

Langzeit- Stabilität

der ORWO-Schwarz-Weiß-Filme auf PET-Unterlage

PF2, DP31, DN21, TF12d

1. Einleitung

Bei den ORWO-Schwarz-Weiß-Filmen PF2, DP3 und DN2 beruht die Informationsspeicherung auf diskreten metallischen Silberpartikeln in einer Bindemittelschicht aus Gelatine, die auf einer Polyethylenterephthalatunterlage (PET-Unterlage) angeordnet ist.

Für eine Langzeitstabilität sind in diesen relativ einfach aufgebauten Filmmaterialien demzufolge drei Bestandteile ausschlaggebend:

die Unterlage,
das Bindemittel und
die Silberpartikel.

In der weiteren Diskussion sollen die aus der Literatur bekannten Tatsachen zum Lagerungsverhalten dieser Komponenten beschrieben werden und auf die, in den ORWO-Filmen eingesetzten Materialien und Verfahren zur Erzielung einer maximalen Lagerstabilität der oben genannten Filmmaterialien eingegangen werden.

2. Unterlage

Als Unterlage für Schwarz-Weiß Filme werden, seit der Ablösung des hochendzündlichen [1, 2] und wenig lagerstabilen Cellulosenitrats, bei diesem Abbau während der Lagerung NO_x gebildet wird, welches das Silberbild zerstört und die Gelatineschicht klebrig macht [3], Celluloseester (Diacetat, Triacetat, Acetat-Propionat, Acetat-Butyrat) und Polyethylenterephthalate, sowie -naphthalate eingesetzt..

Die ersten Celluloseesterunterlagen litten unter einem ständigen Schrumpfen [4], ein Problem, welches in [5] als permanenter Verlust von Restlösungsmittel und Weichmacher dargestellt ist. Dieses Problem ist bei den heute produzierten Celluloseestern weitgehend gelöst. Es bleibt aber die generelle Instabilität in Abhängigkeit von den Lagerungsbedingungen dieses Unterlagetyps [6 - 10]. Dabei ist Cellulose-triacetat stabiler als Cellulose-diacetat [9]. Nach [8] ergeben sich aus der Arrhenius-Auswertung der Lagerung bei höheren Temperaturen in Abhängigkeit von den Lagerungsbehältnissen für 50% rel. Feuchte bei Raumtemperatur Lagerungszeiten von 35 Jahren (verzinnte Eisenbehälter) bis 110 Jahre (Glasbehältnis) für Schwarz-Weiß-Kinefilme. Diese Lagerungszeiten beziehen sich auf einen Viskositätsverlust von 10% der Cellulose-triacetatunterlage.

Akzeptable physikalische Eigenschaften sollen Filme auf Cellulosetriacetatunterlage noch nach 300 Jahren bei einer Lagerung bei 21°C und 50% rel. Feuchte aufweisen [11].

Bessere Stabilitäten als mit Cellulosetriacetatfilmen werden mit solchen auf Polyethylenterephthalatunterlage erhalten. So wird in der schon zitierten Arbeit [11] davon ausgegangen, daß unter den empfohlenen Lagerbedingungen diese PET-Unterlagen einige Tausend Jahre stabil sind. Die Mitarbeiter U.S. National Bureau of Standards [12] führen aus, daß man bei PET-Unterlage mit einer Haltbarkeit von 900 Jahren bei einer Lagerung bei 20°C und 100% rel. Feuchtigkeit rechnen kann [12]. In einer späteren Publikation geben sie bei 20 - 25°C und 50%rel. Feuchtigkeit Haltbarkeiten von 1000 Jahre an [13]. Die Stabilität erhöht sich natürlich dann deutlich bei den zur Archivierung angewandten Lagerungsbedingungen (5°C, 15 - 40%rel Feuchte [6]).

Es ist bekannt, daß PET-Unterlage keinen Effekt auf die Stabilität der darauf angeordneten Emulsionsschicht zeigt [14].

Zur Stabilität von Filmunterlagen aus Polyethylenphthalat liegen noch zu wenig Erfahrungen vor.

Aus den oben aufgeführten Gründen werden die genannten Filme der FilmoTec GmbH auf PET-Unterlage eines namhaften Herstellers der Filunterlagen hergestellt.

3.- Bindemittel

Seit ihrer Einführung als Bindemittel der Silberhalogenidkristalle vor mehr als 100 Jahren hat sich die Gelatine als unersetzlich erwiesen. Sie ist in den Silberhalogenidfilmen aber nicht nur Bindemittel für die Silberhalogenidkristalle, sondern auch für eine Vielzahl anderer Substanzen.

Andere polymere Bindemittel sind bisher nur als Zusatzstoffe im Einsatz. Ein vollständiger Ersatz der Gelatine ist trotz umfangreicher Bemühungen nicht gelungen [15].

Die Widerstandsfähigkeit der Gelatineschicht gegenüber den Filmverarbeitungsprozessen und der weiteren Nutzung der Filmmaterialien wird durch die Härtung der Gelatine erreicht. Durch die Härtung wird der Schmelzpunkt der Gelatineschicht und ihre Quellung gesteuert. In Kombination mit anderen Polymeren und oder Überzügen kann speziell die Kratz- und Abriebfestigkeit gesteigert werden.

Wenn der Film unter trockenen Bedingungen bei Raumtemperatur gelagert wird, so ist die Haltbarkeit der Gelatineschicht in der analogen Größenordnung wie die der Cellulosetriacetatunterlage [16].

Durch den Herstellungsprozeß der Filme werden die Mikroben durch den Einsatz eines modernen, organischen Härtungsmittels, eines in dieser Prozeßstufe flüchtigen Desinfektionsmittels und die Begußbedingungen abgetötet.

Ein Mikrobewachstum beginnt erst wieder bei Feuchtigkeitsgehalten der Gelatine über 20% [17].

Dieser Wert wird unter den Lagerbedingungen der Filme nicht erreicht, so daß die mögliche maximale Haltbarkeit der Gelatineschichten der Filme der FilmoTec erreicht wird

4. Silberbild

Auch das metallische Silber, welches der Informationsspeicher bei Schwarz-Weiß-Filmen ist, wird durch solche Faktoren wie .

Feuchtigkeit
erhöhte Temperatur
aggressive Gase (z.B.: Sauerstoff, Ozon, NO_x, SO_x)
Licht

abgebaut.

Der erste Schritt in dem Abbau des Silberbildes ist die Oxydation des elementaren Silbers unter Bildung von Silberionen, die in der Schicht wandern.

Diese gebildeten Silberionen können in Abhängigkeit von verfügbaren Anionen Salze oder kolloidales Silber bilden. Das Silber scheidet sich als Silberspiegel an der Schichtoberfläche ab oder bildet um das Ausgangssilberkorn gelb-braunes kolloidales Silber [18]. Elektronenmikroskopische Aufnahmen solcher Silberpartikel mit einer kolloidalen Silberwolke werden in [16] wiedergegeben.

Gleichzeitig wird unter dem Einfluß von Feuchtigkeit und Wärme das entwickelte, ursprünglich filigrane Silber zu großen Clustern umgelagert. Dabei tritt eine Verschiebung der Farbe vom neutralen Grau zu braunen Farbtönen auf [19,20].

Diese Prozesse sind aber meist nur dann effektiv, wenn die oben genannten Faktoren in Kombination wirken, d.h. erhöhte Temperatur mit höherer Feuchtigkeit in Gegenwart der aggressiven Gase oder des Lichtes [16].

Derartige Bedingungen sind bei den vorgeschriebenen Lagerungsbedingungen nicht gegeben. Bis auf Sauerstoff sind alle anderen Wirkfaktoren ausgeschlossen

5. Zusammenfassung

Die Produkte der Filmotec unterliegen einer umfassenden Kontrolle bevor sie an die Kunden ausgeliefert werden.

Wenn die ORWO Schwarzweiß-Filme in Übereinstimmung mit den zutreffenden ANSI- und ISO-Standards verarbeitet und gelagert werden, ist eine sehr lange Haltbarkeit zu erwarten. Das ist die Zeit, innerhalb derer die auf dem Film gespeicherten Informationen ohne signifikanten Verlust gefunden und gelesen werden können.

6. Literatur

1. Nuckolls, A. H.; Matson, A. F. J. SMPE, 27, (1936), 657 - 661
2. Cummings, J. W.; Hutten, A. C.; Silfin, H. J. SMPTE, 54(3), (1950), 268 - 274
3. Louvet, A.; Lavedrine, B.; Flieder, F. J. phot. Sci. 43, (1995), 30 - 35
4. Maurer, J. A.; Bach, W. J. SMPE, 31,(1938), 15 - 27
5. Calhoun, J. M. J. SMPE, 43(4), (1944), 227 - 266
6. Allen, N. S.; Appleyard, J. H.; Edge, M.; Francis, D.; Horie, C. V.; Jewitt, T. S. J. Photogr. Sci. 36 (1988), 34 - 39
7. Allen, N. S.; Edge, M.; Horie, C. V.; Jewitt, T. S.; Appleyard, J. H. J. Photogr. Sci. 36 (1988), 103 - 106

8. Allen, N. S.; Edge, M.; Appleyard, J. H.; Jewitt, T. S.; Horie, C. V.
J. Photogr. Sci. 36 (1988), 194 - 198
9. Edge, M.; Allen, N. S.; Jewitt, T. S.; Appleyard, J. H.; Horie, C. V.
J. Photogr. Sci. 36 (1988), 199 - 203
10. Allen, N. S.; Edge, M.; Jewitt, T. S.; Horie, C. V.
J. phot. Sci. 38 (1900), 26 - 29
11. Adelstein, P. Z.; McCrea, J. L.
J. Appl. Photogr. Eng., 7(6), (1981),
160 - 167
12. Brown, D. W.; Lowry, R. E.; Smith, L. E. NBSIR 83-2750
13. Brown, D. W.; Lowry, R. E.; Smith, L. E. NBSIR 84-2988
14. Adelstein, P. Z.; McCrea, J. L.
Photogr. Sci. Eng., 9(5), (1965),
305 - 313
15. Kragh, A. M.
The Science and Technology of Gelatin
1977, 439 - 474, Academic Press, London.
New York
16. Hendriks, K. B.
The Stability and Preservation of
Recorded Images in Imaging Processes
and Materials 8. Ausgabe, 1989
17. John, P.; Laue, E.
Abschlußbericht zum Postgradualstudium
„Fotochemie“ 1977 - 1979
18. Torigoe, M.; Ohmura, K.; Yagami, S.; Iwano, H.
Sci. Pub. Fuji Photo Film Co., Ltd. No.
29, (1984), 31 - 36
19. James, T. H.
Photogr. Sci. Eng. 9(2), 1965, 121 - 132
20. Strobel, L.; Todd, H.
Dictionary of Contemporary Photography
1974 Morgan and Morgan, Dobbs Ferry,
NY

Wolfen, 13.03.2003