

# フィルムベース PET の異常現象の観察と原因究明のための実験報告

潮田 峰雄\*

## 1. はじめに

東京大学経済学部が所蔵する PET ベース・マイクロフィルム(以下 MF と記す)に異常が発見され、『この現象は何か?』というお問い合わせをいただき、2007年1月に、4本のフィルムをお預かりした。同年、7月に222本(35mmポジ)と9月に40本(16mmDDネガ)をお預かりして、観察を行った。

当社としては、ご質問の内容は未経験の事であり、その現象の観察と原因の究明を試みることにした。この文書は、その経緯と結果を報告するものである(以下、借用 MF を「観察資料」と呼ぶ)。実験は、考察の為の材料を得るためと、推測(仮説)を実証するために思いついたランダムなものである。

観察資料	
2007年1月	断裂資料を含む輸入 35mmMF2本と金色皮膜現象の 16mmDDネガと同資料 TAC ポジ各1本。
2007年7月	輸入 35mmMF9本(ポジ6本。DD3本)国内製 35mmPET・ポジ213本。
2007年9月	国内製、金色皮膜現象の 16mmDD(タイトルに'88製。DDも同年と推定)40本

## 2. 異常現象の観察 (2007年1月及び7月の観察より)

### 2.1. 貼りつきや、波型のフェロタイプ化(以下フェロ化)が見られた

(軽い貼りつき≡フィルム巻き上げ時にプチ・プチ音)(激しい貼りつき≡ブロッキング、へき開(切断))



図 A フェロ化した部分

**【推測 1-1】** MF 作成時未乾燥のまま巻き上げられたのではないかと推測ができる。

\* (株)ニチマイ生産部

【推測 1-2】作成後の保管時に水が付着又は、浸入したのではないか、という推測ができる。

## 2.2. 銀色の斑が見られた（2007年1月の観察より）

- \* 銀色の皮膜のように見えたものは水や、有機溶媒で除去できない。
- \* 皮膜ではなくフィルム内部に発生しているように見える。
- \* 貼りつきを起こしている観察資料を巻き上げる際に斑が発生する瞬間を見ることができた。

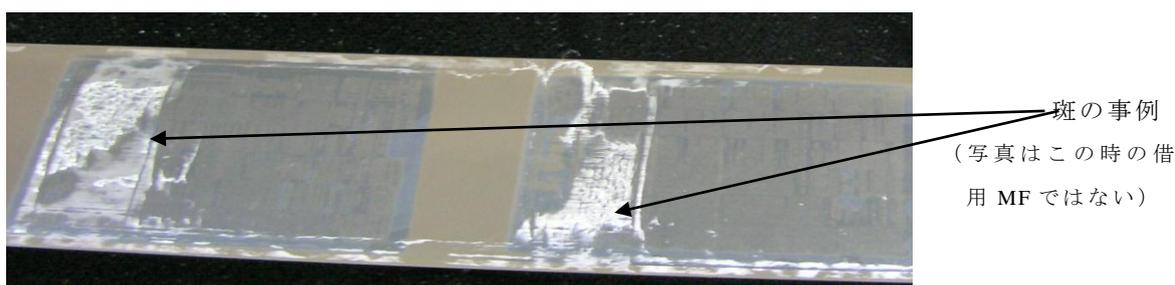


写真 1

【推測 2】フィルムを巻き上げる時に貼りつきを引き離す方向に力が働くことで、フィルムの層に隙間ができ、銀色の斑のように見えるのではないか、という推測ができる。

## 2.3. 金色皮膜はピンセットなどで簡単にはがす事ができた（1, 9月の16mmDD、7月の輸入DD観察）

【推測 3】皮膜の色はその物質の持つ色ではなく、薄い為の光の干渉により金や緑に見えるのではないか、という推測ができる。

## 2.4. 金色の皮膜認識（他の保存 MF に緑色に見えるものがあるという報告もある）

- \* 1, 9月の観察で皮膜は16mmDDに見られた→同じ複製物のポジには見られない。
- \* 7月の観察では皮膜が見られたのは全てDDフィルムであった。
- \* 皮膜は主にベース側に見られたが、皮膜の量が多い部分では膜面側にも多少存在する。
- \* 皮膜は巻かれているフィルムの対面の画像と同じ形状をしているものがある。

（写真2には画像のないリード部分にフレームの形をした皮膜が見られる。）

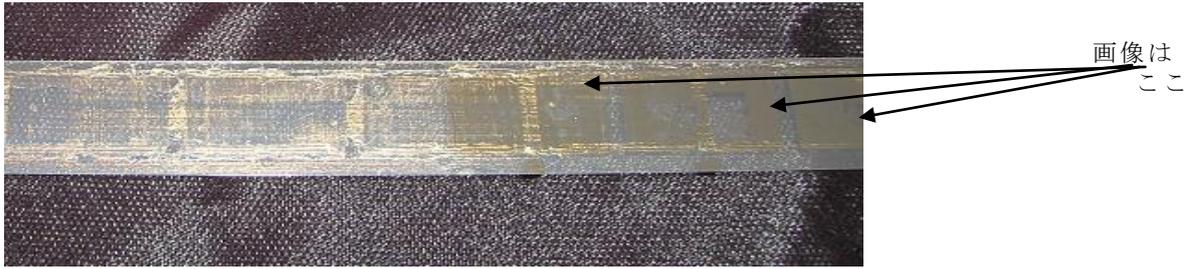


写真 2

【推測 4】水溶性のフィルム中の残存物が水の介在で溶解し、膜と、ベースの間に再び乾燥し皮膜状になったのではないかと推測(私案)ができる。

### 2.5. 観察のまとめ

総体的に全ての現象において水が介在しているという印象を強く受けた

\* 水に濡れた部分に茶変色(銀の酸化: プレミッシュ、リドックス)が認められるものもあった。

### 3. 実験 1-1 (2007 年 7 月 11 日の実験による)

目的: ① 未乾燥のまま巻き上げられた時の貼りつきと、フェロ化の再現。

② フェロ化が起きた場合の形状の観察(=「観察資料」のそれとの比較)

#### 3.1. 膜面に水を含ませた後、巻き上げる事によるフェロ化再現テスト

乾燥済みフィルムの始めから終わりまでを濡れたスポンジに通し膜面を十分に水分で膨潤させた状態のまま巻き上げて、2日間放置後フィルムを観察。

#### 3.2. 結果の観察

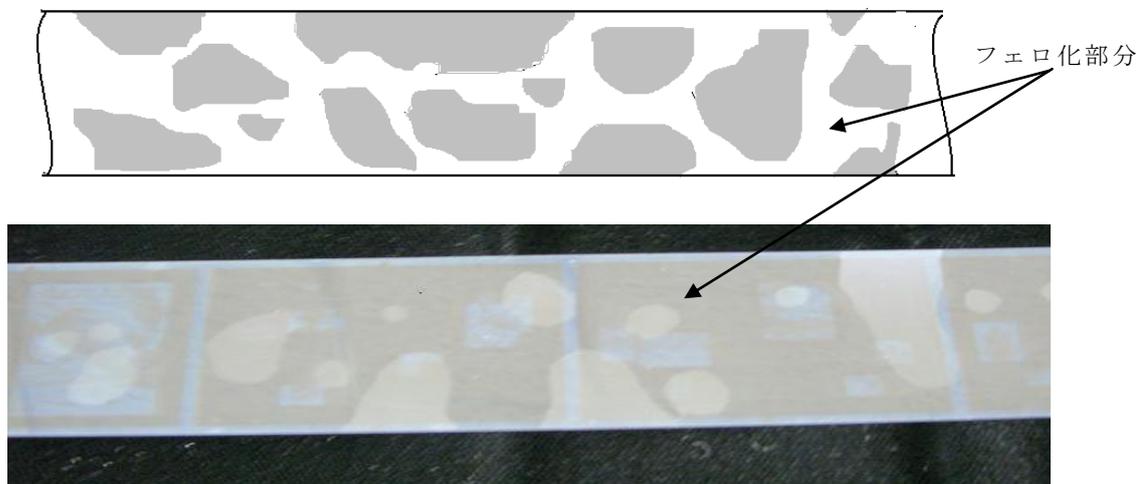


写真 3

\*膜とベース間に貼りつきが起きた。

\*フェロ化が起きたがその形状は観察資料の波型のそれとは異なるものであった。乳牛の黒い斑点模様のような分布が見られる。

### 3.3. 考察

- ① ゼラチンに水分を含ませ巻き上げると、貼りつきが起きる
- ② 一様に湿っているフィルムの場合のフェロタイピングの形状には特徴があり、「観察資料」とは異なるので現像工程の乾燥不良ではないと考えられる。

## 4. 実験 1-2 (2007年7月11日の実験による)

目的：水の介在を確かめる為のテスト（波型形状のフェロ化再現テスト）

### 4.1. 乾燥済みフィルム（膜面はマット状）の一边を浅く水に浸ける



水深はフィルムが数ミリ、浸かる程度。

夜間「15時間」、水に浸けた後、2日間自然乾燥し、巻き上げながら観察を行った。<写真4>

写真 4

### 4.2. 結果の観察

\*水に触れていない反対側の上部にも同じ形状の水濡れ跡（フェロ化）が現れた。毛管現象で水が移動した事がわかる。「輸入の観察資料」とほぼ同じフェロ化の再現ができた。<写真5>

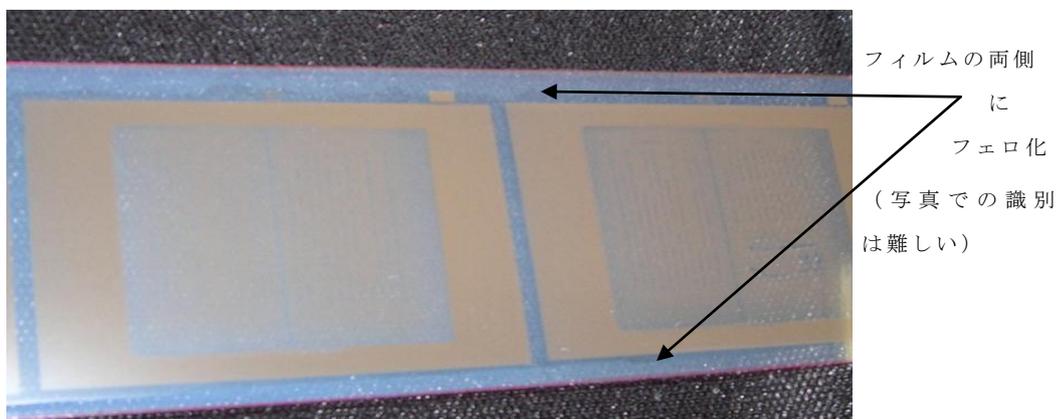


写真 5

水に色をつけ（赤インク）フェロ面の着色を試みたができなかった

#### 4.3. 考察

- ①水を用いた実験で「観察資料」とほぼ同じ形状のフェロ化が再現されたことにより、湿気ではなく「水」の存在が裏付けられた。（＝図 A の形は水により形成される）
- ②水の発生と蓄積に関する推定
  - \*化粧箱（フィルム収納用箱）や、フィルム保護の紙帯には水に濡れた形跡が無いことから外からの水の浸入は考えづらい。
  - \*結露は、多少の量であれば、じきに乾燥してしまう。しかし、その量が多い場合、発生した水がフィルムのコバ側より毛管現象でフィルム内側に移動すると乾燥しづらくなる。例えば、これが高温多湿期に室内冷房の ON・OFF が昼と夜に繰り返されるような状況が起き、多くの水が蓄積された、と推定する。

#### 5. 実験 2（2007 年 7 月 11 日の実験による）

- 目的：① 斑の再現とその時の状況把握  
② 激しい貼りつきを起し強い力で巻き上げるテスト

##### 5.1. 結果の観察

- \*斑を新たに作ることが出来た。
- \*50 倍顕微鏡により層の中に存在することを観察できた。

##### 5.2. 考察

- ①フィルム内の層の剥離と思われる。剥離空間で光が乱反射する為に銀色に見える。
- ②剥離空間はフィルム面に垂直方向に光を通すので、画像に問題がなければ利用上、支障はない。  
斑の入ったネガより複製をとり、検証を行った結果、斑の像は見られず、画像も問題はない。（東京大学経済学部図書館所蔵マイクロフィルム（請求記号 mf98:Y6:13）を用いたテスト：2007 年 7 月）

#### 6. 実験 3（2007 年 8 月 13 日）

- 目的：① 皮膜が初めから塗布されていたものではない事の実証  
② 何色であるかの観察。

### 6.1. 結果の観察

①はがされた皮膜は無色(又は白にベージュ色)で金色、赤色は示さない。

<写真 6>

②金色皮膜は水で濡らした綿棒で ある程度、除去することができる

(2007年8月29日)。<写真 7>



写真 6

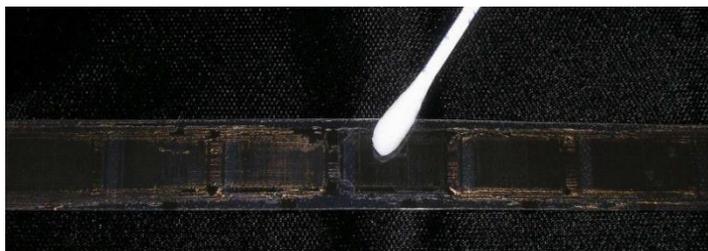


写真 7

### 6.2. 考察

①削り取った極薄皮膜は無色である。

写真 2 の金色皮膜と削り取った皮膜<写真 6>は同じものであるが、フィルムから離れると金色ではなくなる事からフィルム上の皮膜の発色は光の干渉によるものと推定できる。

②水溶性を示すので、フィルム構造上初めから塗布されていたものではないと思われる。また、皮膜が対面の画像の形を示していることから当初から塗布されていたものでないことが想像できる。

## 7. 実験 4 (2007年9月26日の実験による)

目的：皮膜化再現

### 7.1. 実験方法・手順



写真 8

1. DD の生感材（生フィルム）を水に浸け赤色材を水に溶出させる。
2. 溶け出した色材(又は色材の保持材) の数通りの濃度の溶剤を用意する。
3. これを透明フィルムのベース面及び膜面に塗り乾燥させる（ベースは水分をはじくので、塗布が難しく薄い濃度では塗布できなかつた）<写真 8>。  
併せて、視認しやすいように白色皿にも塗布して乾燥させる<写真 9>。なお、これは紫外光により、赤色が退色する実験を兼ねている。
4. 乾燥後に皮膜化の有無、色の様子（赤の退色、金色、緑色の有無）を観察。

## 7.2. 結果の観察

- \*7.1.-2 → 色材(又は色材の保持材) はすぐに水に溶け出し、赤くなる。  
大量の残光吸収の為と思われる赤色剤やその保持剤は水に溶けやすいことがわかる
- \*7.1.-4 → 乾燥後に金皮膜の様子に一部似た部分が見られる。
- \*色調は金色のように見えるものもある。（皮膜の厚みにより反射色が異なる）
- \*赤色材の紫外光や酸素による退色が認識できるまでの変化はない（1 年経過時）

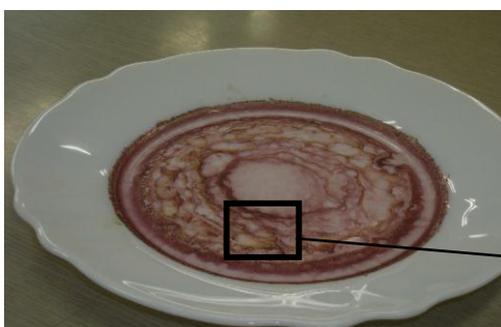


写真 9

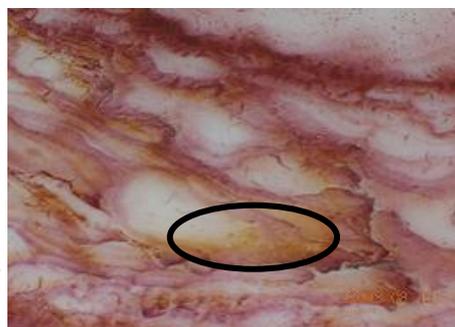


写真 10

## 7.3. 考察

- ①「皮膜は DD 内に残留している、焼付け時の残光吸収材が結露により蓄積した水に溶け出し再乾燥したことにより生まれたもの」という仮説に近づく事例が得られたが証明するにはいたっていない。
- ②以下の不確定要素が残る。
  - 現像工程の、アルカリ環境と酸性環境を、通過させておらず近似環境が再現できていない。またその環境が、色材にどのような現象を与えるかが不明である。（＝「色が消え、保持剤としての物質本来の色だけが残る」という証明が出来ていない）
  - DD 生フィルムから溶け出す赤色剤はハレーション防止用に多量に用いられたものであることの証明がされていない。

- これはフィルム内（乳剤あるいは専用層）に含まれ、現像処理後、除去される設計によるものであったことの証明又は証言が得られていない。
- DD 登場当時と現在使われているものがほぼ同じ性質であることの証明又は証言が得られていない。

#### 7.4. 参考

##### ①背景情報とその情報からの推測

[DD フィルムが、発明されたころの現象について]

- \*現像済みフィルムがピンク色をしていた事
- \*現像機の水洗槽にヘドロ状の煮皮色（ベージュ色）したものが沈殿していた事

##### ②メーカーからの当時のコメント

赤色やヘドロ状のものは、DD フィルムを作る上で必要なもので、フィルム中に残留していても全く問題が無く、照明光や空気酸化などにより経時変化で次第に無色化すると言われていた。

- ##### ③DD は銀塩写真のソラリゼーション域を利用する技法なので通常露光量を越える光量が、又は高感度化が必要となる。したがって、DD が必要とする多露光量は不要な残光も多量となり、ハレーション、イラジエーションを防ぐ為の吸収剤も大量に必要なものと推測する。DD の発明より先に販売された自動現像機は、この新しいタイプのフィルムの現像を想定して設計がされていたとは考えづらい。そこで、後出の DD フィルムにおいて大量の残光吸収材を全て洗い流せないことを想定して、残留しても無害な材料（色剤）を用いる設計がされたと想像すると、「金色皮膜の再現実験」時の現象が理解できる。