(昭和41年6月30日受理)

家蚕絹フィブロインの光脆化の進行度と 特異陥没現象との関連*

グンゼ株式会社研究所 桑 原 昂**

RELATION BETWEEN THE DEGREE OF ADVANCING OF OPTICAL DESTRUCTION AND THE PECULIAR DEPRESSION PHENOMENA OF SILK FIBROIN OF BOMBYX MORI

By Akira Kuwahara

(Gunze Co., Ltd., Ayabe City, Kyoto, Japan)

In this paper, the observation of silk fibroin was performed in order to obtain the changes of their peculiar depression phenomena during the exposure to ultra-violet ray.

Silk fibroin of Bombyx mori wax exposed in textural form to ultra-violet ray for the different length of time in dry and wet states, and then the observation was made mainly about transition of the peculiar depression phenomena with the electron microscope and about variation of its physical properties.

Due to optically destructing action with ultra-violet ray, shallow linear or circular pepressions with partial cracks or partial strips were seen at the early stage of exposure, and with the increase of exposing time, depressed areas were seen expanded in both horizontal and vertical directions showing the destruction in the way of chain reacting and moreover showing the tendency of depressing and cutting the principal axis.

The phase of wet exposure was revealed more significantly and more severe than that of dry exposure.

Judging from the above result and variation of its physical properties, it can be conceived that those preculiar depression phenomena grow significant in proportion of the advance of the exposure and that those phenomena are due to weak-point of tyrosine area in silk fibroin.

(Received June 30, 1966)

1. 緒 言

第6報¹⁾において、家蚕絹フィブロインは過酸化水素酸化によって、その表面に陥没現象を生じ、また酸化の進行度とともに明確、拡大、深厚化の様相を呈し、しかも他の脆化方法においては全く見られない特異な現象であることを報告した。

家蚕絹フィブロインに対する他の酸化作用と考えられる紫外線による光脆化について、西²⁾は、湿潤時の紫外線照射の場合は、通常の空気条件の場合に比し脆化度ははなはだしく、水に起因する活性酸素が脆化現象にさら

に拍車をかけると述べ、また中西³⁾は、日光曝露によるフィブロインの崩壊を、強伸度、微細構造変化、染着量などの面から、水素結合の切断、チロシンの酸化に続いて非結晶領域の崩壊、さらに結晶格子の崩壊がおけると推定している。

奥⁴⁾は、紫外線照射とチロシンの分解との関係をしらべ、チロシンの酸化を指摘し、さらに前田⁵⁾、岡本⁶⁾、坂口⁷⁾、鈴木⁸⁾、山崎⁹⁾、Leopold well¹⁰⁾、小幡¹¹⁾、原¹²⁾により、紫外線照射にともなうチロシン、トリプトファン、セリン、スレオニンなどの含量変化をしらべ、主としてチロシンに起因することを結論づけている。

著者は、乾燥状態および湿潤状態において、紫外線による光脆化の進行度とともに、特異陥没現象がどのように推移するか電子顕微鏡観察を主体に、性状変化をもあわせて究明したので、その結果について報告する。

* この報文を「絹糸の脆化に関する電子顕微鏡的研究 第7報 Electron Micrographic Investigation on the Destruction of Silk Fibers Part 7」とする。

** 現在の所属：広島大学教育学部東雲分校

2. 実験方法

2.1 供試試料

第1報¹⁾に記載したと同様の15 匁付精練絹羽二重を供試試料とした。

2.2 紫外線照射方法

15 匁付精練絹羽二重をフィブロイン供試試料として、50 mm (たて糸方向)×150 mm (よこ糸方向)の大きさに調製し、アクメ水銀燈(島津製作所製)、100 V、700 VA 試料との距離 250 mm で次のように紫外線照射を行なった。

(1) 乾燥照射の場合は、22°C、65% RH の室内で、水銀燈による試料近辺の温度上昇を防ぐため、常時ファンで冷却しながら、表裏それぞれ 2, 4, 8, 16, 32, 64, 100, 150, 200 時間紫外線を照射した。

(2) 湿潤照射の場合は、ビニールスポンジの上にガーゼをおき、ビニールスポンジは常時吸湿状態とし、しかも一定水温にするため吸排水させ、その上に 50 mm×150 mm の試料をのせて、表裏それぞれ 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 80, 100, 150, 200 時間紫外線を照射した。

2.3 実験方法

2.2, (1), (2) に記したように、各時間、乾燥または湿潤状態で紫外線照射した試料について、動摩擦係数、強度、伸度およびその脆化率、微細構造各領域量、

染料吸着能、着色度、電子顕微鏡観察を第1報¹⁾に記載したと同様の方法で実験した。

3. 実験結果および考察

3.1 紫外線による光脆化作用

各時間、乾燥および湿潤照射した試料のよこ糸を引出し、動摩擦係数、強度、伸度および脆化率を測定した結果の内、乾燥照射を Table 1, 湿潤照射を Table 2 に示した。何れも照射時間とともに強伸度は低下し、乾燥照射に比し、湿潤照射は一般に脆化率が大きく、存在する水分からの活性酸素に起因するものと思われる。

また湿潤照射の場合、照射の初期には強度に比し伸度の低下が大きいが、照射が長くなると強度の低下が大となり、乾燥照射の場合は全般に伸度に比し強度の低下が大きい。このような傾向は、過酸化水素による酸化分解に近似しており、光脆化が酸化現象である一つの示唆と考えられる。

したがって、紫外線によるこれらの強伸度挙動は、過酸化水素による酸化と同じく、ペプチド鎖間の水素結合およびチロシン残基のフェノール性 OH 基とアスパラギン酸、グルタミン酸などの遊離の COOH 基間の水素結合が切断され、さらにチロシンの酸化に基づく OH 基の消失や核の開裂などが起こることによるものと推測される。

動摩擦係数は、照射時間に比例して減少し、乾燥照射

Table 1. Coefficient of friction, strength, elongation and degree of weakening of weft yarn of silk exposed to ultra-violet ray with the different length of time in the dry state.

Time for exposure (hr)	0	2	4	8	16	32	64	100	150	200
Coefficient of friction	0.3710	0.3069	0.3172	0.2944	0.2543	0.2520	0.2473	0.2144	0.2033	*
Strength (g)	145.12	77.48	68.40	53.74	39.52	11.00	10.56	*	*	*
Elongation (%)	18.74	11.24	12.04	11.04	8.08	6.06	4.86	*	*	*
Degree of weakening (%)	Strength	—	46.61	52.87	62.97	72.77	92.42	92.72	—	—
	Elongation	—	40.55	35.73	41.09	56.88	67.66	74.07	—	—

* can't measured

Table 2. Coefficient of friction, strength, elongation and degree of weakening of weft yarn of silk exposed to ultra-violet ray with the different length of time in the wet state.

Time for exposure (hr)	0	1	2	4	8	16	32	64	80	100	150	200
Coefficient of friction	0.3710	0.2638	0.2520	0.2496	0.2207	0.2207	0.2123	*	*	*	*	*
Strength (g)	145.12	142.04	95.72	75.92	50.12	23.28	10.66	*	*	*	*	*
Elongation (%)	18.74	14.51	12.16	9.11	7.16	5.03	4.14	*	*	*	*	*
Degree of weakening (%)	Strength	—	2.12	34.04	47.68	65.46	84.65	92.65	—	—	—	—
	Elongation	—	22.63	35.11	51.39	61.79	73.16	77.90	—	—	—	—

* can't measured

に比し湿潤照射の場合は総じて小さい数値を示している。

各試料の希酸加水分解法による微細構造の各領域量を求めた結果は、乾燥照射の場合 Table 3 の溶出量変化

Table 3. Soluble amount (%) of silk exposed to ultra-violet ray in the dry state with 2% H_2SO_4 solution at 95°C. (volume ratio. 1 : 100)

Sample silk	Treated time (hr) : 2% H_2SO_4 at 95°C.						
	2	4	6	8	10	12	14
Untreated	9.97	17.50	25.63	32.64	37.00	39.96	45.36
Time for exp. 2 hrs	10.57	20.11	27.98	33.86	38.70	41.05	42.13
" 4 "	10.78	20.66	29.29	35.37	39.68	42.39	45.11
" 8 "	11.39	22.11	30.74	35.95	41.68	43.32	45.12
" 16 "	11.80	22.29	31.06	36.55	42.39	43.72	44.99
" 32 "	12.61	23.53	32.31	37.49	43.72	44.92	46.73
" 64 "	13.21	24.41	35.27	41.19	46.36	47.58	48.90
" 100 "	17.88	32.63	40.51	47.46	48.66	49.83	51.08
" 150 "	19.00	33.09	42.13	49.66	49.83	50.97	52.42
" 200 "	26.81	40.64	50.17	51.64	53.29	54.23	55.39

Table 4. The fine structure of silk exposed to ultra-violet ray in the dry state.

Time for exp. (hr)	0	2	4	8	16	32	64	100	150	200
Amorphous R (%)	9.51	9.75	10.00	10.86	11.22	12.66	13.79	15.12	15.81	16.78
Semicrystal R	21.89	20.81	21.55	23.04	23.89	24.04	26.34	27.36	28.06	30.54
Crystal R	68.60	69.44	68.45	66.10	64.89	63.32	59.87	57.62	56.13	52.68

Table 5. Soluble amount (%) of silk exposed to ultra-violet ray in the wet state with 2% H_2SO_4 solution at 95°C.

Sample silk	Treated time (hr) : 2% H_2SO_4 solution at 95°C						
	2	4	6	8	10	12	14
Unexpoped	9.97	17.50	25.63	32.64	37.00	39.96	45.36
Exposure for hr 1 hrs	11.18	20.85	29.45	35.51	41.19	42.53	44.22
" 2 "	12.20	22.47	31.38	37.13	42.29	43.70	44.99
" 4 "	13.21	24.06	33.25	39.40	44.61	45.74	46.98
" 8 "	19.00	32.47	41.32	48.66	50.06	51.75	53.18
" 16 "	39.29	41.05	50.74	52.09	53.61	55.29	56.40
" 32 "	37.27	52.96	54.35	55.49	57.30	58.84	59.78
" 64 "	36.40	48.78	59.03	60.70	62.03	63.62	64.97

Table 6. The fine structure of silk exposed to ultra-violet ray in the wet state.

Time for exp. (hr)	0	1	2	4	8	16	32	64	80
Amorphous R (%)	9.51	10.64	11.31	12.39	14.65	16.07	18.44	20.37	—
Semicrystal R	21.89	20.81	23.05	26.24	27.67	30.24	31.32	34.57	—
Crystal R	68.60	68.55	65.64	61.27	57.48	53.69	50.24	45.06	—

から Table 4 に、また湿潤照射の場合 Table 5 の溶出量変化から Table 6 に示した。

何れも照射時間とともに非結晶領域、準結晶領域は増大し、結晶領域は減少の傾向を示し、脆化にともなって結晶部分は準結晶部分に、準結晶領域は非結晶部分へと転移してゆく。

乾燥照射に比し湿潤照射の脆化度ははなはだしく、たとえば Table 4, 6 の結果にみられるように 1 時間の湿潤照射は約 10 時間の乾燥照射の脆化に匹敵し、前述のように絹フィブロインは、紫外線照射によって水素結合の切断とともにチロシンの酸化にともなうフィブロインの開裂、崩壊が起こるものと考えられ、しかも紫外線照射の際の水分存在が、湿潤光脆化作用を一層過酷なものとしていることがわかる。

第 6 報¹⁾ に記した過酸化水素による酸化の場合と同様、紫外線照射の際も、絹フィブロインの脆化にともなって、酸性

染料の吸着量は漸減し、塩基性染料の吸着量は漸増の傾向を示す。これらの関係について、Fig. 1 (乾燥・湿潤照射にともなう酸性染料吸着量)、Fig. 2 (乾燥・湿潤照射にともなう塩基性染料吸着量) にその結果を示した。湿潤照射の場合の吸着の減少および増加率は、何れも乾燥照射に比し相当大である。

これらの傾向は、過酸化水素による酸化の場合と同様であるが、その程度は紫外線照射において顕著であることから、紫外線による光脆化は、照射時間とともに起こる激しい酸化作用に起因し、チロ

Fig. 1. Orange G absorption amount of silk exposed to ultraviolet ray in the dry and wet states.

Fig. 2. Methyl orange absorption amount of silk exposed to ultraviolet ray in the dry and wet states.

シン量の減少にともなうフェノール核の開裂およびペプチド鎖の一部切断から、相対的な $-\text{COOH}$ の増加、酸化脆アミノによる $-\text{NH}_2$ の減少に起因するものと思われる。

紫外線照射とともに黄褐変着色現象を生じ、照射時間と反射率の関係について測定した結果を、Fig. 3 (乾燥照射)、Fig. 4 (湿潤照射)に示したが、時間とともに反射率の低下率はなほ大きく、特に湿潤照射の濃着色化が明確である。

以上の結果から、乾燥照射に比し湿潤照射は、同一時間照射の場合数倍の光脆化をきたすこと（特に微細構造

Fig. 3. Relation between reflectance (%), wavelength (mμ) and time of exposure (hr). Silk was exposed to ultraviolet ray in the dry state.

Fig. 4. Relation between reflectance (%), wavelength (mμ) and time of exposure (hr). Silk was exposed to ultraviolet ray in the wet state.

(Photo 0) Electron micrograph of untreated silk. (perfect degummed) Cr shadowed.

(Photo 3) Electron micrograph of silk exposed for 8 hours to ultra-violet ray in the dry state. Cr shadowed.

(Photo 1) Electron micrograph of silk exposed for 2 hours to ultra-violet ray in the dry state. Cr shadowed

(Photo 4) Electron micrograph of silk exposed for 16 hours to ultra-violet ray in the dry state. Cr shadowed.

(Photo 2) Electron micrograph of silk exposed for 4 hours to ultra-violet ray in the dry state. Cr shadowed.

(Photo 5) Electron micrograph of silk exposed for 32 hours to ultra-violet ray in the dry state. Cr shadowed.

の各領域量変化の推移などから)が察知され、しかも第6報¹⁾に述べた過酸化水素による酸化とほぼ同様の傾向を示しているが、その脆化程度は過酸化水素よりも一層過酷の酸化現象をうけるものと思われる。

3.2 光脆化の進行度と特異陥没現象の推移(電子顕微鏡による表面構造の観察)

乾燥および湿潤状態で、各時間紫外線照射した試料について、特異陥没現象が照射時間とともにどのように変化してゆくか、電子顕微鏡観察により表面構造の推移

を究明した結果は下記のとおりである。

3.2.1 乾燥状態における紫外線照射時間と特異陥没現象の推移

(Photo 0) 対照無処理区で、いわゆる通常のフィブロイン表面の構造を示し、繊維軸方向に繊細な起伏状を呈し、一部精練時の作用のためかやや起伏の大きい部分も見られる。

(Photo 1) 紫外線照射を2時間おこなったもので、非結晶領域量 9.75 %、準結晶領域量 20.81 %、結晶領域

量 69.44% の領域比でほとんど対照無処理区と同一と考えられる。表面の細かい起伏は、やや大きく粗となり、無数の小孔が観察され、繊維表面の諸所の脆弱点が紫外線により陥没したものと解される。

(Photo 2) 紫外線照射を 4 時間おこなったもので、非結晶領域量 10.00%, 準結晶領域量 21.55%, 結晶領域量 68.45% の領域比。(Photo 1) の小孔のうち、特に弱いある脆弱点がさらに劣化され、この点を中心として繊維軸方向に、かなり長い線状の陥没部分が数条見られる。

(Photo 3) 紫外線照射を 8 時間おこなったもので、非結晶領域量 10.86%, 準結晶領域量 23.04%, 結晶領域量 66.10% の領域比。やや劣化、亀裂現象が進んで、表面は不規則な凹凸状を呈し、浅い面状陥没部分、部分的剥離が観察される。

(Photo 4) 紫外線照射を 16 時間おこなったもので、非結晶領域量 11.22%, 準結晶領域量 23.89%, 結晶領域量 64.89% の領域比。繊維表面に深度の浅い相当広面積の陥没部分が見られ、その他の部分は扁平となり、細い起伏は消失している。これはある脆弱点—おそらくクロシンを起点とした部分と思われる—が、16 時間の紫

外線照射で劣化し、この部分を中心として周囲に拡大脆化されたものと思われる。この陥没現象により、他の部分は伸張され扁平化されたものであろう。

(Photo 5) 紫外線照射を 32 時間おこなったもので、非結晶領域量 12.66%, 準結晶領域量 24.04%, 結晶領域量 63.32% の領域比。繊維軸方向にある幅をもった線状の陥没部分がやや明確に見られ、そのため派生現象として、他の部分は全般に扁平化された鱗片状を呈している。

(Photo 6) 紫外線照射を 64 時間おこなったもので、非結晶領域量 13.79%, 準結晶領域量 26.34%, 結晶領域量 59.87% の領域比。広い面積におよんで、大小様々の集合性面状陥没部分が見られ、ある脆弱点の切断、開裂から連鎖反応的に拡大したものであろう。

観察の結果から、深度は浅いように思われるが、強伸度の極端な低下からみれば、相当中心部まで波及しているものと思われる。

(Photo 7) 紫外線照射を 100 時間おこなったもので、非結晶領域量 15.12%, 準結晶領域量 27.36%, 結晶領域量 57.62% の領域比。(Photo 5) の様相がさらに劣化したものと思われるが、ある幅をもった線状陥没の

(Photo 6) Electron micrograph of silk exposed for 64 hours to ultra-violet ray in the dry state. Cr shadowed.

(Photo 8) Electron micrograph of silk exposed for 150 hours to ultra-violet ray in the dry state. Cr shadowed.

(Photo 7) Electron micrograph of silk exposed for 100 hours to ultra-violet ray in the dry state. Cr shadowed.

(Photo 9) Electron micrograph of silk exposed for 200 hours to ultra-violet ray in the dry state. Cr shadowed.

主体をなすものは深度を増し、さらに面積を拡大して様々な陥没現象を誘発している。

(Photo 8) 紫外線照射を 150 時間おこなったもので、非結晶領域量 15.81%，準結晶領域量 28.06%，結晶領域量 56.13% の領域比。強伸度の測定は不能で、陥没部分はその周壁の階段層状構造の形成に見られるように、さらに深度を増し、その底辺は粉碎様相を呈し、紫外線長時間照射による特異陥没現象が明確に判別できる。

(Photo 9) 紫外線照射を 200 時間おこなったもので、非結晶領域量 16.78%，準結晶領域量 30.54%，結晶領域量 52.68% の領域比。強伸度の測定はできない。極度の陥没現象のため、この部分を中心に旋回集合破断し、全体に無定形を呈し繊維状を消失しているように思われる。

3.2.2 湿潤状態における紫外線照射時間と特異陥没現象の推移

(Photo 10) 湿潤状態で紫外線照射を 1 時間おこなったもので、非結晶領域量 10.64%，準結晶領域量 20.81%，結晶領域量 68.55% の領域比。対照無処理区と大差ないが、繊維軸方向に大小の深度の浅い線状陥没部分が

(Photo 10) Electron micrograph of silk exposed for 1 hours to ultra-violet ray in the wet state. Cr shadowed.

(Photo 11) Electron micrograph of silk exposed for 2 hours to ultra-violet ray in the wet state. Cr shadowed.

数条見られ、繊維束状および分岐繊維状部分もかなり明瞭に観察される。

(Photo 11) 湿潤状態で紫外線照射を 2 時間おこなったもので、非結晶領域量 11.31%，準結晶領域量 23.05%，結晶領域量 65.64% の領域比。(Photo 10) の線状陥没部分およびその周囲は、引き続き紫外線作用により、脆化のはなはだしい部分は同浴水中に流出し、新たに小さい面状陥没が出現し表面は全般に扁平となっている。

(Photo 12) 湿潤状態で紫外線照射を 4 時間おこなったもので、非結晶領域量 12.49%，準結晶領域量 26.24%，結晶領域量 61.27% の領域比。かなり深い数条の線状陥没部分が明確に観察され、前記微細構造の変化、強度低下率からみて、繊維の表面または表面に近い部分にとどまらずある程度中心部近辺にも波及しているように思われる。

(Photo 13) 湿潤状態で紫外線照射を 8 時間おこなったもので、非結晶領域量 14.85%，準結晶領域量 27.67%，結晶領域量 57.48 の領域比。広い面積におよぶ面状陥没現象—これは脆弱点を中心に紫外線照射とともにその脆化域を拡大し、同浴水との併作用により陥没したものの、一部には線または点状の陥没も見られ、(Photo

(Photo 12) Electron micrograph of silk exposed for 4 hours to ultra-violet ray in the wet state. Cr shadowed.

(Photo 13) Electron micrograph of silk exposed for 8 hours to ultra-violet ray in the wet state. Cr shadowed.

12) よりさらに劣化された様相がうかがわれる。

(Photo 14) 湿潤状態で紫外線照射を 16 時間おこなったもので、非結晶領域量 16.07%, 準結晶領域量 30.24%, 結晶領域量 53.69% の領域比。大小の橢円陥没部分が繊維軸方向に見られる。

(Photo 15) 湿潤状態で紫外線照射を 32 時間おこなったもので、非結晶領域量 18.44%, 準結晶領域量 31.32%, 結晶領域量 50.24% の領域比。脆くて単に繊維状を形成しているにすぎないと思われる様相を呈し、

(Photo 14) Electron micrograph of silk exposed for 16 hours to ultra-violet ray in the wet state. Cr shadowed.

(Photo 15) Electron micrograph of silk exposed for 32 hours to ultra-violet ray in the wet state. Cr shadowed.

(Photo 16) Electron micrograph of silk exposed for 64 hours to ultra-violet ray in the wet state. Cr shadowed.

非常に広範囲におよぶ大きな陥没部分、そしてその部分にも多少の凹凸が散見され、明らかに劣化、脆弱症状を呈している。

(Photo 16) 湿潤状態で紫外線照射を 64 時間おこなったもので、非結晶領域量 20.37%, 準結晶領域量 34.57%, 結晶領域量 45.06% の領域比。脆化はなほだしく強伸度の測定は不能。繊維の表面は大部分陥没しているが、ところどころにその未陥没部分が蚕食状を呈して残存している。(Photo 15) の様相がさらに劣化したものと考えられる。

(Photo 17) 湿潤状態で紫外線照射を 80 時間おこなったもので、短時間で希酸に溶解し、微細構造各領域ならびに強伸度の測定は不能。階段的な深度をもった大陥没部分が明確に見られ、極度の脆化作用がうかがわれる。

(Photo 18) 湿潤状態で紫外線照射を 100 時間おこなったもので、(Photo 17) 同様脆化はなほだきため微細構造各領域ならびに強伸度の測定は不能。(Photo 16) に見られた様相が、さらに劣化したものと思われ、繊維軸方向の長いしかも幅をもった線状陥没、全幅を縦断した繊維軸切断が観察される。

以上の電子顕微鏡による観察結果から、紫外線照射時

(Photo 17) Electron micrograph of silk exposed for 80 hours to ultra-violet ray in the wet state. Cr shadowed.

(Photo 18) Electron micrograph of silk exposed for 100 hours to ultra-violet ray in the wet state. Cr shadowed.

間の初期においては、繊維表面の無数の小孔、深度の浅い線状または面状陥没および一部に軽度の亀裂、部分剥離などが見られるが、微細構造の各領域量変化は僅少であるにもかかわらず、強伸度の低下が顕著であることから考えて、これらは繊維の表面または表面より比較的近距离に存在するクロシンなどを主体とした脆弱点を中心に、やや浅い深度で主として周囲の方向にその陥没領域を広げてゆくものと思われる。

さらに紫外線照射時間の増加とともに、周囲の方向、深さの方向にその陥没領域を拡大し、非結晶領域から準結晶領域、結晶領域へとクロシンなどを含む数多くの脆弱点を拠点として連鎖反動的に光脆化し、特に湿潤照射の場合は、比較的短時間に、明確にこのような傾向を示し、最終的には繊維軸方向の随所においても陥没、切断現象をうけることが察知される。

すなわち、照射時間とともにクロシンなどを主体とした部分を中心に連鎖劣化し——したがって過酸化水素による酸化の場合と同様、光脆化の場合も当然、クロシン量は減少してゆくものと思われる——特異陥没現象は、表面から中心部へと面積、深さを増大しながら脆化してゆく様相が観察できる。

4. 総 括

家蚕絹フィブロインの紫外線による光脆化の進行度と物性値および電子顕微鏡観察による特異陥没現象の推移との間に、どのような関連性があるかを究明した。

(1) 紫外線照射による光脆化は、照射時間量に併行して強伸度の低下、微細構造の各領域量変化、酸性染料の吸着量の漸減、塩基性染料の吸着量の漸増、黄褐変着色度の増加などの関係から、乾燥状態よりも水分存在下の湿潤状態において、はるかに脆化がはなはだしく、しかも両状態の傾向は、何れも過酸化水素による酸化現象に近似していること、紫外線による光脆化は酸化分解で

あること、過酸化水素酸化より一層過酷であることが判明した。

(2) 電子顕微鏡観察による特異陥没現象との関係は、紫外線照射の初期には比較的深度の浅い線状または面状陥没、一部には派生的に生じた軽度の亀裂、部分剥離が見られ、照射時間の増加とともに、周囲深さの方向にその陥没領域を拡大し、非結晶領域から準結晶領域へとクロシンなどを主体とした脆弱点を拠点として連鎖反動的に脆化し、最終的には繊維軸方向の随所に陥没切断の様相がよく観察できる。湿潤照射の場合は、比較的短時間にしかも明確に、これらの傾向が判明した。

(付 記)

本研究について、ご指導、ご援助をたまわった九州大学阿久根了教授、渡辺忠雄助教授に謝意を表する。

原稿のご校閲をたまわった当社、村上頼之輔取締役、太田良信氏に深謝するとともに、実験に協力いただいた当社、高沢弘明、佐々佳子両氏に感謝する。

文 献

- 1) 桑原；織学誌, 24, 330 (1968)
- 2) 西；日蚕雑, 25, 357 (1956)
日蚕雑, 25, 361 (1956)
日蚕雑, 23, 97 (1957)
- 3) 中西, 小林；織学誌, 10, 128 (1954)
- 4) 奥ほか；蚕糸品質向上理化学研究, I (1947)
- 5) 前田, 村瀬；蚕糸品質向上理化学研究, I (1947)
- 6) 岡本, 木村；織学誌, 10, 12 (1954)
岡本, 菊池；日蚕雑, 27, 6 (1958)
- 7) 坂口, 小笠原；信州大繊維報, 9 (1959)
- 8) 鈴木, 山崎；日本蚕糸学会, 講演要旨 (第 31 回大会) (1961)
- 9) 山崎；蚕糸研究, 47, 92 (1963)
- 10) Leopold Well, William G. Gorden, A. R. Buchert; *Arch. Biochim. Biophys.*, 33, 90 (1951)
- 11) 小幡, 坂村；日化, 73, 811 (1952)
- 12) 原；農化, 34, 6 (1960)
- 13) 桑原；織学誌, 23, 477 (1967)