特集

工業材料としての高分子フィルム
——写真用フィルム——

品川 幸雄

はじめに

写真用フィルムは、ゼラチンをバインダーとし感光性銀塩を含む、厚みでたかだか5~20 μ 程度の乳剤層を力学的にささえる支持体としての役割をもっている。

又、その際、疎水性のフィルムに親水性の乳剤層は容易には接着できず、接着性をだすための下塗層付与、もしくは表面処理が必要となる。更に写真として使われる時の種々の要求を満たすためには、カールバランス、アンチレレーション性、アンチスタチック性等、多くの機能付与が必要である。本稿では写真用支持体としての概説にあわせ、下塗、バックング層としての必要機能及びどのような考え方でそれらが付与されるのかを紹介してみたい。

1. 写真用フィルムの歴史

写真用支持体としては最初ガラスが使用されていたが、重く破損しやすく、かさばるという難点があった。しかし寸度安定性は極めてすぐれており、特殊用途には現在も使用されている。フレキシブルフィルムとしては1889年になってはじめて硝酸セルロース(以下NCと略)が実用化され、巻物とする事が可能になり映画へと発展していった。NCは写真用フィルムとして種々の観点よりすぐれた性質を有していたが、ニトロ基を含有するために発火しやすく、映画館で上映中に火災が発生したり、保存中に変質したフィルムが自然発火するトラブルが頻発した¹⁾。この対策として不燃性フィルムが研究され、セルロースジアセテート、セルロースアセテートプロピオネート等が実用化されたが、力学的強度と寸度安定性の両者を満たす点でNCにまさるものはなかった。

セルローストリアセテート(以下、TACと略)につい

ては、これを溶かす溶剤が工業的にはなく、DOWがメチレンクロライドの合成に成功してはじめて実用化されるようになった。TACは種々の点でNCをしのいでおり、1940年代にはTACへの切替が行われた。TACは、そのすぐれた性質ゆえに現在でも広く使われているが、工業製図や地図作成のための航空フィルム等の用途に対しては寸度安定性が不十分である事は認識されていた。その点を補うものとして1940年代後半になって次々と登場してきた合成高分子が写真用フィルムとして検討された。ポリスチレン(PS)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリカーボネート(PK)がその主たるものであり、PS、PKも一部実用化に迄至った。しかし、PSは吸湿寸度安定性は良好であるが、熱処理でも結晶性をあげられないために、熱に対する寸度安定性が悪く、力学的にも折れ曲がりによって、クレージングによる白化を起してしまう等の欠点があり、又、PKも熱膨張係数が大きい事、溶剤でクラッキングを起してしまう等の欠点があり、写真用フィルムのポストTACの主流はPETとなっていた。

PETは、二軸延伸し熱固定してやれば、写真用フィルムとして非常にすぐれた性質を示す。TACに較べて力学的強度は顕著に大きく、寸度安定性もはるかに良い。そのため、フィルムを薄くしたいマイクロフィルムや、寸度安定性が厳しく要求される印刷用感材では、PETフィルムがTACに置き代ってきた。

しかしながらPETフィルムも万能ではなく、屈折率が高くアンチハレーションの点で難点がある事、溶剤でのスプライスができずテープスプライスが必要である等、クリアできない点もあり、現在の写真用フィルムは、TACとPETに二分されている現状である。この二種のフィルムの比較をする事は、写真用フィルムとして必要な特性は何か、を如実に示す事になる。以下、その観点より述べるが、表1には、以上概説した写真用フィルムとして検討されてきた支持体の一般性状をまとめて示しておく。

Photographic Film Base

YUKIO SHINAGAWA

Ashigara Factory Technical Section of

No. 1 Production Department

FUJI PHOTO FILM CO., LTD.

富士写真フィルム(株)足柄工場第1製造部技術課

表1 写真フィルム用ベースの一般性状

(繊維素系ベースは可塑剤を含む)

	硝酸纖維素	酢酸酪酸纖維素	酢酸プロピオン酸纖維素	二酢酸纖維素	三酢酸纖維素	ポリスチレン	ポリエチレンテレフタレート	ポリカーボネート
比重	1.52	1.22~1.24	1.25~1.27	12.9	1.28	1.06	1.39	1.20
屈折率 ²⁵	1.50	1.48	1.48	14.9	1.48	1.59	1.64	1.58
ヤング率 dyne/cm ²	3×10 ¹⁰	2.7×10 ¹⁰	2.3×10 ¹⁰	2.5×10 ¹⁰	2.9×10 ¹⁰	2.9×10 ¹⁰	4.1~4.7×10 ¹⁰	2.0×10 ¹⁰
まげ弾性率 dyne/cm ²	—	4.0×10 ¹⁰	3.5×10 ¹⁰	3.2×10 ¹⁰	3.9~51×10 ¹⁰	4×10 ¹⁰	5.8~61×10 ¹⁰	2.9~3.3×10 ¹⁰
張力 dyne/cm ²	1.1×10 ⁹	0.78×10 ⁹	0.78×10 ⁹	0.88×10 ⁹	0.99~1.28×10 ⁹	0.77×10 ⁹	1.8×10 ⁹	0.79~0.88×10 ⁹
破断伸び %	30~40	20~60	40	25~45	25~45	3	110	100~120
吸水率(21℃, 24時間水中乾量基準)	4	3.4	—	7.0	5.5	0.04~0.06	0.5	0.3~0.5
屈曲強度(MIT, 0.1mm)回	—	30	30	35	45	90	>10,000	500
引裂強度(エルメンドルフ, 0.1mm)g	—	30~60	—	40	40	20	100	75
ガラス転移点℃	—	130	130	130	120	90	70	145
熱変形温度(ASTM D1637-59 T)℃	—	130	—	150	150	93	163	150
吸湿膨張係数 %/%RH	0.008	0.010	—	0.008	0.005	<0.002	0.002	0.002
熱膨張係数 %/℃	0.0027	0.006	—	0.006	0.005	0.0068	0.002	0.006
体積抵抗率 Ω-cm	—	10 ¹⁶	10 ¹⁵	10 ¹⁶	10 ¹⁶	10 ¹⁸	10 ¹⁸	10 ¹⁵
誘電率 (60c/S)	—	3.5	—	3.5	4.0	2.5	3.2	3.1
誘電体力率 (60c/S)	—	0.01	—	0.01~0.06	0.013	0.0001~0.0003	0.0020~0.0025	—
燃焼速度	速	緩	緩	緩	自己消火性	緩	緩	緩
略号	NC	ABC	APC	DAC	TAC	PST	PET	PK

2. TACとPETフィルムの比較

両者で顕著に異なる力学強度の差を表2に示す。特に写真フィルムとして問題になる引裂に注目すると、いったん引裂かれた後、それを伝播する力はPETはTACの2~3倍であるが、引裂くために最初に要する力はTACの約8倍であり非常に差がある。TACフィルムは手で引裂けるが、PETフィルムは困難である。この手で引裂ける事が映画用フィルムの編集作業では必要な事があり、スプライズ性の悪さと併せて、この分野をTACフィルムに譲る一つの要因となっている。

勿論、この強度ゆえにPETフィルムは、薄物フィルムとして使用される。

次に屈折率の点ではPETの方が高い。この事はPETフィルムをロールフィルム等に使用しようとする時に問題になるライトパイピング性の点で不利である。ライトパイピングとは、フィルムの日中装填時などにエッジから入った光が、内部全反射によって侵入しかぶらせる現象であり、乳剤層のゼラチンと写真フィルム素材の屈折率比によって決まるが、ゼラチンの屈折率1.54に対してPET 1.64と大きく、TACでは1.48と小さく、PETでおきやすい事がわかる。このためPETでは必ず染料ねり込み等の防止策が必要となる。

又、体積抵抗率はPET 10¹⁸Ω/cm, TAC 10¹⁶Ω/cmであり、PETの方が高く、発生した電荷は漏洩しにく

表2 TAC・PETフィルムの機械的性質

	TAC	PET
Tensile strength at break (kg/mm ²)	12	20
Tensile elongation at break (%)	25	140
Young's modulus (c.g.s.)	3.0×10 ¹⁰	4.0×10 ¹⁰
Tear strength (propagation) (g-cm/cm)	30	60~80
Tear strength (initiation) (kg/micron)	3	25

くスタチックマーク発生の危険性が高い。

3. TACフィルム

TACは融点(約300℃)と分解温度が近いために溶融製膜ではつくれず溶液製膜される。溶液製膜は他の方法に比較すると生産性が劣り、エネルギーコストの点からも不利であるが、品質的には透明性、平面性のすぐれたフィルムをつくる事ができる。現在、TACの製膜は世界でも数社しか行っていない。

図1にはTACフィルム製造のフローダイアグラム²⁾を示し、以下若干の説明を加える。

原料のTACフレークは、メチレンクロライドに若干のアルコールを加えた溶液に溶解され、これに可塑剤を添加して濾過するとドープと呼ばれる濃厚溶液ができる。これを鏡面のようにみがかれたドラム表面、又はエンド

図1 Flow diagram of triacetate base manufacture

レスバンドの表面に流延し、ある程度乾燥させ、自己支持性をもたせた後に剥ぎ取る。この剥ぎ取りタイミングによって可塑剤の表裏差分布、膜強度が大きく影響を受け、非常に重要である。剥ぎ取られたフィルムにはある程度乾燥された後に、写真乳剤層との接着性を出すための下塗層や、後述する種々の機能付与のためのバックニング層が塗布される。

TACフィルムの性質は、原料的には重合度、酢化度、可塑剤の種類と量によって大きく変化する。

一般的には、重合度が大きい程、酢化度が大きい程、機械的性質や耐熱性にすぐれ、寸度安定性が良い。写真用として使用される酢化度は60～62%位であり、非常に厳選されたセルロースが原料として用いられる。それは写真用乳剤が非常に敏感で少しの不純物に対しても反応を示し、かぶり、減感などのトラブルに直結するからである。

可塑剤は、写真用として次の観点より選択される。①水に抽出されにくい事(現像処理工程)、②沸点が高く蒸気圧が低い事(乾燥工程)、③疎水性である事(寸度安定性)、④熱、光、化学薬品に対して安定である事(写真性)等の観点を満たす可塑剤は少なく、世界のTACフィルムメーカーで、数種類の可塑剤が単独又は組み合わせられて使用されているにすぎない。最も有名なものはトリフェニルフォスフェート(TPP)であり、有機溶剤性はよいが水に対する溶解度は極めて低く、疎水性付与の点からも広く用いられている。

4. PETフィルム

今さら述べる迄もなく良く知られたPETは、結晶性

高分子であり、二軸延伸を行い、熱処理をすると、微細な配向結晶を生じ、強度が著しく上昇し、熱的にも湿度的にも寸度の安定したフィルムを得る事ができる。

写真用PETフィルムの場合、分子量、約20000の乾燥ペレットを押し出し機により280～300℃に加熱熔融し、冷却ドラム上に押し出し、縦及び横方向に各々、3～4倍の延伸をした後、適度な熱固定をして巻取る事になる。この際、延伸条件や熱固定条件がフィルムの機械的性質、寸度安定性、平面性に大きな影響をおよぼす。

PETフィルムでは、TACではほとんど問題にならなかった光学的性質について述べなければならない。一つはPETペレットその物が有する黄色の着色であり、その原因はポリエンらしいと言われているが、まだ明確になっていない。ペレットの再生利用を行うケースのように熱履歴が増えると黄色味は強くなり、商品価値の低下につながるが、又、紫外線の吸収が増大する事により印刷感材では焼き付け時の感度低下を起す事がある。

通常用途では大きな問題にならない吸収が、写真用フィルムでは致命的になるケースもでてくる。

又、熔融製膜の宿命であるが、工程中に滞留部があると、熱分解を生じ、分子量低下や高分子量物生成がおきる。これら変成物が流出すると、汔故障、スジ故障、着色物故障となるが、これらも又、写真用フィルムでは致命的であり、滞留物をなくす事が非常に重要である。

5. 写真用フィルムとしての機能性付与

疎水性であるPET、TACフィルムに親水性の乳剤層(ゼラチンバインダー)を直接塗布しても必要な接着力は得られない。写真フィルムの接着は乾燥時のみならず、現像工程の中のアルカリや酸の水溶液中で乳剤層が膨潤したゲル状態でも強固な事が要求されるので後述するように、下塗層付与、表面処理等、種々の工夫がされる事になる。

上記の乳剤層の接着の他に写真用フィルムには、帯電防止性、アンチハレーション性、カールバランス、滑り性、耐傷性等、多くの機能が要求され、図2に示すようなバックニング層が設けられる。そこではバックニング層用接着層も広義に下塗層と定義されている。

図2Aのようにベースの両面に下塗を付与する品種はレントゲンフィルム、印刷用フィルム、カラーカットフィルム等、シートとして用いられ、カールバランスが重要なものがあげられる。図2Bのようにアルカリ可溶性カーボンバック層を付与する品種は、映画用フィルム、シングル8等、アンチハレーション性、帯電防止性を強く要求されるものである。図2Cのように透明バック層を設ける品種としては、間接レントゲンフィルム、航空

図 2

フィルム等があげられるが、品種毎のニーズによってバック層の機能は千差万別ものとなる。

6. 下 塗 層

TACフィルムの下塗は、初期にはTACと良く接着するポリマーを第一層とし、その上に同じポリマーを含むゼラチン分散液を第二層として塗布した重層下塗が用いられた。これら易接着性ポリマーとしてはNC、DACが選択された^{3, 4)}。

その後、サリチル酸によって分散したゼラチン、NC分散液にメチレンクロライドを加え、TACフィルムの表面をエッチングする事により単層で下塗する方法が見いだされ、更にゼラチン分散液にグリセロールやホルムアルデヒド等の硬膜剤を加える方法⁵⁾として発展していった。ゼラチン分散物のTACベースへのエッチングによるアンカリングの概念を図3に模式的に示しておく。

又、表3⁶⁾には、特許より見る各社の下塗液組成を示す。

その他、強アルカリ水溶液でTAC表面を処理する鹼

化法⁷⁾、無水マレイン酸共重合体等によるポリマー下塗⁸⁾も見られるが、TACの汎用溶剤での良膨潤性ゆえに、ゼラチン分散下塗が主流となっている。

それに較べてPETフィルムでは、化学的に安定で汎用溶剤に膨潤したりおかされないため、上述したゼラチン分散液の考え方では容易に接着力が出せず、種々の方法が検討されている。

初期に行われた試みは、TACの重層下塗と同様な発想であり、PETと親和性が高く接着性の良いポリマーを第一層とし、第二層には第一層ポリマーと乳剤層ゼラチンの両者に親和性のある層を設ける考え方であった。第一層ポリマーとしては、非晶性ポリエステル、塩酢ビ共重合体、ポリビニルアセタール等が選択され、第二層としては、ゼラチンあるいはゼラチン-NC分散液が用いられた。この似たものを順次ならべていって接着力を得ようと言う考え方は、PETフィルムが写真用として使われはじめた年代の各社共通のものであった。

PETフィルムは、各種表面処理によって比較的容易に表面活性化する事が出来る。コロナ放電では極く表面であるがカルボニル基等が導入されPETフィルムは自着性を示すようになる。紫外線処理では極く表面の活性化効果に加え、内部10μ程度迄、酸化分解による分子量低下が起る事が報告されている⁹⁾。又、火炎処理¹⁰⁾は酸化炎による表面の酸化であるが、表面WBL層の除去、表面粗化、表面結晶化も伴っていると言われる。

図3 ベース下塗層との密着機構

表3 ゼラチン下塗液組成

(A) GAF		(B) Ag・Gev		(C) Do Pont	
ゼラチン	0.73	ゼラチン	0.9 g	ゼラチン	0.7
水	1.33	水	200 cc	水	15.5
酢酸	1.20	P-トルエンスルホン酸	3.4 g	酢酸	0.8
ジフェニルスルホン	1.34	エタノール	250 cc	メタノール	15.5
メタノール	75.53	アセトン	550 cc	ジアセトンアルコール	15.2
アセトン	19.87			酢酸エチル	52
合 計	100 部	合 計	1,000 cc	合 計	100 部

以上の様な表面処理 PET フィルムに、ゼラチン分散液による下塗をすると、コロナ放電では接着力がでないが、後二者ではよく接着し、この PET の系でもゼラチンのアンカリングが関与している事が示唆されている。次に水系ラテックスを用いたポリマー下塗があるが非常に有効である。塩化ビニリデン系共重合体ラテックスを PET フィルムの未延伸時に塗布し、ついで延伸後に第二層のゼラチンを塗布する方法は¹¹⁾、代表的なものであり、その他、塩ビ系共重合体、ブタジエン系共重合体等も用いられる。これらポリマーはいずれもゼラチンに較べると弾性率は低い事が重要であり、又、共重合体成分の中にアクリル酸等の酸成分を有する事が特徴的である。

7. バッキング層

写真フィルムに塗布された乳剤層の吸湿量は図4のとおり、フィルムより1オーダー高いために表裏の寸度差を生じカールを生じる事になる。

表裏の寸度変化と生じるカールの関係は図5のように図式化され、Umberger¹²⁾によって(1)式のように定量

$$C = \frac{1}{\rho} = \frac{6(E_2/E_1)(a_1/a_2)(\beta_2 - \beta_1)}{1 + (a_1/a_2)\{4(E_2/E_1) - 1\}} (H_c - H_0) \quad (1)$$

(夫々の記号については図5を参照)

化された。そこでは、フィルムと付与された層の厚みと弾性率がきく事がわかる。ゼラチンを主体とした乳剤層付与の場合、70~100%の湿度ではゼラチン弾性率は低く、フィルム自体でカールが決まってしまうが、低湿では乳剤層の寄与が大きくなって来る。

写真フィルムのカールは、自動現像機での搬送性や、撮影時、焼き付け時の局所的なピントのボケ等のトラブルとなる困った現象である。

カールバランスのためにバッキング層としてゼラチン層を付与するのは、乳剤層はハロゲン化銀等を含むので完全なバランスはとれないが、最も有効な方法である。

ハレーションと呼ばれる現象は、乳剤面を通過して写真フィルムの中に入って来た光が、バック面で反射して再度、乳剤層に入り乳剤を感光させる事によっておきる。

図6にその様子を模式的に示すが、ひどい時にはできあがりの像の輪郭がぼけてしまうが、そこ迄いかなくても、シャープネスの低下を招き、写真性能を大きく損ってしまう。この現象は屈折率の高い PET フィルムでより大きな問題となってくる。

その防止策としては、図6にみるように乳剤の最下層へのハレーション防止層付与、フィルム自体の染色やマット剤混入、染料もしくはカーボンブラックを含有したバッキング層の付与があげられる。

図4 各湿度における平衡水分量

- a : 厚み
- E : 弾性率
- β : 吸湿膨張係数
- H_0 : カール0の時の RH
- H_c : カールcの時の RH

図5 フィルムのカール

図6 ハレーションの発生モデルと防止方法

帯電防止は、バックング層の最も重要な機能の一つである。特に最近の乳剤の感度アップ、高速度撮影化、迅速現像処理化の状況の中では、帯電防止されていない写真フィルムではひどいスタチックマーク発生となり、写真画像は見るに耐えないものになってしまう。

帯電防止の基本的考えは、まず発電させない事、そして発電されても放電圧に達する前に漏電させてしまう事、もしくは電荷を安定化してしまい放電させない事である。詳細はのべないが、発電させないためには問題となる場所の材質と帯電列をあわせる事が種々の帯電圧調節剤を用いて行われる。そして漏洩させるためには導電性ポリマー、金属酸化物等をバックング層に含有させ、表面電気抵抗を下げる。一般に帯電防止のためにはこれらの考えを組み合わせ使用するが、最近では放電しても放電光が画像形成する乳剤層に達する前に吸収してしまうような試みも併用されてきた。

バックング層の機能としてはさらに滑り性付与、耐傷性付与、耐ブロッキング性付与等、詳細すると枚挙にいとまがなく割愛するが、以上の様な機能が写真感材による様々なニーズや、既に述べてきたTAC、PETフィルムの特性を踏まえ千差万別な組み合わせで付与され、満足すべき写真フィルムになる事になる。

おわりに

駆け足で写真用フィルムを概説したが、支持体として

のフィルムの状態と機能付与のための下塗層、バックング層によって発現する性質は独立しているかの印象を与えた感があるが、最終的に発現してくる性質は実にフィルムの状態の影響を強く受ける。製膜、流延条件の厳密な規定なくしては最終品質の一定化は困難である。

PET、TACフィルムとも写真フィルムとして必要な状態コントロールには、微妙な“生ものを取扱う”感覚が必要であり、その一定化はまだ今後の課題として残っている部分が多い。

文 献

- 1) J. M. Calhoun, "An Improved Safety Picture Film Support" in *Progress in Photography 1940~1950*, 130, The Focal Press.
- 2) E. G. Couzens, "Film Casting Process"
- 3) Brit. 546,825
- 4) U.S. 2,939,806
- 5) E. G. Couzens, "Film Casting Process"
- 6) U.S. 2,461,474, Brit. 990,477, Belg. 666,385
- 7) 特公昭 40-2276
- 8) DP 1,040,898
- 9) P. Blais et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 1895 ('73)
- 10) U.S. 2,704,382
- 11) U.S. 2,779,684
- 12) *Photogr. Sci. Eng.*, 1, 69 ('57)

(昭和60年4月15日受理)