

## Vliv polymerní podložky a podmínek uložení na stabilitu barevných kinematografických filmů

### Úvod

Již z názvu samotného projektu je patrné, že se netýká pouze filmové historie a filmové vědy. Už proto, že se jedná o téma disertační práce na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze, zasahuje především do věd materiálových. Již v minulých letech bylo na Ústavu chemické technologie restaurování památek možné zabývat se materiálovým výzkumem zaměřeným nejen na dřevo, kámen či textil, ale také na papír a fotografii. Tento projekt se v návaznosti na tyto tendence bude věnovat materiálům používaným ve filmové tvorbě.

Poprvé jsem se s problematikou kinematografických filmů setkala na stáži na Boloňské univerzitě (Università di Bologna), jejíž součástí je také laboratoř technologie restaurování památek, sídlící v Ravenně. Studenti se zde častěji věnují reálným případům z praxe, a tak se do laboratoře dostalo i několik snímků z němého filmu *TAMBURINO SARDO*, který zrovna procházel rukama restaurátorů Boloňské filmové laboratoře *L'Immagine ritrovata*. Cílem technologického průzkumu bylo identifikovat barevné složky filmu a objasnit tak původní barevnost degradovaných snímků.<sup>1)</sup> Přestože výsledky tohoto průzkumu nakonec neovlivnily restaurátorský zásah, vzbudila práce další iniciativy ve výzkumu v této oblasti.

### Zaměření práce a její cíle

Moje disertační práce se zaměřuje na studium degradace barevných kinofilmů z chemického hlediska. Klade si tedy za cíl sledovat chemické změny, které probíhají v barevných kinematografických filmech postupem času, a to vlivem působení jednotlivých faktorů, jako jsou teplo, vlhko a světlo. K tomu je nutné využít vhodných analytických technik, které umožní tyto změny detekovat. A také dobře naplánovat postup experimentální práce, aby bylo možné tyto změny přiřadit jednotlivým faktorům.

Protože pojem barevný film zahrnuje širokou škálu barevných technologií používaných v kinematografii, zúžila jsem okruh studovaných filmů z hlediska časového sledu na počátek 20. století. Cílovou skupinou se tak staly především virážované a tónované filmy, které byly ve 20. letech 20. století produkovány častěji než samotné černobílé filmy.<sup>2)</sup> I tak se však dostáváme k širokému tématu, které je nutné rozpracovat do jednotlivých úseků.

Práce je dělena do dvou základních částí:

a) teoretická část zahrnuje souhrn dosavadního stavu poznání, teoretický průzkum barvicích postupů, používaných barviv a jejich vlastností, dobového zpracování filmu v laboratořích a používaných analytických technik pro studium kinematografických filmů;

1) Alessandra Capucci, *Tecniche diagnostiche applicate allo studio di pellicole cinematografiche: Caso del „Tamburino Sardo“, Cines Roma 1911*. Bakalářská práce. Bologna: Università di Bologna 2011.

2) Podle některých zdrojů představovaly tyto barevné filmy v časných 20. letech 20. století až 80 % celkové filmové produkce.

Paul Read – Mark-Paul Meyer, *Restoration of Motion Picture Film*. Oxford: Butterworth-Heinemann 2000.

b) experimentální část vychází z práce v laboratoři; pro experiment budou připraveny a obarveny vzorky filmů, které budou následně podrobeny umělému stárnutí za specifikovaných podmínek; patří sem také analytická část, tedy vývoj metodik pro aplikaci vybraných analytických technik ke studiu filmů a samotné měření vzorků před umělým stárnutím, v jeho průběhu a po jeho ukončení.

Hlavními otázkami, na které ve své práci hledám odpovědi, jsou: Jak ovlivňují teplo, vlhko a světlo barevnou stabilitu těchto kinofilmů? Jaké další faktory (chemické zpracování filmu atd.) zde mohou působit? Jaký vliv na barevnou stabilitu má typ podložky filmu? Jak se změní chování a degradace citlivé emulzní vrstvy dojde-li k obarvení filmu? Jaké jsou rozdíly ve stabilitě jednotlivých barevných sloučenin?

#### **Barevný film na počátku 20. století — představení teoretické části práce**

Při prvním seznamování s tématem jsem studovala literární zdroje zaměřené na způsoby barvení kinematografických filmů na počátku 20. století. Zde lze dobře využít dochovaných příruček pro barvení, dobových zmínek v časopisech či novodobější literaturu o historii kinematografie či restaurování filmů. Zmínila-li jsem virážování a tónování, nelze opomenout také ruční barvení filmů, které se začalo objevovat v zápětí po vynálezu kinematografie. Rozšíření této metody zajistila automatizace nanášení barev na film, technika zvaná *Pathécolour*, *au pochoir* nebo *stencil*, ve které se dle literatury používala anilínová barviva.<sup>3)</sup> Přestože tento způsob barvení umožňoval použití více barev v jedné scéně, pro svoji komplikovanou apli-

kaci rychle ustoupil virážování a tónování. Tyto techniky sice poskytují monochromatické zbarvení (při jejich kombinaci dichromatické), bývaly však aplikovány převážně máčením filmu v barevné lázni, což usnadňovalo jejich použití.

Metoda virážování zajišťovala probarvení světlých ploch scény. Toho mohlo být docíleno nejen již zmíněným máčením v barvicí lázni, ale také pokrytím filmu tenkou vrstvou barevného laku nebo použitím filmů s barevnými podložkami, které např. firma Eastman Kodak vyráběla v několika odstínech.<sup>4)</sup> V případě tónování šlo o probarvení tmavých ploch scény. Kovové stříbro obrazu tak bylo převedeno buď na jinou barevnou sloučeninu (např. na některou z barevných solí kovů) nebo na sloučeninu schopnou vázat na sebe při dalším kroku organické barvivo (tzv. proces moření).

Barviva pro virážování a tónování se lišila chemickou strukturou. Na virážování se používalo převážně kyselých barviv, která dobře probarvila želatinu. Při tónování se pak filmy namáčely do roztoků zásaditých barviv, která se vázala na mořidlo, ale na želatině téměř neulpěla.<sup>5)</sup> Mnoho zdrojů, včetně příruček firem Eastman Kodak nebo Agfa,<sup>6)</sup> přehledně uvádí, jaká barviva se používala. Často je však obtížné dopátrat se přesného chemického složení. V mnoha případech jsou totiž uváděny obchodní názvy barviv, pod kterými lze v novodobých databázích nalézt hned několik organických sloučenin.

Důležitou částí práce je tedy také studium raných syntetických barviv. Zde přicházejí na řadu chemické příručky, internetové zdroje a databáze chemických sloučenin. Syntetická barviva se nejčastěji dělí dle svojí chemické struktury, a to

3) Paolo Cherchi Usai, *Silent Cinema: An Introduction*. London: BFI Publishing, 2000.

4) Podle příručky firmy Eastman Kodak byly na trh uváděny filmy s barevnými podložkami jak z nitrátu, tak z acetátu celulózy, a to hned v devíti odstínech.

*Tinting and Toning of Eastman Positive Motion Picture Film*. Manuál. Rochester N.Y.: Research Laboratories of the Eastman Kodak Company 1922.

5) Zásaditých barviv mohlo být využito též pro virážování, přidal-li se do roztoku přídavek kyseliny.

Milan Večeřa – Jiří Struska, *Virážování kinematografických filmů*. Závěrečná zpráva. Praha: Výzkumný ústav zvukové, obrazové a reprodukční techniky 1979.

6) *Agfa Kine Handbuch*, informace o knize s ukázkou virážovaných filmů lze nalézt na internetu:

Sensitometry of heritage soundtrack. Dostupné online: <<http://www.haghefilmfoundation.org/Research.html>>, [cit. 28. 7. 2012].

podle chromoforů, které obsahují.<sup>7)</sup> Najdeme zde kromě nejznámějších azobarviv také barviva di- a triarylmethinová a jejich deriváty, ftalcianinová, sirná, nitro- a nitrosobarviva a další. Barviva se mohou dělit také podle způsobu jejich použití. Potom bývají označována jako přímá, reaktivní nebo např. mořidlová. Název anilínová barviva se dnes již příliš nepoužívá, protože prozrazuje pouze to, že bylo barvivo připraveno z anilínu<sup>8)</sup>. Vzhledem k rychlému vývoji organických barviv ve 20. století pak byly všem barvivům přiděleny tzv. barevné indexy (Colour Index), které odlišují jednotlivá barviva podle chemického složení.

Názvy barviv uváděné v recepturách pro virážování, tónování, i v popisech techniky Pathécocolor, korespondují s barvivem z několika skupin. V receptech se nejčastěji vyskytují azobarviva a di- a triarylmethinová barviva, a to jak u virážování, tak u tónování. Azobarviva zastupují např. Chrisoidin, Crocein Scarlet, Tartrazin, Wool Orange nebo Wool Yellow. U di- a triarylmethanových barviv je to především Methylová violet a Malachitová zeleň. Z derivátů těchto barviv pak lze jmenovat xanthenová barviva Rhodamin nebo Eosin, azinové barvivo Safranin či thiazinové barvivo Methylenovou modř. Dále se můžeme setkat např. s nitrosobarvivem Naftolovou zelení či Naftolovou žlutí.

Jak jsem již zmínila v popisu práce, aby bylo možné sledovat chemické změny, k nimž ve filmech při jejich stárnutí dochází, je nutné využít vhodných analytických metod, které poskytnou potřebné informace. Zaměřila jsem se tedy na vědecké publikace věnující se aplikaci analytic-

kých technik pro studium kinematografických filmů, případně fotografických negativů. Jednou z oblastí hledání bylo také téma identifikace syntetických barviv, kde se často jednalo také o časopisy k chemii barviv nebo i k chemii potravin. Jako příklad publikace k technologii restaurování filmů si dovoluji zmínit článek Giovanny di Pietro, která se věnuje aplikaci spektroskopických technik, infračervené a Ramanovy spektroskopie, k identifikaci barviv v moderních barevných filmech.<sup>9)</sup>

Tyto techniky jsou založeny na principu interakce materiálu s určitým druhem záření. Při ozáření studovaného materiálu dochází k odrazu či průchodu daného záření, které se tak mění v závislosti na přítomných molekulách. Při zpětné detekci záření tak získáme informaci o složení materiálu. Každá z technik má své výhody i nevýhody, a to jak v získaných informacích, tak v možnostech aplikace. U Ramanovy spektroskopie je například možné měřit ze stratigrafického nábrusu filmu a to z tak malé plochy, že změříme pouze citlivou vrstvu želatiny. Výsledky však často ruší fluorescence — záření, které vyzařují některé organické materiály a které ruší zpětnou informaci přicházející z analyzovaného materiálu. V případě tónovaných filmů však lze tuto fluorescenci potlačit a to díky přítomnosti stříbrných iontů, které zesilují signál informace o materiálu. V případě infračervené spektroskopie pak nelze použít stratigrafický nábrus, protože měřená plocha zasahuje i do podložky filmu a okolí. Signál však není rušen fluorescencí, a tak je možné zvolit vhodný způsob měření, případně vhodně upravit vzorek.

7) Jako chromofory jsou označovány ty skupiny, které v molekule způsobují její barevnost. Patří sem např. skupiny s dvojnou a trojnou vazbou, heteroatomy (O, S, N), atd. Konkrétně např. skupiny  $-C=C-$ ,  $-C=O$ ,  $-N=N-$ . Josif Michajlovič K o g a n , *Chemie barviv*. Praha: SNTL 1960.

8) První syntetická barviva byla všechna odvozena z anilínu, který byl první synteticky připravenou sloučeninou a tedy i základní výchozí látkou v počátcích organické syntézy: Průmysl barviv. Dostupné online: <<http://www.ped.muni.cz/wchem/sm/hc/hist/toy/prumyslbarviv.html>>, [cit. 28. 7. 2012].

9) Giovanna di Pietro se věnuje analytickým průzkumům vícevrstevných barevných filmů, ve kterých se využívá systému subtraktivního skládání barev žluté, azurové a purpurové, tedy barevného modelu který se v kinematografii používá dodnes.

Giovanna D i P i e t r o , Examples of Using Advanced Analytical Techniques to Investigate the Degradation of Photographic Materials. *Physical Techniques in the Study of Art, Archaeology and Cultural Heritage* 2, 2007, s. 155–198.

Protože se v disertační práci budu těmto technikám věnovat, zmínila bych se krátce o jejich aplikaci na virážívané a tónované filmy, kterou jsem otestovala na zkušebních vzorcích. Při testovacím měření se prokázala vhodnost Ramanovy spektroskopie pro měření stratigrafických nábrusů tónovaných vzorků. U virážívaných vzorků převážil signál fluorescence, a tak bude nutné najít vhodnější způsob měření. V případě infračervené spektroskopie se nepodařilo získat informaci o barvivu ani ze stratigrafického nábrusu, ani z plochy filmu bez jeho úpravy. Pro další aplikaci tak budu hledat vhodnou úpravu vzorku, kterou by mohlo být seškrábnutí malé plochy želatinové vrstvy a její další zpracování rozpuštěním ve vodě nebo extrakcí barviva.

Další technikou, která je vhodná pro identifikaci barviv, je kapalinová chromatografie s hmotnostní detekcí (HPLC/MS), která byla použita již při studiu některých virážívaných snímků z filmu *MACISTE IMPERATORE* na Univerzitě Ca' Foscari v Benátkách.<sup>10)</sup> Tato technika umožňuje separaci jednotlivých složek obsažených ve vzorku filmu a jejich následnou detekci podle molární hmotnosti iontů. Pro použití techniky je nutná příprava vzorku ve formě extrakce barviva. Je tedy destruktivní, stejně jako předchozí metody, protože při zvolených postupech je nutný odběr vzorku z filmu a jeho následná úprava. To omezuje využití těchto technik v praxi, a proto se během práce budu snažit o vyvinutí takového postupu, který by byl k původnímu materiálu co nejšetrnější a dal se v budoucnu aplikovat i na reálné filmy.

#### Přiblížení experimentální části práce

První částí experimentální práce bude příprava vzorků obarvených filmů, které budou moci být destruktivně analyzovány. Přestože je ještě v jednání, jak přesně by zkušební filmy měly vypadat (vzhledem k nutné standardizaci, aby se vyloučily další faktory, které by mohly experiment ovlivnit), budou tyto filmy obarveny podle několika receptů uvedených v literatuře. Pro první

experiment budou použita barviva ze skupiny di- a triarylmethanových barviv a jejich derivátů. Obarvené filmy budou umístěny do klimatických komor, kde budou vystaveny vlivu tepla a vlhka. Přestože jsou filmy většinou uchovávány ve tmě, zvažuji také vliv určitého typu osvětlení, které by částečně simulovalo osvětlení filmu při promítání. U filmů pak budou před, v průběhu i po stárnutí měřeny vybrané vlastnosti, jejichž změny budou studovány. Kromě měření chemických změn pomocí Ramanovy a infračervené spektroskopie, případně dalších technik, budu sledovat také změny barevnosti, které budou zaznamenány pomocí kolorimetrických měření (spektrofotometrie či densitometrie).

Podle rozsahu prvního experimentu pak budu dále pokračovat v testování dalších typů barviv, a to především azobarviv, která jsou v receptech také hojně zastoupena. Jednou z možností je také zahrnout do experimentu tónovací postupy založené na tvorbě anorganických kovových solí. Další kroky však budou zváženy v průběhu práce.

#### Závěrem

Na závěr bych se chtěla zmínit o tom, co by výsledky práce mohly přinést a jak by mohly být užitečné. Tímto rozsáhlejším výzkumem bych ráda zjistila, jaká barviva jsou stálejší, zda se jejich stabilita za určitých podmínek snižuje (či zvyšuje) a také jak se při stárnutí mění odstín jednotlivých barev. Tyto poznatky by mohly být využity při uchovávání filmů, protože by mohly poskytnout informace o tom, čeho se během skladování vyvarovat. Dále by pak mohly být přínosem při tvorbě nových kopií ze starých filmů. Nejen proto, že by mohly pomoci v případech nejasné barevnosti degradovaného filmu. Pokud bychom otestovali také novější materiály, barviva i filmy, mohli bychom předpovědět jejich stálost a zvolit vhodný materiál tak, aby byla nová kopie vyrobena ve stejné barevnosti a s co nejvyšší stálostí. Dnešní postupy při tvorbě ko-

10) Serena B o r g a t e l l o, *Analisi di coloranti di pellicole cinematografiche del cinema muto*. Diplomová práce. Venezia: Università Ca' Foscari di Venezia 2007/2008.

pii často upřednostňují černobílý obraz, který je považován za stálý, avšak oproti barevnému ztrácí svoji autentičnost. Jedním z hlavních cílů práce je tak získání výsledků, které by pomohly při archivaci barevných snímků a jejich dlouhodobém uchování.

Alena Otmarová

(Vedoucí disertační práce Dr. Ing. Michal  
Žurovič, Ústav chemické technologie  
restaurování památek, VŠCHT Praha, 2. rok  
řešení; otmarova@vscht.cz)