



Original Paper

Technical Study and Mechanism of Deterioration in a Nitrocellulose based Film



Hossein Beygi^{*1}, Mohsen Mohammadi Achachlouei²

¹ MA in Conservation of Cultural and Historic Artifacts, Art University of Isfahan, Isfahan, IRAN

² Assistant Professor, Department of Conservation of Cultural and Historic Artifacts, Art University of Isfahan, Isfahan, IRAN

Received: 07/02/2019

Accepted: 09/04/2019

Abstract

Nitrocellulose based film negatives make an important part of the cinematic work. In Iran, these films are also important since they are parts of cultural, historical and artistic heritages. Therefore, such works need to proper care and preservation. The decomposition process of these films occurs due to the inherent deterioration of nitrocellulose as well as the presence of environmental factors such as heat, light and humidity. Nitrocellulose film base decomposition can be very rapid and is generally categorized in five progressive stages; 1. The negatives begin to become yellowish-brown and NO₂ gas is released; 2. The film becomes sticky and emits a strong noxious odor; 3. The film changes to an amber color material and the image begins to fade; 4. The negative becomes soft and can weld to adjacent negatives, enclosures and photographs; and 5. The negative decomposes into a brownish acid powder. Technical study and mechanism of deterioration of cinematograph negatives can help to provide better methods of conservation and restoration of this works. In this study, a cinematographic negative sample was investigated by Fourier Transform Infrared spectroscopy- Attenuated Total Reflectance (FTIR-ATR), spot tests (diphenylamine test and float test), Scanning Electron Microscopy/Energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDS), optical microscope images and digital loop. The —ONO₂, C—O, —OH, C=O groups in the base of the sample and —CH, —CN, —NH, —OH, amide I, and amide II groups in the image layer were identified by FTIR-ATR spectra. A solution of diphenylamine and sulfuric acid was used to identify the negative base, where it contains 90% of sulfuric acid. The color of the solution turned into a deep blue color upon the immersion of the sample. The sample was also sunk in trichlorethylene solution. Results of FTIR-ATR analysis, spot tests and cross section images by SEM indicated that the structure of the negative is gelatin and silver halide (image layer) on the nitrocellulose plastic base. The instability of nitrocellulose based cinematograph negative can be attributed mostly to the extremely thermal sensitivity of nitrocellulose. An examination of bond energy implies the oxygen-nitrogen (O—N 169 kJ; C—C 347 kJ; C—O 360 kJ; C—H 414 kJ) linkages are almost readily cleaved, leading to the formation of volatile nitrogen oxide decomposition products. The degradation in the image layer in the form of brown bobbles, due to release of NO₂ gas in the negative base was observed by optical microscope and digital loop images. Redox blemishes also were observed by optical microscope and digital loop images in the shape of yellow-orange circles on the surface of the negative. Redox-blemishes were observed for the first time in 1960s on the surface of the microfilms. At first, the problem of redox blemishes was thought to be peculiar to microfilm. But, it was later found to occur on many types of silver photographic materials. Archival gases (peroxides) produced by improper environmental conditions and use of inappropriate materials in the maintenance of the sample cause the oxidation of silver in the image layer, its migration to the surface of the negative and led to the formation of Redox blemishes. The results of the SEM/EDS analysis of Redox blemishes on the negative surface indicate the deterioration of silver ions in the image layer. Humidity also accelerate Redox-blemishes.

Keywords: Cinematograph Negative, Nitrocellulose, Gelatin, Redox Blemish

* Corresponding author: hosseinbeygi69@gmail.com



مطالعه ساختاری و فرایند تخریب یک نمونه فیلم

سینماتوگراف پایه نیترات سلولز

حسین بیگی*^۱، محسن محمدی آچالویی^۲

۱. کارشناس ارشد مرمت اشیاء فرهنگی - تاریخی در دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران
۲. عضو هیئت‌علمی گروه مرمت اشیاء فرهنگی - تاریخی در دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۱/۲۰

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۱/۱۸

چکیده

فیلم‌های سینمایی بخش مهمی از میراث فرهنگی - تاریخی و اسناد تصویری تاریخ ایران را تشکیل می‌دهند. تغییرات ساختاری در فیلم‌ها، با توجه به عوامل مؤثر بر آن‌ها در طول زمان منجر به تخریب تصویر می‌شود. مطالعات ساختاری و فرایند تخریب کمک شایانی به ارائه راهکارهای حفاظتی و مرمتی در این‌گونه آثار می‌کند. در این پژوهش یک نمونه فیلم سینماتوگراف مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمایش‌های ATR-FTIR، تصاویر میکروسکوپ نوری و تصاویر SEM در نمونه فیلم نشان داد که تکنیک ساخت نمونه ژلاتین و هالید نقره بر روی پایه پلاستیک نیترات سلولز است و تخریب در لایه تصویر ناشی از آزاد شدن گاز NO_2 در پایه فیلم است. گازهای آرسنیوی (پراکسیدها) ناشی از شرایط نامناسب محیطی و استفاده از مواد نامناسب در نگهداری نمونه مورد پژوهش باعث اکسید شدن نقره در لایه تصویر، مهاجرت آن به سطح فیلم و منجر به عارضه تاول‌های اکسایش - کاهش شده است. نتایج حاصل از آنالیز SEM/EDS تاول‌های اکسایش - کاهش در سطح فیلم نشان‌دهنده تخریب یون‌های نقره در لایه تصویر است.

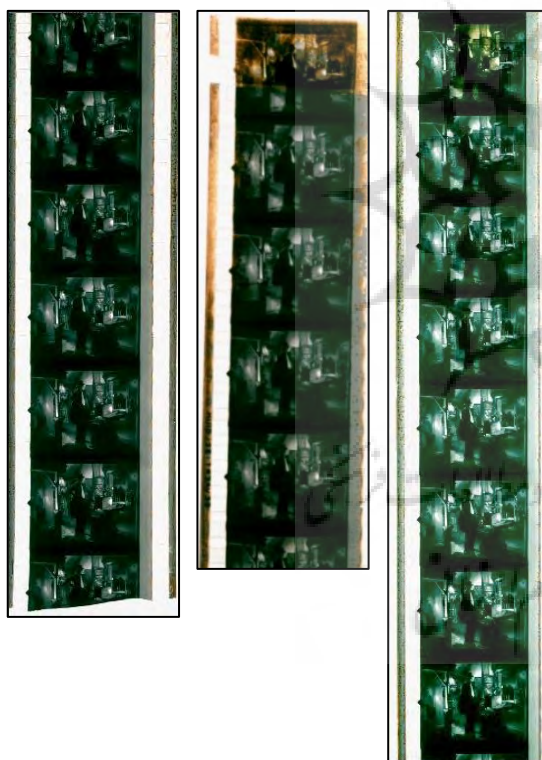
واژگان کلیدی: فیلم، نیترات سلولز، ژلاتین، تاول اکسایش - کاهش.

* مسئول مکاتبات: خیابان حکیم نظامی، روبروی خیابان خاقانی، دانشگاه هنر اصفهان
پست الکترونیکی: hosseinbeygi69@gmail.com

© حق نشر متعلق به نویسنده(گان) است و نویسنده تحت مجوز Creative Commons Attribution License به مجله اجازه می‌دهد مقاله چاپ شده را با دیگران به اشتراک بگذارد منوط بر اینکه حقوق مؤلف اثر حفظ و به انتشار اولیه مقاله در این مجله اشاره شود.



شکل ۱: تصویر نمونه مورد مطالعه
Fig: 1: Image of the sample



۱. مقدمه

فیلم‌های سینمایی به‌عنوان میراث دیداری_شنیداری و اسناد فرهنگی در دنیای امروز از اهمیت خاصی برخوردار هستند که بخش مهمی از فرهنگ و حافظه جمعی هر جامعه‌ای را شامل می‌شوند. در کشور ما نیز فیلم‌های سینمایی نقش عمده‌ای در فرهنگ ما ایفا کرده است. در تاریخ سینمای ایران فیلم‌های پایه نیتراست سلولز حجم عمده‌ای از آثار هنری را تشکیل می‌دهند که به‌عنوان بخشی مهمی از میراث تصویری محسوب می‌شوند. برای مثال کاخ- موزه گلستان و فیلم‌خانه ملی ایران دارای تعداد زیادی از فیلم‌های سینمایی پایه نیتراست سلولز می‌باشند. باوجوداینکه این آثار نسبت به سایر آثار تاریخی از قدمت کمتری برخوردارند اما نابودی و تخریب آن‌ها سرعت چشمگیری دارد. مطالعه و شناسایی آسیب‌های این گونه آثار کمک بسیار زیادی به راهکارهای حفاظتی پیشگیرانه و مرمتی در آن‌ها می‌کند.

در این پژوهش مطالعات ساختاری و بررسی فرایند تخریب در یک نمونه فیلم سینمایی ۳۵ mm محصول سال ۱۹۴۳ سینمای فرانسه متعلق به یک مجموعه شخصی، انجام شد. فریم‌های انتخاب‌شده متعلق به فیلم سفر بدون امید (Voyage Without Hope) است (شکل ۱ و جدول ۱). نمونه موردنظر در بعضی فریم‌های دچار تخریب جزئی شده است. در یک فریم نیز تخریب کامل قابل مشاهده است اما سایر فریم‌ها در وضعیت نسبتاً سالمی قرار دارند (شکل ۲).

شکل ۲: تصویر اسکن شده نمونه مورد مطالعه
Fig: 2: Scanned image of the sample

جدول ۱: مشخصات نمونه مورد مطالعه
Tab: 1: Characterization of the sample

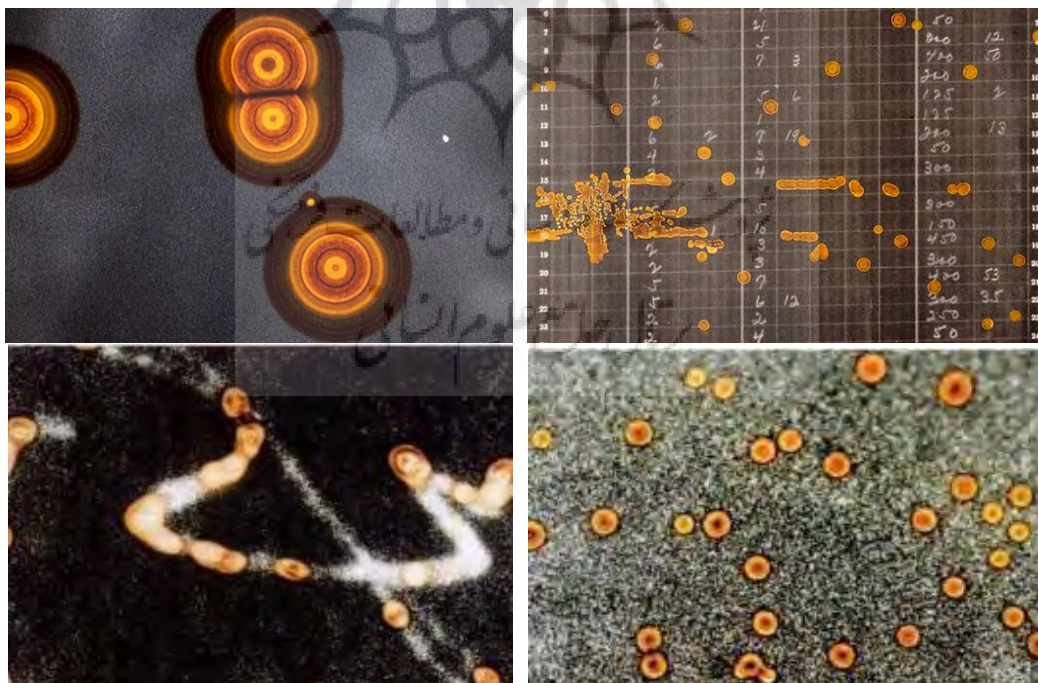
مالکیت Ownership	جنس Substance	عرض Width	طول Length	سال تولید Production year	کشور Country	نام فیلم Name of the film
شخصی Private	پلاستیک Plastic	3.5 cm	29 cm	1943	فرانسه France	سفر بدون امید Voyage without hope

۲. پیشینه تحقیق

مطالعات متفاوتی در ارتباط با فن‌شناسی فیلم‌های سینمایی پایه نیترات سلولز صورت گرفته است. از پلاستیک شفاف نیترات سلولز به‌عنوان پایه نگهدارنده لایه تصویر (ژلاتین و هالید نقره) در تولید فیلم‌های سینمایی پایه نیترات سلولز استفاده می‌شود. سال ۱۸۸۹ تولید این فیلم‌ها شروع شد و در سال ۱۹۴۸ ساخت آن‌ها متوقف شد [1,2]. نیترات سلولزی که در تولید فیلم‌های سینمایی استفاده می‌شود شامل ۹۰٪-۸۵٪ نیترات سلولز (۱۲٪ نیتروژن و درصد باقیمانده اتیل اتر است) و ۱۵٪-۱۰٪ کافور (کافور منجر به انعطاف‌پذیری پایه فیلم می‌شود) است [3,4]. از تست دی فنیل آمین (فیلم نیتراته در این محلول تغییر رنگ آبی دارد) و تست شناوری (فیلم پایه نیتراته در محلول تری کلرواتیلن بر روی سطح شناور می‌ماند و غوطه‌ور نمی‌شود) برای شناسایی فیلم‌های پایه نیترات سلولز استفاده می‌شود [5]. فرایند تخریب فیلم‌های پایه نیترات سلولز ناشی از آزد شدن گاز NO_2 به دلیل تأثیر گرما و نور در پایه فیلم

است که منجر به تولید حباب قهوه‌ای‌رنگ در لایه تصویر می‌شود. همچنین در حضور بخار اسید نیتریک تولید می‌شود که عامل بسیار مهم در تخریب لایه تصویر است. قوطی‌های نگه‌دارنده فیلم‌های سینمایی باعث سرعت بخشیدن به این فرایند می‌شوند [2,6]. فرایند کامل تخریب فیلم‌های پایه نیترات سلولز در ۵ مرحله اتفاق می‌افتد: ۱. آزاد شدن گاز NO_2 و تغییر رنگ فیلم ۲. چسبندگی لایه تصویر ۳. پایه فیلم کاملاً شکننده و حباب‌های گاز کاملاً فعال و مشخص هستند ۴. لایه‌ها به هم چسبیده و تصویر کاملاً از بین رفته است و می‌تواند به فیلم‌های دیگر آسیب برساند ۵. تبدیل شدن فیلم به یک پودر خشک و سوزاننده [7].

تاول‌های اکسایش-کاهش (Redox blemish) از آسیب‌های مهم میکروفیلم‌ها، عکس‌های تاریخی و فیلم‌های سینمایی است که ناشی از اکسید شدن نقره موجود در لایه تصویر به دلیل آلودگی محیط و مواد نامناسب در نگهداری این آثار است [8-10]. تصاویر زیر نمونه از این عارضه در میکروفیلم‌ها را نشان می‌دهد [8].



شکل ۳: تصاویر میکروسکوپی از عارضه تاول‌های اکسایش-کاهش در یک نمونه میکرو فیلم

Fig.3: Microscopic image of redox blemishes in a microfilm sample

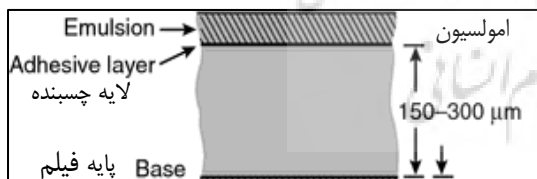
میلی متر پس از قرارگیری در دستگاه با لایه نازک طلا پوشش داده شدند.

۴. نتایج و بحث

ساختار اصلی فیلم‌های سینمایی شامل هالیدهای نقره و ژلاتین بر روی پایه پلاستیکی است (شکل ۳) که برای شناسایی نوع فیلم باید جنس پایه فیلم شناسایی شود [5]. با استفاده از تست‌های شیمی تر (جدول ۲) و طیف ATR (شکل‌های ۵ و ۶) جنس فیلم شناسایی شد.

در طیف نمونه مورد مطالعه نوار جذبی در ناحیه 1740 cm^{-1} و 1638 cm^{-1} مربوط به گروه C=O است [4,6]. پیک جذبی موجود در 1740 cm^{-1} مربوط به کشش گروه C=O است. پیک جذبی موجود در عدد موجی 1055 cm^{-1} می‌تواند مربوط به کشش گروه C-O باشد. نوار جذبی پهن در 3469 cm^{-1} متعلق به گروه عاملی OH است. گروه‌های OH ، C-O و ONO_2 در ساختار نیترات سلولز وجود دارند و گروه C=O در شروع تخریب نیترات سلولز شکل می‌گیرد [12-14]. با توجه به طیف تحلیل شده و نتایج تست شیمی تر پایه فیلم مورد مطالعه پلاستیک نیترات سلولز است.

همچنین طیف ATR سطح نمونه نیز بررسی شد. در طیف مربوط به سطح نمونه نوار جذبی امید نوع اول و دوم در 1622 cm^{-1} و 1539 cm^{-1} مربوط به ژلاتین است. این نوارهای جذبی در طیف شاخص ژلاتین ذکر



شکل ۴: ساختار لایه‌ای فیلم‌های سینمایی [5]

Fig. 4: Layer structures of cinematograph film [5]

جدول ۲: نتایج تست شیمی تر نمونه فیلم

Tab. 2: Result of spot tests of the sample

تست شیمی تر Spot test	تست شناوری Float test	تست دی فنیل آمین Diphenylamine test
نمونه Sample	+	+

برای نگهداری فیلم‌های پایه نیترات سلولز در فضاهای آرشیوی محیط‌های سرد و خشک توصیه می‌شود. رطوبت نسبی بین ۳۰٪ تا ۲۰٪ و دمای کمتر از ۲ درجه سانتی‌گراد برای فضای آرشیوی این آثار پیشنهاد می‌شود [8,11].

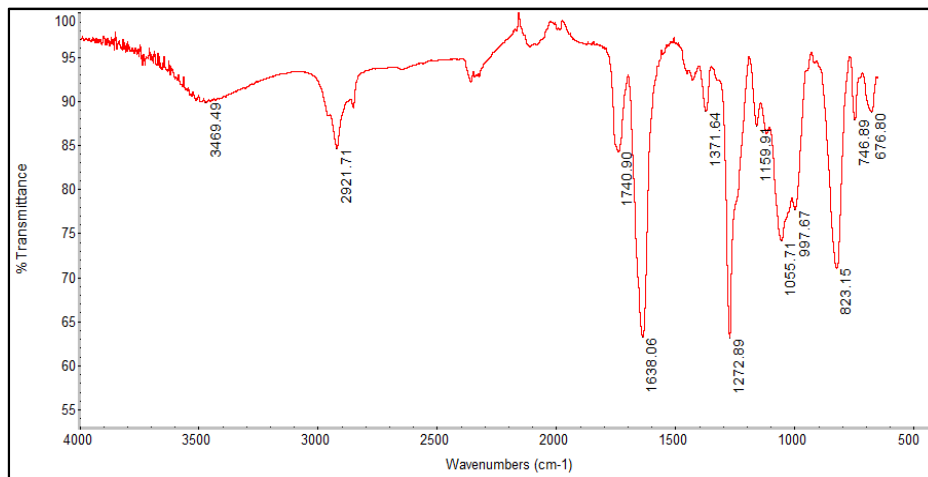
۳. مواد و روش‌ها

برای مشاهدات بصری از لوپ دیجیتالی dino light و میکروسکوپ پولاریزان با نور عبوری OSK برای مشاهده سطح نمونه فیلم استفاده شد.

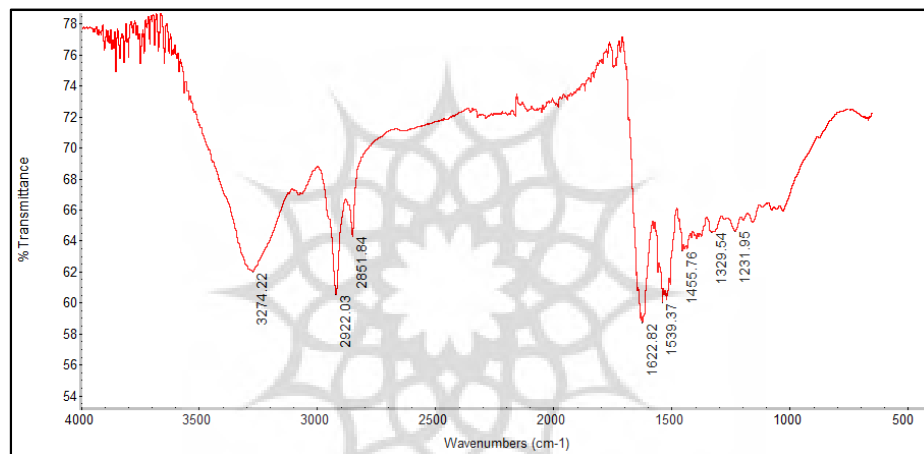
دو قطعه در ابعاد 1×1 سانتی‌متر از نمونه به منظور انجام تست شناوری و تست دی فنیل آمین برای شناسایی جنس پایه فیلم استفاده شد. تست شناوری بر اساس چگالی مختلف مواد صورت می‌گیرد. نیترات سلولز که چگالی بیشتری دارد و در تری‌کلرواتیلن فرو می‌رود ولی استات سلولز روی سطح شناور باقی می‌ماند؛ چون دارای چگالی کمتری است. در تست با محلول ۱۰٪ (محلول در اسیدسولفوریک) دی فنیل آمین می‌توان نیترات سلولز را شناسایی نمود. اگر نیترات سلولز را وارد این محلول کنیم رنگ آن به آبی تیره تغییر می‌کند اما استات سلولز چنین تغییر رنگی را نشان نمی‌دهد [5].

از دستگاه طیف‌سنج مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FTIR spectrometer) مدل Nicolet Nexus 470 ساخت شرکت Thermos Nicolet آمریکا، متصل به نرم‌افزار OMNIC، مجهز به طیف‌سنج انعکاسی کل تضعیف‌شده مادون‌قرمز تبدیل فوریه با سطح آنالیزور کریستال ZnSe به منظور شناسایی ساختار نمونه مورد مطالعه در این پژوهش استفاده شد. کلیه طیف‌ها در این پژوهش به روش طیف‌سنجی انعکاس کل تضعیف‌شده مادون‌قرمز تبدیل فوریه (ATR-FTIR) و طی ۳۲ پیمایش با تفکیک‌پذیری 4 cm^{-1} در محدوده 400 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} ثبت شدند.

جهت بررسی سطح و آنالیز نمونه مورد مطالعه در این پژوهش از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Tescan MIRA3 مجهز به دستگاه جانبی آنالیز عنصری EDS استفاده شد. نمونه‌ها در ابعاد 5×5



شکل ۵: طیف ATR پایه فیلم نمونه مورد مطالعه
Fig: 5: ATR spectra of the sample base



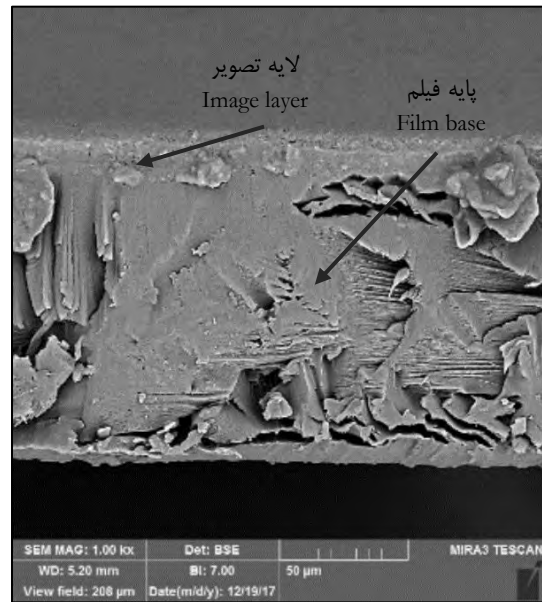
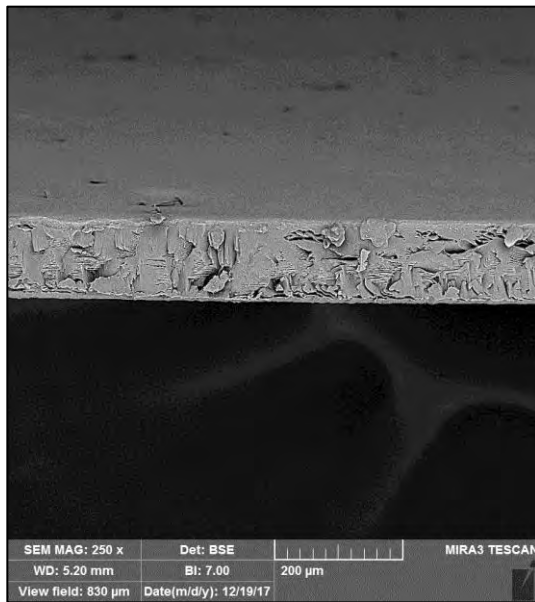
شکل ۶: طیف ATR سطح نمونه مورد مطالعه
Fig: 6: ATR spectra of surface of the sample

ژلاتین و هالید نقره بر روی پایه نیترات سلولز است.

۴-۱. آسیب‌شناسی نمونه فیلم

فرایند تخریب فیلم‌های سینماتوگراف نیترات سلولز از پایه فیلم شروع می‌شود. در ساختار نیترات سلولز کمترین انرژی پیوند مربوط به پیوند $O-NO_2$ است (شکل ۷ و جدول ۳) که گرما و نور باعث شکسته شدن این پیوند می‌شود و منجر به تولید گاز NO_2 می‌شود که باعث ایجاد لکه‌های قهوه‌ای‌رنگ در سطح فیلم می‌شود [2,6,11,19,20]. در نمونه مورد مطالعه در بعضی از فریم‌ها حباب‌هایی به شکل قهوه‌ای کم‌رنگ مشاهده می‌شود که ناشی از آزاد شدن NO_2 در پایه فیلم است.

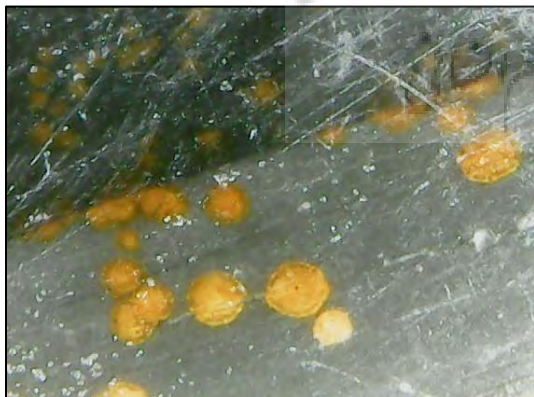
شده است [14,15]. نوار جذبی موجود در ناحیه‌های cm^{-1} ۲۸۵۱ و همچنین cm^{-1} ۲۹۲۲ را می‌توان به ارتعاش گروه‌های CH در پروتئین نسبت داد [14-16]. نوار جذبی در cm^{-1} ۱۲۳۱ تا cm^{-1} ۱۴۵۵ مربوط به کشش ضعیف بین گروه CN و گروه NH در آمید نوع دوم است [17]. نوار جذبی پهن در ناحیه cm^{-1} ۳۴۴۳ را می‌توان به کشش گروه‌های OH در رطوبت موجود در ژلاتین نسبت داد [18]. همچنین در تصویر میکروسکوپ الکترونی باز پراکنده شده (BSE) از نمونه (شکل ۷) پایه فیلم (نیترات سلولز) و لایه تصویر (ژلاتین و هالید نقره) قابل مشاهده است. با توجه به طیف ATR پایه و سطح نمونه می‌توان نتیجه گرفت ساختار فیلم نمونه فیلم



شکل ۷: تصاویر میکروسکوپ الکترونی باز پراکنده شده لایه ها در نمونه مورد مطالعه. بزرگ‌نمایی ۲۵۰X و ۱۰۰۰ X
Fig.7: Back-scattered electrons images of layers in the sample, 250 x and 1000 x

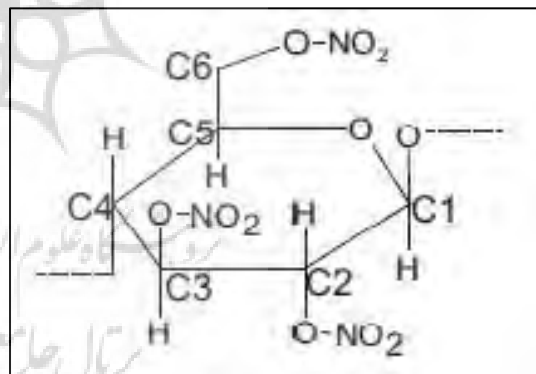


شکل ۹: حباب های قهوه ای رنگ در سطح نمونه
Fig.9: Brown bubbles on the surface of te sample



شکل ۱۰: تصویر میکروسکوپی از حباب های قهوه‌ای رنگ در سطح نمونه با لوپ دیجیتال. بزرگ‌نمایی ۳۰۰ برابر
Fig.10: Microscopic image of brown bubbles on the surface of the sample by digital loop, 300 x

این شکل از آسیب بیانگر این است که در این قسمت‌ها نمونه در مرحله اولیه تخریب است (شکل ۱۰ و ۹) که می‌توان از پیشروی آسیب جلوگیری کرد [2,6].



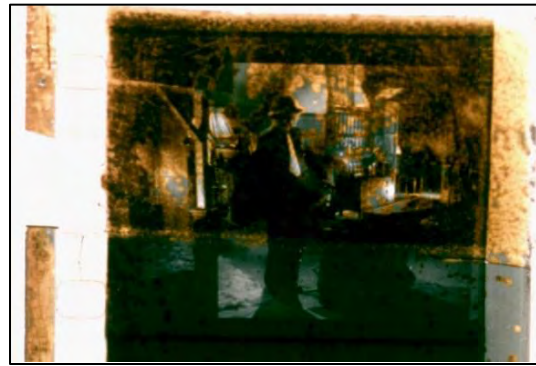
شکل ۸: ساختار نیترات سلولز
Fig.8: Structure of cellulose nitrate

جدول ۳: انرژی پیوندها در ساختار نیترات سلولز
Tab.3: Energy of bonds in structure cellulose nitrate

انرژی پیوند Energy bond	پیوند Bond
414 kj	C-H
360 kj	C-O
347 kj	C-C
169 kj	N-O



شکل ۱۲: تصویر میکروسکوپ نوری عبوری از نواحی کاملاً تخریب شده در سطح نمونه. بزرگ‌نمایی ۴۰ برابر
Fig: 12: Optical microscopy image of complete deterioration on the surface of the sample, 40 x



شکل ۱۱: تخریب کامل نمونه
Fig: 11: Complete deterioration in the sample

عارضه به صورت دایره‌های زرد- نارنجی در سطح فیلم قابل مشاهده است. رطوبت نیز باعث تشدید این عارضه می‌شود [8,21,22].

تصاویر SEM و آنالیز EDS در نواحی که تاول‌های اکسایش- کاهش در نمونه مورد مطالعه اتفاق افتاده بود، تهیه شد (شکل ۱۵). کمتر بودن درصد نقره (جدول‌های ۵ و ۴) در نتایج آنالیز EDS در نقاط ۱ و ۳ (شکل ۱۵) که این عارضه در آن‌ها اتفاق افتاده است، نسبت به نقطه ۲ (شکل ۱۵، قسمت سالم) نشان‌دهنده غلظت کم یون‌های نقره در نقاط آسیب دیده است. این عارضه در نمونه مورد مطالعه حاکی از شرایط نامناسب محیط و مواد غیراستاندارد در نگهداری نمونه مورد مطالعه بوده است.

در بعضی نواحی (شکل ۱۲ و ۱۱) نمونه مورد مطالعه کاملاً تخریب شده است. در این نواحی غلظت گاز NO_2 بسیار زیاد بوده است و در حضور بخار اسید نیتریک تولید شده است که منجر به تخریب کامل در نمونه مورد پژوهش شده است [2,8,11].

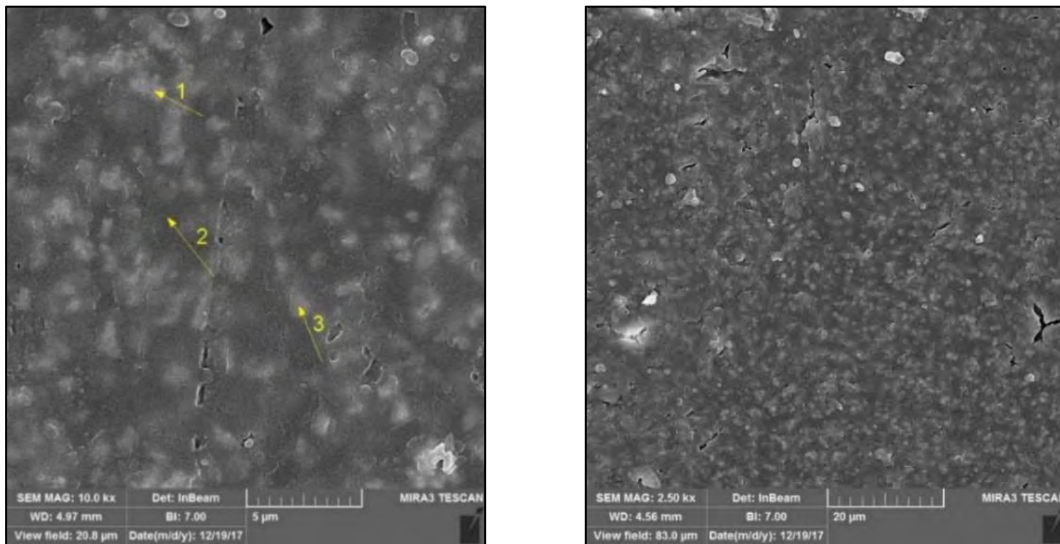
نمونه مورد مطالعه در بعضی فریم‌ها دچار عارضه تاول‌های اکسایش- کاهش شده است (شکل ۱۴ و ۱۳). تاول‌های اکسایش- کاهش اولین بار در سال ۱۹۶۳ در میکروفیلیم‌ها مشاهده شد. گازهای آرشیوی (مخصوصاً پراکسیدها) ناشی از مواد نامناسب در نگهداری آرشیو فیلم‌ها و آلودگی محیط باعث واکنش اکسید شدن نقره و مهاجرت آن به سطح فیلم می‌شود که منجر به تخریب یون‌های نقره در لایه تصویر می‌شود. شکل این



شکل ۱۴: تصویر میکروسکوپ نوری عبوری تاول‌های اکسایش- کاهش در سطح نمونه
Fig: 14: Optical microscopy image of redox blemishes on the surface of the sample, 40 x

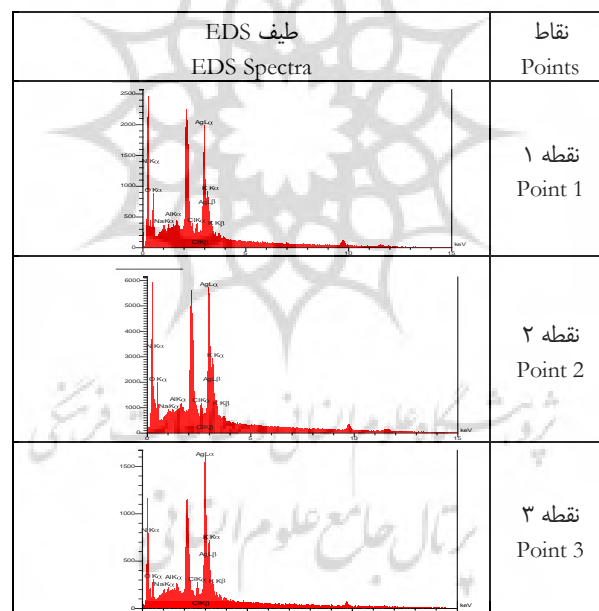


شکل ۱۳: تصویر میکروسکوپی تاول‌های اکسایش- کاهش در سطح نمونه با لوپ دیجیتال. بزرگ‌نمایی ۲۰۰ برابر
Fig: 13: Microscopic image of redox blemishes on the surface of the sample by digital loop, 200 x



شکل ۱۵: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تاول‌های اکسایش - کاهش در سطح نمونه. بزرگ‌نمایی ۲۵۰X و ۱۰۰۰ X
 Fig; 15: Scanning electron microscope images of redox blemishes on the surface of the sample, 250 x and 1000 x

جدول ۴: طیف‌های حاصل از آزمون EDS در شکل ۱۵
 Tab; 4: Results of EDS spectra analysis in Fig; 15



جدول ۵: نتایج حاصل از آزمون EDS نقاط ۱، ۲ و ۳ در شکل ۱۵ (درصد وزنی)
 Tab; 5: Results of EDS analysis of 1, 2 & 3 points in Fig; 15 (%W)

عنصر Element	Ag	K	Cl	Al	Na	O	N	C
نقطه ۱ Point 1	27.52	3.30	3.45	3.89	4.47	15.01	12.23	31.93
نقطه ۲ Point 2	38.27	3.14	3.48	3.64	4.55	9.52	10	17.30
نقطه ۳ Point 3	29.58	3.03	3.66	3.27	5.35	10.44	14.16	30.51

نتیجه‌گیری

تاول‌های اکسایش- کاهش در لایه تصویر را نشان می‌دهد. این عارضه به شکل دایره‌های زرد- نارنجی در لایه تصویر قابل مشاهده است. گازهای آرشیوی (پراکسیدها) ناشی از شرایط نامناسب محیطی و استفاده از مواد نامناسب در نگهداری نمونه مورد پژوهش باعث اکسید شدن نقره در لایه تصویر، مهاجرت آن به سطح فیلم و منجر به عارضه تاول‌های اکسایش-کاهش شده است. نتایج حاصل از آنالیز EDS تاول‌های اکسایش-کاهش در سطح فیلم نشان‌دهنده تخریب یون‌های نقره در لایه تصویر است.

نتایج حاصل از شیمی تر و طیف‌سنجی مادون قرمز و تصاویر SEM بیانگر این است که ساختار نمونه مورد پژوهش شامل ژلاتین و هالید نقره (لایه تصویر) بر روی پلاستیک نیترات سلولز (پایه فیلم) است. آزاد شدن گاز NO₂ در پایه فیلم باعث ایجاد حباب‌های قهوه‌ای رنگ در لایه تصویر شده است که در حضور بخار و تولید اسید نیتریک منجر به تخریب کامل یک فریم از نمونه مورد مطالعه شده است. مطالعات میکروسکوپی (تصاویر میکروسکوپ نوری عبوری و تصاویر SEM)

References

- [1] Adelstein PZ. From metal to polyester: history of picture-taking supports. *Pioneers Photogr* 1987;30:6.
- [2] Lavédrine B, Gandolfo J-P, Frizot M, Monod S. *Photographs of the past: process and preservation*. Getty Publications; 2009.
- [3] Reilly JA. Celluloid objects: their chemistry and preservation. *J Am Inst Conserv* 1991;30:145-62.
- [4] Berthumeyrie S, Collin S, Bussiere P-O, Therias S. Photooxidation of cellulose nitrate: New insights into degradation mechanisms. *J Hazard Mater* 2014;272:137-47.
- [5] Fischer MC, Robb A. Guidelines for care and identification of film-base photographic materials. *Top. Photogr. Preserv. Vol. five, 1993*, p. 117-23.
- [6] Edge M, Allen NS, Hayes M, Riley PNK, Horie C V, Luc-Gardette J. Mechanisms of deterioration in cellulose nitrate base archival cinematograph film. *Eur Polym J* 1990;26:623-30.
- [7] Read P, Meyer M-P. *Restoration of motion picture film*. Elsevier; 2000.
- [8] Lavédrine J, Gandolfo J-P, Monod S. *A guide to the preventive conservation of photograph collections*. Getty Publications; 2003.
- [9] McCrady E. The history of microfilm blemishes. *Restaur Int J Preserv Libr Arch Mater* 1984;6:191-204.
- [10] Weyde E. A simple test to identify gases which destroy silver images. *Photogr Sci Eng* 1972;16:283-6.
- [11] Heckman H. Burn After Viewing, or, Fire in the Vaults: Nitrate Decomposition and Combustibility. *Am Arch* 2010;73:483-506.
- [12] Makashir PS, Mahajan RR, Agrawal JP. Studies on kinetics and mechanism of initial thermal decomposition of nitrocellulose. *J Therm Anal* 1995;45:501-9.
- [13] Silverstein RM, Webster FX, Kiemle DJ, Bryce DL. *531 Spectrometric identification of organic compounds* 2014.
- [14] Casoli A, Fornaciari S. An analytical study on an early twentieth-century Italian photographs collection by means of microscopic and spectroscopic techniques. *Microchem J* 2014;116:24-30.
- [15] Paris C, Lecomte S, Couptry C. ATR-FTIR spectroscopy as a way to identify natural protein-based materials, tortoiseshell and horn, from their protein-based imitation, galalith. *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc* 2005;62:532-8.
- [16] Ponez L, Sentanin FC, Majid SR, Arof AK, Pawlicka A. Ion-conducting membranes based on gelatin and containing LiI/I₂ for electrochromic devices. *Mol Cryst Liq Cryst* 2012;554:239-51.
- [17] Yin Y, Li Z, Sun Y, Yao K. A preliminary study on chitosan/gelatin polyelectrolyte complex formation. *J Mater Sci* 2005;40:4649-52.
- [18] Pereda M, Ponce AG, Marcovich NE, Ruseckaite RA, Martucci JF. Chitosan-gelatin composites and bi-layer films with

- potential antimicrobial activity. Food Hydrocoll 2011;25:1372–81.
- [19] Louvet A, Lavedrine B, Flieder F. Size Exclusion Chromatography and Mass Spectrometry of Photographic Bases in Cellulose Nitrate Degradation. J Photogr Sci 1995;43:30–5.
- [20] Ciliberto E, Gemmellaro P, Iannuso V, La Delfa S, Urso RG, Viscuso E. Characterization and weathering of motion-picture films with support of cellulose nitrate, cellulose acetate and polyester. Procedia Chem 2013;8:175–84.
- [21] Reilly JM, Nishimura DW, Cupriks KM, Adelstein PZ. Stability of black-and-white photographic images, with special reference to microfilm 1988.
- [22] Hendriks KB. On the mechanism of image silver degradation. Sauvegarde Conserv. des Photogr. Dessin. Impr. manuscrits. Actes des journées Int. d'études PARSAG, Paris 30 sept.-4 oct. 1991., 1991, p. 73–7.

