 10 の理論相関曲線に著しい差異はなく, 重合度 100 理論曲線でもアセチル置換度決定検量線として十分に判断した. この理論曲線を用いるとグルコース基由来積分値とアセチル基由来積分値比で DS が算出できる. ランダムな脱アセチル化が生じ, 試料のシグナルが複雑でもグルコース基, アセチル基シグナル出現シフト範囲さえ確定できれば, 定量的に DS が算出可能であることが提示できた.

**Table 2.** アセチル基由来プロトン数とグルコース基由来のプロトン数,比および平均置換度

A <sub>C<sub>H</sub></sub>	G <sub>H</sub>	A <sub>C<sub>H</sub></sub> /G <sub>H</sub>	DS	798	736	1.084	2.66	690	772	0.894	2.30	582	808	0.720	1.94	474	844	0.562	1.58
				795	737	1.079	2.65	687	773	0.889	2.29	579	809	0.716	1.93	471	845	0.557	1.57
900	702	1.282	3.00	792	738	1.073	2.64	684	774	0.884	2.28	576	810	0.711	1.92	468	846	0.553	1.56
897	703	1.276	2.99	789	739	1.068	2.63	681	775	0.879	2.27	573	811	0.707	1.91	465	847	0.549	1.55
894	704	1.270	2.98	786	740	1.062	2.62	678	776	0.874	2.26	570	812	0.702	1.90	462	848	0.545	1.54
891	705	1.264	2.97	783	741	1.057	2.61	675	777	0.869	2.25	567	813	0.697	1.89	459	849	0.541	1.53
888	706	1.258	2.96	780	742	1.051	2.60	672	778	0.864	2.24	564	814	0.693	1.88	456	850	0.536	1.52
885	707	1.252	2.95	777	743	1.046	2.59	669	779	0.859	2.23	561	815	0.688	1.87	453	851	0.532	1.51
882	708	1.246	2.94	774	744	1.040	2.58	666	780	0.854	2.22	558	816	0.684	1.86	450	852	0.528	1.50
879	709	1.240	2.93	771	745	1.035	2.57	663	781	0.849	2.21	555	817	0.679	1.85	447	853	0.524	1.49
876	710	1.234	2.92	768	746	1.029	2.56	660	782	0.844	2.20	552	818	0.675	1.84	444	854	0.520	1.48
873	711	1.228	2.91	765	747	1.024	2.55	657	783	0.839	2.19	549	819	0.670	1.83	441	855	0.516	1.47
870	712	1.222	2.90	762	748	1.019	2.54	654	784	0.834	2.18	546	820	0.666	1.82	438	856	0.512	1.46
867	713	1.216	2.89	759	749	1.013	2.53	651	785	0.829	2.17	543	821	0.661	1.81	435	857	0.508	1.45
864	714	1.210	2.88	756	750	1.008	2.52	648	786	0.824	2.16	540	822	0.657	1.80	432	858	0.503	1.44
861	715	1.204	2.87	753	751	1.003	2.51	645	787	0.820	2.15	537	823	0.652	1.79	429	859	0.499	1.43
858	716	1.198	2.86	750	752	0.997	2.50	642	788	0.815	2.14	534	824	0.648	1.78	426	860	0.495	1.42
855	717	1.192	2.85	747	753	0.992	2.49	639	789	0.810	2.13	531	825	0.644	1.77	423	861	0.491	1.41
852	718	1.187	2.84	744	754	0.987	2.48	636	790	0.805	2.12	528	826	0.639	1.76	420	862	0.487	1.40
849	719	1.181	2.83	741	755	0.981	2.47	633	791	0.800	2.11	525	827	0.635	1.75	417	863	0.483	1.39
846	720	1.175	2.82	738	756	0.976	2.46	630	792	0.795	2.10	522	828	0.630	1.74	414	864	0.479	1.38
843	721	1.169	2.81	735	757	0.971	2.45	627	793	0.791	2.09	519	829	0.626	1.73	411	865	0.475	1.37
840	722	1.163	2.80	732	758	0.966	2.44	624	794	0.786	2.08	516	830	0.622	1.72	408	866	0.471	1.36
837	723	1.158	2.79	729	759	0.960	2.43	621	795	0.781	2.07	513	831	0.617	1.71	405	867	0.467	1.35
834	724	1.152	2.78	726	760	0.955	2.42	618	796	0.776	2.06	510	832	0.613	1.70	402	868	0.463	1.34
831	725	1.146	2.77	723	761	0.950	2.41	615	797	0.772	2.05	507	833	0.609	1.69	399	869	0.459	1.33
828	726	1.140	2.76	720	762	0.945	2.40	612	798	0.767	2.04	504	834	0.604	1.68	396	870	0.455	1.32
825	727	1.135	2.75	717	763	0.940	2.39	609	799	0.762	2.03	501	835	0.600	1.67	393	871	0.451	1.31
822	728	1.129	2.74	714	764	0.935	2.38	606	800	0.758	2.02	498	836	0.596	1.66	390	872	0.447	1.30
819	729	1.123	2.73	711	765	0.929	2.37	603	801	0.753	2.01	495	837	0.591	1.65	387	873	0.443	1.29
816	730	1.118	2.72	708	766	0.924	2.36	600	802	0.748	2.00	492	838	0.587	1.64	384	874	0.439	1.28
813	731	1.112	2.71	705	767	0.919	2.35	597	803	0.743	1.99	489	839	0.583	1.63	381	875	0.435	1.27
810	732	1.107	2.70	702	768	0.914	2.34	594	804	0.739	1.98	486	840	0.579	1.62	378	876	0.432	1.26
807	733	1.101	2.69	699	769	0.909	2.33	591	805	0.734	1.97	483	841	0.574	1.61	375	877	0.428	1.25
804	734	1.095	2.68	696	770	0.904	2.32	588	806	0.730	1.96	480	842	0.570	1.60	372	878	0.424	1.24
801	735	1.090	2.67	693	771	0.899	2.31	585	807	0.725	1.95	477	843	0.566	1.59	369	879	0.420	1.23

Table 2. アセチル基由来プロトン数とグルコース基由来のプロトン数,比および平均置換度続き

366	880	0.416	1.22	291	905	0.322	0.97	216	930	0.232	0.72	141	955	0.148	0.47	66	980	0.067	0.22
363	881	0.412	1.21	288	906	0.318	0.96	213	931	0.229	0.71	138	956	0.144	0.46	63	981	0.064	0.21
360	882	0.408	1.20	285	907	0.314	0.95	210	932	0.225	0.70	135	957	0.141	0.45	60	982	0.061	0.20
357	883	0.404	1.19	282	908	0.311	0.94	207	933	0.222	0.69	132	958	0.138	0.44	57	983	0.058	0.19
354	884	0.400	1.18	279	909	0.307	0.93	204	934	0.218	0.68	129	959	0.135	0.43	54	984	0.055	0.18
351	885	0.397	1.17	276	910	0.303	0.92	201	935	0.215	0.67	126	960	0.131	0.42	51	985	0.052	0.17
348	886	0.393	1.16	273	911	0.300	0.91	198	936	0.212	0.66	123	961	0.128	0.41	48	986	0.049	0.16
345	887	0.389	1.15	270	912	0.296	0.90	195	937	0.208	0.65	120	962	0.125	0.40	45	987	0.046	0.15
342	888	0.385	1.14	267	913	0.292	0.89	192	938	0.205	0.64	117	963	0.121	0.39	42	988	0.043	0.14
339	889	0.381	1.13	264	914	0.289	0.88	189	939	0.201	0.63	114	964	0.118	0.38	39	989	0.039	0.13
336	890	0.378	1.12	261	915	0.285	0.87	186	940	0.198	0.62	111	965	0.115	0.37	36	990	0.036	0.12
333	891	0.374	1.11	258	916	0.282	0.86	183	941	0.194	0.61	108	966	0.112	0.36	33	991	0.033	0.11
330	892	0.370	1.10	255	917	0.278	0.85	180	942	0.191	0.60	105	967	0.109	0.35	30	992	0.030	0.10
327	893	0.366	1.09	252	918	0.275	0.84	177	943	0.188	0.59	102	968	0.105	0.34	27	993	0.027	0.09
324	894	0.362	1.08	249	919	0.271	0.83	174	944	0.184	0.58	99	969	0.102	0.33	24	994	0.024	0.08
321	895	0.359	1.07	246	920	0.267	0.82	171	945	0.181	0.57	96	970	0.099	0.32	21	995	0.021	0.07
318	896	0.355	1.06	243	921	0.264	0.81	168	946	0.178	0.56	93	971	0.096	0.31	18	996	0.018	0.06
315	897	0.351	1.05	240	922	0.260	0.80	165	947	0.174	0.55	90	972	0.093	0.30	15	997	0.015	0.05
312	898	0.347	1.04	237	923	0.257	0.79	162	948	0.171	0.54	87	973	0.089	0.29	12	998	0.012	0.04
309	899	0.344	1.03	234	924	0.253	0.78	159	949	0.168	0.53	84	974	0.086	0.28	9	999	0.009	0.03
306	900	0.340	1.02	231	925	0.250	0.77	156	950	0.164	0.52	81	975	0.083	0.27	6	1000	0.006	0.02
303	901	0.336	1.01	228	926	0.246	0.76	153	951	0.161	0.51	78	976	0.080	0.26	3	1001	0.003	0.01
300	902	0.333	1.00	225	927	0.243	0.75	150	952	0.158	0.50	75	977	0.077	0.25	0	1002	0.000	0.00
297	903	0.329	0.99	222	928	0.239	0.74	147	953	0.154	0.49	72	978	0.074	0.24				
294	904	0.325	0.98	219	929	0.236	0.73	144	954	0.151	0.48	69	979	0.070	0.23				

### 3.2. フィルム可溶媒の探査

当研究室では、これまで単一溶媒のみを対象にアセチル基置換度非依存性可溶媒探査を行ってきた。ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)が可溶媒であることを報告しているが、シグナルがブロードであり、定量分析に適用するには問題があった。そこで、映

画フィルム編集においてフィルムの切断の接着に用いられるフィルムセメントの成分を参考にし、複数の溶媒を混ぜて最適可溶媒の探査を試みた。NMR 測定溶媒探査であるので、重溶媒として入手可能であることも条件とした。1,4-ジオキサン、アセトン、クロロホルムに着目し、さまざまな混合割合で溶解度試験を行った。なお、未劣化フィルムモデル物質として TAC を、劣化フィルムモデルとして AC1, AC2 を、さらに TAC ベースは 40% 程度の可塑剤を含んでいるので可塑剤として多く用いられているトリフェニルホスフィン(TPP)を用いて試験した<sup>14,15,16)</sup>。先行研究で判明していた可溶媒 DMSO, DMF 以外の DS 非依存性混合溶媒を発見には至らなかった。このことから可溶媒 DMSO, DMF での NMR 測定条件の検討が必要であることが明らかとなった。

### 3.3. NMR スペクトル

実映像フィルムの検討前の予備実験として、未劣化フィルムベースモデル試料 TAC、劣化フィルムベースモデル物質 AC1 の <sup>1</sup>H-NMR 条件探査を行った。

#### 3.3.1 試薬トリアセチルセルロース (TAC) の <sup>1</sup>H-NMR

Table 3. 溶解度試験の結果

溶媒	AC1 (DS/1.3)	AC2 (DS/2.4)	TAC (DS/2.9)	TPP
クロロホルム	△	△	○	○
アセトン	○	○	×	○
DMF <sup>引用)</sup>	○	○	○	○
DMSO <sup>引用)</sup>	○	○	○	○
1,4-ジオキサン	○	○	×	○
1,4-dioxane/acetone(1:1)	○	○	×	○
acetone/CHCl <sub>3</sub> (1:1)	○	△	×	○
acetone/CHCl <sub>3</sub> (1.5:0.5)	○	△	×	○
acetone/CHCl <sub>3</sub> (0.5:1.5)	○	△	×	○

○:可溶, △:僅かに溶ける, ×:不溶

室温ではグルコース H1, H2, H3, H4, H5, H6, H6', に由来するブロードシグナルが 3.5~5.3 ppm に、2 位, 3 位, 6 位アセチル基のメチル基に由来するシグナルがそれぞれ 3 本のシグナルとして 2.2~1.7 ppm に観測された。水 (H<sub>2</sub>O) のシャープなシグナルは 3.35 ppm に観測された。温度上昇に伴い全てのシグナルはシャープになった。シグナルシフトは観測されなかった。室温では 3.4 ppm 付近に観測された水由来のシグナルが 90 °C では 3.1 ppm 付近に高磁場にシフトした。グルコース基由来のシグナルと水シグナルの分離が実現し、より正確な積分値(GI<sub>H</sub>)が測定できることが判明した。D<sub>2</sub>O を添加すると分裂を伴うシャープなシグナルで観測された。2.2~1.7 ppm に見られるアセチル基由来のシグナルシフトの温度依存性は観測されなかった。以上より 60 °C から 90 °C の温度範囲において TAC を構成するグルコース基由来のシグナルが 3.4~5.2 ppm に観測されることが判明した(Fig. 8)。

**3.3.2 試薬アセチルセルロースの <sup>1</sup>H-NMR**

AC1 はランダムに脱アセチル化されているので置換位置の差異も考慮すると 8 種のグルコース基が存在するので最大 7×8=56 シグナルが存在することになる。すべてのプロトンを帰属することは不可能である。TAC に比べるとよりブロードなスペクトルが観測された(Fig. 9)。室温において 5.6 ppm 付近に観測されるシグナルは D<sub>2</sub>O を添加すると消失した。グルコース 2OH, 3OH のシグナルと推測され、脱アセチル基した水酸基の存在を示唆している(Fig. 10)。温度上昇に伴いシグナルはシャープになった。室温では 3.4 ppm 付近に観測された水由来のシグナルが 130 °C では 2.9 ppm 付近に高磁場にシフトした。さらに 2OH, 3OH シグナルと推測されたシグナルは温度上昇と共に高磁場シフトし、両シグナルが水酸基シグナルと帰属して矛盾ない<sup>13)</sup>。AC1 においてグルコース由来シグナルと水シグナルが分離でき、脱アセチルして出現した水酸基由来シグナルも高磁場シフトし、60 °C から 130 °C は 2.8~5.6 ppm にグルコース基由来のシグナルが観測された(Fig. 9, 10)。

以上、TAC と AC1 の結果より DMSO-*d*<sub>6</sub> 中グルコース基非水酸基由来 3.4~5.2 ppm のシグナルは高温ではシフトすることなくシャープになり、脱アセチル化して生じた水酸基 5.2~5.7 ppm と水シグナルだけが高磁場シフトするため、グルコース基由来シグナル範囲を限定でき、90 °C 以上で測定すれば定量できることが判明した。一方アセチル基シグナルは TAC, AC1 共に 1.7~2.2 ppm に観測され、乾燥処理をより厳密に行うとアセチルセルロースの置換度算出に 60 °C でも置換度算出することが出来る。乾燥処理が不完全でも 120 °C 以上の高温測定で定量置換度分析が可能あることが提示できた。

**3.3.3 映像フィルムの NMR 解析**

工芸大ライブラリ所有のフィルム A, B, C, D を DMSO-*d*<sub>6</sub> に溶解させると、A は一部溶け残り、B は溶解、C は一部溶け残り、D は細かく溶け残った。

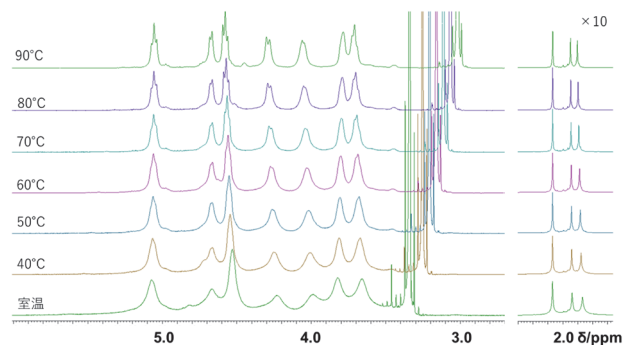


Fig. 8. TAC の NMR スペクトルの温度依存性

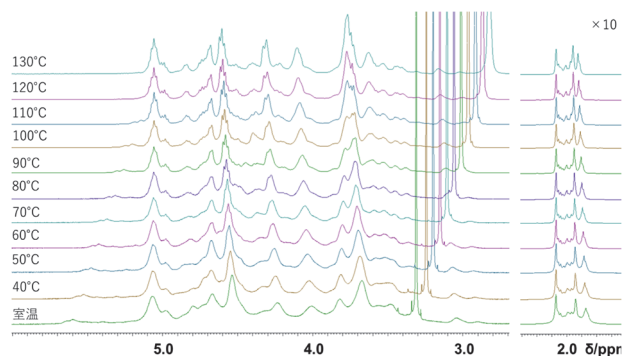


Fig. 9. AC1 の NMR スペクトルの温度依存性

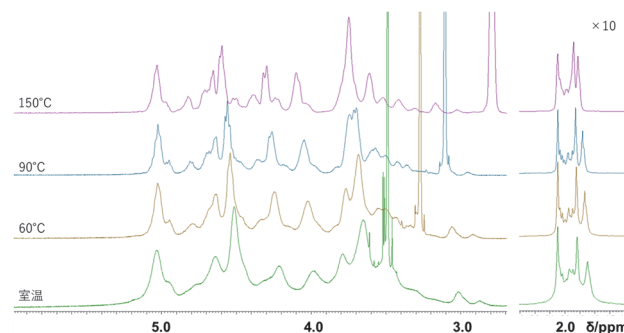


Fig. 10. 重水存在下における AC1 の NMR スペクトル

いずれも、温度上昇に伴いシグナルはシャープになった。特段の前処理なしでライブラリフィルムを NMR 測定したため、想定以上の含水量で、モデル系同様、水由来シグナルの温度上昇に伴う高磁場シフトが観測されたがグルコース由来シグナル範囲まで、水シグナルの裾がおよび、定量分析に値する完全分離に至ったスペクトルではなかった。フィルム A, C は室温でどちらも 5.4 ppm 付近に水酸基と思われるブロードなシグナルが観測された(Fig. 11, 12, 13, 14)。7.43, 7.25 ppm のシグナルは可塑剤トリフェニルホスファイト (TPP)あるいはフタル酸エステルの芳香族由来シグナルと考えられる。アセチル基由来のシグナルの鋭いシグナル 1.9 ppm はフィルムの劣化による酢酸 (CH<sub>3</sub>COOH)のメチルシグナルの存在に起因すると考えられる。

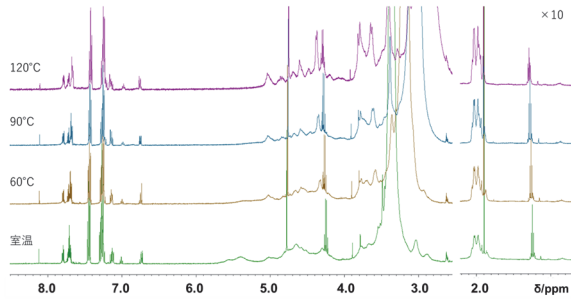


Fig. 11. フィルム A の NMR スペクトル

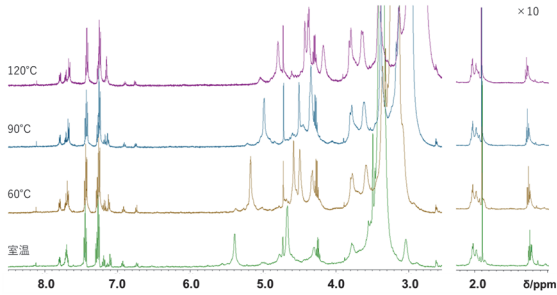


Fig. 12. フィルム B の NMR スペクトル

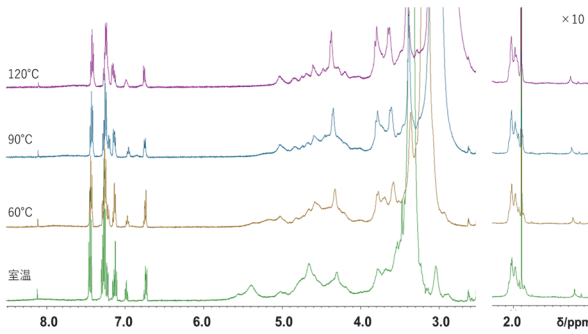


Fig. 13. フィルム C の NMR スペクトル

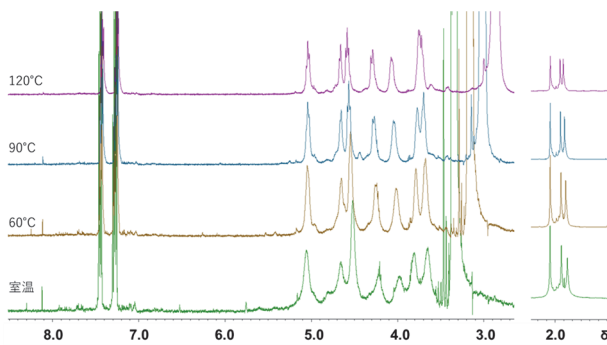


Fig. 14. フィルム D の NMR スペクトル

### 3.3.4 映像フィルムの置換度(DS)と定量劣化診断

前節の NMR スペクトルに AC1, TAC スペクトルで求めたグルコース由来シグナル範囲を適用し、それぞれの積分値を求めた。ただし、想定以上の水を含有し、3.3 ~ 2.7 ppm に水シグナルが存在したため、水由来のシグナルを含めずに積分値を出した。グルコース由来のシグナル範

囲, 5.6 ~ 2.8 ppm の範囲内の積分値, アセチル基由来のシグナル範囲は 2.2 ~ 1.7 ppm の範囲内積分値を使った。

積分値比(AC<sub>H</sub>/ Gl<sub>H</sub>)を Fig. 6 の検量線にあてはめて、置換度(DS)を求めた代表的結果を Table 4 にまとめた。工芸大ライブラリ所有のフィルムの劣化の著しい A, B, C はアセチル基が 2~2.5 脱離していると診断された。3.3~2.7 ppm の積分値は含んでいないので±5%の誤差を含む。しかし本方法でフィルムの DS が定量的に算出できることが判明した。フィルムを予備乾燥処理すれば, 60 °C で 5.6 ~ 2.8 ppm (水の積分値を除去)と 2.2 ~ 1.7 ppm の積分値の比から DS を求めることができる。

Table 4. フィルムの平均置換度

film	温度 /°C	AC <sub>H</sub> <sup>a</sup>	Gl <sub>H</sub> <sup>b</sup>	AC <sub>H</sub> / Gl <sub>H</sub>	DS
A	60	2.73	83.85	0.301	<b>0.91</b>
A	90	2.24	9.22	0.242	<b>0.75</b>
A	120	2.11	7.32	0.288	<b>0.88</b>
B	60	1.50	116.92	0.213	<b>0.66</b>
B	90	1.25	8.04	0.155	<b>0.49</b>
B	120	1.02	7.34	0.138	<b>0.44</b>
C	60	2.81	63.65	0.369	<b>1.10</b>
C	90	2.51	8.51	0.294	<b>0.90</b>
C	120	6.97	29.34	0.237	<b>0.74</b>
D	60	6.54	60.41	0.984	<b>2.48</b>
D	90	5.44	47.87	1.079	<b>2.65</b>
D	120	14.18	13.16	1.077	<b>2.65</b>

<sup>a</sup>: 2.2 ~ 1.7 ppm 積分実測値, <sup>b</sup>: 5.6 ~ 2.8 ppm 積分実測値

## 4. 結論

アセチル-βグルコース重合度 10, および 100 のアセチルセルロースをモデル物質とし, 逐次アセチル置換基数に対応するグルコース基由来, アセチル基由来プロトンの理論個数を算出し, 平均置換度 DS との相関をグラフ化して検量線を作成した。重合度 100 のセルロースモデル物質の相関曲線でも置換度検量線として用いることが出来る事が判明した。

非フィルム試料 TAC, AC1 の NMR スペクトル測定結果および溶媒試験により被験フィルム 3 mg を DMSO-*d*<sub>6</sub> に溶解させ, 60°C で, グルコース基由来シグナル範囲(5.6 ~ 2.8 ppm)とアセチル基由来シグナル範囲(2.2 ~ 1.7 ppm)の積分比を検量線にて DS を算出すると平均アセチル化度が算出でき, 劣化早期診断が出来る事が判明した。

当研究では前処理をするに至らなかったのが正確な置換度を提示できなかったが, 予備乾燥(室温, 真空 5 日以上)有効と考えられる。3 mg のフィルムは映像フィルムのパーフォレーション(送り穴)1つ分でも十分であり, 非破壊法ではないが映像作品には差し支えない。さらにフィルム可塑性も同時に定性定量可能である。本研究では到達出来なかったが, 復元の予備データとしても有用であ

る。測定中の脱アセチル化反応で劣化が進行する可能性はあるが、酢酸シグナルは11.9(OH 1H s)および1.9(CH<sub>3</sub> 3H s) ppm に観測されるので、あらかじめ室温条件で測定し、高温測定後再度室温条件で測定すると測定中劣化も定量化できる。

以上NMRによりビネガーシンドロームの定量的診断法を確立した。

### 謝辞

本研究はJSPS 科研費JP17K01199の助成を受けたものです。

### 参考文献

- 1) 馬淵久夫, 杉下龍一郎, 三輪嘉六, 沢田正昭, 三浦定俊 編 「文化財科学の事典」(2018) .
- 2) 保積英次「セルロースフィルムベース物語」カメラレビュークラシックカメラ専科 No 21 116-119 (1992) .
- 3) Degradation of Historic Cellulose Triacetate Cinematographic Film: The Vinegar Syndrome; N. S. Allen, M. Edge, J. H. Appeyard, T. S. Jewitt, C. V. Horie, and D. Francis, *Poly. Degrad. Stab.*, **19** 379-387 (1987).
- 4) 「セルロースアセテートベースフィルムの劣化問題」文書管理通信 1994, No 5 - 6号.
- 5) 安江明夫「ビネガーシンドローム問題再考」マイクロフィルム保存のために, 現代の図書館 vol.44, (4), (2006).
- 6) The Journal of Photographic Science Degradation of Historic Cellulose Triacetate Cinematographic Film: Influence of Various Film Parameters and Prediction of Archival Life, N. S. Allen, M. Edge, J. R. Appleyard, T. S. Jewitt and C.V. Rorie, *J. Photogr. Sci.*, **36**:6, 194-198, (1988).
- 7) K. Richau, H. H. Schwarz and V. Kudela, *Acta Polymerica*, **34**, 2 (1983).
- 8) 「マイクロフィルム保存のための基礎知識」国立国会図書館 収集部資料保存課 2005年3月.
- 9) K. Takahashi, H. Hayakawa, T. Okamoto, S. Fujiwara, and H. Yajima, *The Academic Reports of the Faculty of Engineering, Tokyo Polytechnic University*, **36**, 87 (2013).
- 10) K. Takahashi, H. Hayakawa, and H. Yajima, *Proceedings of the 1st International Conference on Advanced Imaging* (2015).
- 11) J. M. Reilly, "IPI Storage Guide for Acetate Film," *Image Permanence Institute, Rochester* (1993).
- 12) コニカ資料整理委員会、代表柴田俊夫「コニカカラーカメラ・コニカカラーシステム」**1**, コニカカラーカメラ・コニカカラーシステムの概要.
- 13) Unique nuclear magnetic resonance behavior of  $\gamma$ -cyclodextrin in organic solvents. K. Takahashi, K. Hamamura, and Y. Sei, *J. Incl. Phenom., Macrocycl. Chem.* **93** 97-106, (2019).

- 14) US patent 2607704(1952) Eastman Kodak.
- 15) Investigation of the degradation of cellulose acetate museum artefacts, D. Littlejohn, R. A. Pethrick, A. Quye, and J. M. Ballany, *Polym. Degrad. Stab.*, **98**, 416-424 (2013).
- 16) Application of Chemical and Thermal Analysis Methods for Studying Cellulose Ester Plastics, M. Schilling, M. Bouchard, H. Khanjian, T. Learner, A. Phenix, and R. Rivenc, *Acc. Chem. Res.*, **43**, 888-896 (2010).