Studium triacetátových kinematografických filmů a magnetické zvukové stopy pomocí infračervené spektroskopie

Study of triacetate cinematographic films and magnetic audio track by infrared spectroscopy

Knotek V.¹, Korandová P.¹, Kalousková R.², Ďurovič M.¹

¹ VŠCHT Praha, Ústav chemické technologie restaurování památek

² VŠCHT Praha, Ústav polymerů

E-mail: knotekv@vscht.cz

Převážná část sbírek kinematografických filmů uložených ve filmových archivech je vyrobena na triacetátové podložce, přičemž od 50. do 80. let 20. století byla k záznamu zvuku používána magnetická stopa. Při velkém množství archivních materiálů archivy často neznají chemické složení filmových podložek ani historii užívání a míru degradace. Proto bylo pomocí infračervené spektroskopie zkoumáno chemické složení tří archivních filmů s magnetickou zvukovou stopou a jednoho zástupce současného filmového pásu FOMAPAN. Výbrané vzorky byly uměle stárnuty za zvýšené teploty a vlhkosti, přičemž byla hodnocena míra degradace filmové podložky pomocí infračervené spektroskopie, rozměrových změn a gravimetrie. Na základě měření bylo zjištěno, že všechny zkoumané filmy jsou vyrobeny z triacetátu celulózy a pojivem zvukové magnetické stopy je nitrát celulózy. Pro zjištění míry degradace pojiva zvukové stopy a triacetátové podložky byl vytvořen index degradace, který vyjadřuje poměr intenzit pásů charakteristických skupin v infračervených spektrech. V práci je ukázáno, že pomocí infračervené spektroskopie lze snadno určit chemické složení kinematografických filmů a pomocí vhodně zvoleného indexu degradace kvantifikovat míru degradace a aktuální stav filmové podložky.

Most of the cinematographic film collections stored in film archives are made on a triacetate base, and from the 1950s to the 1980s, a magnetic track was used to record sound. With a large number of archive materials, archives often do not know the chemical composition of film bases, history of use and degradation rates. Therefore, the chemical composition of three films with a magnetic audio track and one representative of the modern film FOMAPAN were investigated by infrared spectroscopy. Selected samples were artificially aged at elevated temperatures and humidity, and the rate of degradation of the film was evaluated by infrared spectroscopy, dimensional changes and gravimetric analysis. Based on the measurements, all of the examined films were made from cellulose triacetate and the binder of the magnetic tracks was cellulose nitrate. To determine the degree of degradation of the binder of the audio track and the triacetate base, a degradation index was created which expresses the ratio of the bandwidths of the characteristic groups in the infrared spectra. It is shown that infrared spectroscopy makes it easy to determine the chemical composition of cinematographic films and to quantify the rate of degradation and the current state of the film base using a suitably chosen degradation index.

ÚVOD

Kinematografický film je komplexní materiál skládající se z polymerní podložky, na které je nanášena emulzní světlocitlivá vrstva. První filmový pás byl vyroben z celulódu roku 1889 [1] a velmi rychle došlo k jeho rozšíření. Kvůli své hořlavosti a tendenci k degradaci byl od 40. let 20. století postupně zcela nahrazen triacetátem celulózy a od 60. let 20. století se začal používat polyethylentereftalát [1]. V současnosti se polymerní podložka filmu vyrábí z triacetátu celulózy a polyethylentereftalátu.

Na začátku 30. let 20. století končí éra němého filmu, jelikož byl uveden kinematografický film s doprovodným zvukovým záznamem [1]. Původně se jednalo

o optický analogový záznam, který byl v 50. letech 20. století nahrazen magnetickým analogovým záznamem zvuku [2], kdy byla na filmovou podložku nanášena zvuková stopa, skládající se většinou z částic maghemitu ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) rozptýlených v polymerním nosiči společně s dalšími již minoritními látkami (lubrikanty, stabilizátory, dispergující činidla, atd.) [3]. Během doby, kdy byla používána magnetická zvuková stopa se lze setkat s řadou pojiv pro částice maghemitu. Mezi nejužívanější pojiva patřila ethylcelulóza, nitrocelulóza, polyvinylidenchlorid, polyethylennaftalát, kopolymery vinylchlorid-vinylacetát a další [4–6], přičemž v 60. a 70. letech 20. století byla jako pojivo velmi často užívána vysokoviskózní nitrocelulóza [7].

Velkou většinu sbírek filmových archivů tvoří kinematografické filmy na triacetátové podložce s magnetickým záznamem zvuku. Při nevhodných klimatických podmínkách uložení, jako je zvýšená teplota a vlhkost, dochází u acetátu celulózy k poměrně rychlé degradaci, která je typická hydrolýzou esterových vazeb a uvolňováním kyseliny octové. Obsah uvolněné kyseliny octové se zvyšuje a při koncentraci 3-5 ppm volné kyseliny octové začne katalyzovat další odštěpování acetátových skupin a dochází k výraznému urychlení degradace [8]. Degradace acetátu celulózy způsobená uvolňováním kyseliny octové se často označuje jako „octový syndrom“. Pokud je možné octový zápach identifikovat čichem, jedná se již o pozdní stádía poškození, kdy je třeba takový materiál separovat od nepoškozených. Dalším projevem degradace acetátové podložky je smršťení, kroucení a uvolňování změkčovadel, která jsou v acetátu celulózy přítomna [9, 10]. Mezi nejběžnější změkčovadla acetátů celulózy patří diethylftalát, dibutylftalát, trifenylofosfát a další [8]. Změkčovadla v průběhu stárnutí migrují k povrchu a při kontaktu s kyselým prostředím může docházet k jejich hydrolýze. Příkladem může být právě trifenylofosfát, který se v kyselém prostředí štěpí na fenol a difenylofosfát, který je poměrně silnou kyselinou a přispívá k degradaci podložky [11]. Degradaci magnetické zvukové stopy se literatura věnuje čistě v souvislosti s audiopáskami [4, 12, 13], přičemž degradace magnetické zvukové stopy na kinematografickém filmu, popř. její vliv na polymerní podložku není příliš prozkoumaná.

Archivy často neznají výrobce, historii používání kinematografických filmů, ani jejich přesné materiálové složení. Pro správné uložení a pro případ nutnosti určitého konzervátorského opatření, je nezbytně nutné identifikovat složení kinematografických filmů a zjistit stav jejich degradace. K tomuto účelu se jako nejvhodnější jeví použití nedestruktivních analytických metod. Proto se tato práce zabývá identifikací a možnostmi určení míry degradace triacetátových kinematografických filmů nedestruktivními metodami, které byly použity i v případě přítomnosti magnetické zvukové stopy.

EXPERIMENT

Zkoumané materiály

Zkoumány byly 35 mm kinematografické filmy s triacetátovou podložkou. Jednalo se o neexponovaný komerční film FOMAPAN firmy FOMA Bohemia a dále 3 pozitivy filmů s magnetickou zvukovou stopou ze sbírek Národního filmového archivu (NFA). Výrobce, ani přesný rok výroby u vzorků z NFA nebyl známý. Seznam zkoumaných vzorků je uveden v Tab. 1. Vzorky s magnetickou zvukovou stopou obsahují v označení písmeno „M“.

Tab. 1. Seznam zkoumaných filmů / List of investigated films

Původ filmu	Originální označení	Rok vzniku	Značení v práci
FOMA Bohemia	FOMAPAN	2016	CTA 1
NFA	Krkolomná jízda	60.-70. léta	CTA 2
NFA	Krkolomná jízda	60.-70. léta	CTA M1
NFA	Malá musika	60.-70. léta	CTA M2
NFA	Neplechy s plechy	60.-70. léta	CTA M3

Příprava vzorků pro testování spočívala v nastříhání pásu na úseky o délce 5 cm a mechanickém odstranění želatinové vrstvy po nabotnění v demineralizované vodě. Vzorek CTA 2 pocházel ze stejného filmového kotouče jako vzorek CTA M1, ale z části, která neobsahovala magnetickou zvukovou stopu, tzv. alonže. Pro ilustraci jsou na Obr. 1 zobrazeny vzorky CTA 2 a CTA M1.

Současně s testovanými filmy byl testován laboratorně vyrobený acetát celulózy, který sloužil jako referenční materiál bez vlivu změkčovadel a dalších přísad.

a)

b)

Obr. 1. Vzorky zkoumaných filmů: a) CTA 2, b) CTA M1
Fig. 1. Samples of investigated films: a) CTA 2, b) CTA M1

Pro přípravu acetátu celulózy byl použit papír Whatman (č. 1001-9017), který byl rozvlákněn a vysušen při 60 °C. Acetylace a vysrážení bylo provedeno podle literatury [14]. Vzniklý práškový produkt byl vysušen při 40 °C do konstantní hmotnosti. Obsah vázané kyseliny octové byl stanoven titračně po zmýdelnění vzorku. Laboratorně připravený acetát je v práci značen jako CTA LAB.

Umělé stárnutí

Vzorky filmů CTA 1, CTA 2 a 0,5 g vzorku CTA LAB byly umístěny do exsikátoru a uměle stárnuty při teplotě 80 °C a relativní vlhkosti 26 % a 76 %. Nižší vlhkost byla udržována v exsikátoru nasyceným roztokem chloridu hořečnatého a vyšší vlhkost nasyceným roztokem chloridu sodného. Doba stárnutí byla 28 dní.

Materiálová charakterizace

Chemické složení filmových podložek bylo zkoumáno infračerveným spektrometrem s Fourierovou transformací Nicolet 6700 technikou ATR (ATR-FTIR) s diamantovým krystalem. U každého měření bylo provedeno 32 skenů s rozlišením 4 cm⁻¹. Provedena byla vždy 3 měření na 4 vzorcích od každého filmu.

Pro identifikaci pojiva magnetické zvukové stopy a typu použitých změkčovadel ve vzorcích filmů byl použit FTIR spektrometr Nicolet 6700 spojený s mikroskopem Continuum. Pro každé měření bylo provedeno 128 skenů s rozlišením 8 cm⁻¹.

Identifikace nosiče magnetického zvukového záznamu byla provedena na příčném řezu zvukové stopy pomocí Ramanovy spektroskopie. Použit byl disperzní spektrometr DXR Raman Microscope s konfokálním mikroskopem Olympus. Excitačním zdrojem byl diodový Nd:YAG laser s výkonem 0,5 mW, vlnovou délkou 532 nm a rozlišením 2 cm⁻¹ při počtu skenů 100.

U vzorků CTA 1, CTA 2, CTA M2 byla provedena kvalitativní analýza změkčovadel. Pro tyto účely byly vzorky extrahovány methanolem při 60 °C po dobu 12 hodin. Kvalitativní analýza byla provedena FTIR spektroskopií (viz výše) pomocí odparku na ocelové podložce.

Hodnocení míry degradace filmů

Vliv umělého stárnutí na testované vzorky byly zkoumány infračervenou spektroskopií, mikroskopickým měřením rozměrových změn a vážením hmotnostních úbytků.

Pro kvantifikaci míry degradace pomocí FTIR spektroskopie byl zaveden tzv. index degradace vyjadřující poměr intenzit normalizovaných pásů charakteristických pro produkty degradace a studovaný materiál. Měření bylo provedeno metodou ATR-FTIR na přístroji uvedeném výše.

Pomocí stereomikroskopu Olympus SZX9 byly zjištěny rozměrové změny ve středu jednotlivých vzorků jako vzdálenost vyrytých rovnoběžných značek. Mikroskopem Olympus BX 60 byly zkoumány rozměrové změny perforací a vzdálenosti mezi nimi.

Poslední metodou sledování míry degradace byla gravimetrie, konkrétně zjišťování váhových úbytků testovaných vzorků během stárnutí. Před vážením byly vzorky 30 minut kondicionovány v laboratoři při teplotě 23±2 °C a 40±5 % relativní vlhkosti. Ubývání váhy může značit buď uvolňování kyseliny octové, nebo ztrátu změkčovadla.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Materiálová charakterizace zkoumaných vzorků

Laboratorně vyrobený acetát celulózy (CTA LAB)

Obsah vázané kyseliny octové, zjištěné titračním měřením, byl 58,2 %. Toto množství odpovídá triacetátu celulózy [9]. ATR-FTIR spektrum vzorku CTA LAB je uvedeno na Obr. 2. K hlavním pásům jsou přiřazeny vibrace příslušných skupin v Tab. 2. Nízká intenzita pásu valenčních vibrací OH-skupin kolem vlnočtu 3400 cm⁻¹ svědčí o vysokém stupni substituce celulózy.

Obr. 2. ATR-FTIR spektrum laboratorně vyrobeného triacetátu celulózy

Fig. 2. The ATR-FTIR spectrum of laboratory prepared cellulose triacetate

V porovnání s literaturou [6, 8, 15] je poloha pásů připraveného triacetátu celulózy posunuta k nižším vlnočtům. Tento posun je způsoben měřením v ATR módu použitým v práci, oproti měření v reflektančním módu uváděném v literatuře.

Kinematografické filmy

U všech zkoumaných kinematografických filmů byla ATR-FTIR spektroskopií potvrzena podložka vyrobená z triacetátu celulózy. Porovnání spekter vzorků CTA 1 a CTA 2 je uvedeno na Obr. 3. Spektra podložek filmů obsahujících magnetickou zvukovou stopu

jsou uvedena na Obr. 4. V porovnání s laboratorně připraveným triacetátem celulózy (Obr. 2) obsahuje spektrum filmu CTA 1 (Obr. 3) navíc pásy odpovídající vibracím aromatického kruhu ($1589, 1488, 782$ a 755 cm^{-1}), které pocházejí zřejmě od přítomného změkčovadla, jelikož většina z nejpoužívanějších změkčovadel pro estery celulózy obsahují substituovaný benzen [8]. Píky odpovídající vibracím aromatického kruhu lze nalézt i u spektra vzorku CTA M2 (Obr. 4), i když s nižší intenzitou, než v případě vzorku CTA 1. Nižší intenzita může být způsobena nižším obsahem změkčovadla v již historickém filmu nebo přítomnosti směsi změkčovadel. Z naměřených spekter filmových podložek se lze domnívat, že u filmu CTA 2, CTA M1 a CTA M3 bylo použito jiné změkčovadlo.

Identifikace změkčovadel byla provedena z methanolového extraktu pomocí FTIR mikroskopu. Analýzou bylo zjištěno, že vzorek CTA 1 obsahoval jako změkčovadlo trifenylofosfát, zatímco vzorky CTA 2 (CTA M1) a CTA M3 obsahovaly jako změkčovadlo ftaláty. Analýzou FTIR nebylo možné určit přesný typ ftalátu. Vzorek CTA M2 obsahoval jak trifenylofosfát, tak ftalát. Poměr obou změkčovadel nebyl zjišťován. Vzhledem

Obr. 3. ATR-FTIR spektra podložky vzorků CTA 1 a CTA 2
Fig. 3. The ATR-FTIR spectra of the CTA 1 and CTA 2 bases

k poměrně nízkým obsahům změkčovadel, obvykle 12-15 hm. % u nových filmů [16], je identifikace pomocí FTIR bez extrakce velmi obtížná. Nicméně, trifenylofosfát obsahuje charakteristické pásy mimo pásy triacetátu celulózy, a tak lze na přítomnost tohoto změkčovadla usuzovat přímo ze spektra filmové podložky.

U vzorků obsahujících magnetickou zvukovou stopu bylo pomocí FTIR mikroskopu analyzováno pojiivo zvukové stopy a pomocí Ramanovy spektroskopie pak složení nosiče magnetické informace. FTIR spektra pojiva magnetické zvukové stopy pro vzorky CTA M1, CTA M2 a CTA M3 jsou porovnány na Obr. 5. Porovnáním spekter s databází bylo u všech tří vzorků zjištěno, že pojiivem magnetické stopy byl nitrát celulózy v určitém stádiu degradace, což vyplývá z porovnání spekter nestárnutého a degradovaného nitrátu celulózy (Obr. 6). Charakteristické vibrace skupin nitrátu celulózy včetně přibližné polohy maxim pásů jsou uvedeny v Tab. 3.

Obr. 4. ATR-FTIR spektra podložky vzorků CTA M1, CTA M2 a CTA M3
Fig. 4. The ATR-FTIR spectra of the CTA M1, CTA M2 and CTA M3 bases

Tab. 2. Přiřazení charakteristických skupin k pásům ATR-FTIR spektra vzorku CTA LAB / Assignment of characteristic groups to the ATR-FTIR spectra of the CTA LAB sample

Poloha pásu (cm^{-1})	2946	2880	1736	1366	1209	1030
Char. vibrace	$\nu_s(\text{CH}_2)$	$\nu_s(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{C=O})$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C-O-C})$

Tab. 3. Přiřazení charakteristických skupin nitrátu celulózy k pásům FTIR spekter magnetické zvukové stopy / Assignment of characteristic cellulose nitrate groups to bands of the FTIR spectra of magnetic sound track

Poloha pásu (cm^{-1})	3400	1632	1272	1055	830
Char. vibrace	$\nu(-\text{OH})$	$\nu_a(-\text{NO}_2)$	$\nu_s(-\text{NO}_2)$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{N-O})$

Vedle pásů charakteristických pro nitrát celulózy (Tab. 3) byly ve spektrech (Obr. 5) nalezeny pásy ukazující na určitý stupeň degradace nitrátu celulózy. Jedná se především o vibrace karbonylové skupiny při vlnočtu 1715 cm^{-1} . Stupeň degradace nitrátu celulózy lze porovnávat zavedením tzv. indexu degradace CN, který lze určit z poměrů rostoucích intenzit pásů skupin --OH (3378 cm^{-1}) a C=O (1715 cm^{-1}) ku pásu příslušejícímu asymetrické valenční vibraci skupiny --NO_2 (1630 cm^{-1}). Výsledky indexu degradace CN pro jednotlivé skupiny jsou uvedeny v Tab. 4.

Obr. 5. ATR-FTIR spektra pojiva magnetické zvukové stopy
Fig. 5. The ATR-FTIR spectra of the magnetic sound track binder

Tab. 4. Index degradace nitrocelulóзовého pojiva zvukové stopy / Degradation index of the nitrocellulose binder of the sound track

Vzorek	I_{1715}/I_{1630}	I_{3378}/I_{1630}
CTA M1	0,433	0,537
CTA M2	0,415	0,524
CTA M3	0,273	0,341

Z výsledků Tab. 4 je patrné, že vzorky CTA M1 a CTA M2 vykazují téměř stejný stupeň degradace pojiva zvukové stopy. Naproti tomu, index degradace nitrocelulózy pro vzorek CTA M3 je značně nižší. Příčinou nižší degradace může být jiný výrobní postup, nižší intenzita používání nebo jiné podmínky uložení.

Z výsledků Ramanovy spektroskopie magnetických zvukových stop vyplynulo, že vzorky CTA M1, CTA M2 a CTA M3 mají stejné složení nosiče zvukové informace. Ve všech případech se jedná o maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). V literatuře nebyly nalezeny práce zabývající

se vlivem oxidů železa na degradaci acetátu celulózy, ovšem Edge a kol. popisuje katalytický účinek železa na degradaci filmu z nitrátu celulózy [18].

Obr. 6. FTIR spektra nitrátu celulózy: a) nestárnutý, b) degradovaný [17]

Fig. 6. The FTIR spectra of cellulose nitrate: a) unaged, b) degraded [17]

Obr. 7. ATR-FTIR spektrum během stárnutí filmu CTA 1 po dobu 3, 7, 12 dní (76% RV, 80 °C)

Fig. 7. The ATR-FTIR spectra of the CTA 1 film during aging after 3, 7, 12 days (76% RH, 80 °C)

Degradace triacetátu celulózy po umělém stárnutí

Index degradace

Pro určení indexu degradace podložky filmů z triacetátu celulózy byl zvolen poměr intenzit pásů skupiny --OH při 3500 cm^{-1} a skupiny C=O při 1735 cm^{-1} .

Důvodem je pokles intenzity pásu C=O při degradaci v důsledku hydrolyzy esterů a odštěpování kyseliny octové a zároveň vzrůst intenzity hydroxylových skupin. Vzorky filmů a vyrobeného triacetátu celulózy byly pomocí ATR-FTIR spektroskopie měřeny průběžně po dobu 12 dní. Změny v ATR-FTIR spektrech pro film CTA 1 ukazuje Obr. 7.

Na Obr. 8 je vidět vývoj indexu degradace pro filmy CTA 1 a CTA 2 při stárnutí v prostředí dvou relativních vlhkostí (26 % a 76 %). Z výsledků je patrné, že při nízké relativní vlhkosti 26 % nedochází k chemickým změnám v podložce. Naopak, při zvýšené relativní vlhkosti je růst indexu degradace zcela evidentní, přičemž strmý nárůst lze pozorovat pro vzorek CTA 1, zatímco u vzorku CTA 2 je nárůst spíše pozvolný.

U vzorku CTA LAB se index degradace zvýšil z původní hodnoty 0,043 až na hodnotu 10,09 na konci umělého stárnutí. Takto vysoká hodnota indexu degradace znamená, že téměř všechny acetátové skupiny byly hydrolyzovány s důsledkem odštěpení kyseliny octové. Důvodem velmi rychlé degradace práškového vzorku CTA LAB byl jeho velký povrch. Přítomnost par kyseliny octové způsobila urychlenou degradaci u vzorků CTA 1 a CTA 2. Poněkud překvapivý byl výsledek rychlejšího růstu indexu degradace u vzorku CTA 1 oproti přibližně

o 50 let staršímu vzorku CTA 2. Důvodem může být přítomnost jiného změkčovadla, které snadněji podléhá hydrolyze a otevírá tak cestu pro působení kyseliny octové přímo na triacetátovou podložku.

Rozměrové změny

Celkové smrštění bylo měřeno u filmů CTA 1 a CTA 2 po 28 dnech stárnutí. Výsledky měření po stárnutí při 76 % RV pro jednotlivá testovaná místa jsou uvedeny v Tab. 5. Při nižší relativní vlhkosti (26 %) bylo smrštění zanedbatelné, proto není uvedeno.

Výsledky v Tab. 5 ukazují výrazné smrštění u vzorku CTA 1, což naznačuje silnou degradaci tohoto materiálu a již problematickou manipulaci, jelikož dochází již k výraznému kroucení filmu. Z údajů uvedených v Tab. 5 je patrné, že smrštění není stejné ve středu pásu a na jeho okrajích. Toto nerovnoměrné smrštění může podporovat kroucení filmu.

Gravimetrie

Výsledky gravimetrie pro relativní vlhkost 76 % jsou uvedeny na Obr. 9. Zde je patrný výrazný rozdíl v hmotnosti u vzorku CTA 1 mezi 21. a 28. dnem stárnutí. Urychlený úbytek hmotnosti již znamená probíhající autokalytickou deacetylaci. Změna hmotnosti u vzorku

Obr. 8. Změna indexu degradace $I_{O-H}/I_{C=O}$ v průběhu umělého stárnutí filmových podložek

Fig. 8. Change of the degradation index $I_{O-H}/I_{C=O}$ during artificial aging of the film bases

Obr. 9. Hmotnostní úbytek vzorku CTA 1 a CTA 2 během umělého stárnutí (76% RV, 80 °C)

Fig. 9. Weight loss of the samples CTA 1 and CTA 2 during artificial aging (76% RH, 80 °C)

Tab. 5. Smrštění vzorků CTA 1 a CTA 2 na různých místech po umělém stárnutí (76% RV, 80 °C) / The shrinkage of the CTA 1 and CTA 2 samples at different sites after the artificial aging (76% RH, 80 °C)

Vzorek	Smrštění po umělém stárnutí (%)					
	Smrštění perforace		Smrštění mezi perforací		Smrštění ve středu filmů	
	Výška	Šířka	Vpravo	Vlevo	Šířka	Výška
CTA 1	3,66	3,17	3,13	2,91	4,23	4,95
CTA 2	0,65	0,26	1,16	1,05	0,25	0,52

CTA 2 nebyla tak výrazná jako v případě CTA 1 a činila necelá 2 % po 28 dnech stárnutí. Výsledky gravimetrie potvrdily výrazně vyšší náchylnost k degradaci vzorku CTA 1 zjištěnou měřením indexu degradace pomocí FTIR analýzy. Celkový úbytek hmotnosti nesouvisí jenom s odštěpováním kyseliny octové, ale také migrací, rozkladem a následným odpařením změkčovadla.

ZÁVĚR

V práci byla provedena materiálová charakteristika jednoho moderního komerčního filmu a tří archivních kinematografických pozitivů s magnetickou zvukovou stopou. Pomocí infračervené spektroskopie byl určen typ polymerní podložky a pojivo magnetické zvukové stopy. Ve všech případech byla podložka vyrobena z triacetátu celulózy a pojivem magnetické zvukové stopy byl nitrát celulózy. Okamžitý stav míry degradace nitrátu celulózy byl posouzen pomocí indexu degradace, který odhalil poměrně velké rozdíly mezi jednotlivými filmy. Dále bylo zjištěno, že z infračervených spekter filmových podložek lze v některých případech zjistit i použité změkčovadlo, které tvoří kolem 10 hm. % podložky.

Pro popis míry a rychlosti degradace triacetátových podložek bez zvukové stopy během umělého stárnutí byla zvolena infračervená spektroskopie, měření rozměrových změn a gravimetrie. Pomocí infračervené spektroskopie lze míru degradace kvantifikovat pomocí vhodně zvoleného indexu degradace, který je velmi citlivý i na počínající stádium degradace a dobře koreluje s metodou gravimetrie. V porovnání s archivním filmem byla zjištěna nízká odolnost nového komerčního filmu vůči octovému syndromu.

Další výzkum bude zaměřen na degradaci magnetické zvukové stopy a vliv její přítomnosti na stabilitu triacetátové podložky.

Poděkování

Autoři děkují pracovníkům NFA za poskytnutí archivního materiálu pro výzkumné účely.

LITERATURA

1. Read, P.; Meyer, M.-P., *Restoration of motion picture film*. Butterworth-Heinemann: 2000.
2. Bednařík, D., Historie a současnost záznamu filmového zvuku. Bakalářská práce, UTB Zlín, 2008.
3. Bressan, F.; Bertani, R.; Furlan, C.; Simionato, F.; Canazza, S., An ATR-FTIR and ESEM study on magnetic tapes for the assessment of the degradation of historical audio recordings. *Journal of Cultural Heritage* **2016**, *18*, 313-320.
4. Hess, R. L., ARSC Conference Paper-Tape Degradation Factors and Challenges in Predicting Tape Life. *ARSC Journal* **2008**, *39* (2), 240-274.
5. Mizumura, Y.; Hiura, N.; Miyake, H., Magnetic recording medium. Google Patents: 1979.
6. Edge, M.; Allen, N.; Chen, W.; Horie, C., Degradation of magnetic tape: binder oxidation studies. *European Polymer Journal* **1993**, *29* (8), 1031-1035.
7. Newnham, M. In *The Sticking Point: Dealing With Blocked Motion Picture Films*, Sustainable Audiovisual Collections Through Collaboration: Proceedings of the 2016 Joint Technical Symposium, Indiana University Press: 2017; p 205.
8. Schilling, M.; Bouchard, M.; Khanjian, H.; Learner, T.; Phenix, A.; Rivenc, R., Application of chemical and thermal analysis methods for studying cellulose ester plastics. *Accounts of Chemical Research* **2010**, *43* (6), 888-896.
9. Komárek, J., *Deriváty celulózy*. SNTL: 1966.
10. Horvath, D. G., *The acetate negative survey*. University of Louisville, Ekstrom Library, Photographic Archives: 1987.
11. Shashoua, Y., *Conservation of plastics*. Routledge: 2012.
12. Gómez Sánchez, E.; Simon, S.; Koch, L.-C., ATR-FTIR spectroscopy for the characterization of magnetic tape materials. *e-Preservation Science* **2011**, *8*, p. 2-9.
13. Bigourdan, J.; Reilly, J. M.; Santoro, K.; Salesin, G., *The preservation of magnetic tape collections: a perspective*. NEH Grants PA-50123-03, Image Permanence Institute, Rochester Institute of Technology, Rochester, NY, USA 2006, 29.
14. Hnětkovský, V. Studie o acetylaci dřevné sulfitové celulosy. Dizertační práce, VŠCHT Praha, 1938.
15. Ballany, J.; Littlejohn, D.; Pethrick, R. A.; Quye, A., Probing the factors that control degradation in museum collections of cellulose acetate artefacts. ACS Publications: 2001.
16. Reilly, J. M.; Reilly, J. M., *IPI storage guide for acetate film*. Image Permanence Institute Rochester: 1993.
17. Hummel, D. O.; Baum, A., *Atlas of polymer and plastics analysis*. Hanser Publishers: 1991.
18. Edge, M.; Allen, N. S.; Hayes, M.; Riley, P.; Horie, C.; Luc-Gardette, J., Mechanisms of deterioration in cellulose nitrate base archival cinematograph film. *European Polymer Journal* **1990**, *26* (6), 623-630.