

第34回保存フォーラム(令和5年度)

写真の支持体と TACベースフィルムの劣化について

2023/12/13

富士フィルム株式会社

フジフィルムスクエア

梅本 眞

I. 銀塩写真の歴史

銀塩写真の歴史の簡単なレビュー

II. 銀塩感光材料のベースの種類

銀塩写真に使われてきたベースの種類を紹介

III. 各種感光材料とそのベースフィルムの変遷

色々な種類の銀塩感光材料とそのベースの変遷を紹介

IV. TACベースフィルムの劣化

ビネガーシンドロームの経緯と原理を説明

V. TACベースフィルムの劣化の診断

ビネガーシンドロームの診断方法各種を紹介

VI. TACベースフィルムの劣化防止

ビネガーシンドロームの進行を抑える方法を紹介

VII. TACベースフィルムの保存条件

感光材料の保管方法についての説明

I. 銀塩写真の歴史①

写真の始まり：

1839年 仏 ダゲール
ダゲレオタイプ(銀板写真)

銀メッキ銅板+ヨード蒸気処理→AgI
撮影後、水銀蒸気現像・ハイポで定着
原板を直接観察。プリント出来ない。

支持体：銅板



ダゲール
テンプル大通り
の眺め(1838)

1841年 英 タルボット
カロタイプ(ネガポジ方式)

紙を食塩水&硝酸銀に浸漬→AgCl
撮影、現像処理後、蠟引き処理(半透明
化)し紙ネガとする→食塩紙にプリント

支持体：紙



タルボット
写真集“自然の
鉛筆”(1844)

I. 銀塩写真の歴史②

1850年 仏 エブラール
鶏卵紙(初のバインダー使用印画紙)

カロタイプ¹の滲み防止に、食塩水の代わりに、卵白に食塩を溶いた物を使用。

支持体：紙、バインダー：卵白

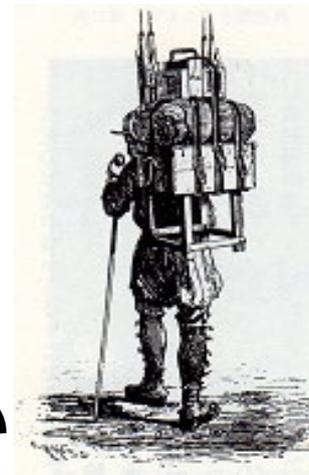


鶏卵紙プリント

1851年 英 アーチャー
コロジオン湿板(ガラスを使用)

コロジオン(ニトロセルロースのアルコール/硫酸エーテル溶解物)にヨードを混合し、ガラス板に塗布し、硝酸銀処理でAgIを作成。乾くと現像できないので、乾かさず撮影→現像。

支持体：ガラス、
バインダー：コロジオン



当時の屋外
写真師



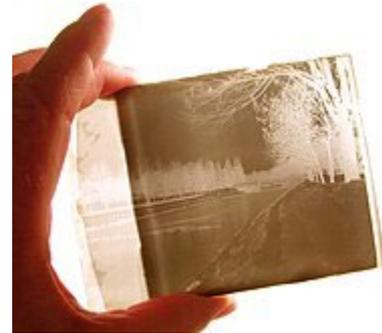
坂本龍馬像

I. 銀塩写真の歴史③

1871年 英 マドックス
ガラス乾板(ゼラチン・バインダー)

コロジオンの代わりにゼラチンをバインダーに使用。乾くと現像できない湿板の欠点解消。感光材料製造業が発達。

支持体：ガラス、バインダー：ゼラチン



ガラス乾板

1888年 米 ジョージ・イーストマン
ロールフィルム(紙・セルロイドを使用)

最初は紙のロールに感光性乳剤を塗布。翌年セルロイド(ニトロセルロースと樟脳から作る合成樹脂)に支持体を変更。

支持体：紙・セルロイド、
バインダー：ゼラチン



ザ・コダック

II. 銀塩感光材料のベースの種類①

①銅板：ダゲレオタイプ(1839年)

②紙：カロタイプ(1835年)

鶏卵紙(1850年)

ロール紙フィルム(1888年ザ・コダック)

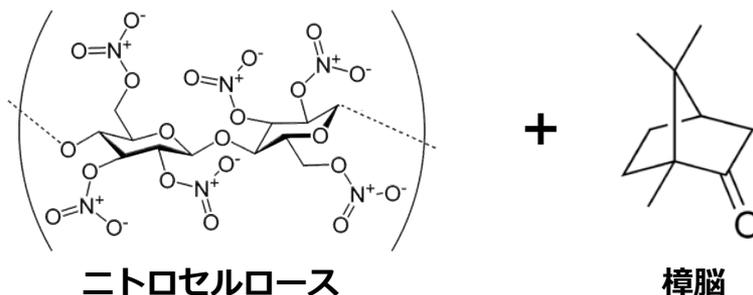
バライタ紙

ポリエチレンラミネート紙(1969年)

③ガラス板：コロジオン湿板(1851年)・アンブロタイプ(1851年)
ゼラチン乾板(1871年)

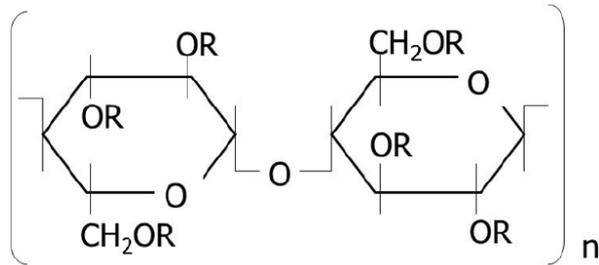
④ブリキ板/鉄板：ティンタイプ/フェロタイプ(1852年)

⑤セルロイド：ロールフィルム(1889年ザ・コダック)



II. 銀塩感光材料のベースの種類②

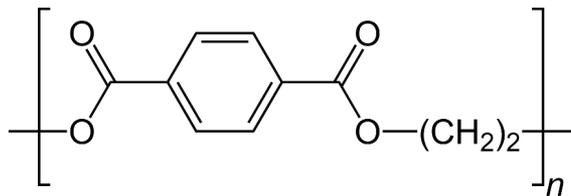
- ⑥ DAC(二酢酸セルロース) } 不燃ベース
 ⑦ TAC(三酢酸セルロース)



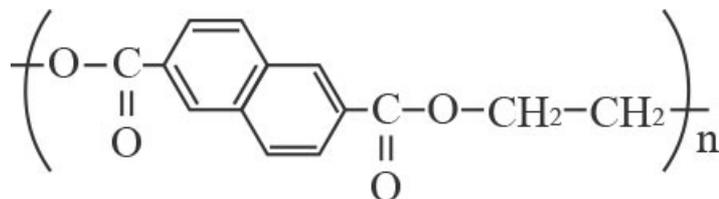
R: H or CH₃CO

3箇所のR内、CH₃COに置換されたのが2箇所ならDAC、3箇所はTAC

- ⑧ PET(ポリエチレンテレフタレート)



- ⑨ PEN(ポリエチレンナフタレート) : APSシステム(1996年)



Ⅲ. 各種感光材料とそのベースフィルムの変遷①

①ネガ/リバーサルフィルム(ロール)

紙(1888年)→NC(1889年)→(DAC)→TAC(1951年～)
強度が高いPETベースは使用していない(カメラ破損防止)



②ネガ/リバーサルフィルム(シート)

NC→TAC(1950年代)→PET(1960年代～)



③マイクロフィルム

NC(1928年)→TAC(1940年代半ば～)
→一部PET(1960年代～)

FujiFilmは、1958年TAC→1973年PET化開始
→1993年にほぼ完了



④映画用フィルム

撮影用ネガ：NC(1892年)→TAC(1950年代)→TAC/一部PET(1990年代)
映写用ポジ：NC(1892年)→TAC(1950年代)→PET(1990年代)



Ⅲ. 各種感光材料とそのベースフィルムの変遷②

⑤ 小型映画(8mm)用フィルム

ダブル8(Kodak) : NC(1932年)
スーパー8(Kodak) : TAC(1965年)
シングル8(Fuji) : PET(1965年)



⑥ レントゲンフィルム(X-ray)

ガラス(1895年)→NC(1914年)→DAC→TAC(1920年代)
→PET/一部TAC(1960年代～)



⑦ 製版用(グラフィック)フィルム

NC→NC/TAC/PS(1950～60年代)→PET/一部TAC(1960年代～)

⑧ 印画紙

バライタ紙→PEラミネート紙/一部バライタ紙(1969年～)



Ⅲ. 各種感光材料とそのベースフィルムの変遷③

①～⑧で紹介した感光材料は、何れもハロゲン化銀-ゼラチンで作られ、露光・現像をすることにより画像を形成している。

光が当たって潜像(銀原子4個)が出来たハロゲン化銀粒子を、現像主薬(還元剤)で現像することで、粒子全体を還元し金属銀にしている。

マイクロフィルムでは、閲覧や複写に用いられる銀塩を利用しない方式もある。

⑨ジアゾフィルム(ベースフィルムはTAC/PET)

芳香族ジアゾニウム塩の光による分解反応を利用している。分解しなかったジアゾニウム塩がフェノール化合物などと反応して青いアゾ色素を生成する反応を利用している。光褪色しやすい。



⑩ベシキュラーフィルム(ベースフィルムは熱に強いPET)

熱可塑性樹脂の中にジアゾ化合物を含ませ、光分解中にジアゾ化合物から発生した窒素ガスを、熱により樹脂内に閉じこめる形で気泡を作り画像を形成する。光や経年劣化で酸性ガスを放出するため、他のフィルムに影響を及ぼす恐れあり。

IV. TACベースフィルムの劣化①

①経緯

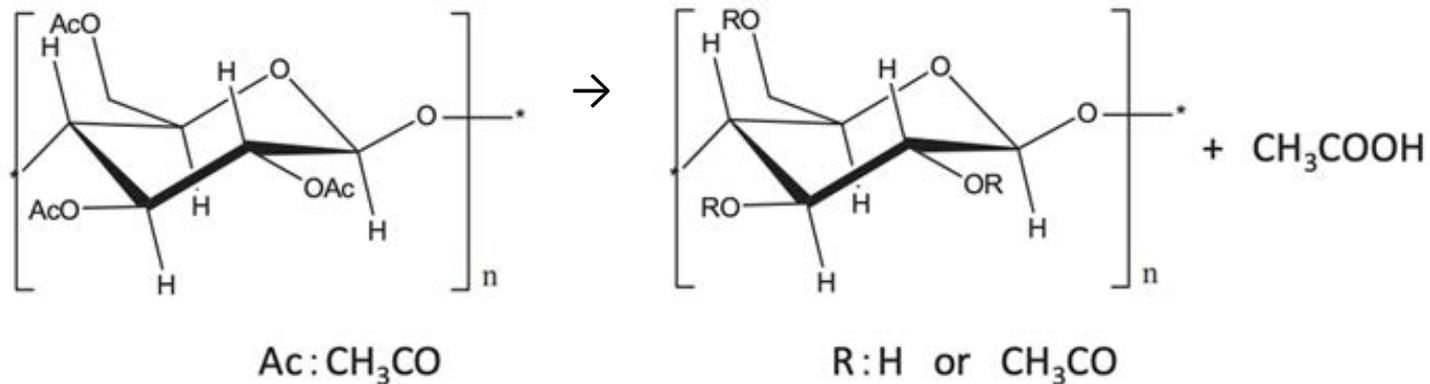
- 1980年代 : 映画用フィルム、マイクロフィルムでTACベースの変質が問題視され始める。
- 1987年 : TACベース劣化に関する国際会議(EK/FUJI/AGFA)開催。原因究明開始。
- 1991年 : 高分子劣化国際シンポジウム開催。
TACベース劣化は加水分解であることが報告された。
- 1992年 : ISO5466(マイクロフィルムの保存条件)制定。
- 1994年 : JIS Z 6009(銀-ゼラチンマイクロフィルムの処理及び保存方法)制定。

IV. TACベースフィルムの劣化②

②分解反応

TACはグルコース環内にある3つのOH基と、CH₃COOH(酢酸)がエステル結合したもの。

ビネガーシンドロームはこの逆反応で、エステル化したアセチル基が加水分解して酢酸が分離する現象。酢酸臭がするため、ビネガーシンドロームと呼ばれる。



IV. TACベースフィルムの劣化③

③ ビネガーシンドロームの進行ステップ

- ・ 加水分解で酢酸が出る
- ↓
- ・ ベースから可塑剤が溶出
- ↓
- ・ 可塑剤が表面に析出
- ↓
- ・ 膜中で可塑剤が結晶化
- ↓
- ・ 可塑剤が分解⇒強酸
- ↓
- ・ ゼラチンを分解
- ↓
- ・ スプールなども溶解



IMAGICAホームページより



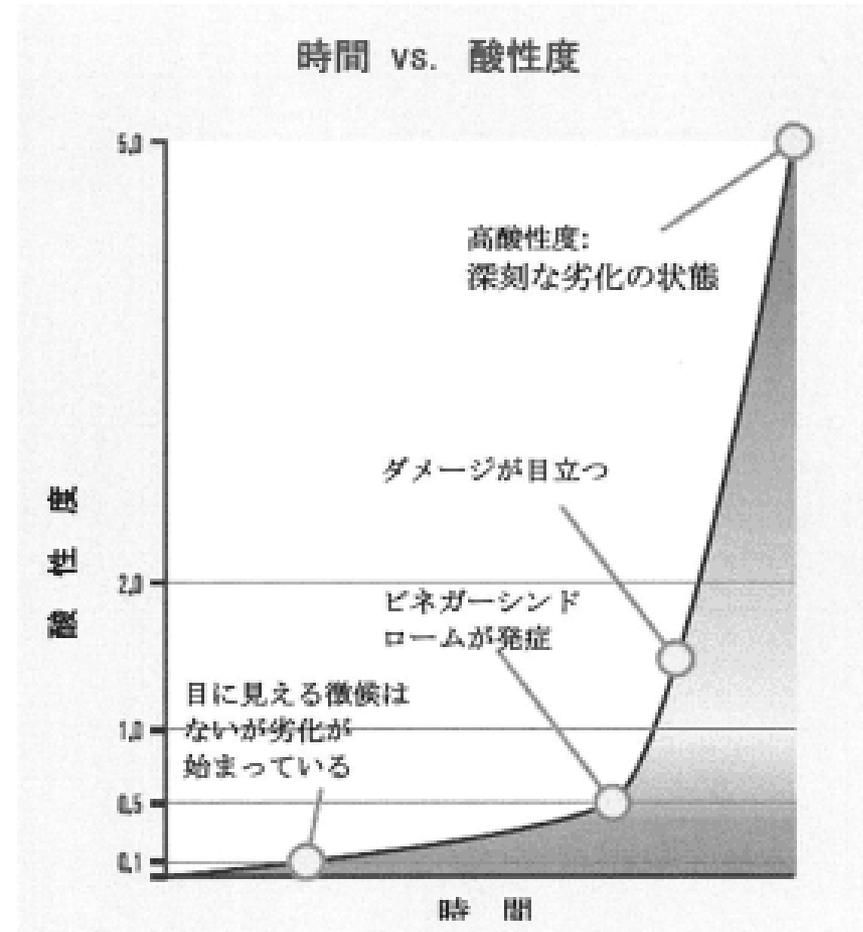
富士フィルム資料

IV. TACベースフィルムの劣化④

④ビネガーシンドロームの進行

一度ビネガーシンドロームが起こり始めると、遊離した酢酸が触媒として働き、酸性度が0.5を超えると、加速度的に分解反応が進む。分解が進むと酢酸臭が強くなり、フィルムの縮みや歪みが発生する。

右図は酸性度の時間変化を表す。
酸性度(遊離酸度)：pHとは異なり、フィルム中の酸の量を表す数値。
測定法：ANSI Standard IT9.1-1992



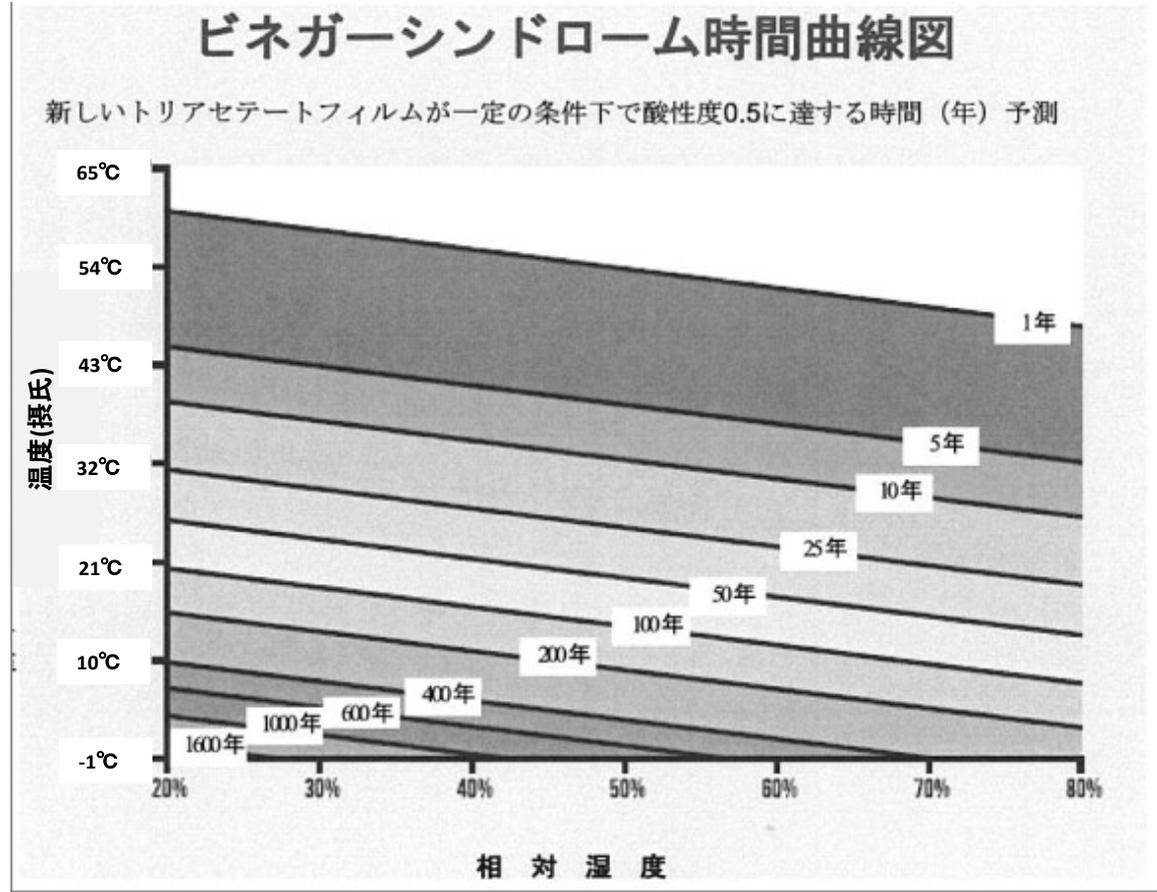
IPI Storage Guide for Acetate Filmより

IV. TACベースフィルムの劣化⑤

⑤ ビネガーシンドローム と環境条件

ビネガーシンドロームは加水分解反応なので、温湿度依存性が大きく、高温高湿になるほど発生が早まる。

右図は各種温湿度条件での酸性度0.5になるまでの予想時間。



V. TACベースフィルムの劣化の診断①

ビネガーシンドロームの程度については、定性的・定量的に診断する方法がいくつか知られている。

①臭覚

酢酸臭の有無、臭気の強さを確認。

もっとも簡単な判定方法であるが、定量性はない。

酢酸臭の感じられる資料は、他の物と隔離して対策を講じる必要がある。

②目視

フィルムの縁の波打ち(わかめ状)、ベとつき、結晶状の白粉を確認。



V. TACベースフィルムの劣化の診断①

③A-Dストリップ (Image Permanence Institute)

ブロモクレゾールグリーンというpH指示薬を表面にコーティングしてある。資料と共存密閉し共存、24hrs後に色で判定。酸により青色から変色するので、付属のチャートと比較して判定。

A-Dストリップで測定した0~3のレベルは、下記の遊離酸度に相当する。

A-D ストリップ	遊離酸度	フィルムの状態
0	0	良好—変化なし
1	0.1	良好から可—劣化開始
1.5	0.5	急速劣化開始—自触媒作用点
2	1.0	貧弱—劣化が活発に進行中
3	2.0	危機的—縮小、ゆがみが顕著



国際マイクロ写真工業社
ホームページより

国立国会図書館顧問 安江明夫氏
第3回アジア古籍保全講演会記録集

V. TACベースフィルムの劣化の診断②

④パッシブインジケータCID-80B(太平洋マテリアル/内外テクノス)

検出物質と反応して呈色反応を含浸して乾燥させたもの。有機酸用 (CID-80B)とアンモニア用(CID-3B)がある。
酢酸ガス170ppmで4日間、100ppmで7日間で呈色反応を起こす。



有機酸・アンモニア用パッシブインジケータ

対象ガス	設置前	1日目 24時間	2日目 48時間	3日目 72時間	4日目 96時間	5日目 120時間	6日目 144時間	7日目 168時間
アンモニア 推奨濃度 (30ppb)に 設置								
酢酸 推奨濃度付 近(170ppb) に設置								
酢酸 濃度付近 (100ppb)に 設置								

※変色の一例です。製品ロットにより変色具合にバラツキがあります

2022/12/13 ガステック技術部1G中村 亜衣

V. TACベースフィルムの劣化の診断③

⑤ガス検知管(北川式)

検知管をガス採取器に差し込み、ハンドルを引いてガスを吸引する。検知管が変色した部分の数値を読み取る。酢酸ガス用の検知管がある。



⑥pH測定

蒸留水にフィルムを一定時間浸漬し、pHメーターなどで測定する。

この他、分析機器を使用して定量的に分析する方法がある。

⑦HPLC(高速液体クロマトグラフィー)

⑧FT-IR(フーリエ変換赤外分光法)

⑨TG-DTA(熱重量示差熱分析)

山本大輔氏：日本写真学会誌83巻p50-55(2020)

VI. TACベースフィルムの劣化の防止方法①

ビネガーシンドロームは一度始まると反応を止めることはできないが、進行を遅らせることはできる。遊離した酢酸が触媒作用をして反応が進むので、酢酸を吸収するための対策剤が市販されている。

①SIGLO/SIGLO PRO(足柄製作所)

1個で数千ppmの酢酸ガスを99%以上吸収分解、同時に湿度も吸収。



足柄製作所ホームページより

VI. TACベースフィルムの劣化の防止方法②

②モレキュラーシーブ

ユニオン・カーバイド社が開発した合成ゼオライト。
アルミケイ酸塩質の結晶。ファンデルワールス力による物理吸着と、結晶内部の金属カチオンの静電引力による吸着により乾燥剤・吸着剤として働く。

ゼオライトの種類によって3A,4A,5A,13Xの種類がある。数字は空孔のおおよその直径(オングストローム)を表しており、吸着させる対象物の大きさによって使い分ける。



Wikipediaより

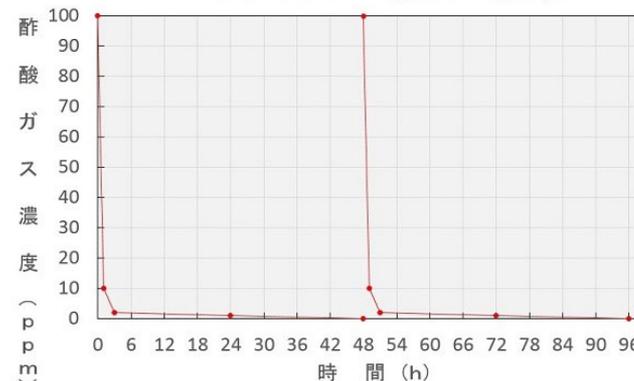
VI. TACベースフィルムの劣化の防止方法③

③AMキャッチ(佐々木化学薬品株式会社)

ガス吸着機能と乾燥機能を併せ持つポリエチレンシート。
湿気と酢酸ガスなどの酸性ガスを同時吸着する。



AMキャッチ 吸ガス効果



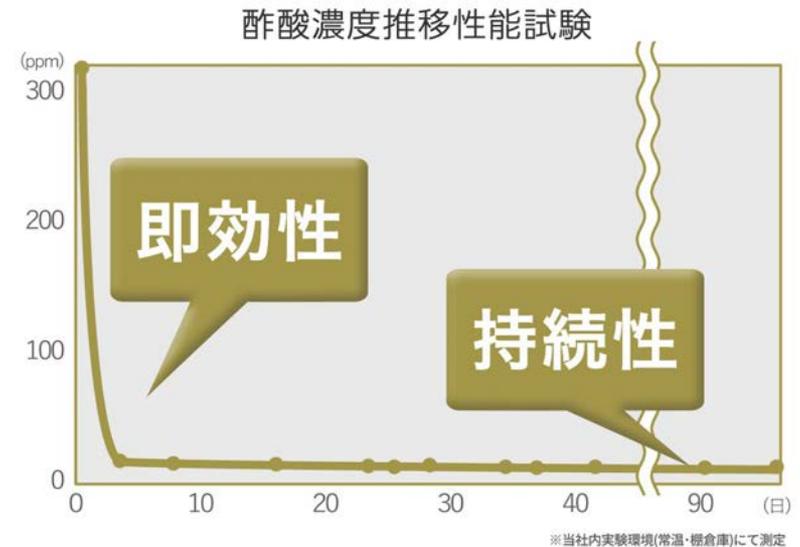
AMキャッチ (85×54×1.5mm) 2枚 (4ピース) 使用
テスト空間: 900ml硝子容器内
条件: 25°C、100ppmからの吸ガス 繰り返し

佐々木化学薬品ホームページより

VI. TACベースフィルムの劣化の防止方法④

④Cine Keep 2 (Imagica Entertainment Media Service)

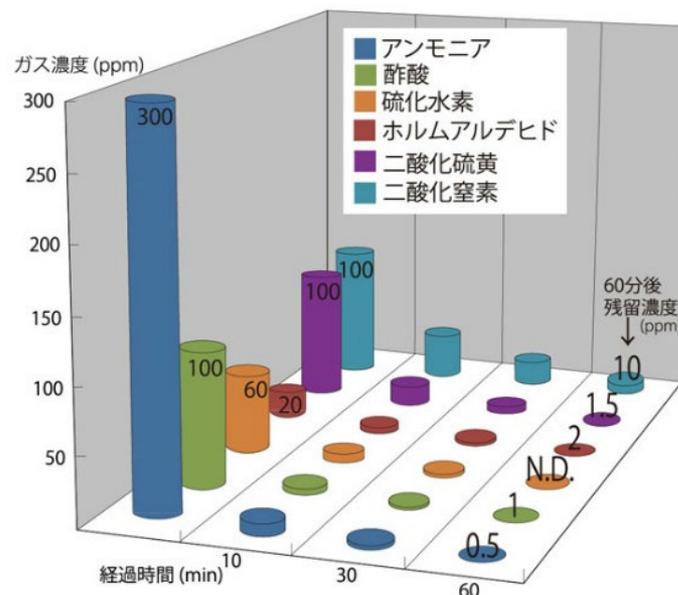
酢酸ガス以外にもアルカリ性のガスの吸着、脱臭・調湿の効果がある。



VI. TACベースフィルムの劣化の防止方法⑤

⑤ GasQ(株式会社資料保存器材)

有害ガスやVOCを除去する、ゼオライト高密度結晶化パルプを配合した不織布のシート。シート状なので、資料を包んだりハサミでカットして使うことが可能。



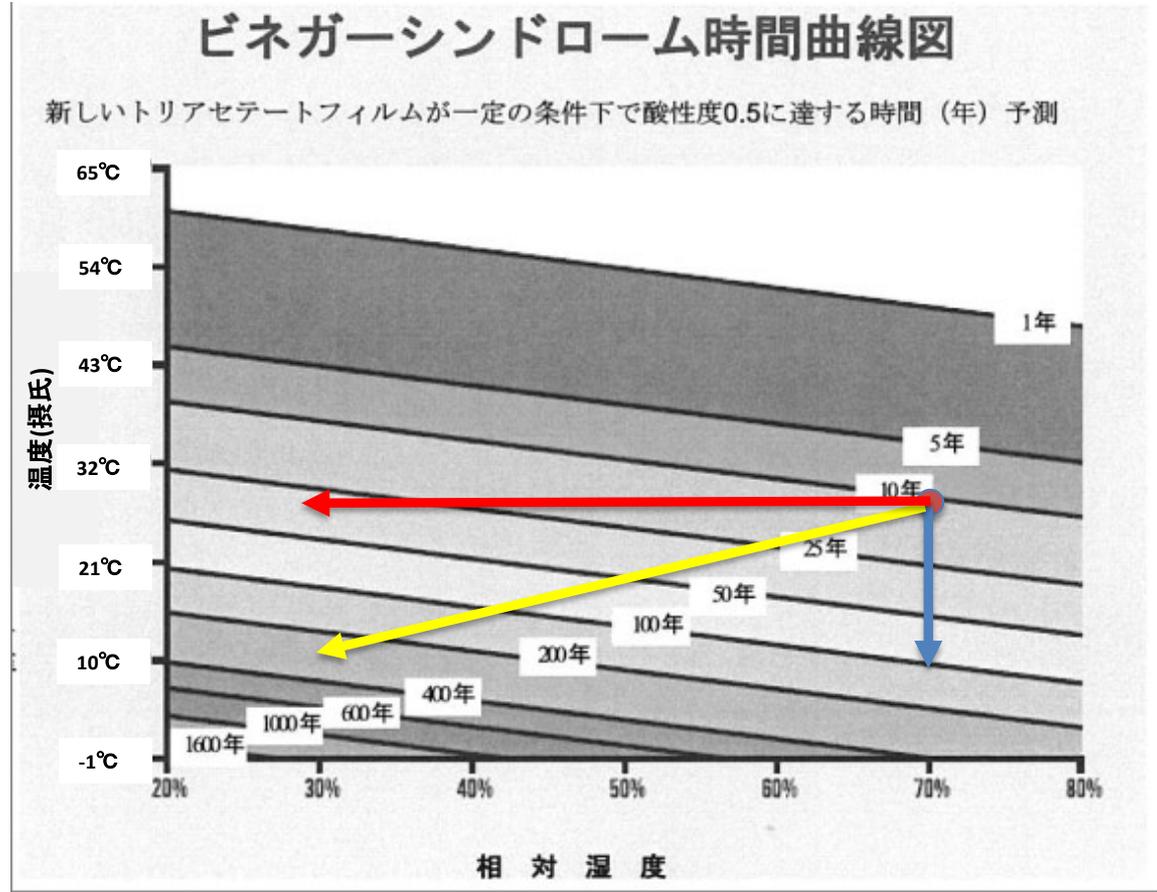
資料保存器材ホームページより

VII. TACベースフィルムの保存条件①

①発生予測

ビネガーシンドロームは高温高湿になるほど発生が早まるので、基本的には低温低湿保管する事が重要になる。

例えば、酸性度(遊離酸度)0.5に達する時間は、日本の平均環境に近い
 29℃-70%RHでは10年
 29℃-30%RHでは30年
 10℃-70%RHで100年
 10℃-30%RHでは300年と予測される。



VII. TACベースフィルムの保存条件②

②推奨保管条件1

- ・ JIS Z 6009-1994(銀-ゼラチンマイクロフィルムの処理及び保存方法)

保存条件	相対湿度(%)		温度(℃)	
	最高	相対湿度(%)		最高
		TAC	PET	
中期保存条件	60	15	30	25*
永久保存条件	40	15	30	21

* : 理想的には、温度は長期間にわたって25℃を超えてはならず、20℃より低い温度が望ましい。短期的なピーク温度は32℃を超えてはならない。

備考1.この温度および湿度の条件は、1日24時間維持しなければならない。

2.セルロースエステルおよびポリエステルフィルムを同一の場所で保管する場合、永久保存での推奨される相対湿度は30%である。

3.中期保存条件 = 最低10年間保存、永久保存条件 = 永久的に保存

Ⅶ. TACベースフィルムの保存条件③

③推奨保管条件2

- ・ JIS K 7641-2008(写真-現像処理済み安全写真フィルム-保存方法)
ISO 18911-2000(ISO 18916-2007)を基に作成されたJIS規格。

写真画像	フィルム ベース	最高温度(℃)	相対湿度範囲 (%)
黒白/銀・ゼラチン	TAC	2	20~50
		5	20~40
		7	20~30
黒白/銀・ゼラチン ベシキュラー	PET	21	20~50
カラー(発色現像方式) ジアゾ	TAC/PET	-10	20~50
		-3	20~40
		2	20~30

注：任意の24時間内の温度の変動幅は±2℃とする。
 任意の24時間内の相対湿度の変動幅は±5%とする。
 長期保存条件 = 500年間良い品質に保つための保存条件

ご清聴ありがとうございました。

