

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)

高橋 圭子*¹ 早川 大*² 岡本 智寛*³ 藤原 章司*⁴ 矢島 仁*⁵

Identification of white precipitate from damaged triacetate base movie films -chemical analysis of "Vinegar Syndrome" (1)

Keiko Takahashi*¹ Hiroshi Hayakawa*² Tomohiro Okamoto*³

Shoji Fujiwara*⁴ Hitoshi Yajima*⁵

White precipitate which was obtained on the surface of the damaged triacetate base films was identified with phthalic acid by chemical analysis, IR and NMR spectroscopy. The precipitate dissolves in DMF, chloroform, methanol, ethanol and acetone, never in water.

1. 諸言

1. 1. 写真・映画フィルムの変遷と劣化

写真・映画フィルムは性質の異なる多層からなる複合材料である。機能別に、支持体、画像保持層、画像に大別できるが、それぞれの物質は異なった時間軸での経年変化や劣化が起こることが想定される。

写真感光材料の変遷を追跡してみると、1800年代の初頭、写真誕生の際には、紙や金属板などの支持体上に直接画像が形成され、画像を保護し抱埋する画像保持層(バインダー層)は存在しなかった。1847年卵白が、ついで1849年にはコロジオンが、さらに1871年になるとゼラチンが画像保持層として使われ現在の写真乳剤の基礎が確立した。ゼラチンはタンパク質であるので、水分含有量の変化により大きな寸法変化を引き起こし、乾燥収縮によるひび割れや、支持体との寸法差から膜面の剥離、また高温・高湿下ではカビの発生やかさね置きした感光材料同志の接着も起きやすい。しかし、30~40%の相対湿度条件下では非常に安定な材料である。

画像および画像保持層を支える支持体(ベース)は、1887年にそれまでのガラス板に代って柔軟性がある透明なニトロセルロース(NC)ベースが特許申請され、1889年にはEastman KodakによるNCベースの長尺フィルムが映画用としてエジソン研究所に提供され、今日の映画フィルムの基本システムが完成した(Table 1)¹。

フィルムベースとしての要件は第一に光学特性(無色透明均質・無泡無疵)、第二に化学特性(化学的安定性・感光材・現像処理における安定性・耐湿性・耐水性)、第三に物理特性(柔軟かつ堅牢・伸縮性・張力・寸法精度)さらに経年変化がなく難燃性であることなどが求められる。NCは収縮・黄変という経年変化を起こした²。最も重篤

な問題は着火しやすい点である。現在でも危険物として消防法で規制されている。映写室で火災が発生したり、貴重な保存用プリントが保管中に焼失したり、製造中に静電気により発火するなどした。その安全対策が早くから望まれていたが、20世紀に入り、ニトロ基の代わりに酢酸エステル化された酢酸セルロース(AC)の安全ベース化が示唆され、1923年ジアセテート安全フィルム(セーフティフィルム)が家庭用16mmフィルムとして実用化された。ついで1951年、セルローストリアセテートフィルム(triacetyl cellulose:TAC)が安全フィルムとして実用化され、1958年映画フィルムに適用されてNCベースに切り替わった²。ところが、ACベースフィルムも経年変化で酢酸臭、波打ち、べとつき、癒着、白色粉体の析出を引き起こし、ベースの大きい収縮はゼラチン画像層までおよび、ひび割れさらには画像の消失まで進行することが判明した。ビネガーシンドローム(Vinegar Syndrome)である^{3,4}。TACの実用化と前後して開発された、ポリエチレンテレフタレート(polyethylene terephthalate; PET)が1993年からベースとして使用されている。ビネガーシンドロームが悪い影響を与えるおそれがあるという見解もあるが、PETベースのフィルムの経年変化については、予測されてはいない。

映画フィルムの材質由来の劣化現象は写真フィルムや保存用マイクロフィルムと同様である。しかし、映画フィルムは1秒間に24コマというスピードで撮影をし、映写をするシステムである。このフィルムの駆動のため、寸法に高い精度が求められる。より、変形が忌避されるゆえんである。また、映写画像の他に音再生用の像(サウンドトラック)がある点を忘れてはならない。

*¹ 東京工芸大学工学部生命環境化学科/ナノ化学科教授 *² 東京工芸大学大学院工学研究科工業化学専攻博士前期課程

*³ 東京工芸大学工学部生命環境化学科学部4年生

*⁴ 東京工芸大学工学部工学研究科工業化学専攻博士後期課程

*⁵ 東京工芸大学芸術学部映像学科准教授

Table 1. 写真感光材料支持体 (ベース) の変遷¹

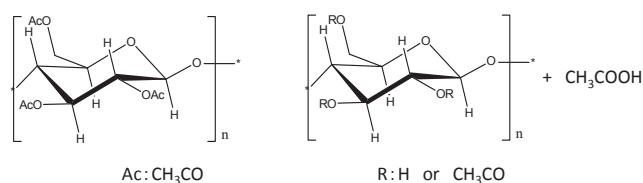
支持体	開発年	開発者	方式	概要
金属板	1818-26	J.N.Niepoe	Heliography 写真凸版法	錫、鉛合金版にアスファルト、テレピン油、ラベンダー油感光液塗布
	1835-37	L.J.M.Daguere	Daguerre Type 銀板写真法	銀鍍金銅板の銀面にヨード蒸気を当て感光被膜を作る
紙	1802	T.Wedgwood	シルエット像	紙、なめし皮を硝酸銀に漬けて感光化する
	1835-41	W.T.Fox Talbot	Photogenic drawings	髪を硝酸銀、ヨウ化アルカリ、酢酸没食子酸液で感光化する
ガラス板	1847	de St.W.Niepce	ネガ卵白法	ガラス板に卵白・塩ヨウ化銀感光層塗布
	1849	Le. Gray	ウェットコロジオン法	ガラス板にヨウ化コロジオン膜塗布後硝酸銀浴で感光化
	1851	F.S.Archer		
	1871	R.L.Maddox	臭化ゼラチン乾板法	ガラス板に臭化銀ゼラチン乳剤塗布。発明
	1887	H.Goodwin	臭化銀ゼラチンフィルム	長尺ロールニトロセルロースフィルムに臭化銀ゼラチン乳剤塗布。特許申請。
1888	J.Carbutt	臭化銀ゼラチンフィルム	シートセルロイド板に臭化銀ゼラチン乳剤塗布。	
フィルム	1889	Eastmen Kodak	臭化銀ゼラチンフィルム	長尺ロールセルロイドフィルム (ニトロセルロースフィルム) の製造、エジソン研究所にシネフィルムとして提供
	1901	A.Eihengrim T.Becker	不燃性化 セルロイドフィルム	ニトロセルロースに酢酸セルロースを配合、安全ベース化示唆
	1923	E.K.	ジアセテートセーフティーフィルム	ジアセチルセルロースフィルムベース、16mm 映画実用。 X線フィルムに(1929)実用
	1926	E.K	脂肪酸エステル セーフティーフィルム	酪酸セルロースフィルム、プロピオン酸セルロースフィルム
	1949	Du Pont	PET フィルム ほか	Dupot ポリエチレンテレフタルレート開発、1954 クロナベース、エステルベースとして実用化。同時にポリカーボネート(Agfa)およびポリスチロール(Gevaert)実用化
	1951	E.K	トリアセテート (TAC) フィルム	セルローストリアセテートベース実用化。1958 年映画フィルムに適用

保積英次「セルロイドフィルムベース物語」カメラレビューp116 (1992/6/25) より引用¹

1. 2. 安全フィルムとビネガーシンドローム

AC は、グルコースが β-1,4 結合で連なった天然高分子セルロースを酢酸エステル化することにより得られる半合成高分子である。AC は耐紫外線、難燃性、耐薬品性、低電気伝導度 (絶縁性) から、現在でも様々な分野で使用されている。セルロースに無水酢酸、酢酸および触媒として硫酸を加えてエステル化反応を行い、すべての水酸基がエステル化された TAC を生成する。ついで、エステル基を部分的に加水分解し、目的に沿った性質の置換度である AC が得られる。化学的にはグリコシド結合されている 1,4 位以外の 2,3,6 位全酢酸エステル化置換 (アセチル化) されているものがセルローストリアセテートであり、2,6 位アセチル化されているものがセルロースジアセテート

(diacetyl cellulose: DAC) である。しかし、他の高分子材料と同様写真・映画フィルムでは、厳密な構造ではなく、酢酸エステル化の度合いにより大まかに AC の名前が使われてきた。TAC フィルムは AC ベースフィルムを包含して使用されることもある。置換度によって AC の化学的性質は異なる。厳密な意味での TAC、すなわち全酢酸エステル化セルロースはクロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素に可溶でアセトン、アセトニトリルに不溶であるが少ない酢酸エステル化セルロース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。酢酸エステル置換度の比較的少ない酢酸セルロース、DAC をアセトンを溶剤として製造された映画フィルムベースの特質に関して報告されている。また、酢酸より CH₂ 基



Scheme 1. 酢酸セルロースの加水分解

が一つ長いプロピオン酸エステル化セルロース（酢プロピオネートセルロース）や、さらに CH_2 基が一つ長い酪酸エステル化セルロース（酢酪酸セルロース）なども安全フィルムとして開発されている。

AC をベースとしたフィルムの酢酸臭を伴った劣化は、酢酸セルロースの酢酸エステル加水分解に原因があると発表された (Scheme 1)^{5,6}。高温・高湿度条件下、AC の酢酸エステル結合が空気中の水分により加水分解され、酢酸が発生する。糖鎖のグリコシド結合も加水分解を受ける化学種ではあるが、反応性から考えると、おもな反応はエステル分解であろう。はじめはゆっくりと進行していくが、ある時点になると劣化が急激に進んでいくことが報告されている。発生した酢酸がさらに分解を促進するという悪循環が生じる。酢酸臭の他に、湿潤、ワカメ状の変形、白色固体の析出などが症状として知られている。いったんビネガーシンドロームを発症すると、フィルムの巻き替えなどによる酢酸の放散で進行を遅らせることはできるが、止めることはできない。発症したフィルムだけでなく、周りの AC ベースフィルム、PET ベースフィルムまでも痛めってしまう恐れがあるとされている。

日本国内では、フィルムの推奨保存条件として、温度および相対湿度が重要で 40% が推奨されている。海外ではそれぞれの気候により、フィルムの材質、活用度、劣化の程度に対応して、可能な限り低温低湿の保存環境が設定されている⁷。

現在、ビネガーシンドロームの判定はエステル分解により発生した酢酸をプロモチモールブルー変色で評価する方法がある。AD-Strips という商品名で提供されている。発症防止・進行遅延のため、モレキュラーシーブ (Kodak) や、キープウェル (富士フィルム) が湿度の調整と脱酢酸剤として使用されている。

1.3. 本研究の目的

公的記録ではないものほど、ビネガーシンドローム進行度の判定と簡便な保存法、修復法の開発が必要である。糖アセチルエステルの開裂は酢酸条件ではたやすく進行しないのであるが、フィルム保存分野では酢酸触媒作用が提唱されている。また、白色固体の正体は酢酸や可塑剤と示されているが、可塑剤も酢酸も常温では固体ではない。化学的検証が必要である。

我々は保有している映画フィルムライブラリを系統的に調査し、化学的にビネガーシンドローム発症機序を解明することを目的として、研究に着手した。まず、第一段階として、保有ライブラリよりビネガーシンドローム罹患

フィルムを選別し、白色固体を採取した。その化学分析、溶解性、赤外分光法、核磁気共鳴法測定を行った。その結果化学構造を同定したので報告する。

2. 実験および調査方法

2.1. 試薬と機器

フタル酸エステルは東京化成工業製をそのまま用いた。核磁気共鳴 (NMR) は JEOL NM Lambda 500 にて、それぞれの重溶媒を用いて測定した。赤外吸収スペクトル (IR) は Jasco FT/IR-460 Plus にて KBr 打錠法により測定した。

2.2. 白色固体の採集

白色固体は、ライブラリのなかで、劣化が重篤であり、析出していたフィルム資料番号 No.4, No.26, No.34, No.47 の 4 サンプルから、ミクロスパーテルで採取し、常温真空乾燥後サンプル瓶に保存した。なお、白色固体析出サンプルはランク 2、他の非析出サンプルはランク 0 とした。

2.3. フィルムライブラリの由来

調査フィルムライブラリの由来を概説する⁸。1958 年コニカラーシステムの撤退と共に改組があり、コニカラーシステム開発に関与した「化生研」保管のフィルムはコニカ (株) 日野工場に預けられ、後にフィルムライブラリに正式に登録された。NC ベースはすでに焼却済みであった。1988 年コニカ日野工場危険物倉庫取り壊しとなり、トラック 1 台分、数百巻を選別運搬した。35mm フィルム、16mm 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。さらに 1990 年 3 月 14 日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、残りは 1990 年 6 月 6 日東京工芸大学に運搬された。運搬時、酢酸臭はなく、保存処理を行っているため、この時点で本学に運搬されたフィルムは劣化していない。劣化の著しいフィルムは処分されている。

2.4. フィルムライブラリの調査

2012 年 7 月 24 日 10 時 - 15 時 30 分まで東京工芸大学厚木キャンパス本館 5 階スタジオならびに廊下で行った。保管フィルム缶を缶のサイズ、外錆の状態で大別し、目視法と写真撮影法を併用した (Figure 1)。缶の開閉がビネガーシンドロームの感染や診断に影響を及ぼすとされているので、作業は可能な限り素早く、開封、目視、写真撮影、酸性度による測定、モレキュラーシーブの回収、閉缶を連続して行った。まず、フィルム特定のために通し番号 No.1 から No.113 をつけた。フィルム調査項目は a) 外観 (缶のサイズ、缶の錆、開閉の状況)、b) フィルム包装 (缶内の錆、包装材料の有無、包装材料の材質、内蔵フィルムの巻数と空隙率、巻芯、モレキュラーシーブス、酸性度)、c) フィルム (変形、変色、白色固体) である。回収したモ

Table 2. フィルム缶内外の錆の評価基準 (錆レベル)


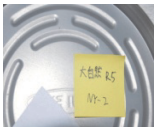


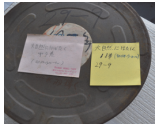

錆レベル	様子	外側	内側
1	錆がない		
2	錆が存在する。 錆が存在しない面積の ほうが多い		
3	錆が存在する。 錆が存在する面積の ほうが多い。		
4	全体に錆が存在する。 錆が存在しない面積 はない。		



Figure 1. フィルムライブラリと調査状況

レキュラーシーブは、内容固形物の状態(粉末状・顆粒状)を観察し、重量を測定した。

酸性度は缶の中、フィルム内包装材料の内部について、ビネガーシンドローム指標とされている酸性度0から3を0.5きざみでAD-Strips試験紙を用い、開封直後、30分、1日、続いて1週間おきに、最長6週間まで、目視により基準色と比較して決定した。フィルムの変形、変色は、最も変色したものを2とし、変色のないものを0とする3段階で判定した。総合数値の合計が0に近いものほどフィルム劣化が進行していない。



Figure 2a. フィルム缶開封後

3. 結果と考察

3.1. フィルムライブラリの状況

1990年ビネガーシンドロームは発症していなかった。その後、モレキュラーシーブの交換を行っていたが、保管場所は厚木キャンパス本館5階映像学科映像基礎研究室内であり、フィルム缶をコンテナに入れて保管していた。特殊な空調設備はない。2012年7月時点において、保管場所では酢酸臭が有り、発症の可能性が高い。

3.1.1. 目視による劣化状況評価

殆どのフィルムは高分子材料の芯を中心に巻き取られ、高分子材料の袋つきで包装され、金属の缶に保管されていた (Figure 1, 2)。芯なし、袋なし、紙にて包装されているものもあった。缶には錆が見られた。劣化を防ぐためにモレキュラーシーブが封入されているものもあった。

缶の錆は全く錆のない1から全面が錆でおおわれている4までの4段階を設定し、外側と内側を別々に評価した。

外側はレベル4が1例、レベル3が16例あり、開封困難なものもあった。内側ではレベル4, 3はなかった。レベ

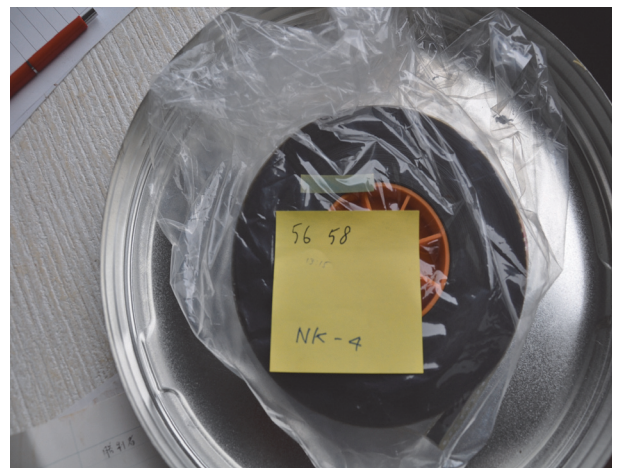


Figure 2b. フィルム缶開封後。空隙あり

ル2が21例であった。外側錆は保存外部環境によるもので、内部の原因、たとえば発生酢酸によるものではないと考えられる。

ビネガーシンドロームは巻込中心から発症するケースが多い。巻芯が原因物質である可能性も想定した。本ライブラリは1990年、著しく変形した巻芯は除去されている。今回新たに変形した巻芯は観察されなかった。材質は特定にいたっていないが異なる4種類の色の巻芯が

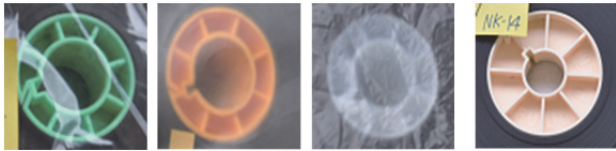


Figure 3. フィルム芯種類

使われていた(Figure 3)。1990年以降は巻芯の変形は生じていない。

フィルム缶と内蔵フィルムの体積比、すなわち空隙率も劣化に影響がある可能性がある。フルサイズ 1000 に対するおおよその長さを目視により評価したが、劣化と空隙率間の有意な相関は見いだせなかった。

3.1.2.酸性度

最終酸性度 2 は 32 例、1 は 6 例であり、残りはすべて 3 であった。酸性度が 2 以下であるにもかかわらず変形変色しているフィルムも 1 例であった。酸性度はシンドローム発症の指標となることは確認できた。酸性度が最終的に 0 を保ったままのフィルムが 2 例あり、変形・変色・酢酸臭もなかった。この 2 例は NC ベースフィルムの可能性が高い。

3.1.3.モレキュラーシーブ

モレキュラーシーブを使用は 46 例で、未使用は 57 例であった。6 包で一連として 1 缶に使用されており、別途秤量の結果、未使用モレキュラーシーブの平均重量は 12.9g であった。回収モレキュラーシーブを秤量した結果、平均 8.9g(70%)の重量増加があった。酸性度を指標とすると、顕著なモレキュラーシーブの添加効果は見られず、むしろ、高い最終酸性度を示している(Table 3, 4)。

Table 3. モレキュラーシーブと劣化^a

	変形	変色	白色固体	酸性度	
				0	6 週後
有 n=46 ^a	0.15	0.05	0	0.7	2.95
無 n=57 ^a	0.08	0.07	0.07	0.5	2.32

a フィルム試料数

Table 4. フィルム劣化状況^b

No	変形	変色	白色固体	モレキュラー シーブ Δg/%	酸性度	
					0	6w
4	0	2	2	—	1	3
6	2	2	2		2	3
29	2	0	0	20.3(34)	3	3
34	2	0	2		2	3
36	2	0	0	22.1(36)	2	3
47	2	0	2		2	3
66	2	2	0	6.0(13)	0	2

b: ランク 0,1,2(最劣化ランク)



Figure 4a. 劣化の著しいフィルム；白色固体・変形



Figure 4b. 劣化の著しいフィルム；変色・変形



Figure 4c. 白色固体析出フィルム

3.2. 白色固体の分析

3.2.1. 溶解度

白色固体は No.4, No.26, No.34, No47 フィルムで析出していた (Table 4)。これらのフィルムは変形・変色していた。

白色固体 5mg は 20μl のジメチルホルムアミド、クロロホルム、メタノール、エタノール、アセトンに溶解した。純水には溶解しなかった。

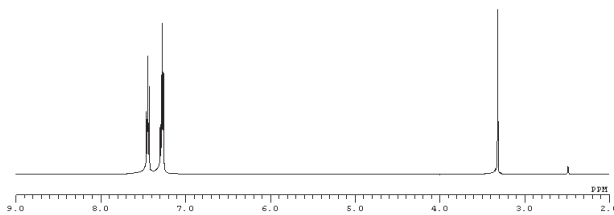


Figure 5. ^1H NMR spectrum of white precipitate in $\text{DMSO}-d_6$.

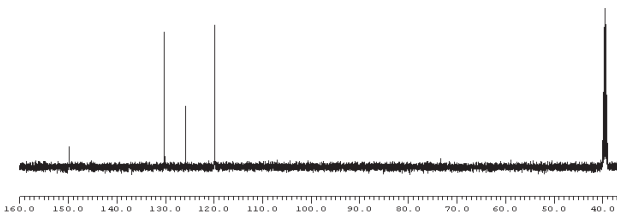


Figure 6. ^{13}C NMR spectrum of white precipitate in $\text{DMSO}-d_6$

3.2.2. 核磁気共鳴スペクトル

重クロロホルム中の ^1H NMR スペクトルでは、7.3 および 7.5 ppm 付近にシグナルが観測された (Figure 5)。含有水分のシグナルが 3.6 ppm 付近に観測されている。芳香族ベンゼン基を含む化合物であると考えられる。内部標準シグナルとの積分比から算出すると白色固体の重量中のなかで、おおよそ、90% w/w はベンゼン基の重量であることが判明した。白色固体は有機化合物が主の化合物と考えられる。高磁場にはシグナルは観測されず、脂肪族炭化水素は含まれていない。また、8 ppm より低磁場にもシグナ

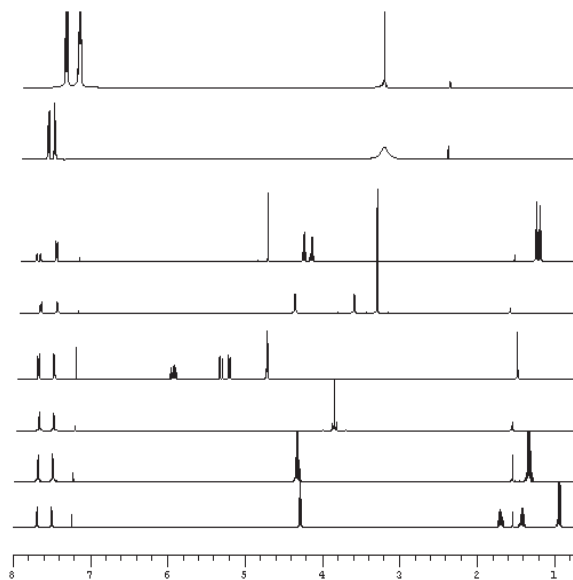


Figure 7. ^1H NMR スペクトル。

上から白色固体、フタル酸、エチルフタリルエチルグリコレート、フタル酸ジ-2-メトキシエチル、フタル酸ジアリール、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル。白色固体・フタル酸は $\text{DMSO}-d_6$ 、他は CDCl_3 、室温。

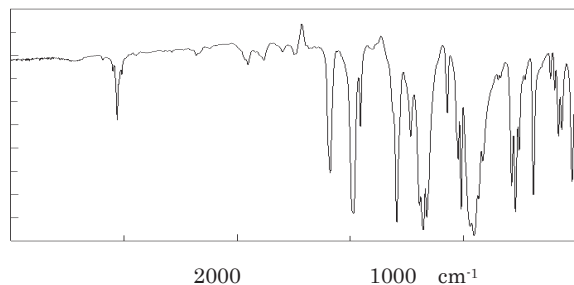


Figure 8. 白色固体の赤外吸収スペクトル

ルは観測されなかった。 ^{13}C NMR スペクトルでは 120, 126, 130 ppm に芳香族由来の炭素と 150 ppm に 4 級炭素のシグナルが観測され、脂肪族由来の官能基の存在は認められない (Figure 6)。溶媒ジメチルスルホキシド (DMSO) 由来のシグナルが 40 ppm 付近に観測されている。比較として、フタル酸およびエチルフタリルエチルグリコレート、フタル酸ジ-2-メトキシエチル、フタル酸ジアリール、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチルのフタル酸エステル型可塑剤の NMR スペクトルも示した (Figure 7)。比較すると、白色固体のシグナルはフタル酸の芳香族由来プロトンシグナルと類似している。しかし、可塑剤はいずれも、高磁場にエステル結合された脂肪族炭化水素由来のシグナルが観測されており、白色固体が可塑剤そのものである可能性はない。

3.2.3. 赤外吸収スペクトル

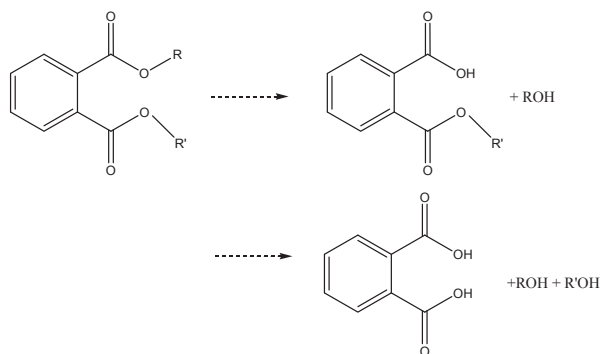
Figure 8 に KBr 打錠法 IR スペクトルを示した。3059 cm^{-1} に吸収があるが帰属ができなかった。1800 cm^{-1} にカルボン酸イオン、1484 cm^{-1} に芳香族振動が観測された。

3.2.4. 白色固体の帰属

ライブラリから採取した白色固体は、フタル酸 (phthalic acid; $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$) であると考えられる。 ^{13}C NMR スペクトルの結果に矛盾はないが、 ^1H NMR において、芳香族基由来のシグナルのシフト値がフタル酸標準物質のシグナルパターンと異なっている。可塑剤のエステルの芳香族パターンに類似していることより、フタル酸のカルボキシル基が塩となっているのではないかと推測した。

4. 結論

今回保有ライブラリから採取した白色固体は酢酸ではなく、可塑剤そのものでもなく、フタル酸であった。フタル酸はどこから生じたのであろうか。TAC は熱可塑性がないので、加熱成型において適当な可塑剤を用いることにより、加工に適した軟化温度に下げ、成型物の柔軟性を改善している。本学保有フィルムライブラリのフィルムベース製造に使用されている可塑剤を特定することはできていないが、エチルフタリルエチルグリコレート、フタル酸



Scheme 2. フタル酸エステル系可塑剤の加水分解

ジ-2-メトキシエチル、フタル酸ジアリール、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチルのフタル酸エステル型可塑剤などのフタル酸エステルは酢酸セルロースと相溶性のある一般的可塑剤として知られている。エステルは酸・アルカリ条件で加水分解される。したがって、TAC フィルムに含まれていたフタル酸エステル系可塑剤が酢酸酸性下、加水分解を受け、その結果、水に不溶のフタル酸あるいはフタル酸塩が析出した可能性がある。可塑剤が分解してその機能を果たさなくなった結果、TAC ベースの柔軟性が減少し、変形したことも十分に考えられる。他方の分解生成物の脂肪族アルコールは、揮散したか、液体としてフィルム保管容器内に残存している (Scheme 2)。白色固体のほとんどがベンゼン環由来の芳香族化合物であり、脂肪族の痕跡が全くなかったことも矛盾しない。可塑剤は常温では液体である。酢酸も融点 16.7℃、沸点 118℃であるので、常温では液体であり、フィルム白色固体析出物とはならない。フタル酸は 210℃が分解点である。また、フタル酸の pKa は 2.94 および 5.41 で酢酸の 4.76 より低い。すなわち、酢酸により加水分解され生じたフタル酸は酢酸より強い酸としてフィルム劣化に影響を与える可能性もある。

ビネガーシンドロームは、ベースの本体酢酸セルロースのエステル加水分解により酢酸が生じていることは確かである。しかし、単に酢酸セルロースのエステル分解だけではなく、他にも加水分解する物質が存在し、フィルムの劣化を促進している可能性が示された。フィルム劣化診断および修復保存法展開の一助となると思われる。

謝辞

この研究は 2013 年度東京工芸大学工芸共同研究助成の支援を受けて行われたものである。また、この研究の機会を与え、貴重なご助言ご議論ご協力を賜りました (株) 足柄製作所、ならびにビネガーシンドローム研究会の皆様にご心より感謝いたします。

参考文献

- 1) 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)
- 2) C.R.Fordyce, J.M.Calhoun and E.E.Moyer, *J.Soc. Motion Pict. and Telev.Eng.*, **64** 62 (1955)
- 3) 「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、No5.6 号
- 4) 安江明夫「ビネガーシンドローム問題再考」マイクロフィルムの保存のために、現代の図書館 Vol44、No4、(2006)
- 5) K.Richau, H.H.Schwarz and V.Kudela, *Acta Polymerica*, **34**, 2 (1983).
- 6) 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, *Polymer Degradation and Stability* **19** 379-387(1987).
- 7) 「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
- 8) 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