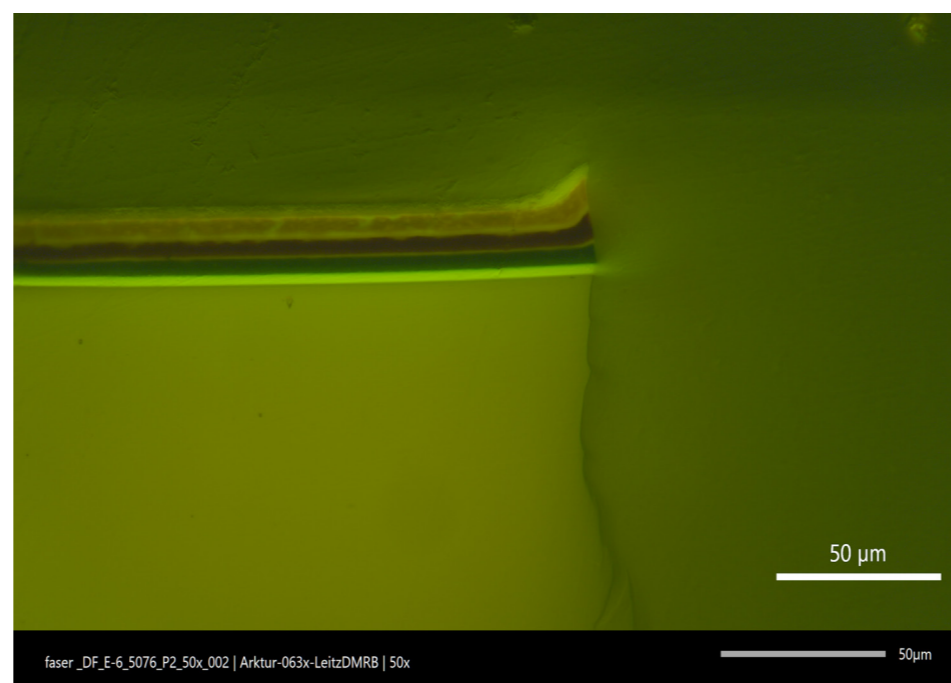
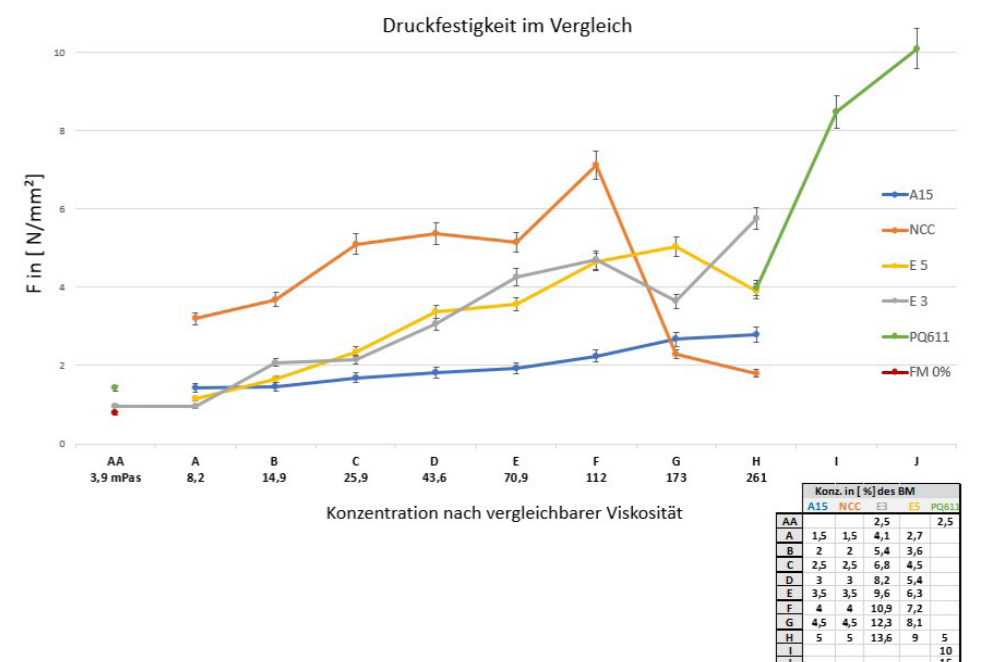
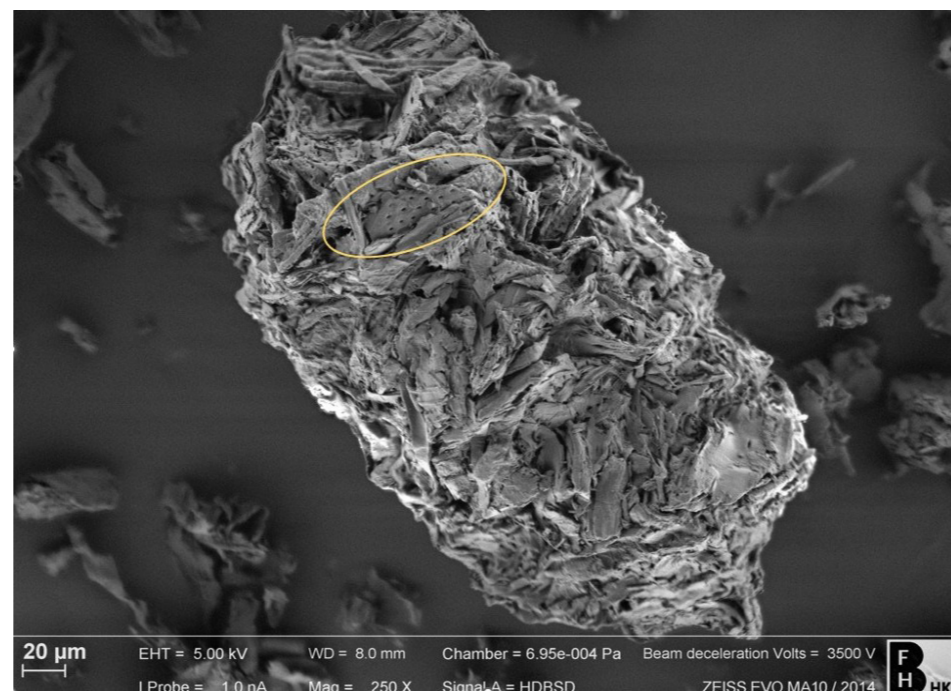
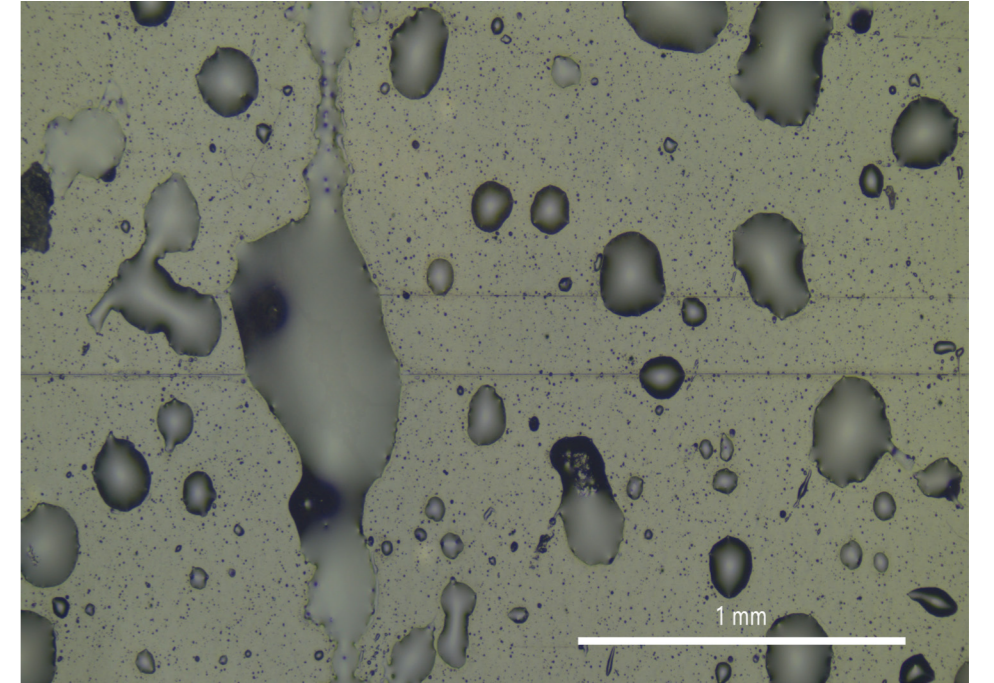
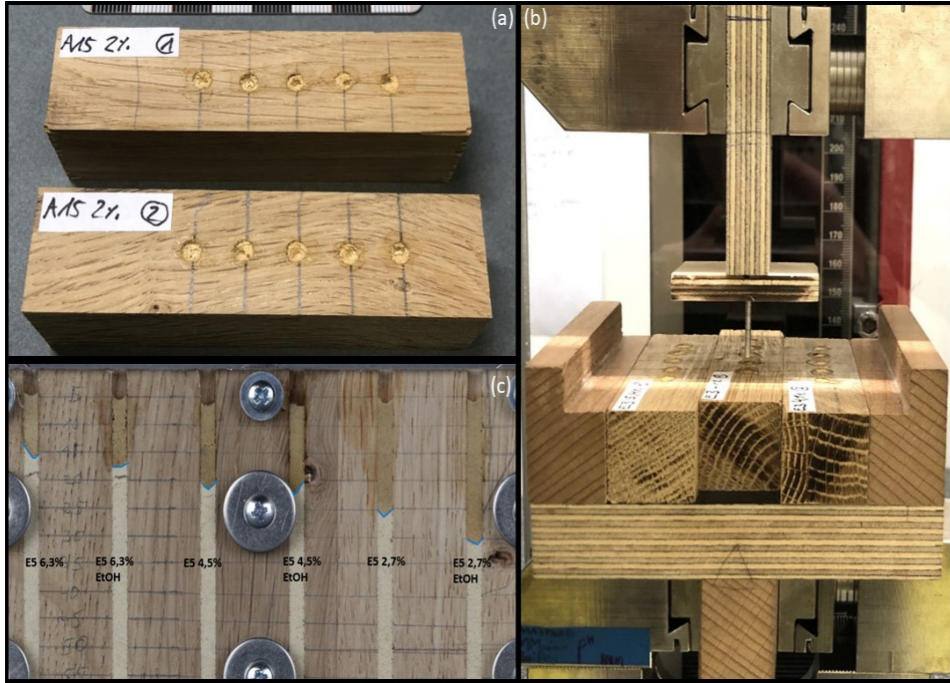


HKB Hochschule der Künste Bern Master of Arts in Conservation-Restoration MA-Thesen September 2024



Phthalatsensitive Kodak Ektachrome-Filme

Eine Untersuchung vom Auftreten von Phthalatanlagerungen auf chromogenen Diapositivfilmen mit Fokus auf die chemische Zusammensetzung der Bildschicht und Voruntersuchungen einer geeigneten Restaurierungsmethode

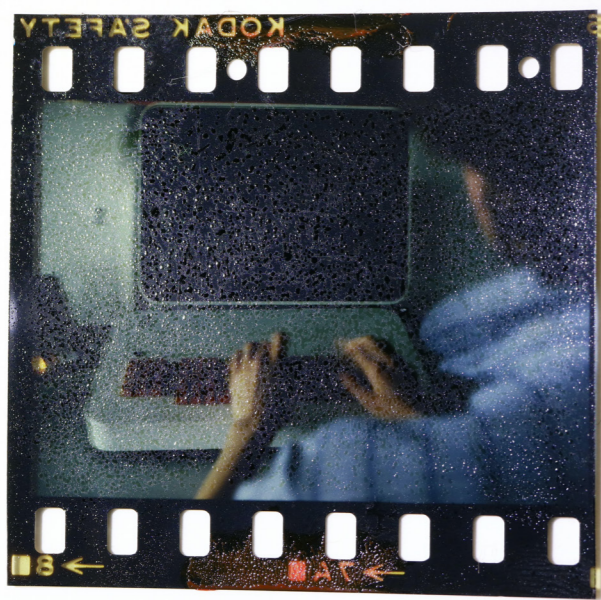


Abb. 1: Ausgerahmtes Kleinbild dia des Filmtyps 5036 (Aufnahmejahr um 1980) mit Anlagerungen deutlich über dem Bildbereich (Isabelle Hasler, 2024)

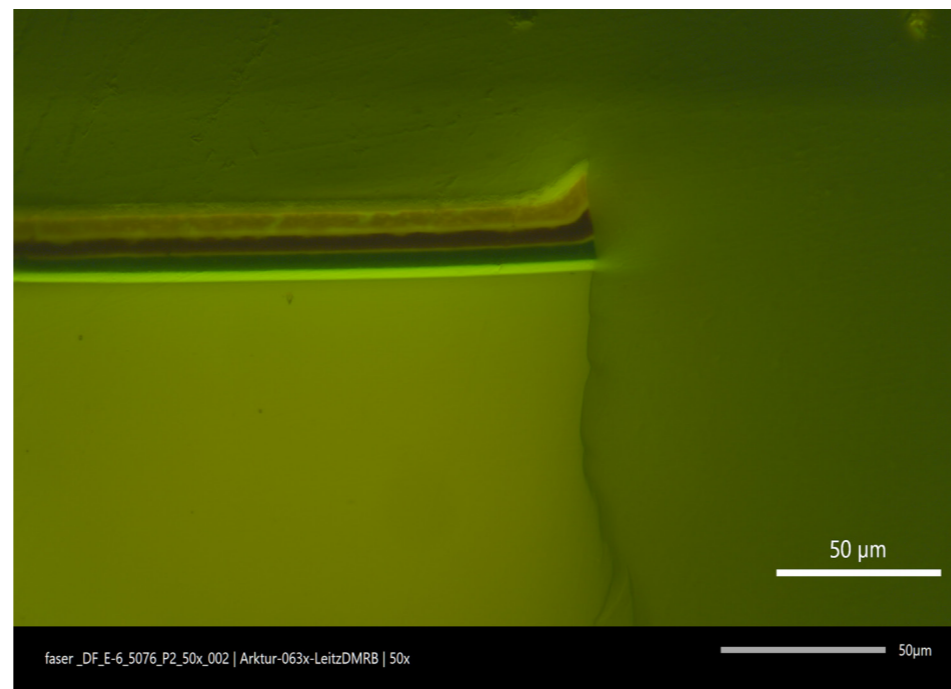


Abb. 2: Mikroskopische Untersuchung am Querschnitt des Kodak Ektachrome 200 (Daylight) 5076 (Aufnahmejahr 1978) mit Filter I3 blau (Isabelle Hasler, 2024)

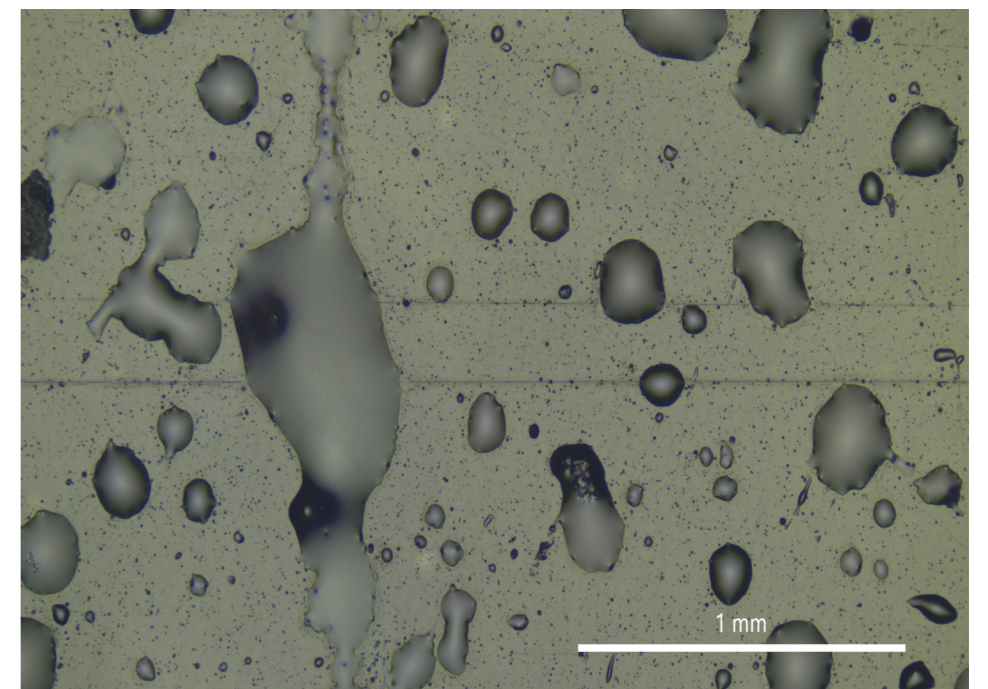


Abb. 3: Mikroskopische Aufnahme des Kodak Ektachrome vom Typ 5036 (Aufnahmejahr ca. 1980) mit Anlagerungen (Auflösung von 2560x1440 und 5-facher Vergrößerung). (Isabelle Hasler, 2024)

Vorgelegt von **Isabelle Hasler**

Master of Arts in Conservation-Restoration

Vertiefung: Moderne Materialien und Medien

Referentin: Barbara Spalinger Zumbühl,
Dipl. M.A. Konservierung-Restaurierung, HKB

Korreferentin: Dr. Rita Hofmann, HKB

Abschluss: Frühlingsemester 2024

Abstract

Diese Masterarbeit untersucht Phthalatsensitive Kodak Ektachrome Filme. Grundlage ist die Forschungsarbeit «Phthalat-Ansammlungen an Ektachrome-Farbdias» von Zettner 2023, die spezifische Filmtypen und Produktionszeiträume identifiziert. Die nun vorliegende Studie analysiert das Anlagerungsverhalten von Phthalaten auf Kodak Ektachrome-Filmen, die im E-6 Prozess hergestellt wurden. Umfangreiche Literaturrecherchen zur chemischen Zusammensetzung der Filmschichten, insbesondere zu UV-Absorbern und Farbkupplern, werden durchgeführt. Materialanalytisch werden Filme aus den E-6 und E-4 Prozessen sowie Fuji-Filme untersucht. Patentrecherchen, Fourier-Transform-Infrared Spectroscopy-Attenuated Total Reflection (FTIR-ATR)-Analysen und UV-Fluoreszenzmikroskopie ergeben Hinweise auf den unterschiedlichen Aufbau der Filme und die Verwendung von UV-Absorbern mit Cyanobindungen durch Kodak. Ein weiterer Teil der Arbeit entwickelt und prüft lösungsmittelfreie Reinigungsmethoden mit nanoporösem Papier, um die Filmschicht nicht weiter zu schädigen. Verschiedene Techniken werden verglichen und die Effizienz der Reinigungsmethoden bewertet.

Einleitung

Seit den 1970er Jahren wurden PVC-Hüllen zur Archivierung von Farbdias populär. In Schweizer Archiven, Museen und Bibliotheken werden etwa 7 Millionen Farbdias aufbewahrt. In diesen Sammlungen findet man tröpfchenartige, gelbe Anlagerungen auf den Bildschichten chromogener Kleinbilddias, die das Bild beeinträchtigen (Abb. 1). Diese Anlagerungen variieren von fein verteilten Tröpfchen bis zu grösseren Flüssigkeitsansammlungen und sind spezifisch für bestimmte Zeiträume und Filmtypen. Bisherige Untersuchungen ergaben, dass nur im E-6 Prozess entwickelte Kodak Ektachrome-Filme betroffen sind, nicht aber Kodachrome-Filme, Fuji-Filme oder im E-4 Prozess entwickelte Kodak Ektachrome-Filme. Die Anlagerungen entstehen durch Weichmachermigration aus der PVC-Hülle.

Eine effiziente Reinigungsmethode ist notwendig, um die Bildqualität zu erhalten und langfristige Schäden zu vermeiden.

Methoden

Mittels Literaturrecherchen wird die chemische Zusammensetzung von chromogenen Kleinbilddias geklärt, um die Unterschiede zwischen den verschiedenen Herstellern und Herstellungsprozessen zu erkennen. Zusätzlich werden mittels Fourier-Transform-Infrared Spectroscopy -Attenuated Total Reflection (FTIR-ATR), mikroskopischen Aufnahmen und Rasterelektronenmikroskopie (REM) die Oberflächenbeschaffenheit und die Filmschichten analysiert (Abb. 2 und 3).

Daraus ergeben sich drei Hauptfragestellungen:

- Wie unterscheiden sich Filmtypen mit und ohne Phthalatanlagerungen?
- Welche Substanzen sind für das Anlagerungsverhalten verantwortlich?

- Wie kann eine lösungsmittelfreie Reinigungsmethode entwickelt werden?

Der Fokus liegt dabei auf der chemischen Zusammensetzung der Filmschichten, insbesondere UV-Absorbern und Farbkupplern. Es werden Reinigungsmassnahmen mit verschiedenen Methoden mit nanoporösem Inkjetpapier unternommen, um eine lösungsmittelfreie Reinigungsmethode zu entwickeln.

Interpretation

Kodak Ektachrome-Filme, die im E-6 Prozess hergestellt wurden, enthalten diffusionsfeste Farbkuppler und Phthalate wie Di-n-butylphthalate, die von Kodak auch in UV-Absorber-Schichten eingesetzt wurden. Di-n-butylphthalate gehören zur selben Stoffklasse wie die Phthalate in den PVC-Hüllen. Fuji hat in den Farbschichten hingegen eher Trikresylphosphat als Kupplerlösungsmittel verwendet.

Die gelblichen Anlagerungen auf den Bildschichten stammen wahrscheinlich aus UV-Absorbern mit Cyanobindungen, die eine gelbliche Verfärbung haben können. UV-Absorber wurden mittels UV/VIS-Spektroskopiemessung nachgewiesen. Die Arbeit testete lösungsmittelfreie Reinigungsmethoden. Nanoporöses Inkjetpapier erwies sich als effektiv, obwohl es mehrfach gewechselt werden muss und wolkenartige Rückstände hinterlässt. Eine Nachreinigung mit PU-Schwamm war effizient, verursachte jedoch feine Kratzer auf der Bildoberfläche. FTIR-ATR-Untersuchungen bestätigten die Entfernung von Phthalaten, aber es treten Fragen zur Unversehrtheit der Bildschichten auf. Die chemische Zusammensetzung der Diapositiv-Filme wurde oft geändert und war filmspezifisch schwer zu ermitteln. Diese Arbeit unterstreicht die Komplexität der Filmherstellung und die Notwendigkeit effektiver Reinigungsmethoden, um die Bildqualität und damit die Filme als Quelle und kulturelles Erbe zu bewahren.

Holz-Helden!? Cellulosederivate im Einsatz zur Holzfestigung

Untersuchung zur Festigkeitswirkung und zum Eindringverhalten von niedrigviskosen Celluloseethern bei der Konsolidierung des Frassmehls und der Kotpartikel von Anobium geschwächter Holzsubstanz.

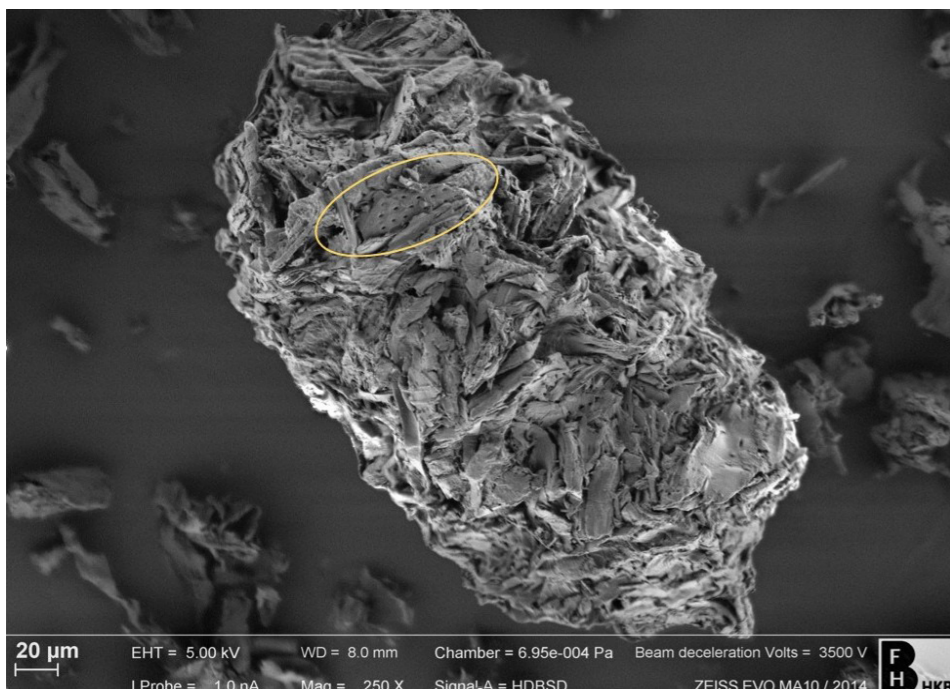


Abb. 1: Kotpartikel des Anobium punctatum (Bestandteil des verwendeten Bohrmehls): Die charakteristische, spitz zulaufende Form des Kotpartikels und die mikroskopische Struktur des Holzes werden sichtbar. REM-BSE: 250x; 1,0 nA; 3500 V (REM-Aufnahme, Scherrer HKB, 2024)

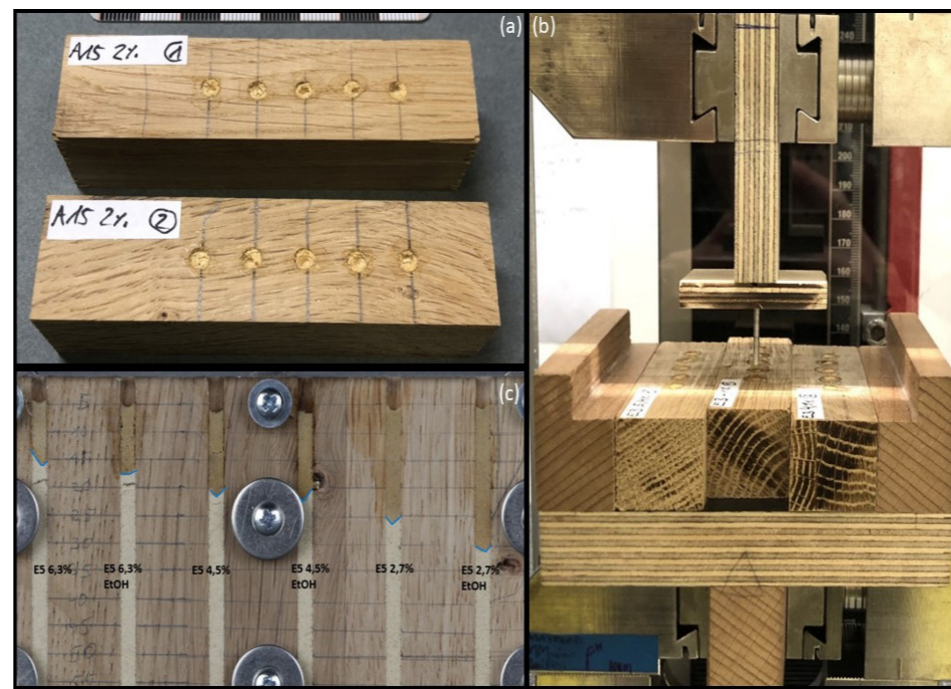


Abb. 2: (a) Probekörper Druckprüfung, befüllt mit Bohrmehl. Das Festigungsmittel wird mittels Mikropipette eingebracht. Pro Konzentration eines Festigungsmittels wurden 10 Proben (jeweils 2 Holzklötzchen) angefertigt und auf ihre Druckfestigkeit getestet. (b) Versuchsvorrichtung an der Materialprüfmaschine, bestehend aus Unterbau mit eingelegten Probekörpern und einer oben befestigten Druckvorrichtung mit Stempel, der in die befüllten Löcher gedrückt wird. (c) Versuchsaufbau Eindringverhalten: Aufnahme des nassen Bohrmehls nach der Konsolidierung mit HPMC E5 (alle Aufnahmen Maier, 2024)

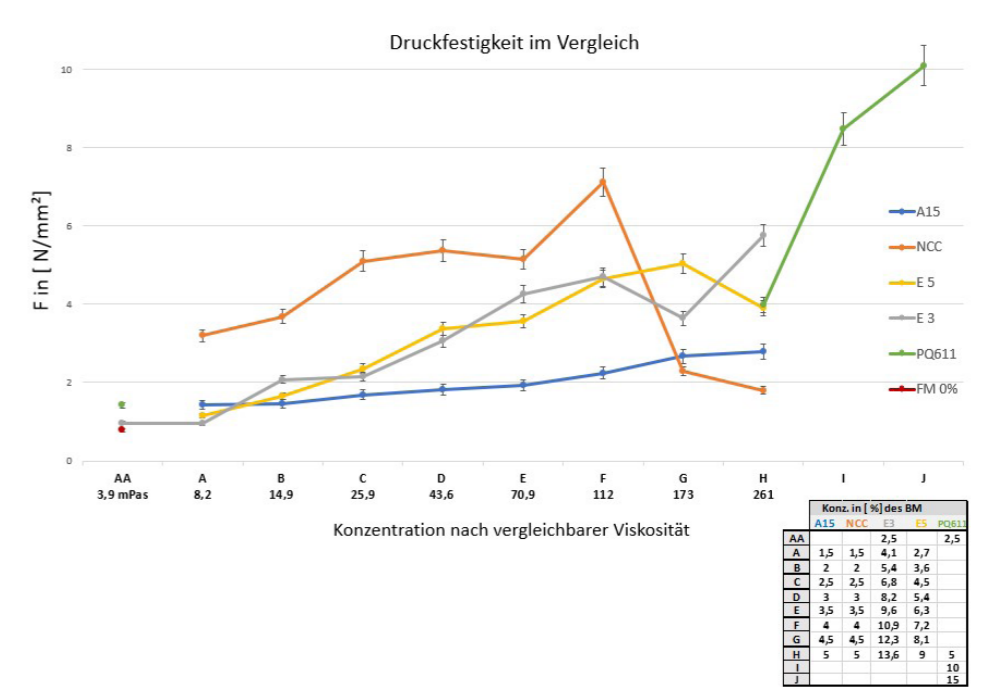


Abb. 3: Lineare Darstellung der Druckfestigkeiten (in N/mm²) aller geprüften Bindemittel im direkten Vergleich. (Maier, 2024)

Vorgelegt von **Magdalena Maier**

Master of Arts in Conservation-Restoration

Vertiefung: Gemälde und Skulptur

Referentin: Prof. Dr. Karolina Soppa, HKB

Korreferent: Prof. Dr. Thomas Volkmer, Dep. Architektur, Holz und Bau (AHB BFH)

Abschluss: Frühlingssemester 2024

Zusammenfassung

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung zur Festigungswirkung, zum Eindringverhalten und zur Trocknungsdauer von Cellulosederivaten auf das zu konsolidierende Substrat.

Die Untersuchung umfasst empirische Tests mit echtem Bohrmehl des Schädling Anobium punctatum (DE GEER 1774). Um eine Stabilisierung des Holzes zu erreichen, ist es wichtig, das Bohrmehl in den Frassgängen zu festigen. Wenn dieses gefestigt ist, fungiert es als natürlicher Füllstoff.

Hierfür wurden eigens konzipierte Versuchsaufbauten entwickelt, die vereinfachte Schadensmodelle darstellen. Als Festigungsmittel wurden neben der niedrigviskosen Methylcellulose MC A15, Celluloseether unterschiedlicher Polymerisationsgrade (HPMC E5 & E3) sowie nanokristalline Cellulose (NCC) und das Acrylat Plexigum PQ611 als Referenz verwendet und miteinander verglichen. Die Versuche demonstrieren den Einfluss der Kettenlänge von Cellulosederivaten, der Konzentration der Bindemittellösung und der damit einhergehenden Viskosität auf den Erfolg der Festigung. Insbesondere die HPMC E5 zeigt vielversprechende Ergebnisse hinsichtlich der Festigkeit und des gleichzeitig guten Eindringverhaltens. Auch die NCC erweist sich durch eine signifikante Festigkeitserhöhung als vorteilhaft.

Einleitung

Die Festigung von Holz ist ein bedeutender und irreversibler Eingriff, der das Material nachhaltig verändert. Daher ist die Wahl des Festigungsmittels entscheidend. Traditionell wurden tierische Leime, trocknende Öle und natürliche Harze verwendet. Moderne Verfahren setzen auf synthetische Klebstoffe wie Acrylate und Epoxidharze. Celluloseether, trotz ihrer vielversprechenden Vorteile, haben bisher in der Holzfestigung nur wenig Beachtung gefunden. Dabei können sie durch ihre chemische Struktur und physikalischen Eigenschaften eine Alternative zu den synthetischen Festigungsmitteln darstellen.

Methodik

Die Untersuchung umfasst empirische Tests mit echtem Bohrmehl eines Nagekäfers (Abb. 1). Spezielle Versuchsaufbauten simulieren Schadensmodelle, die mit Bohrmehl gefüllt und mit Cellulosederivaten konsolidiert werden (Abb. 2a, 2c). Für die Holzfestigung ist ein niedermolekulares, niedrigviskoses Festigungsmittel wie Methylcellulose MC A15 vorteilhaft. Die HPMC-Varianten E5 und E3 wurden untersucht, um die Auswirkungen einer noch geringeren Viskosität zu überprüfen. Zusätzlich wurde die Festigkeitswirkung der nanokristallinen Cellulose (NCC) untersucht. Zur Kontextualisierung der Ergebnisse wurden Referenzwerte festgelegt. Unbehandeltes Bohrmehl dient als Mindestwert, während Bohrmehl, das mit dem Festigungsmittel Acrylat PQ611 behandelt wurde, den Höchstwert darstellt. Die Druckfestigkeit des konsolidierten Bohrmehls wurde mit einer Material-Prüfmaschine gemessen (Abb. 2b).

Ergebnisse

Die Untersuchungen belegen, dass die Druckfestigkeit der untersuchten Cellulosederivate mit steigender Konzentration zunimmt. Die Methylcellulose MC A15 weist die vergleichsweise geringste Druckfestigkeit auf und erreicht dennoch eine gute Festigung des Bohrmehls. Unter den Cellulosederivaten erreicht die NCC den grössten Zuwachs an Druckfestigkeit. HPMC E5 und E3 zeigten ebenfalls gute Ergebnisse. Bei höheren Konzentrationen näherten sie sich der maximalen Referenz an (Abb. 3).

Neben der Druckfestigkeit spielt das Eindringverhalten der Bindemittel eine entscheidende Rolle auf die Qualität der Festigung. MC A15 zeigt auch bei hoher Konzentration eine effektive Eindringtiefe. NCC liefert bei geringen Konzentrationen ähnliche Ergebnisse, zeigt jedoch bei höheren Konzentrationen eine übermässig lange Eindringdauer und ungleichmässige Verteilung im Substrat. HPMC E5 zeigt insgesamt ein gutes Eindringverhalten, erfordert jedoch bei höheren Konzentrationen eine längere Eindringzeit. Durch Vernetzen mit Ethanol konnte die Eindringfähigkeit aller untersuchten Cellulosederivate signifikant verbessert werden. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass NCC bei einer Konzentration von 1,5 % eine hervorragende Festigungswirkung erzielt und eine vielversprechende Alternative zu PQ611 darstellt.

Auch HPMC E5 kann aufgrund der guten Festigkeitsergebnisse und des angemessenen Eindringverhaltens als Festigungsmittel empfohlen werden.

Es ist grundsätzlich darauf zu achten, ein optimales Verhältnis zwischen Konzentration und Viskosität der Lösung zu wählen, um das ideale Gleichgewicht zwischen Druckfestigkeit und Materialpenetration zu erreichen.