

Nedbrydning af fotografisk materiale.

Mogens S. Koch

Vil man bevare fotografisk materiale for kommende generationer, må man planlægge for fremtiden, d.v.s. i perioder på mere end 100 år. Det indebærer, at en lang række faktorer som umiddelbart virker uskadelige på langt sigt vil kunne ødelægge billederne og begrænse deres holdbarhed.

Lang/evig.

Selvom materialet ikke har lidt nogen synlig form for skade gennem årtier, er det ingen garanti for en lang/evig holdbarhed. Ændringer i det omgivende miljø vil kunne igangsætte en katastrofal nedbrydning i løbet af en ganske kort periode.

Nedbrydning af både sort/hvidt - og farvemateriale kan forårsages af mange faktorer. Normalt skelnes der mellem to hovedgrupper:

Interne årsager.

Dette område dækker over bestanddele i det materiale, som film og papir fremstilles af, samt over de stoffer fra fremkaldning og fiksering m.v., som kan igangsætte en nedbrydning.

Eksterne årsager.

Dette område dækker over bestanddele og faktorer fra det miljø, hvori det fotografiske materiale opbevares, som kan igangsætte en nedbrydning.

Som tidligere nævnt kan det materiale, som film og papir fremstilles af, ofte anrette skader efter nogen tids opbevaring. Som eksempel kan nævnes cellulosenitratnegativer, der afgiver gasser, som efterhånden vil opløse billederne til pulver. Altså en film med indbygget nedbrydning.

Interne årsager

RC/PE.

De i dag meget anvendte RC/PE-materialer (plastikpapir) til sort/hvid kopiering har en ringere holdbarhed end de ældre og gennemprøvede barytpapir typer. RC/PE-laget eller „plastikcoatningen“, som bærer den sølvholdige emulsion, vil nedbrydes af ultraviolet stråling og kemikalier. Desuden er der en mindre mængde sølv i emulsionen og deraf følgende finere komstørrelse, hvilket gør at sølvet lettere angribes. Desuden kan det underliggende lag ikke absorbere en evt. skadelig påvirkning på grund af ugennemtrængeligheden af RC/PE laget, som det sker i barytlaget.

En forbedring er der sket gennem de senere år. Dels er plastik kvaliteten forbedret, dels er der nu indbyggede stabilisatorer til beskyttelse af billedsølvet. De skal dog tones for at være brugbare til arkivbrug.

Farvestoffer.

Det bør også nævnes, at farvestofferne i såvel farvenegativ-film som farvelysbilleder og farvepapir uundgåeligt vil blive udbleget både ved opbevaring i lys og i mørke.

Restkemi.

Ligeledes vil uhensigtsmæssig behandling af film og papir ved fremkaldning, fiksering og udskylning efterlade restkemikalier i billedet som kan anrette alvorlige skader. Restkemikalier vil danne farvede pletter eller et farvet slør over billedet. Sløret vil typisk først dannes langs kanterne for at brede sig ind mod centrum. Sløret kan antage forskellige farvenuancer fra brunligt til kraftigt gule farver eller metallisk glinsende sølvgrå nuancer.

Eksterne årsager

Den anden hovedgruppe af nedbrydningsårsager omfatter alle påvirkninger af det fotografiske materiale fra det omgivende miljø. Som eksempler kan nævnes høj fugtighed og høj temperatur, der kan skade billederne direkte, ved at den fotografiske emulsion opløses og blive klæbrig. Det kan medføre, at emulsionen vil klistre fast til f.eks. negativkuverten og/eller falde af basen, hvis billedet udtørres igen.

Desuden vil mikroorganismer (svampe og bakterier) have ideelle betingelser for at udvikle sig under høj luftfugtighed og høj temperatur. Mikroorganismene nedbryder negativer og fotopapirer, idet de ernærer sig ved at omsætte papirfibre og bindemidlet i den fotografiske emulsion. Sker dette, er det umuligt at redde billederne.

Luftforurening.

Andre eksterne nedbrydningsfaktorer kan nævnes: Forurening fra atmosfæren især svovlforbindelser som svovldioxid (SO₂) og svovlbrinte (H₂S) - lugten fra rådne æg - vil anrette alvorlige skader på fotografiske materialer.

Fra almindeligt sølvtøj ved man, hvor hurtigt det „løber an“. Det er sølvet der omdannes til sølvsulfid Ag₂S af svovlforbindelser i luften. Nøjagtigt det samme sker på sølvholdige fotografier. Her kan man bare ikke „pudse“ billederne, uden at beskadige selve motivet. *Se fig. 1+ 2.*

Emballage.

Kuverter, der indeholder syrer, evt. holdt sammen af en dårlig hygroskopisk lim, vil også kunne nedbryde emulsionen. De meget udbredte halvtransparente pergamynkuverter indeholder ofte syre og er sammensat med dårlig lim, hvilket allerede har forårsaget mange skader på fotografisk materiale. *Se fig. 3.*



Fig. 1. Anløben sølvstige.



Fig. 2. Pudset sølvstige.



Fig. 3. Negativ med udblegning efter „limsøm“ på midten.

Inventar.

Billedarkiver er for det meste indrettet med reoler, skabe og skuffedarier af spån- eller finerplader. På længere sigt er dette meget uheldigt, da billedmaterialet vil nedbrydes ved påvirkning af den formaldehyd, som pladerne uundgåeligt afgiver.

Lys.

Billeder - især farvebilleder og sort/hvide billeder på plastikcoatet papir vil udbleges hurtigt, når de udsættes for lys, specielt ultraviolet stråling, fx. fra solen eller lokalebelysning

med lysstofrør. Dette fænomen kan man ofte iagttage på lidt ældre familiebilleder, som har stået eller hængt fremme igennem en årrække. For farvebilleder gælder der det specielt uheldige forhold, at de, som tidligere nævnt, også udbleges ved mørk opbevaring - men dog langsommere.



Fig. 4. Der ses en udbleget oval efter en montering.

Brugsskader.

En sidste, men dog også meget alvorlig ekstern nedbrydningsfaktor, som bør nævnes, er de skader og den nedslidning, vi i den daglige brug udsætter originalmaterialet for. Utallige fingeraftryk, ridser, knækkede og på anden måde ødelagte billeder, vidner om vor egen mangel på respekt og hensyn - ikke bare til opbevaring - men til hele bevaringsproblematikken omkring fotografiske materialer.



Fig. 5. 13x18 cm, glaspladenegativ med fingeraftryk.

Sammenhæng.

Ingen nedbrydningsfaktorer, hverken interne eller eksterne, virker uafhængigt. De påvirker hinanden og forløber derfor med stor og accelererende virkning. Eksempelvis vil høj luftfugtighed og høj temperatur, foruden direkte skade på billederne, også

virke inddirekte ved at skabe gode vækstmuligheder for mikroorganismer, ligesom alle kemiske reaktioners hastighed vil øges. En ulykke kommer sjældent alene!

Komplekse.

Det er mange forskellige og tit komplekst sammensatte materialer, som har været brugt til fotografisk billeddannelse. Det er ensbetydende med, at vi står overfor mange former for nedbrydning og nedbrydningsmekanismer, afhængig af materiale og miljø.

For overskuelighedens skyld vil vi gennemgå det under følgende tre hovedgrupper.

1. Det billeddannende element.
2. Bindemidler.
3. Det bærende medium - også kaldet basen.

1. Det billeddannende element.

Langt de fleste fotografiske teknikker bygger på metallisk sølv som det billeddannende element. Men også andre, som platin, jernforbindelser og organiske farvestoffer har været og bliver stadig anvendt. Desuden en lang række pigmenter i de såkaldte pigment- eller permanentprocesser.

Platin.

Det mest stabile materiale er platin, der ligesom guld er et ædelt metal. Ved stuetemperatur dannes et meget tyndt, stærkt vedhængende oxidlag, som beskytter platinet mod videre korrosion. Derfor bliver platintonede sølvbilleder og platintryk ikke så nemt angrebne, da de er resistente overfor oxid og sulfidangreb, men kan „smitte af“ på papir eller karton som de ligger i direkte kontakt med, og derved forårsage nedbrydning af papiret.

Sølv.

Anderledes er det med sølv, som har stor affinitet over for sulfidholdig luft og oxiderende gasser. Et vigtigt aspekt i denne sammenhæng er, at billeder med store sølvpartikler anløber mindre end billeder med små sølvpartikler. De små sølvpartikler ses ofte som tætte ovale eller runde klumper i et mikroskop kendt som fotolytisk fremkaldt sølv, mens de større sølvpartikler ligger som snoede, sammenfiltrede tråde, kendt som kemisk fremkaldt (filament) sølv. Denne forskel i partikelstørrelse skyldes anvendelse af forskellige fremkaldelsesmetoder.

Fotolytisk.

Fotolytisk fremkaldt sølv findes i de såkaldte udkopierings-teknikker (POP) som for eksempel i Albuminbilleder. Her dan-



Fig. 6. Fremstillingsproces for POP.

nes sølvet ved en belysning af sølvforbindelsen uden efterfølgende fremkaldelse, men med fiksering og evt. toning.

Filament.

Det kemisk fremkaldte filament sølv findes i de såkaldte udfremkaldelsesteknikker (DOP) som for eksempel i de moderne gelatineemulsioner i film og papir. Altså med fremkaldelse og fiksering efter eksponeringen. Når fotografiske materialer med store sølvpartikler bliver mindre anløbne af sulfid end materialer med små partikler, skyldes det den sammenlagte mindre kornoverflade, i forhold til massen af kornene.

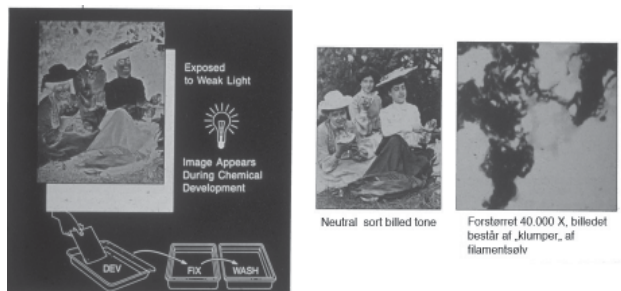


Fig. 7. Fremstillingsproces for DOP.

Sulfidskader på sølvholdige billeder

Sulfidangreb.

Metallisk sølv bliver meget let angrebet af sulfidholdig luft som f.eks. hydrogensulfid H_2S . Det omdannes til tungtopløseligt sølvsulfid Ag_2S , der er sort og lægger sig som en tynd film henover sølvoverfladerne. Daguerreotypier får meget let denne form for nedbrydning, såfremt der kommer luft til pladen.



Fig. 8. Man ser det anløbne i kanten af hvor der har været en montering.

Svovl fra montering.

Ved papirpositiver kan det komme fra atmosfæriske svovlforbindelser, men normalt kommer det fra selve basen eller det papir, det er monteret på. Det er sjældent, der er så store mængder forureninger i luften, at det alene kommer herfra, men kan let medvirke i forbindelse med oxidationsskader.



Fig. 9. Udblegning af billedsølv p.g.a. limklatter.

Svovl fra fikser.

De mest normale skader af sulfidangreb opstår i forbindelse med restkemikalier fra forarbejdningen, specielt restindhold af fiksert salt $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ og overbrugte fikserbade. Fiksert salt er en svovlforbindelse, der med tiden nedbrydes og angriber det sølv, som findes i emulsionen, specielt i forbindelse med høj luftfugtighed kan nedbrydningen ske meget hurtigt.



Fig. 10. eksempel på dårligt udskyllet positiv, hvor svovlen har omdannet billedsølvet til sølvsulfid.

De synlige symptomer på sulfid nedbrydning er forskellige for fotolytisk og kemisk fremkaldt filament sølv.

Filament sølv.

I kemisk fremkaldt sølv bliver højlysene angrebet først, fordi her findes de mindste sølvkorn. De bliver gule, svækkes og mister detaljer indtil hele billedet er angrebet. Sådanne ændringer kan ske meget hurtigt, såfremt der er meget thiosulfat tilstede.

Der skal gøre opmærksom på, at det på filament sølv kan være meget svært at se sulfidangreb, såfremt der også er oxidations angreb. Ofte vil det blive bestemt som et oxidationsangreb på grund af metalspejlet på overfladen, og man vil derfor nemt „glemme“, at der også kan være en sulfidnedbrydning.



Fig. 11. Eksempel hvor man ser mangel på tegning i højlysene.



Fig. 12. Samme billed i reflekteret lys, så man ser sølvspejlet.

Fotolytisk sølv.

For fotolytisk sølv er det mere karakteristisk og har flere stadier. Også her angribes højlysene først, mens mellemtonerne forbliver længere neutrale, før de bliver gullige. Det er på grund af en partiel konvertering af sølvbilledet til sølvsulfid, som forstørrede enkelte korn og de større, delvis sulfidomdannede, korn har nye absorptionskarakteristika og fremkommer derfor mere neutrale.

Den anden sulfidnedbrydning af emulsionen består af dårlig behandling under processerne i overbrugte fikserbade, det er altså restmængder af restkemi i emulsion og base.

Fiksernedbrydning.

I fikseringsprocessen er der forskellige stadier hvor de forskellige komplekse forbindelser er mere eller mindre udskyllelige. Jo mere thiosulfat der er tilstede, des lettere udskyllelige bliver de komplekse forbindelser. Såfremt et overbrugt fikserbad er benyttet, er der stadig svært udskyllelige forbindelser tilbage, som danner komplekse forbindelser, og i konsekvens heraf har man fremstillet et fotografi med ringe holdbarhed.

Overbrugt fikserbad.

Billedstabiliteten er meget forskellig for et billede, der er fikseret i en overbrugt fikser og for et, der er fikseret i en frisk fikser, men som ikke er ordentligt udskyllet. De ikke eksponerede områder, fikseret i en overbrugt fikser, bliver misfarvet med en gulbrun tone af sølvsulfid, der er slutproduktet af nedbrudte sølvthiosulfater.

Tilstedeværelse af sølvthiosulfater i de billeddannende områder danner sølvsulfid af sølv både fra selve billedet og fra thiosulfaten. Slutresultatet bliver gulligt og falmet, men med større højlys detaljer (densitet) på grund af sølvsulfidens tilstedeværelse, end hvis der kun havde været thiosulfat tilbage. For alle sølvbilleder er den misfarvede effekt af tilstedeværende sølvthiosulfat tydelig, mens sværtning og misfarvning er en god indikator for tilbageblevne sølvthiosulfater i fotolytiske sølvbilleder.



Fig. 13. Eksempel på dårligt fikseret positiv, der ikke er skyllet ud eller overbrugt fikser.

Oxidationsskader på sølvholdige billeder

En anden vigtig nedbrydningsmekanisme på sølvholdige fotografier er oxidationsskader, der opstår, når sølv bliver angrebet af et bredt spektrum af oxidanter, som omdanner

metalliske sølvatomer til reaktive, mobile, farveløse sølvioner, der kan vandre frit rundt i emulsionen, placere sig et nyt sted og i en anden fysisk form end oprindeligt.

Forskellig fra sulfidnedbrydningen, der kan ses som en misfarvning af sølvgenstande, er oxidering kun et problem for sølvpartikler i meget små størrelser. Fotografier er netop bygget op af meget små sølvkorn, der derfor er meget sårbare overfor oxiderende nedbrydning. Grunden er, at fotografiske sølvkorn har en ekstrem stor overflade i forhold til massen i modsætning til andre sølvgenstande. Jo mindre et sølvkorn er, des nemmere og hurtigere bliver det angrebet.

Den store fare ved oxidationsskader er, at sølvionerne eller sølvforbindelserne er farveløse og derfor ikke er med til at deltage i billeddannelsen ved at kunne absorbere lys.

Nedbrydning ved oxidering er en fortløbende proces, der ender med, at sølvet igen bliver til metallisk sølv. Dette sølv går altså fra det oprindelige billedsølv og lægger sig, som slutprodukt, ofte på overfladen som et spejl. Faren ved dette sølvlag er, at det kan tiltrække andre sølvforbindelser og dermed accelerere nedbrydningen og skadens omfang.

Oxidativ nedbrydning medfører en lang række komplekse kemiske reaktioner. Mange oxidanter kan i små mængder forårsage en kraftig nedbrydning.

Oxidationsskader.

Oxiderende luftarter er ofte produceret af industriens forureninger, bilers udstødningsskader, kraftige elektriske motorer, oliebaseeret maling og dårlig kvalitet af karton. Man bør derfor være meget opmærksom på mulige kilder til oxidationsskader i fotografiske arkiver og samlinger.

Luftfugtighed.

Et kontrolleret lavt indhold af fugtighed i luften er med til at nedsætte muligheden for angreb. Fugtighed spiller en central rolle i oxidation af sølv dannede billeder. Under lav fugtighed finder der kun lidt eller ingen angreb sted, mens muligheden stiger kraftigt ved høj luftfugtighed. Derfor anbefales 30% - 40% RH. Temperaturen påvirker også hastigheden, hvormed materialet bliver angrebet, langsomt ved lav temperatur og hurtigt ved høj temperatur - som alle kemiske reaktioner.

Den synlige effekt af oxidationsskader er forskellig, alt efter hvilke former for sølvbilleder, der er angrebne.

Fotolytisk.

For fotolytiske sølvbilleder sker der en meget hurtig svækning af højlys detaljerne, hele motivet svækkes - dog langsommere - og billedtonen skifter og bliver varmere. Højlyset i fotolytiske sølvbilleder har mindre og færre sølvkorn end i skyggerne, hvilket gør højlysene mere følsomme for de oxidative angreb. Tabene af detaljer i højlysene gør billederne fladere, og de mister deres tredimensionale effekt, f.eks. i ansigter. Tab af detaljer i højlys sker ved nedbrydning i alle fotografiske materialer, men mest og hurtigst i de teknikker, som er dannet ved fotolytisk sølv.

Filament.

For filament sølv er den generelle situation bedre. Der vil også her ske tab af detaljer i højlysene og et farveskift af

billedtonen til mere gulligt-brunt. Billedet vil dog være meget længere om at nå et totalt nedbrudt stadium, fordi filament sølv er kraftigere og større i sin struktur, og giver den sort billedtone. Ved nedbrydning „brækker“ filamenttrådene i kortere og mindre stykker, men bevarer evnen til at absorbere lys. Resultatet er dog, at der sker det omtalte farveskift i billedtonen - da de enkelte partikler bliver mindre - til gulligt-brunt.

Sølvioner.

Som tidligere nævnt ændre oxidation sølvatomer til sølvioner, der frit kan vandre. Ofte vil de danne et blåligt metalag i overfladen på en fotografisk emulsion, hvad enten det er et gelatine-, kolloidium- eller albuminlag.

Sølvvandring og sølvspejl er altså et resultat af nedbrydende oxidering og kan findes i næsten alle fotografiske teknikker med sølvforbindelser, hvor der er et separat lag af et bindemiddel. Det forekommer oftest i fremkaldelsesteknikker, men opstår ikke i teknikker uden en binder som f.eks. i saltkopier.

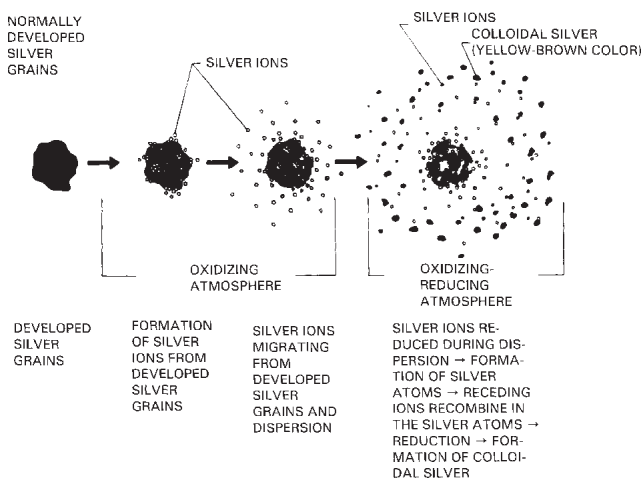


Fig. 14. Skema af Klaus b. hendriks, der viser en skematisk nedbrydning af sølvkorn.

Komplekse jernsalte.

De to komplekse jernsalte - som findes i Cyanotypier - er ferriammoniumcitrat og kaliumferricyanid $K_3(Fe(CN)_6)$. Disse komplekse forbindelser er for det meste stabile under normale opbevaringsforhold, men er følsomme for fotomekaniske skader og alkaliske miljøer.

Ved at udsætte et cyanotypi for lys, ændrer de blå jernforbindelser sig kemisk til farveløse forbindelser, og også ved opbevaring i alkaliske miljøer vil der ske en ændring, så forbindelserne vil blive farveløse.

Sommetider kan man være heldig, at reaktionen går tilbage ved mørk opbevaring, men man bør dog ikke udsætte billedet for risikoen for at forsvinde totalt ved udstilling eller opbevaring.

Pigmenter og farver.

I fotografiens fødsel var der mange forskellige teknikker, så dette må betragtes som en generalisering af emnet.

I det 19-århundrede bestod mange kopieringsteknikker af de såkaldte pigmentprocesser, hvor man - i modsætning til

farveprocesser - brugte relativt stabile pigmenter. I farvede teknikker brugte man ofte organiske eller syntetiske farvestoffer, der ikke var så stabile som pigmenterne.

Pigmenterne er oftest oxider eller salte af metaller, og de havde en fremragende stabilitet i forhold til sølvbilleder. Pigmenterne kan udvise små ændringer i forurenede luft og lidt forskellig stabilitet overfor lyspåvirkning, men normalt er alle teknikker, hvor pigmentet er opløst i gelatine eller gummiarabicum ret stabile.

Pigmentprocesserne blev også kaldt for permanent-processerne og kendes under navne som f.eks. kultryk, carbrottryk, gummitryk, olietryk eller bromolietryk.

Ustabile farver.

Organiske og syntetiske farver er som gruppe meget mindre stabile end andre pigmenter specielt overfor lyspåvirkning. Stabiliteten af de forskellige syntetiske farver er meget forskellig både ved lyspåvirkning og ved mørk opbevaring. Ved mørk opbevaring bliver de oftest påvirket af fugtighed, temperatur og forurening, men selv ved gode opbevaringsforhold vil der opstå en udblegning i mørke.



Fig. 15. Kunstigt udbleget farve billed ved 90°C og 60% RF, fra venstre reference, i midten 2 uger og til højre 12 uger.

Indfarvet/håndkoloreret.

Farvede billeder forbinder de fleste med moderne farvefilm og farvepapirbilleder, men mange gamle positivkopier er blevet indfarvet eller håndkoloreret. Man må derfor være meget opmærksom overfor arkiverings- og udstillingsbetingelser af kolorerede fotografier.

Specielt vigtigt er det at identificere kolorerede albumbilleder. Disse må man være meget varsom med. Albumfotografier, der har været opbevaret i lys, har ingen farve tilbage, samtidig med at dette medvirker til hurtigere nedbrydning af billedet. Faktisk er det ofte kun kolorerede albumbilleder, der har været opbevaret i album - eller mørke, som idag har bibeholdt deres originale farve.

2. Bindemidler.

De billeddannende stoffer ligger i langt de fleste fotografiske teknikker indlejret i et bindemiddel, som i mange tilfælde også sikrer hæftningen til selve det bærende medium.

Bindemidlerne spiller en meget vigtig rolle i billeddannelsen og stabiliteten af det fotografiske materiale. Kendskabet til bindemidler og deres stabilitetsegenskaber er derfor vigtig for forståelsen af de forskellige teknikker.

Gelatine.

Gelatine er et af de almindeligste bindemidler, som er blevet brugt i fotografiens udviklingshistorie. I de sidste 70 år har den været ene dominerende i de fotografiske materialer, der har været brugt af såvel amatører som professionelle.

Gelatine er en ren klar lim, der fremstilles af dyreknogler, især kalvefødder og oksekogler. Det er ingen ren kemisk forbindelse, men et såkaldt kolloid bestående af proteiner.

Fugtfølsom.

Gelatine er følsomt overfor fugt, idet det kvælder (svulmer op) under indtagelse af vand. Gelatine bliver flydende omkring 30°C., men bliver igen fast ved lavere temperaturer. Gelatine kvælder ved både højere og lavere pH-værdier end dets isoelektriske punkt - for de fleste fotografiske materialer omkring pH 4,9.

Gelatine kan nedbrydes af både baser og syrer. Gelatine nedbrydes meget effektivt af mikrobielle angreb f.eks. i forbindelse med oversvømmelse af vand. Som næsten alle mulige andre materialer er gelatine også truet af luftforurening.

Nedbrydningsændringer i gelatine kan gøre gelatinen mere sprød, så den let knækker, og få den til at krympe, så den går i flere stykker, da den stadig kan hæfte visse steder på basen. Eller få den til at blive blødere med tendens til at kvælde mere i fugtige miljøer.



Fig. 16. Eksempel på vandskaded gelatineemulsion.

Kvældning.

Denne kvældning og blødgøring kan ofte skabe problemer i forbindelse med f.eks. plastik negativkoverter i fugtige miljøer. Den blødgjorte gelatine vil klæbe fast til plastikcoverter, og selvom man er så heldig, at den ikke klæber permanent fast, vil der kunne opstå blivende ændringer i gelatinelaget, især ved pres. Kvældning kan også tillade oxiderende gasser lettere at angribe billedsølv.

Absorberet svovlsyre H_2SO_4 kan nedbryde aminosyrerne i gelatinens proteiner ved at skille dem fra hinanden og om-danne dem til f.eks. ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$.

Mikroorganismer.

Da gelatine er et udmærket, ja faktisk det bedste, nærings-substrat for bakterier, vil der ske uoprettelige skader, hvis de fotografiske materialer opbevares i varme og fugtige miljøer.

Kontrol over fugtigheden i opbevaringsfaciliteterne kan forbedre holdbarheden af det fotografiske materiale, hvis man holder sig under visse grænseværdier. Det bedste man kan gøre for de fotografiske materialer, er derfor at holde en rimelig lav luftfugtighed og lav temperatur.

Opløsningsmidler.

Gelatine kan tåle de fleste opløsningsmidler.

Albumin.

Albumin er fremstillet af æggehvider fra hønseæg, og har en væsentlig anden struktursammensætning end gelatine. Både kemiske og fysiske egenskaber af albumin giver konserveringsproblemer. Albumin har været brugt til både negativer og positiver. Langt den overvejende del er positiver med albumin som bindemiddel. Der findes kun meget få albumin negativer.

Albumin blev brugt som bindemiddel til positiver i perioden midt 1850-erne til århundredskiftet. Fra midt 1850-erne til århundredskiftet sideløbende med gelatine. Den sidste store fremstiller af albumin lukkede i Dresden, Tyskland, i 1920.

Albumin har en anden struktur end gelatine. Albuminlaget kvælder ikke som gelatine i vandige opløsninger, men dog lidt.

Farveændringer/Fugtfølsom.

Albumin har tendens til at gulne ved ældning, primært afhængig af fugtigheden ved opbevaringen. Den kemiske sammensætning af albumin er årsag til gulningen i de ikke motivholdige dele af fotografiet. De er meget følsomme overfor svovlholdige kemikalierester fra f.eks. fikserbadet.



Fig. 17. Eksempel på ikke ældet albuminpositiv øverst og ældet nederst.

På grund af albumins ringe fleksibilitet er det uhyre følsomt for fugtighed. Ved høj fugtighed vil papirfibrene udvide sig, men albuminlaget vil beholde sin størrelse, hvilket betyder, at albumin vil sprække, og der kan opstå små revner i albuminlaget.

Mikroorganismer.

Albumin er følsomt overfor mikroorganismer ved høj luftfugtighed, selvom det ikke kvælder som gelatine.

På grund af albumins følsomhed overfor såvel de kemiske som fysiske påvirkninger er der derfor en vigtig grund til at holde RF på et rimeligt konstant niveau.

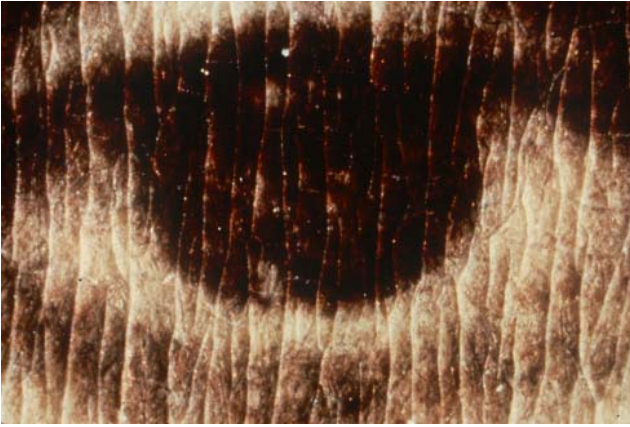


Fig. 18. Eksempel på retikuleret overflade på grund af bevægelse i basen.

Opløsningsmidler.

Albumin kan tåle de fleste opløsningsmidler.

Kollodium.

Kollodium er fremstillet af bomuld, der er behandlet med svovl- og salpetersyre, hvilket danner en af mange former for cellulose-nitrat, kaldet pyroxylin eller skydebomuld.

Dette opløses i alkohol og æter, der danner den klare flydende vædske kollodium. Kollodium er bl.a. brugt som sårvædske. Da kollodium opfandt i 1847, var den straks af interesse for brug i fotografien, p.g.a. den klare film, den dannede. Det lykkedes i 1848 at fremstille en fotografisk teknik med kollodium som bindemiddel. Teknikken blev publiceret i marts 1851. Kollodium har været brugt til negativer (de såkaldte vådplader), direkte positive (ambro-, ferro- og pannotypier) samt til udlysningspositive.

De fleste kollodium teknikker i negativ og direkte positive er blevet dækket af et lag lak. Kollodiumlag er ikke fleksible, og vand trænger ikke igennem. Kollodium krakelerer ofte p.g.a. at blødgøreren fordampes, og der opstår små revner som følge af skrøbelighed.

Kollodiums nedbrydning skyldes afgivelse af nitrogenoxid NO_2 , som sammen med fugt danner salpetersyre HNO_3 . Nedbrydningen er en kemisk proces, der både er afhængig af temperatur og luftfugtighed.

Bindemidlet kan under ugunstige forhold have en uheldig indvirkning på de billeddannende stoffer. Hvis de er dårligt fikseret, kan der sidde restkemikalier tilbage, som nedbryder bindemidlet, der så vil nedbryde billedsølvet med svovlforbindelser, der vil farve pladerne gul-brune.

Kollodium er på grund af den hårde overflade særdeles sart overfor mekaniske skader på overfladen.

Fugtfølsom.

Kollodium har mulighed for at kvælde en smule ved høj luftfugtighed, såfremt der stadig er blødgørere tilstede, men mindre end gelatine og albumin.

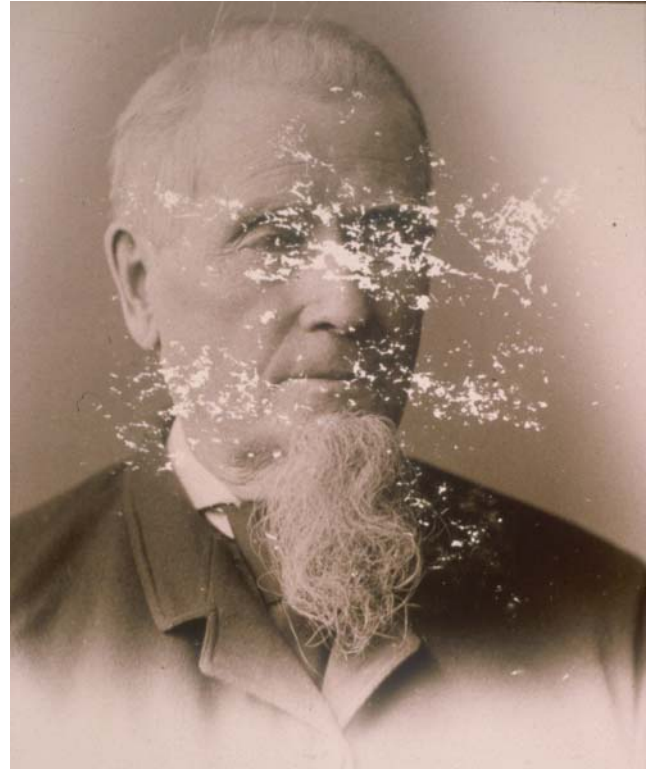


Fig. 19. Kollodiumpositiv, man ser tydeligt det mekaniske slitage på billedets overflade.

Mikroorganismer.

Mikroorganismer gror ikke på kollodium, men visse arter kan eksistere i den lak, som kollodium er dækket med eller i en evt. rest af blødgørere.

Opløsningsmidler.

Kollodium kan ikke tåle opløsningsmidler, dels p.g.a. kollodiums fremstilling, og dels da de er lakerede.

3. Det bærende medium - også kaldet basen

Base.

Bindemidlet og/eller de billeddannende elementer er gydt på en bærer, som normalt kaldes basen. Basen har til fotografier bestået af metal, glas, papir eller polymerer. Alle disse materialer har grundlæggende forskellige egenskaber, har forskellige nedbrydningsforløb, der gør det umuligt at finde en metode til opbevaring, der er ideel for dem alle.

Metal.

Metal har mest været brugt som base for direkte positive fra starten af fotografiens historie. Det er hovedsageligt plader af kobber og jern som har været brugt.

Daguerreotypiet var en kobberplade belagt med et lag af sølv, og ferrotypier var en lakeret jernplade belagt med våd-kollodium som bindemiddel. Daguerreotypiet var i brug fra 1839 til midt 1860-erne og ferrotypier til omkring århundredeskiftet. Disse teknikker er unikke, da de kamera originaler og findes kun eet eksemplar fra hver optagelse.

Både jern og kobber korroderer i fugtige omgivelser, det er en elektrokemisk proces. Metalpladerne er underlagt atmosfærisk korrosion, der sker, når de samtidig udsættes for luftens ilt og for fugt. Korrosionen stiger betydeligt, såfremt der er luftforurening tilstede, som f.eks. svovldioxid eller andre aggressive gasser. Salte, især de hygroskopiske, der tiltrækker fugtighed, er stærkt nedbrydende.

Jern.

Med jernpladerne er det specielt nødvendigt at gøre opmærksom på, at svovldioxid ved atmosfærisk korrosion virker som katalysator, da der gendannes svovlsyre ud fra jernsulfater, et korrosionsprodukt fra jerns nedbrydning i svovldioxid. Det altså en fortløbende proces, der kan fungere i sig selv. Korrosionshastigheden for jern er meget større end for andre metaller, der korroderes.



Fig. 20. Ferrotypi med rust i kanterne.

Kobber.

Kobber irrer, d.v.s. at der dannes grønne krystaller, som dels kan „opløse“ svage steder i det ovenliggende sølvlag, dels kan „skyde“ søvlaget væk fra kopperpladen. De fleste daguerreotypier har, i kraft af deres fremstillingsmåde, ganske små mikroskopiske huller, der kan fungere som kapillarrør, og kommer der først en proces igang, vil den fortsætte, såfremt der er fugtighed nok tilstede.

Daguerreotypier er normalt monteret med en glasforside i en sandwich, som forhindrer, at luftens ilt trænger ind og angriber billedsølvet. Dette glas kan svede alkaliske dråber, og disse dråber vil også igangsætte en nedbrydning af kobberpladen, såfremt de „finder“ en åbning i sølvoverfladen.



Fig. 21. Man kan se hvordan glasnedbrydning har misfarvet silken i æskens låg.



Fig. 22. Man kan se hvordan glasnedbrydning har korroderet den underliggende kobberplade.

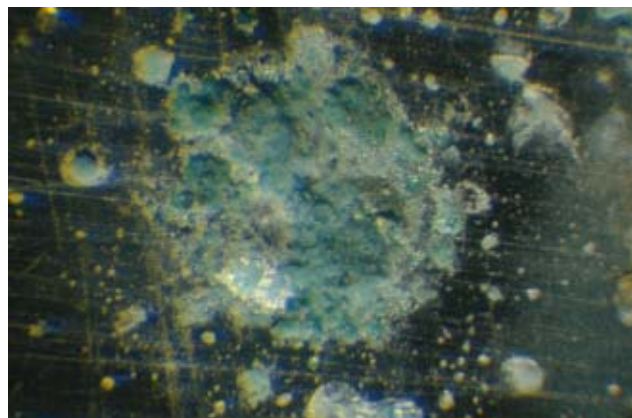


Fig. 23. Detalje af kobberkorrosionen.

Glas.

Glas har været brugt siden den første vådproces blev opfundet og blev brugt dels til negativer og dels til direkte positiver, som f.eks. ambrotypier i perioden 1850-erne til 1890-erne. Som negativer med kolloidium som bindemiddel fra midt 1850-erne til ca 1880-erne og med gelatine som bindemiddel fra 1880-erne til 1960-erne. Der bliver stadigvæk fremstillet gelatine



Fig. 24. Glaspladenegativ med glassyge, man fornemmer den „matte“ overflade

emulsioner på glasplader til specielle formål, det er dog ikke meget brugt mere.

Glas er et forholdsvis stabilt materiale, men glaspladerne knækker let, når de udsættes for stød eller tryk. Mange glasplader går i stykker ved brug, da de tabes. Selv om glas normalt opfattes som et stabilt materiale, nedbrydes det ligesom andre materialer, når det udsættes for base, syre, salte og vand.

Glassyge.

Udtrykket glassyge hentyder til forskellige former for overflade nedbrydninger, der går fra et svagt tåget eller sløret udseende til lejlighedsvis optræden af små fedtede dråber. Glassyge opstår, når glas udsættes for fugtige forhold, hvorved der sker en udvaskning af alkaliske ioner (natrium Na^+ og kalium K^+). Den kritiske relative luftfugtighed (RF) ligger helt nede ved 42% RF. Alkaliionerne vandrer ud af glasset og over i vandet, der derved bliver basisk. Hvis vandet bliver for basisk (over $\text{pH} = 9$), angribes silikatnetværket, og glassets struktur nedbrydes. Denne farlige høje alkalikoncentration på glasset kan opstå, når der er små mængder vand tilstede, som f.eks. under en emulsion. I tilgift vil vi få et kraftigt basisk angreb på binde-midlet.

Dette kan være årsagen til, at emulsionen på glasplader løfter sig fra sin base, eller som tidligere nævnt korrosions „blomstring“ fra kobberplader.

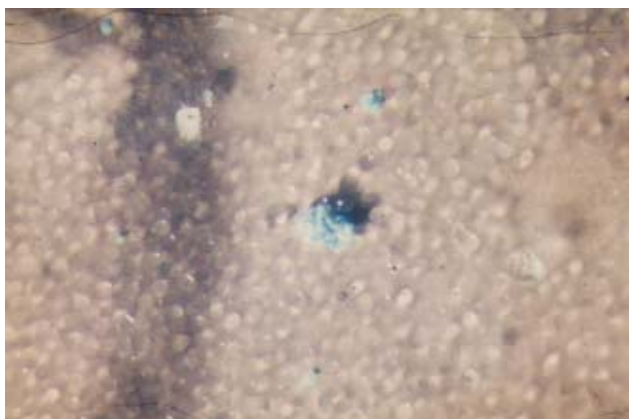


Fig. 25. Man ser tydeligt at glasset er gået i opløsning. Det sidder som dråber på bagsiden. Det ses også tydeligt, at det nedbryder det tynde sølvlag og derved korroderer kobbereren nedenunder.

Polymere/plast.

Der findes forskellige former for plastunderlag også kaldet polymere forbindelser under eet. De almindeligste er nitratcellulose, acetatcelluloser og polyester. Den mest ustabile er nitratbasen, og den mest stabile er polyesterbasen.

Cellulosenitratfilm er blevet benyttet i perioden 1889 til 1950-erne, acetatfilm fra 1923 til i dag og polyesterfilm fra 1950-erne til i dag.

Nitrat.

De ældste er fremstillet af nitratcellulose, der er selvdestruerende og kan være selvantændelige. Brandfaren er dog størst ved spolefilm (movies). Svenskerne har i 1992 udsendt et cirkulære med ændrede betingelser for opbevaring af nitratnegativer opbevaret i selvstændige kuverter. De anser ikke mere enkelt negativer i samlinger for at have en udtalt brandfare.



Fig. 26. Nitratnegativer i forskellige stadier af nedbrydning.



Fig. 27. En æske med nedbrudte negativer, man kan se at opbevaringsposerne også bliver nedbrudt.



Fig. 28. Man kan ane negativet i posen, men det er næsten bleget væk.

Selvdestruktionen af nitratbaser sker ved afgivelse af kvælstof-
 filter, som med fugt kan danne salpetersyre. Dette er en selv-
 forstærkende proces, som kan fortsætte af sig selv, hvis de
 afgivne gasser stiger i koncentration, der skal derfor være tilst-
 rækkelig luftudskiftning i opbevaringsrum med nitratfilm.



Fig. 29. Et totalt nedbrudt nitratnegativ, der er knækket i mange stykker.

Acetat.

Acetat som basemateriale findes i forskellige typer, de
 mest almindelige er di-acetat og tri-acetat. Di-acetat er ble-
 vet brugt i perioden fra 1920-erne til midt 1960-erne. Tri-
 acetat fra slutningen af 1960-erne til i dag. Der har også været
 andre typer til base materialer som f.eks. propionat-acetat,
 butyrat-acetat og polyvinyl clorid, di-acetat og tri-acetat er
 dog de mest anvendte.

Di-acetat.

I de tidligste cellulose di-acetatfilm (Safetyfilm) tilsattes
 i større eller mindre grad nitratcellulose, hvorfor disse film-
 typer kan gennemgå næsten samme nedbrydningsforløb som
 beskrevet ovenfor.

De kendes tydeligt på, at emulsionen og anti-halering-
 slaget begynder at „rynke“, selve basen bliver mindre p.g.a.
 at blødgøreren fordamper og den derfor krymper. Da gelati-
 nen beholder sin størrelse, måske vokser lidt p.g.a. det sure
 miljø, vil den nødvendigvis begynde at folde.



Fig. 30. Acetatnegativ set mod antihaleringslaget, retvendt.



Fig. 31. Detalje af Acetatnegativ set mod antihaleringslaget, retvendt. Her ses tydeligt de små luftblaser der opstår ved afgassningen af blødgørere.



Fig. 32. Acetatnegativ set fra emulsions siden, spejlvendt.



Fig. 33. Acetatnegativ set i gennemlys, retvendt. Her ses tydeligt at det kan være svært at fremstille en god positiv.

Tri-acetat/polyester.

Tri-acetat er idag det mest almindelige basemateriale til
 småbilledfilm og rullefilm, mens polyester bruges til grafi-
 ske film, mikrofilm og planfilm. Tri-acetat har en større flek-
 sibilitet og det er lettere at hæfte en emulsion på basen. Det
 bruges derfor meget til film, der skal rulles meget, som bl.a.

amatør småbilledfilm og spillefilm. Polyesterer er mere „stiv“, ufleksibel, og egner sig derfor godt til planfilm. Desuden er polyesterbasen målfast, hvilket betyder meget i f.eks. den grafiske industri.

Tri-acetat.

Disse nedbrydningsfænomener er også konstateret på tri-acetatmaterialer. Dog mest ved meget dårlige opbevaringsforhold.

Polyester.

Der er ikke konstateret lignende skader på polyester-materialer, da det er et meget mere stabilt materiale kemisk set.

Papir.

Papir er et af de almindeligste basematerialer og har været brugt til negativer hovedsageligt i perioden 1840 til midten af 1850'erne. Til basemateriale for positiver har det været i brug fra 1840 og til i dag.

Papir består af cellulosefibre. Cellulose kan iltes af luftens ilt. Ilttingsprodukterne kan give anledning til spaltning af molekykæderne. Det samme vil ske, hvis cellulosen udsættes for syre, som kan være tilført papiret allerede under fremstillingen, men det kan også komme fra luftforurening, samt kemikalier fra fiksering og fremkaldelsesprocesser.

Papir til fotografisk brug skal og har altid været meget rent og vådstærkt. Siden Fox-Talbot fremstillede sine „Photogenic Drawings“, har det været kendt, at papir til fotografisk brug skulle være rent, uden nogen form af reststoffer, da disse ville ødelægge selve det billede, der blev fremstillet. Idag siger standarderne, at der skal være min. 87% Alpha-cellulose i papir til fotografiske baser.

I begyndelsen blev papiret ikke behandlet med andet end den billeddanner, som blev lagt ovenpå papirfibrene. Senere begyndte man at vokse papiret for at gøre det mere transparent til negativer. Kun relativt få af disse negativer eksisterer idag, da voksen med tiden gjorde papiret stift og gav mekaniske skader i form af, at basen knækkede og blev sprød. Papiret til positiver blev ikke udsat for samme behandling.

RC/PE papir.

I slutningen af 1960-erne og begyndelsen af 70-erne begyndte man at fremstille RC/PE coatede papirer, de såkaldte plastikpapirer. De blev fremstillet for at hindre kemikalierne i at trænge ind i papirfibrene. Det gav en kortere procestid og brugte meget mindre vand i fremstillings processen.

De første plastikpapirbaser havde en meget ringe holdbarhed, dels var polyesterer ikke ren nok, og dels var de meget følsomme for UV-lys, hvilket betød, at emulsionen skallede af når plastcoatningen blev nedbrudt. Når plastikcoatningen blev nedbrudt, begyndte den at skrumpe og løsne sig fra papiroverfladen, det betød, at emulsionen med de billeddannende stoffer naturligvis ikke havde nogen vedhæftning til basen. Desuden blev billedsølvet meget let angrebet.

De senere plastpapirer er videreudviklet således, at de ikke har samme nedbrydningsproblematik. Der er ligeledes indbygget stabilisatorer til beskyttelse af billedsølvet.