

## PET ベースフィルムにおける異常現象についての一考察

小島浩之\*・矢野正隆\*\*・内田麻里奈\*\*\*

### 1. はじめに

筆者のうち小島は、かつて公にした論考の中で、第一次マイクロフィルム状態調査（本書本編第Ⅱ章）について触れ、次のように述べたことがある。

古い TAC ベースだけでなく、PET ベースのものにも劣化が多く見られるという衝撃的な結果となった。特に国外で作成された PET ベースフィルムに数多くの固着や画像の剥離が確認された。 [小島 2006, p15]

また数年後には、写真（本稿の資料 2）を付し次のようにも述べている。

温湿度によるベースの収縮率と、上に載っている画像の収縮率が異なることで、画像が浮いてくる現象が起こります。しかし、今回のものはこれまで知られているこの現象とは少し異なるものでした。マイクロフィルムのベースを構成する複数の層の一部が固着したり剥離していました。つまり画像ではなく、ベース部分の剥離だったのです。（中略）どうしてこういう状態にまでなったのかは、現在調査中です。 [小島 2008, p178]

本学部が数年前からマイクロフィルムの状態調査に取り組んできたにもかかわらず、公表された調査データは上記の引用文献 2 つに留まってきた。最終報告が遅れた原因は多々あるが、そのひとつに先に引用した内容、すなわち PET フィルムの異常現象の解明に時間を費やしたことが挙げられる。この異常現象の全体像は未だに詳らかではないが、我々は関係各位の協力のおかげで、解明のための一つの手がかりを得ることができたため、ここに報告し大方の批正を仰ぎたい。

### 2. 異常現象の目視による観察結果

改めて本学部で PET フィルムに発生した異常現象を目視により観察する。

資料 1（写真 1）と資料 2（写真 2）は、PET ベースフィルムの固着・剥離の代表例である。資料 1 は本学部において 80 年代後半から 90 年代初頭にかけて作成した DD ネガフィルム、資料 2 は 90 年代半ばに購入した海外出版社製のポジフィルムである。いずれもフィルムメーカーは特定されていない。いずれのフィルムにおいても、光沢の斑（フェロタイピング）、固着、剥離が認められる。それぞれ

\* 東京大学大学院経済学研究科・経済学部資料室長代理

\*\* 東京大学大学院経済学研究科・経済学部資料室特任研究員

\*\*\* 東京大学大学院経済学研究科・経済学部資料室助教

について、肉眼により観察した点をまとめると表 1 のようになる。

両者の共通点として、光沢斑（フェロタイピング）は乳剤面に現れること、バック面に剥離や捲れが見られることが挙げられる。資料 2 では乳剤面の膜面剥離も見られるが、これは固着の程度が強いためリールを開く際に乳剤面に負荷がかかり生じたものと推測される。これを裏付けるように、資料 2 と同様のポジフィルムであっても固着の程度が軽いものは乳剤面の剥離を生じていない。すなわち、肉眼による観察からは、この異常現象は PET フィルムのベースの背面に問題が生じている可能性が高い。

なお、ここに採り上げる資料は、[潮田 本書, p95-]で採り上げる資料と同一、もしくは劣化の種類が等しいと判断されるものである。

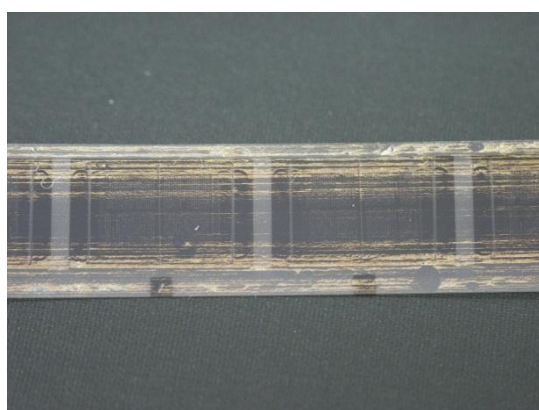


写真 1 資料 1



写真 2 資料 2

表 1 資料 1 および資料 2 の肉眼による観察結果

資料 1	資料 2
① 乳剤面に光沢斑が、ベース背面（バック面）に膜の剥離が見受けられる。	① 乳剤面に光沢斑と膜面剥離が、バック面に汚れ状の斑、皮膜の浮き上がりや捲れが見受けられる。
② 剥離した膜の一部は乳剤面に転写している。	② 乳剤面の光沢斑の形状は、接触しているバック面の汚れ状の斑のパターンに対応する。
③ バック側を蛍光灯下の反射で見ると、黄金色、透過で暗紫色に見える	③ バック面の皮膜の捲れは汚れ状の斑の中に島状に広がり、一部は乳剤面に転写している。
④ 乳剤側から見ると転写物には着色はない。	④ 剥離した乳剤面はその部分と接触しているバック面側に転写している。
⑤ 光沢斑と剥離はいずれも最外周と巻芯周辺部以外のほぼ全長に発生している。	⑤ 光沢斑は最外周と巻芯周辺部以外のほぼ全長に発生している。
⑥ 画像に異常は見られない。	⑥ 画像は膜面剥離により一部欠損している

### 3. 異常現象の顕微鏡による観察結果

次に二つの資料について、顕微鏡（100倍）によりバック面（後掲写真3～4）、乳剤面（後掲写真5～6）の順に観察した。

まず資料1については、写真3よりバック面の一部が剥離している（バック層にも一部が残った状態の）部分と、完全にバック層が剥離して支持体本体のPETが露出していると判断される部分があることがわかる。また乳剤面の顕微鏡写真（写真4）と併せて考えると、バック面の剥離した膜は乳剤面に転写し、本来凹凸のあるべき乳剤面（写真の正常部）を平板なもの（写真のバック面転写部）にしていることがわかる。正常部の凹凸はマット剤と呼ばれる添加剤である。マット剤とはフィルム間に空隙を確保し、フィルム同士の接触面積を低下させることで、フィルム表面の張り付きや摩擦を防止する [木暮 2002, p78]。マット剤は乳剤層とバック層の双方に分散しており、その量は乳剤層の方が圧倒的に多いという。非正常部が平板に見えるのは、水分によりゼラチン層が膨潤してマット剤を沈み込ませたり、剥離によってマット剤が失われたからである。このようにマット剤の沈降や損失があると、その部分は光沢のある斑となる<sup>1</sup>。

資料2については、写真5より「皮膜の浮き上がりや捲れ」と表現した部分は、PETのへき開、「汚れ状の斑」と表現した部分はバック面の凝集破壊であると推定し得る。また写真6からは資料1の乳剤面と同様に、バック面から剥離した膜が転写し、乳剤面のマット剤を減少させていることが見てとれる。



図1 マイクロフィルムの構造

銀塩フィルムの構造は図1（本編第I章図I-4より）のようになっている。

フィルム最背面の層をバック層とした場合、これに該当するのは裏引層、帯電防止層、バックコート層など、メーカー、製品、時代等により用途や素材も様々である。そこで原因究明のためには、バック層部分の材質

や構造について調査し、既存のフィルムと比較する必要がある。以下節を改めてこの点について論ずることとする。

### 4. バック層の材質と既存フィルムとの比較

資料1・2および既存製品フィルム（複製用）のバック面について、その構成成分の特徴を見出すため、次の4つの調査・実験を行った。既存製品フィルムは3社4製品を選びそれぞれ、A社①、A社②、B社、C社と表した。

<sup>1</sup> マット剤はインクなどにも添加され光沢を抑える働きをする。このことはマット剤の有無が光沢の有無に関わることを裏付けている。

(1) フロキシシン染色

フロキシシンは赤色 104 号と通称される合成着色料で、食品添加物や化粧品、歯科における歯垢染色剤などに利用されている。ここでは、バック面についてフロキシシンによる染色の可否により、その親水性、疎水性を判定した。

(2) 溶剤による脱膜の可否

バック面にアンチホルミン（次亜塩素酸ナトリウム水溶液：ゼラチンを溶解）、アセトン（疎水性ポリマーを溶解）、クロロホルム（アセトンより強い溶剤でアクリル樹脂などを溶解）の三種の溶剤を塗布し。溶解の可否により脱膜の可能性を検証した。

(3) SEM-EDX 元素分析

SEM-EDX 元素分析とは、走査電子顕微鏡（SEM= Scanning Electron Microscope）を使い、エネルギー分散形 X 線分光法（EDX= Energy Dispersive X-ray Spectroscopy）により試料の元素分析や組成分析を行う手法のことをいう。今回は、バック面に使用されている素材の共通性を調査した。

(4) 偏光顕微鏡観察

表面の状態について偏光顕微鏡（倍率 100 倍）を用いて観察し、光沢を生じる要因であるマット剤の有無について調査した。

上記（1）～（4）についての結果を表 2 に、（4）の調査による顕微鏡写真を写真 7～12（後掲）として示す。

表 2 調査結果表

		資料1	資料2	A社①	A社②	B社	C社	
(1)	親水・疎水性	フロキシシン染色	○	×	○	○	×	×
(2)	脱膜の可否	アンチホルミン	×	×	×	×	○	×
		アセトン	○	×	△	○	○	×
		クロロホルム	○	×	○	○	○	○
(3)	SEM×EDX 元素分析	C(炭素)	○	○	○	○	○	○
		Cl(塩素)	○	×	○	○	×	○
		O(酸素)	○	○	○	○	○	○
		Si(ケイ素)	×	×	○	○	○	×
		Sn(錫)	×	×	×	×	○	×
(4)	偏光顕微鏡観察	マット剤の有無	○	×	○	○	○	○

○：染色される、脱膜される、元素あり、マット剤あり

△：わずかに脱膜される

×：染色されない、脱膜されない、元素なし、マット剤なし

資料 1 のバック面は、フロキシシンで染色されることから親水性を示している。ただしアンチホルミンに溶解しないことからゼラチン層ではない。このように、

バック面が親水性基から構成される資料 2 は、吸湿性が強くくっつきやすいと考えられる。また資料 2 のバック面は、フロキシンで染色されないことから、疎水性基から構成され吸湿性は弱い。ただし、マット剤が無い場合接触面積が多くフィルム同士が密着しやすい。このため吸湿性は低いものの接着しやすい性質であると判断される。

なお表 2 から判断する限り、資料 1、資料 2 はともに現在生産されている複製フィルムとは異なる製品である。ただし、これは直ちに資料 1、資料 2 が A～C 社の製品ではないことを意味しない。資料 1 は 80 年代後半から 90 年代初頭、資料 2 は 90 年代半ばのフィルムであり、同時代資料の比較ではないからである。このため現在は生産されていなくとも、資料 1 や資料 2 に該当する製品が A～C 社で製造されていた可能性は否定できない。

## 5. 異常現象に対する考察とまとめ

これまでの解析結果を考察しまとめると以下ようになる。まず資料 1 および資料 2 はともに乳剤面側に光沢斑が生じていることから、この異常現象に過剰の水分が介在していることは明白である。ただし、包材等も含めて直接水濡れした形跡は皆無いため、結露が主原因とせざるを得ない。このように異常現象の一次要因としては結露等による水分と断定される。次にバック面や乳剤面の構成要素が水分を引き金に二次要因となり膜剥れを引き起こしたと考えられる。

ただしこの剥離を生ずるに際し、水分の介在により接着剤となり得た物質は、現像時の残留物質なのか、それともバック面もしくは乳剤層じたいなのか議論の余地がある。ひとまず本稿では後者の可能性について採り上げてみたい。

ロールフィルムは一定のテンションで巻き込まれているが、水分が多い状態におかれると側面から水分が取り込まれる。これは乳剤側のバインダーには、ほとんどの感光材料でゼラチン（吸湿性が大）が使用されているためである。一方、バック面側の構成が吸湿性の素材であったり、表面のマット剤が無い場合には層間の結合が増すことになる。

資料 1 のバック層バインダーは親水性基を有するポリマーであること、資料 2 については、バインダーは疎水性と推定できるがマット剤は無く、ともに乳剤層とバック層間の結合を増す条件であると考えるのは妥当である。環境履歴が定かでないが、仮に結露と乾燥を繰り返したとすれば更に結合は増すことになる。この状態でフィルムを開くと、物理的に弱い箇所に力が集中してそこで破断が生じたと考えられる。

これを具体的に次の図 2 および図 3 として示す。なお図中で●はマット剤を表している。また乳剤層側のマット剤は図に組み込むと煩雑になるため省略した。

図 2 資料 1 の異常現象模式図

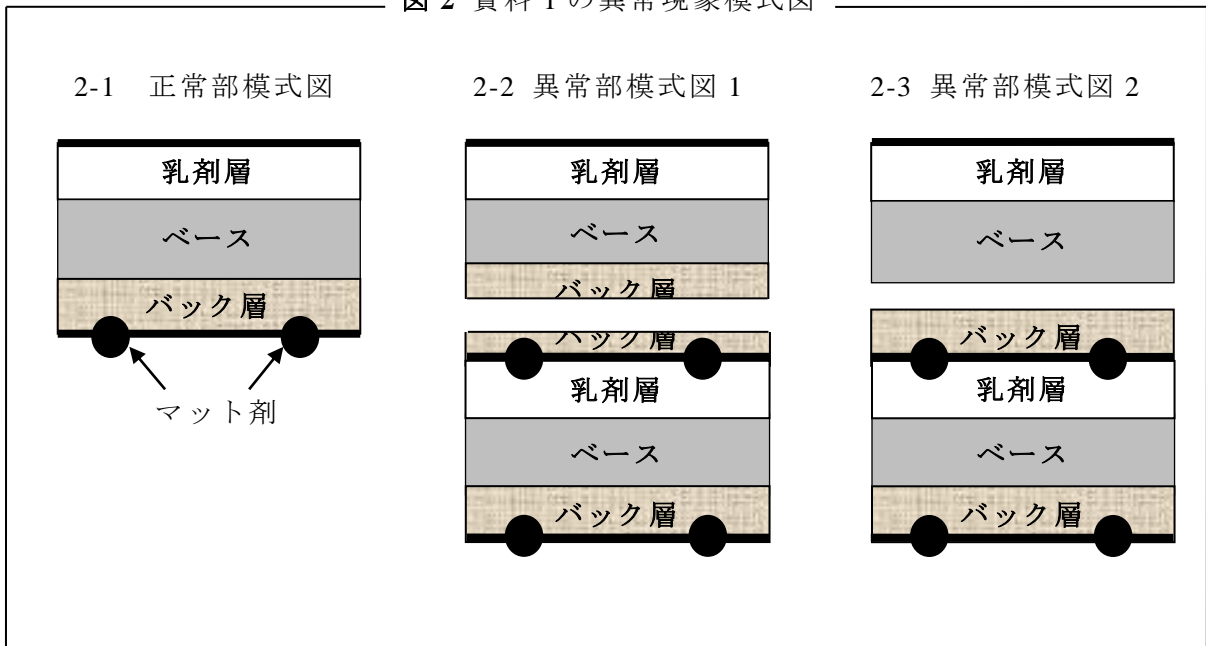
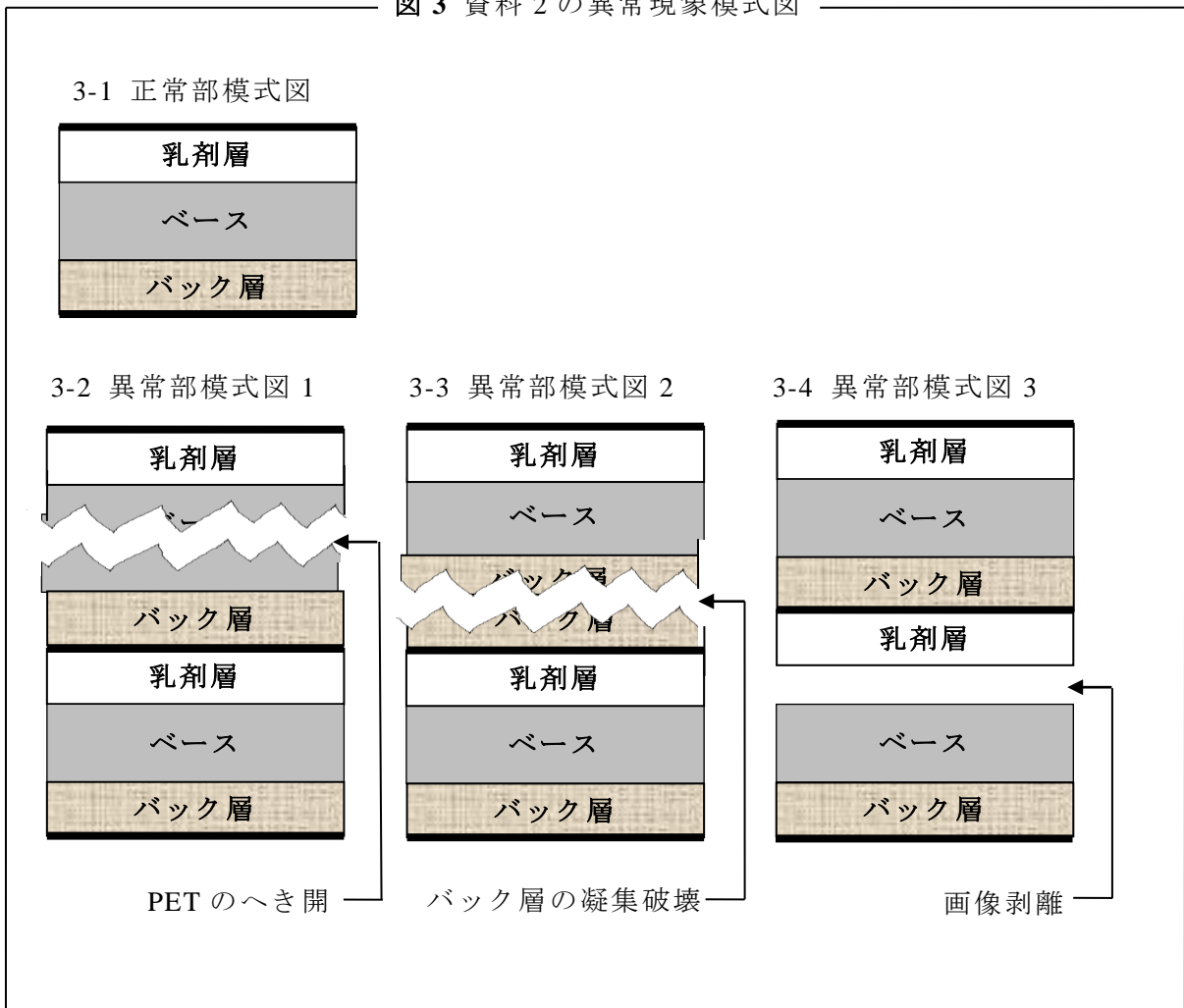


図 3 資料 2 の異常現象模式図



資料 1 では、バック層が親水性のため、水分による膨潤や溶解が起こりやすい。このためバック層と PET ベースの界面で剥離が起こっている。ただし張り付きの強さにより、一部剥離 (図 2-2) の場合と完全剥離 (図 2-3) の場合がある。

これに対し、資料 2 のバック層は疎水性であるが、バック面にマット剤が無いため、フィルム同士が張り付いた結果、密着度が資料 1 以上に強くなる。被害がバック層に留まった場合は凝集破壊となって剥離する (図 3-2)。またバック層と乳剤層の密着がさらに強い場合、PET ベースのへき開や (図 3-3)、膜面剥離 (画像剥離:図 3-4) が生じることになる。また最も接着の強いものは、PET じたいが破断してフィルムが切れてしまう。

なお逆にいずれの場合においても、乳剤層とバック層の固着が弱ければ、剥離や破断が生ずる前にフィルムを開くことができる (ただしこの場合でも、フィルム表面のフェロ化は避けがたい)。

## 6. おわりに

本稿では PET ベースの異常現象について、ベースの素材や添加剤の問題を中心に検討をおこなってきた。結果としてバインダーの素材やマット剤の有無といったフィルムの構造上の配慮不足が明らかとなった。その上で、フィルムを構成する個々の素材や添加剤というミクロの議論に終始することなく、少し大きな視点からこの問題を見直してみよう。

なかでも同種の問題が TAC ベースにはほとんど見られないことについて触れておかねばなるまい。TAC は水分を吸収し化学変化 (加水分解) を起こしやすく、ビネガーシンドロームを引き起こすのに対し、PET は加水分解への耐性が高く室温では水分をほとんど吸収しない<sup>2</sup>。このため吸収されずにフィルム表面に残った水分が、フェロ化や張り付き、剥離、固着、破断といった現象を引き起こしていると推測される。つまり今回の現象はベースが PET であることに起因すると言っても過言ではない。その前提の上で、直接的な一次要因である水分の介在があり、二次要因であるフィルムの構造上の問題がある。

PET は加水分解に強く安全だと言われてきたが、今回の異常現象はまさにその虚を付かれた思いがする。さらに要因に素材や添加剤の問題が含まれるとなると利用する側はいったい何を信ずるべきかはたと困ってしまう。フィルム素材や添加剤、配合量などは製品特許などにも関わるため、完全に公表されていない場合も多い。ただし筆者らは開発側を一方的に非難しているわけではない。メーカーやラボ、販売書店の情報のみを鵜呑みにしてきた図書館・資料館側にも問題がある。これは全ての保存に関わる部分について言えるが、図書館や資料館は、情報の保存に責任を負う機関として、その立場からの分析、調査、提言をもっと積極的に行うべきだろう。この点、自戒を込めて書き添えておきたい。マイクロフィルムに限らず媒体や記録材料について、開発側と保存側の双方が積極的に情報公

<sup>2</sup> 24 時間水中に浸した際の吸水率は、TAC が 2.0~4.5% であるのに対し、PET は 0.25% である [日本写真学会 1998, p279]。

開や意見交換を行い、お互いの立場を分かり合うことは、今後の資料保存の大きな糧となるだろう。フィルムメーカーや現像業者、図書館をはじめとする保存機関にはこのことを強く訴えたい。

本稿で示してきた PET の異常現象は、条件さえそろえば、どこでも起き得る。事実、筆者らは他機関においても本学部と同じような状態になったフィルムを実見したことがある。また少量のフェロタイピングは複数の機関で確認している。耳をそばだてながら、ロールフィルムをゆっくり開いていくと、かすかに破裂音がする場合がある。この時、音の聞こえた周辺を凝視すると、フィルム側面に点々とした染みが確認できる。おそらくこの程度のフェロタイピングは多くの機関で生じていると推定される。素材、添加剤から製造工程に至るまで、全てのフィルムが同一でない以上、保存機関としては今後も注意深く観察を続けていかねばなるまい。また多くの事例が集積されることによって、本稿で提示した論点が修正され今後につながることを祈念したい。

#### <引用文献>

- ・ 小島浩之「東京大学経済学部における資料保存対策事業の成果とその意義」『月刊 IM』45(6), p. 10-16. 2006.6
- ・ 小島浩之「アジア近現代資料の保存と利用－東京大学経済学部資料室の取り組み」『アジア古典籍保全講演会記録集 第1回～第3回（平成17年～平成19年）』p. 165-181. 東京大学東洋文化研究所, 2008.3
- ・ 木暮元夫「画像形成の場の提供に関与するケミカルス」『カラー写真感光材料用高機能ケミカルス』普及版, p. 42-84. シーエムシー出版, 2002.5
- ・ 日本写真学会編『改訂 写真工学の基礎－銀塩写真編－』コロナ社, 1998.10



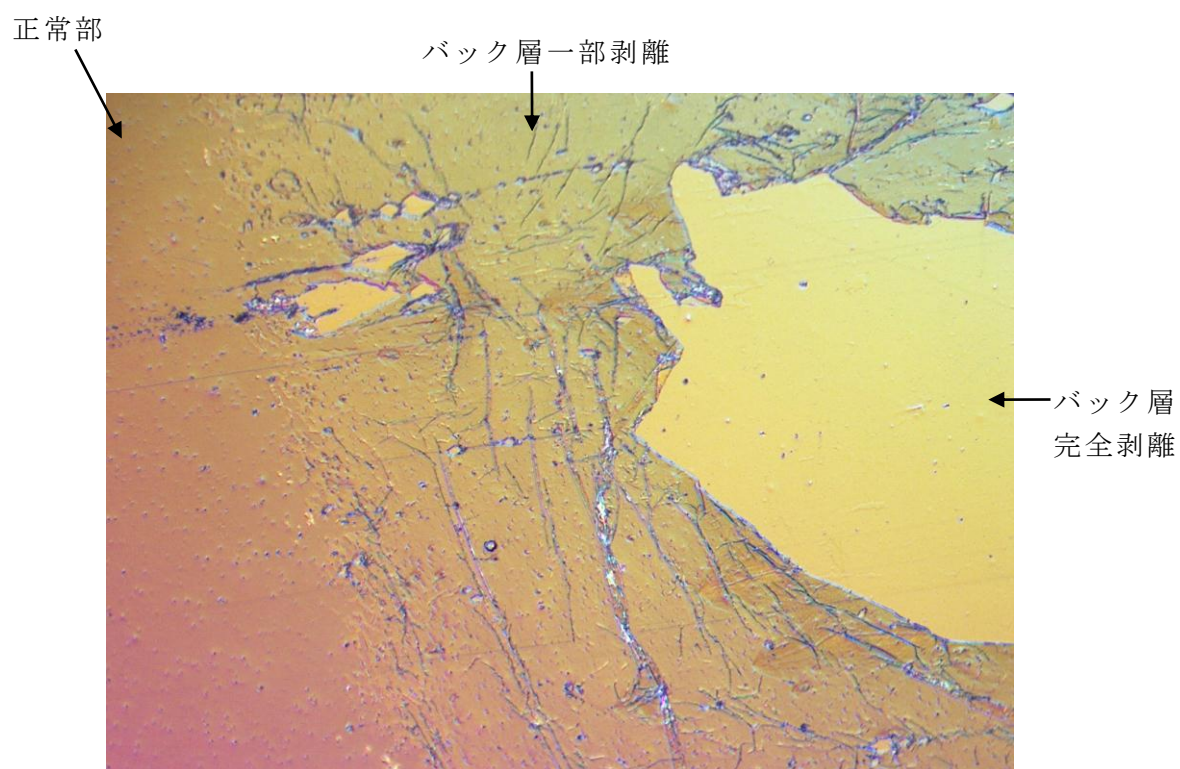


写真3 資料1 バック面 (×100)

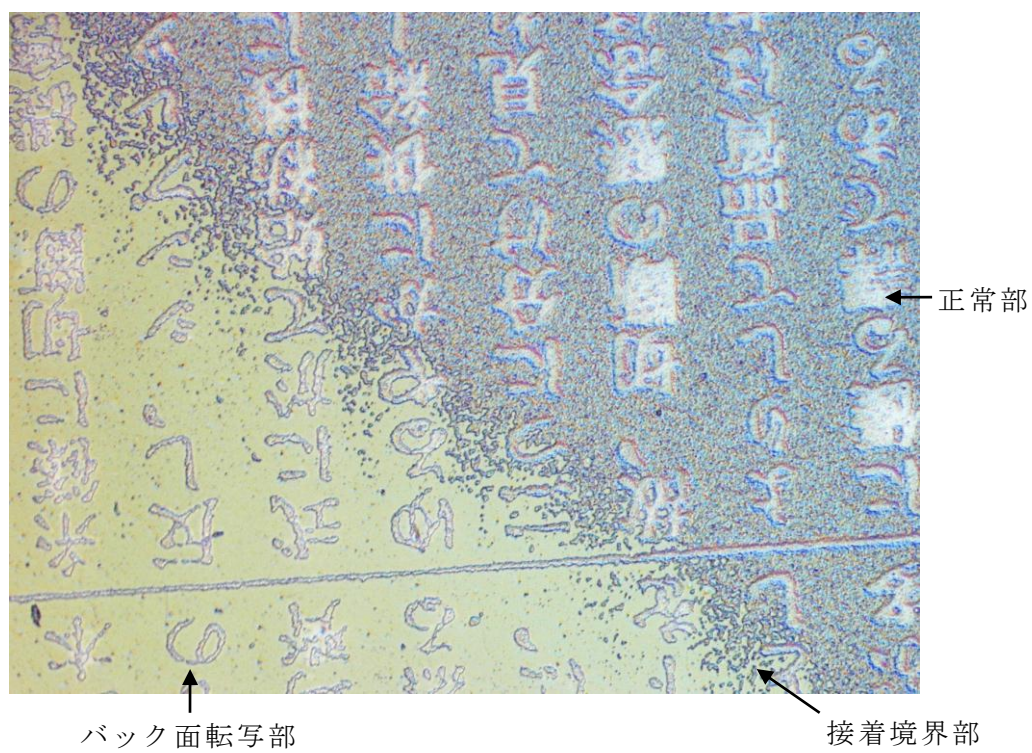


写真4 資料1 乳剤面 (×100)

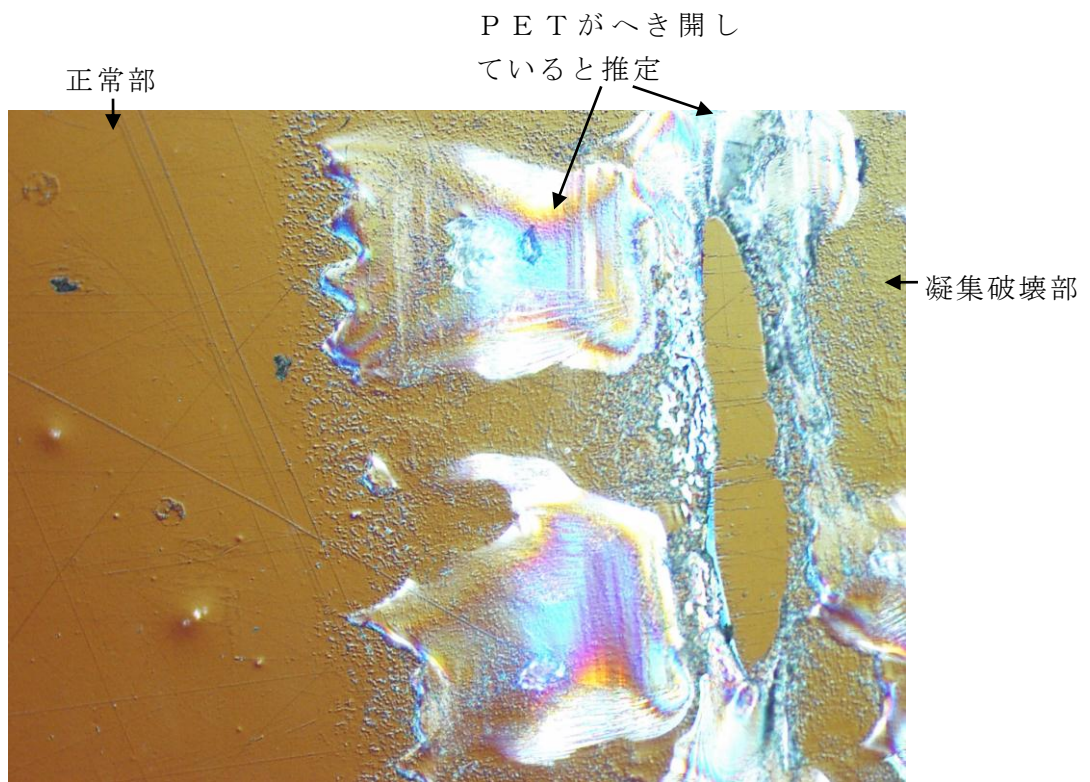


写真5 資料2 バック面 (×100)

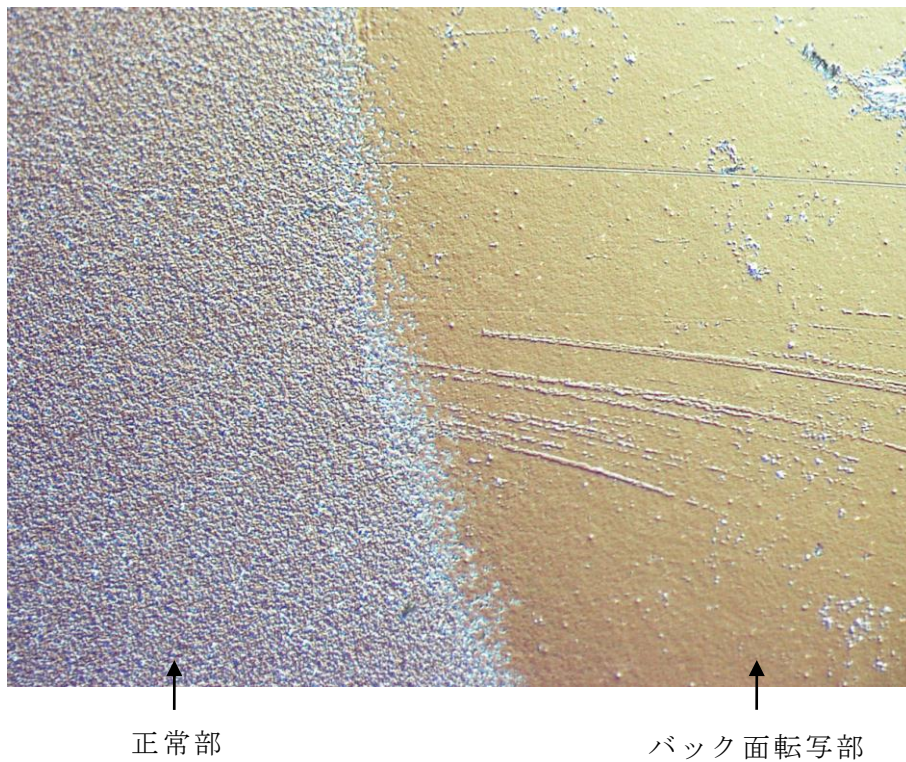


写真6 資料2 乳剤面 (×100)

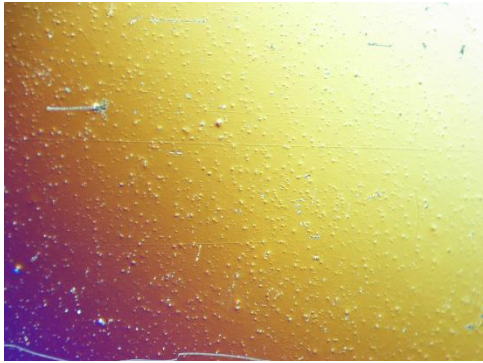


写真 7 資料 1 バック面正常部



写真 8 資料 2 バック面正常部



写真 9 A 社①バック面

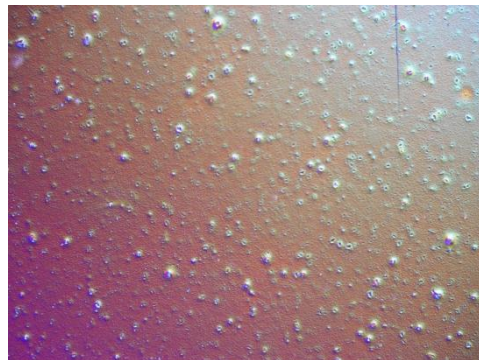


写真 10 A 社②バック面

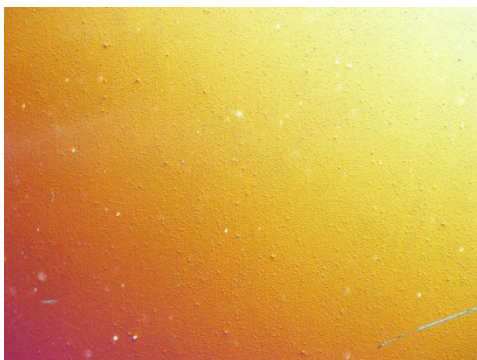


写真 11 B 社バック面



写真 12 C 社バック面