

高分解能核磁気共鳴法による映像フィルムの定性定量分析

佐々木麻衣子*¹ 高橋 圭子*²

Directly qualitative and quantitative analysis of motion-picture films by nuclear magnetic resonance spectroscopy

Maiko Sasaki¹ and Keiko Takahashi^{2*}

Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy is the most common analytical technique used to gain information in not only chemical field but also biological or medical fields. As an example of direct analysis of unknown materials using NMR spectroscopy, the results of diagnosis of triacetyl cellulose-based motion-picture film with *vinegar syndrome* are introduced.

1. 緒言

1.1. 核磁気共鳴

1.1.1. 核磁気共鳴の歴史

原子は電荷を有しており、歳差運動をしているので自ら磁場を発生する。外部から強い磁場をかけると、核スピンの2つのエネルギー順位へ分裂し、エネルギー差に相当する電磁波に対して系が共鳴するようになる。これが核磁気共鳴(Nuclear Magnetic Resonance: NMR)と呼ばれる現象であり、物理的現象を表す言葉である。NMRは1939年にコロンビア大学のI. I. Rabiが分子線の磁気共鳴吸収による核磁気モーメントを正確に測定し、1946年にF. BlochとE. M. Purcellが同時にしかも独立に核磁気共鳴現象を成功させたことに始まった。これらの発見は1944年、1952年のノーベル物理学賞を受賞した。その後NMRは物質の構造や性質を調べるための有効な研究手段となり、物理学のみならず化学、生物学、医学などの広い分野で応用展開され、さらに4グループがノーベル賞を受賞している

(Table 1)。物理学で発見された現象が化学・生物学に展開され、実用化されるという科学発展の王道を歩んできた。いまや医療診断に不可欠となったMRIは大型のNMRイメージング装置である。現在では、組織・器官における細胞レベルの生体情報イメージングをもたらす非破壊的連続技術として、医学のみならず生理学組織標本検査、組織保存モニターなどの基礎医・生理学、さらには農産物評価、食品・工業分野の原料素材及び資材評価など他分野で活用されるようになっている¹⁾。

1.1.2. 核磁気共鳴でわかること

NMRのエネルギー差はラジオ波領域(波長: 1 m から100 km)に相当する。さまざまな波長のラジオ波をパルスとして当てると、選択的にエネルギー差に相当する波長の吸収が起こる。これを解析すると核スピンの置かれた状態が分かる。すなわち原子の置かれた環境情報をそれぞれ区別して得ることができる。加えて、原子間の結合状態もわかる。具体的にNMRスペクトル観測で得られる情報は第一に化学シフト、第二に積分値、第三に分裂パターンである。卒業研究生の研究ではおおよそ、この3項目で

Table 1. NMRに関連するノーベル賞

年	分野	受賞者	国	内容
1944	物理学	I. I. Rabi	U.S.A	分子線
1952	物理学	F. Bloch E.M.Purcell	U.S.A	バルク中でのNMR信号観測
1991	化学	R.R.Ernst	スイス	フーリエ変換NMR
2002	化学	K.Wuthrich	スイス	生体高分子の同定および構造解析のための手法の開発(二次元NMRによるタンパク質構造解析)
2003	医学生理学	P.C.Lauterbur P.Mansfield	U.S.A U.K	NMRイメージング(MRI)
2013	化学	M. Karplus M.Levitt A.Warshe	オーストリア U.S.A, U.K. イスラエル U.S.A. イスラエル	複雑な化学系のためのマルチスケールモデルの開発(計算科学)

*¹ 東京工芸大学大学院工学研究科博士後期課程工業化学専攻 2020年3月25日受理
*² 東京工芸大学工学部生命環境化学科教授

研究が進展する。原子ごとの情報が得られるので化学構造や分子の環境が判別できる。さらに分子の運動性を課題とする場合には第四の情報である緩和時間(T1, T2)というパラメーターがある。言葉の定義では縦緩和と横緩和である。前述した MRI は生体組織に含まれる水や油成分を構成する水素=プロトン(H: 水素原子)を検出して、T1 と T2 の組み合わせにより信号を増幅し、その分布をマッピングするので、水や油成分の分布及び状態を通して組織・器官の形態、損傷、異常及び疾病を観察することができる。脳内の異常、悪性腫瘍も判定することができる。なぜならば、ヒトの体は約 60%が水(H₂O)で構成されており、残りの 20%が脂質である。脂質=中性脂肪と考えて健康の敵とみなしがちであるが、生体成分の中で水に不溶の成分が脂質と定義される。細胞膜も脂質に分類される。ビタミンA, ビタミンE, CoQ10も脂質である。脂質は水素原子を多く含む。すなわち、生体成分の 80%ほどが NMR 観測対象のプロトンが豊富な化合物から構成されている²⁾。

1.1.3. 東京工芸大学における NMR

本学では早くから高分解能 NMR 装置が共通機器として導入された。1981 年、著者が本学で研究を始めた時点ではいくつかの研究室所有の 60MHz, 100MHz の NMR が稼働していた。1983 年にはフーリエ変換多核 NMR JNM-90Q が、1990 年固体広幅プローブも有する JNM-EX400WB, さらに 500MHz の JNMLA-500 が私学助成にて導入され 2 台の NMR 稼働体制となった。2015 年 JNM-400EB の後継機として、細幅プローブでは初の 200 °Cまで昇温可能な固体プローブも有する ECZ-500R 導入された。2018 年 JNM LA500 が廃棄され、現在は 1 台稼働体制となったが、変わることなく NMR は研究の中心機器として活躍してきた。

1.2. ビネガーシンドローム

有史以来、有形文化遺産は木材, 岩石, 土, 金属, セラミックなど天然由来の材料で構成されていたので材料同定は比較的容易であった。劣化や破損は目視で判断できた。20 世紀

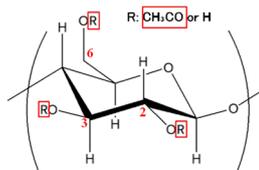


Fig. 1. セルロース

になると、化学の進展と共に作成材料に人工高分子であるプラスチックが加わった。プラスチック材質劣化は化学反応による構造変化を伴う。形状変化の生じた作品もあり、劣化防止と復元技術の確立が急務となっている。保存と復元には材質の化学的分析情報が必要である。合成化学の進歩により、多種多様なプラスチックが創出された。天然セルロースを化学的にアセチルエステル化した半人工高分子アセチルセルロース(AC: Fig. 1)は耐紫外線, 難燃性, 耐薬品性, 絶縁性から、20 世紀の代表的プラスチックであり、現在でも様々な分野で使用されている³⁾。最大の応用分野は写真および映画フィルム、総称して映像フィルムである。映像フィルムは多層構造からなる複合材料であるが、機能性と保存性を左右する支持層(ベース)

Table 2. フィルムベースの特性

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)
長所 耐久性高	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

に用いられた。はじめに用いられたのはニトロエステルであるニトロセルロース(NC)である。しかし、NC は発火性があった。これに代わり AC が発火しない安全フィルムとして 1920 年代から利用されるようになった(Table 2)^{4,5)}。グリコシド結合されている 1, 4 位以外の 2, 3, 6 位の水酸基が全てアセチル化されているのがトリアセチルセルロース(TAC)である。映画業界では TAC ベースフィルムと呼ばれてきた。ところが、TAC ベースフィルムを高湿度、高温条件下で保存すると、アセチルエステルが加水分解し、フィルムの変形、変色、白色固体の発生が酢酸臭と共に生じ、最終的には映像が消失してしまうことが 1950 年代に報告された⁶⁾。20 世紀末になるとフィルムを保存しているアーカイブでは重大な問題となった^{7,9)}。この劣化現象がビネガーシンドロームである(Fig. 2)。酢酸臭や目視で変形が明らかになるには数十年がかかると言われてきた。早期診断が求められてきたが、目視以外では発生した酢酸の酸性度測定呈色試験紙 AD Strip を用いるしかない。学術的にはビネガーシンドローム罹患フィルムの熱重量示差熱分析やフーリエ変換赤外分光法、ガスクロマトグラフ質量分析などの機器分析が報告されている¹⁰⁻¹⁷⁾。最近では複数の機器分析を組み合わせた総合的分析も報告されているが¹⁸⁾、現場での応用展開には及んでいない。ビネガーシンドローム早期診断に NMR を応用できないであろうか。我々はすでに NMR を用いてビネガーシンドロームの症状である白色固体がリン酸トリフェニル(triphenyl phosphate: TPP)であることを NMR 測定により証明した^{19,20)}。AC の溶解度はアセチルエステル基置換度(DS)によって異なる。すべての水酸基がアセチルエステル化されている TAC はクロロホルム, 塩化メチレン, 四塩化炭素などのハロゲン化



Fig. 2. ビネガーシンドローム罹患フィルムの例(フィルム B)

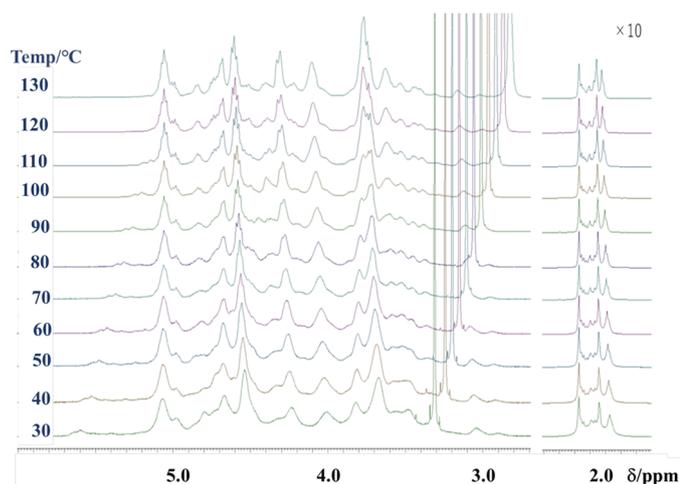


Fig. 3. AC1 の NMR スペクトルの温度依存性²¹⁾

炭化水素に可溶であるが、アセトンおよびアセトニトリルに不溶である。一方、アセチル置換度が少ない AC はハロゲン化炭化水素に不溶で、アセトン類に可溶である。これが NMR による劣化診断を阻む問題であった。しかし、ジメチルスルホキシド(DMSO)がアセチル置換度に依存しない AC の可溶媒であることが判明した。定量測定を阻む水シグナルの排除とシグナルのシャープ化のために高温での測定を試み、試薬 AC の DMSO- d_6 中 NMR 測定結果とモデル化セルロース (重合度 100) にて作成した検量線を組み合わせて DS を算出できることが判明した²¹⁾。

本論文では NMR の応用例として工芸大学ライブラリ現存フィルムを DMSO- d_6 中 NMR 測定し、DS と含有可塑剤の種類および重量比を比較的簡単に分析したので芸術作品の材質決定と劣化診断の例として紹介する。なお、詳細な議論については参考文献で報告している²²⁾。

2. 実験

2.1. 試料

アセチルセルロース(AC1 Mw: 100,00 酢化度 39.8%, DS=1.4)は ACROS ORGANIC 製を、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を用いた。重溶媒であるジメチルスルホキシド (DMSO- d_6 99.9%D)は関東化学(株)製を用いた。映画フィルムは東京工芸大学厚木キャンパスライブラリの中から劣化の著しいフィルム(1956年制作: フィルム A, 1954-1958年制作: フィルム B)と 2017年制作の 16mm フィルム(フィルム C)を選択した。

2.2. 劣化診断法

NMR は 日本電子(株)製 JMN-ECZ-500R を用いた。フィルムをパンチング機器で打ち抜き、直径 1 mm の微小タブレット 3-5 個(おおよそ 3 mg)を直径 5 mm の NMR 試料管に入れ、数日間常温真空乾燥に処した後、0.75 ml の DMSO-

d_6 に完全溶解させたのち 30 °C で、ついで 130 °C にて NMR 測定をした。温度が十分に降温した後、測定中の劣化の有無を確認するために 30 °C で再度測定した。16 回計算である。

3. 結果

3.1. アセチルセルロースの NMR スペクトル

はじめにフィルムベースモデル試料 TAC および AC1 の DMSO- d_6 中における ^1H -NMR について概説する²¹⁾。未劣化フィルムベースモデル TAC ではグルコース基上 H1, H2, H3, H4, H5, H6, H6' 由来ブロードシグナルとアセチル基由来シグナル、さらに水(H₂O)由来シグナルが観測された。劣化フィルムモデル AC1 はランダムに存在する水酸基由来のシグナルが出現した。アセチル基置換位置にプロトンシフト値が依存するので多数のスペクトルがブロードに観測される。一般に水酸基由来シグナルは高温では高磁場シフトする²³⁾。ブロードな水酸基由来の低磁場出現シグナルを明確化して、高磁場シフトさせることと、試料フィルムに存在する水のシグナルをグルコース単位由来シグナル群から分離させる目的で、30 °C から 130 °C まで温度を変えて NMR スペクトルを観測した(Fig. 3)。グルコース基非水酸基由来 3.4 ~ 5.2 ppm のシグナルはシフトすることなくシャープになった。水酸基 5.2 ~ 5.7 ppm と水シグナルだけが高磁場シフトし、グルコース基由来シグナル範囲が限定できた。アセチル基由来シグナルは 1.7 ~ 2.2 ppm に観測され、温度依存性はなかった。酢酸由来シグナルは 11.9 (OH 1H s) および 1.9 (CH₃ 3H s) ppm に観測される。過酷な測定条件であったが、試料 AC1, TAC では酢酸由来シグナルは観測されなかった。測定中のエステル分解は生じていない。130 °C の高温測定で定量置換度分析ができることが判明した。

3.2. フィルムの NMR スペクトル

フィルム C の 30 °C における NMR スペクトルは高磁場側からアセチル基、溶媒 DMSO のメチル基、水、グルコース基由来シグナルがそれぞれ 1.7 ~ 2.2, 2.4, 3.2, 3.3 ~ 5.2 ppm に観測された (Fig. 4)。7.43, 7.25 ppm のシグナルは可塑剤リン酸トリフェニル (TPP) シグナルである (Fig. 5)。フィルム A, B ではフィルム C で明確な 3 シグナルで観測されたアセチル基由来シグナルパターンが変化し、強度も小さくなっている、グルコース由来シグナルはブロー

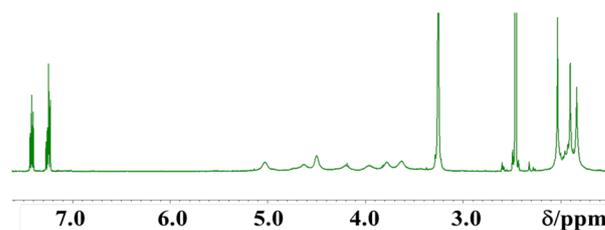


Fig. 4. フィルム C の ^1H NMR スペクトル

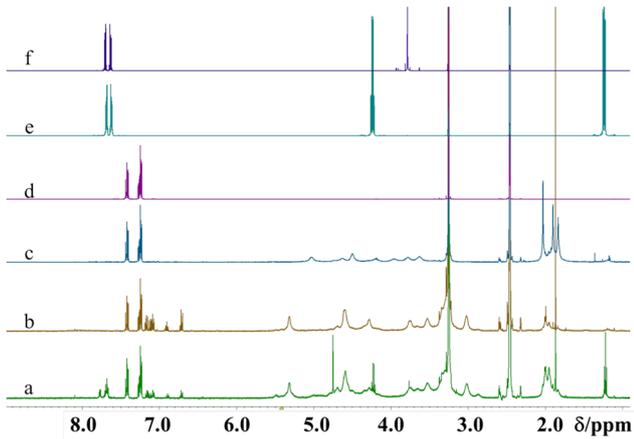


Fig. 5. 30°Cにおけるフィルム A(a), B(b), C(c)および TPP (d), フタル酸ジエチル(e), フタル酸ジメチル(f)の ^1H NMR スペクトル

ドパターンとなっている。これは脱アセチル化によりグルコース単位の化学構造が多様化したことに起因している。また、6.53~8.0 ppm にシャープなシグナルが観測され、フィルム A は TPP の他にフタル酸ジエチルを可塑剤として含んでいることが判明した。130 °C ではすべてのシグナルのシャープ化と水酸基の高磁場シフトが観測された(Fig. 6)。7.2~7.5, 3.0~5.2, 1.7~2.2 ppm の積分値をとり、検量線から求めた DS と可塑剤の含有重量百分率の結果を Table 3 に示す。フィルム A と B はグルコース基上の 3 水酸基の中で平均 1.19 および 0.56 基しかアセチル基が導入されていない。それぞれ約 60 %, 80 % のアセチルエステルが分解していることになる。劣化により可塑剤 TPP との相溶性が悪くなり TPP は外部に漏洩してしまったことを示唆している。フィルム B がフィルム表面上に白色固体を析出している観察事項と矛盾しない(Fig. 2)。フィルム C は DS = 3.0 でほとんど劣化が起こっていない。ビネガーシンドロームを数値で診断できた。

4. 結語

パンチング器で映像フィルムから 3 mg のフィルム試料を採取して NMR 測定による分析法を提案した。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、厳密に言えば、非破壊検査ではないが、映写には差し支えない。フィルム可塑剤も同時に定性定量分析ができ

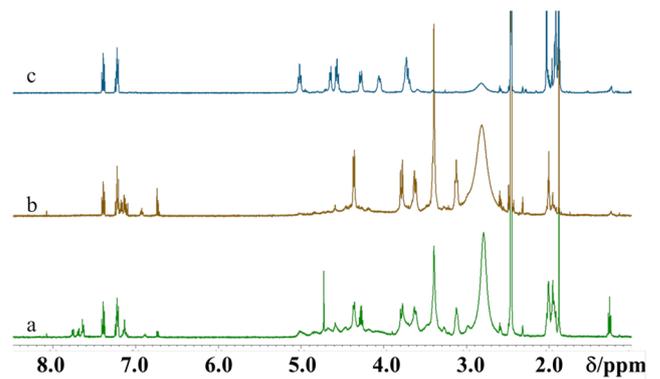


Fig. 6. 130°Cにおけるフィルム A(a), B(b), C(c)の ^1H NMR スペクトル

た。復元の予備データとしても有用であろう。

高温測定前後の結果を比較すると測定中の劣化進行はなかった。非水溶媒中であるからであろう。また、フィルム A の結果が示すように、劣化が進んでも分解物生成物である酢酸はフィルム中に残存しているとは限らない。ライブラリでは酢酸臭がビネガーシンドローム検出の重要情報であるが、フィルム内含有酢酸検出による劣化診断は誤差を生じる恐れがあることを指摘したい。本診断法の価値はアセチル基置換度非依存性溶媒の探査にある。映像フィルム以外の AC を材料とした工芸品の材質調査にも展開できる。

以上、NMR によりビネガーシンドロームの定量的診断法を提案した。NMR は高額で維持管理にも知識と費用を要する。本学ナノ科学研究センターに常設されている NMR にはまだまだ応用展開の可能性があると思われる。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP17K01199 の助成を受けたものです。本研究が科学的研究となるために地道な努力を惜しまなかった東京工芸大学工学部生命環境化学科生体分子機能研究室 早川大修士, 卒業研究生 岡本智寛氏, 駒田栞里氏, 長瀬邦生氏, 城所学氏, 西谷拓哉氏に心より感謝いたします。またこの研究の機会を与えてくださり、貴重なライブラリを提供してくださいました芸術学部映像学科准教授 矢島仁先生と(株)足柄製作所石井昭光氏に深く感謝いたします。

Table 3. トリアセートベースフィルムの分析結果

フィルム	現像年	2.2~1.7 ppm 積分値	5.2~3.0 ppm 積分値	DS ^a	可塑剤	7.5~7.2 ppm 積分値	TPP 含有量 ^b %
A	1956	4.03	10.00	1.19	TPP フタル酸ジエチル	2.23	19
B	1954~1958	1.77	10.00	0.56	TPP 他	1.61	15
C	2017	13.95	10.00	3.00	TPP	2.28	22

^a:2.2~1.7 ppm 積分実測値と 5.2~3.0 ppm 積分実測値を検量線で処理, 新品 (未劣化) フィルムは 3.0 最低値は 0.

^b:DS から平均残基分子量を算出. TPP 由来シグナル積分値より概算

参考文献

- 1) 例えば, 荒田洋治 NMR の書 丸善(2000)
- 2) ブラウン 生化学 化学同人(2019)
- 3) Lewin, M. *Handbook of Fiber Chemistry* (CRC Press, 2007).
- 4) Fordyce, C. R. Improved safety motion picture film support. *J. SMPE* **51**, 331–350 (1948).
- 5) White, D. R., Charles, J. G. & Holm, W. R. Polyester photographic film base. *J. SMPTE* **64**, 674–678 (1955).
- 6) Fordyce, C. R., Calhoun, J. M. & Moyer, E. E. Shrinkage behavior of motion-picture film. *J. SMPTE* **64**, 62–66 (1955).
- 7) Calhoun, J. M. The preservation of motion-picture film. *Am. Arch.* **30**, 517–525 (1967).
- 8) Allen, N. S. *et al.* Degradation of historic cellulose triacetate cinematographic film: The vinegar syndrome. *Polym. Degrad. Stab.* **19**, 379–387 (1987).
- 9) Reilly, J. M. *IPI Storage Guide for Acetate Film* (Image Permanence Institute, 1993).
- 10) Fisher, M. C. & Reilly, J. M. Use of passive monitors in film collections. *Top. Photogr. Preserv.* **6**, 11–40 (1995).
- 11) Littlejohn, D., Pethrick, R. A., Quye, A. & Ballany, J. M. Investigation of the cellulose acetate museum artefacts. *Polym. Degrad. Stab.* **98**, 416–424 (2013).
- 12) Yamamoto, D., Ishii, T., Hashimoto A. & Matsui, K. Use of sodium carbonate and sodium polyacrylate for the prevention of vinegar syndrome. *Imaging Sci. J.* **67**, 171–178 (2019).
- 13) Mitchell, G., Higgitt, C. & Gibson, L. T. Emissions from polymeric materials: Characterized by thermal desorption-gas chromatography. *Polym. Degrad. Stab.* **107**, 328–340 (2014).
- 14) Richardson, E., Giachet, M. T., Schilling, M. & Learner, T. Assessing the physical stability of archival cellulose acetate films by monitoring plasticizer loss. *Polym. Degrad. Stab.* **107**, 231–236 (2014).
- 15) Schilling, M. *et al.* Application of chemical and thermal analysis methods for studying cellulose ester plastics. *Acc. Chem. Res.* **43**, 888–896 (2010).
- 16) Giachet, M. T. *et al.* Assessment of the composition and condition of animation cells made from cellulose acetate. *Polym. Degrad. Stab.* **107**, 223–230 (2014).
- 17) Kemper, B. & Lichtblau, D. A. Extraction of plasticizers: An entire and reproducible quantification method for historical cellulose acetate material. *Polym. Test.* **80**, 106096 (2019).
- 18) 山本大輔 化学的分析による写真用 TAC ベースの劣化診断. 日本写真学会誌 **83(1)**, 50-55 (2020)
- 19) 高橋圭子, 早川大, 岡本智寛, 藤原章司, 矢島仁, 劣化映画フィルムから析出した白色固体の分析—ビネガーシンドロームの化学的検証(1)東京工芸大学工学部紀要, **36(1)**, 27-33 (2013)
- 20) Sasaki, M., & Takahashi, K. *Scientific Reports submitted.*
- 21) 西谷拓哉, 城所学, 矢島仁, 高橋圭子 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
東京工芸大学工学部紀要, **42(1)**, 1-8 (2019)
- 22) 佐々木麻衣子, 西谷拓哉, 高橋圭子 日本写真学会誌 投稿準備中
- 23) Takahashi, K., Hamamura, K. & Sei, Y., Unique nuclear magnetic resonance behavior of cyclodextrin in organic solvents. *J. Incl. Phenom. Macrocyc. Chem.*, **93**, 97-106 (2019).