繊維と生命科学特集 I

絹フィブロインの構造と物性

石川 博^{*1}・奈倉正宣^{*2}

はじめに

昆虫が作る蛋白質繊維の総称である絹フィブロインとしては、蛾の幼虫が吐糸したもの、クサカゲロウの卵柄、信州の清流などに住むトビケラの吐糸物、およびクモの糸が知られている。これらの絹フィブロインは力学的性質から三つに大別され、その性質はアミノ酸組成と分子の集合状態、等に結晶内の形態に関係をもつと指摘されている¹⁾。

これらの絹フィブロインのうち構造と物性について総合的に最も良く研究されているものは、古くから桑の葉によって飼育されてきたカイコガの絹フィブロイン、すなわち家蚕 (*Bombyx mori*) 絹フィブロインである。この絹フィブロインは蚕の体内の絹糸腺中に濃厚なゲル状水溶液として蓄えられ、時期がくると吐糸され繭となる。

絹糸の繊維化機構はフィブロインゲルの牽引紡糸ともいうべき特色ある挙動を示す。フィブロインゲルは、吐糸口内の圧糸部を通過する際、剪断力により瞬時に繊維化し、強い牽引力(頭部の運動)で吐糸口より引き出され、繭層上にセリシンによって膠着される²⁾。セリシンは粒状蛋白で絹フィブロインのまわりに重量比で約30%も付着しており、本稿では触れないが、今後有効利用を計るためにもセリシンの構造と物性の知識も必要となろう。

また野蚕の絹フィブロインもあるが、特に柞蚕絹の構造と性質については本誌にすでに平林による総説³⁾、および小松による解説⁴⁾もあるので参照されたい。本稿では家蚕絹フィブロインに焦点をしばって述べることにする。

1. 絹フィブロインの構造

ここでは、最初に分子レベルの構造として分子量およびアミノ酸組成とアミノ酸配列のような一次構造に注目し、ついで非晶や結晶のような分子の集合状態としての二次構造、そして最後によりマクロなレベルでの構造、すなわち結晶化度、結晶や非晶鎖の配向、さらには空隙やフィブリルの存在などの高次構造の順にみていくことにする。

1.1 分子構造—分子量とサブユニット

多くの研究者が分子量の測定を行ってきたが、その結果には 10^4 から 10^6 までのばらつきがある。その理由は試料に繭を用いる場合、これからセリシンを除去し(精練という)、ついで溶解させて作る、いわゆる再生絹フィブロイン溶液とする際の溶解条件の相違によるとされている。そこで最近では清水の方法⁵⁾により絹糸腺からえられる液状絹フィブロインを用い、会合を防ぐような条件下での検討が進められ、Tashiro ら⁶⁾とSasaki ら⁷⁾により $37.0 \pm 5 \times 10^4$ と $36.5 \pm 2 \times 10^4$ の値がえられている。

morimoto ら⁸⁾は、液状絹フィブロインをさらにシスチン結合の切断剤で処理して沈降平衡法により、約30万の分子量のものと、より低い分子量の短鎖があることをみだし、前者をH鎖、後者をL鎖と名付けた。その後Sasaki ら⁹⁾は、28万のH鎖と3本の2.6万のL鎖からなるHL₃の構造をもつとした。このような構造をとるためには1分子あたり3~4個のシスチン残基を必要とするが、島津ら¹⁰⁾はそれにあう量の存在を確認している。一方Gamo ら¹¹⁾、志村ら¹²⁾は、HLの構造を主張している。以上の構造はヘモグロビンなどの蛋白質と同様、サブユニット構造と呼ばれる。過去の測定者間での分子量の相異は、絹フィブロイン分子の会合物、H鎖のみ、およびH鎖の分解物などが条件によってそれぞれ観測されたものと解釈できよう。

1.2 アミノ酸組成と二次構造

合成高分子と蛋白質との本質的なちがいの一つは、重合単位が前者では特殊な例を除くとせいぜい3種類程度

Structure and Physical Properties of Silk Fibroin
HIROSHI ISHIKAWA and
MASANOBU NAGURA

Faculty of Textile Science and Technology,
Shinshu University

信州大学繊維学部 *¹ 教授(工博) *² 助手(工博)

であり、重合は確率的におこるのに対し、後者では天然にみいだされる20種類のアミノ酸のほとんどすべてを含み、かつその順序が規定されていることにある。

まずここでは蛋白質の一つである絹フィブロインの全アミノ酸の組成をみてみよう(表1)。分析者間で若干の相異がみられるがほぼ同様の結果となっている。

これらのアミノ酸がどのように絹フィブロイン分子中に分布し、またその配列には規則性があるのだろうか。通常蛋白質中の加水分解されやすい部分を非晶部としているが、このように考え結晶部と非晶部とをわけて、それぞれのアミノ酸組成をみると表2のようになる。結晶部の結果のうち志村らの結果は¹²⁾、H鎖のみに結晶部は存在するとしてこの部分をクロマトグラフィで分離したもののうち主要二成分の組成であり、Lucusらの結果は¹⁸⁾精練絹のキモトリプシン酵素分解残渣(C_p -frac-

tion)の組成を示したものである。両者を比較すると大変よい一致がみられ、結晶部の主要成分がGly, Ala, Serであり約96%をしめている。そしてその組成比は3:2:1であるといえる。これらのアミノ酸の配列については、Lucusら¹⁸⁾およびStrydomら¹⁴⁾によって $\{(\text{Gly}-\text{Ala})_2\text{Gly}-\text{Ser}\}_n$ の基本単位が示されている。なおこの単位が8~9連なり一つのブロックをH鎖中に行っているともてよいようである。

一方非晶部についてのアミノ酸組成で、Lucusの値は酵素分解で溶出してくるアミノ酸(C_a -fraction)を示している。志村らの結果のうちL-Chainの項はL鎖をすべて非晶とした時の値であり、in H-Chainの項はH鎖中の非晶部の値である。H鎖とL鎖の非晶部中のアミノ酸との重量分率から加重平均により、非晶全体のアミノ酸組成を算出し、これをWeighted averageとして表に示した。Lucusの C_a -fractionはH鎖とL鎖とを分離したものではないにもかかわらず、加重平均値と傾向が類似している。サブユニット構造がHL₂とする考えもあり正確な値は求められないが、このような類似性はL鎖の存在を否定する説もある現在¹⁶⁾、興味深い結果といえよう。非晶部全体のアミノ酸組成は、結晶部よりGly, Ala, Serが約30%程少なく、その分Tyr, Val, Glu, Ile, Leuなどのバルキーな、バルキーでかつ極性の高い側鎖をもつアミノ酸が多いことがわかる。

以上のことから絹フィブロイン分子の全体像は大よそ、バルキー側鎖のアミノ酸が多い部分と、大半がGly: Ala: Ser = 3:2:1の組成の連鎖とから成る一種のブロック共重合体状の長鎖、そしてこれにバルキー側鎖のアミノ酸の多い短鎖が結合しているものと考えられる。

1.3 結晶構造

1.2で述べたように絹フィブロイン分子中で結晶を作りやすい部分は $\{(\text{Gly}-\text{Ala})_2\text{Gly}-\text{Ser}\}_n$ とみなせるが、

表1 家蚕絹フィブロインのアミノ酸分析値

Amino acid	桐村 (mol %)	Lucus (mol %)	志村 ¹²⁾ (mol %)
Gly	46.2	43.7	42.9
Ala	29.5	28.8	30.0
Ser	11.3	11.9	12.2
Tyr	5.3	5.1	4.8
Val	2.1	2.2	2.5
Asp	1.0	1.3	1.9
Glu	0.8	1.0	1.4
Thr	0.8	0.9	0.9
Ile	0.5	0.71	0.6
Leu	0.4	0.51	0.6
Phe	0.6	0.61	0.7
Pro	0.4	0.31	0.5
Met	0.05	—	0.1
Cys	0.02	—	0.03
Lys	0.25	0.31	0.4
His	0.17	0.16	0.2
Arg	0.42	0.46	0.5

文献12), Table 1より一部引用

表2 家蚕絹フィブロインの結晶相と非晶相のアミノ酸分析値

Amino acid	Crystalline region (mol %)			Amorphous region (mol %)			
	志 村		Lucus	志 村			Lucus
	II-1	II-2	C_p -fraction	L-chain	in H-chain	Weighted average	C_a -fraction
Gly	46.8	46.4	48.0	9.5	46.7	40.9	36.85
Ala	35.0	35.3	32.89	14.7	26.4	24.6	22.16
Ser	15.3	15.4	14.97	8.5	7.11	7.3	6.96
Tyr	1.72	1.71	1.40	4.0	8.59	7.9	10.8
Val	0.39	0.31	0.64	6.5	3.65	4.1	5.67
Asp	0.10	0.14	0.56	14.9	1.78	3.8	3.87
Glu	0.12	0.14	0.43	8.7	1.72	2.8	2.58
Thr	0.25	0.40	0.36	3.3	1.29	1.6	2.32
Ile	0.06	0	0.13	7.2	0.52	1.6	1.80
Ieu	0	0	0	7.5	0.29	1.4	1.29
Phe	0.19	0.31	0.13	3.2	0.66	1.1	1.54

文献12), Table 2, 3, 6より一部引用

Ser と Ala の側鎖の大きさはほぼ等しいので、さらに単純化し Gly-Ala とみることでもできる。ここでは清水より最初にみいだされ¹⁶⁾、後に Kratky により定義された二つのタイプの結晶構造¹⁷⁾、不安定型の Silk I と安定型の Silk II について Gly-Ala を分子の基本単位として解析された結晶構造を主に説明し、さらに Ser 残基の影響についての知見を紹介する。

1.3.1 Silk II

絹糸中にみいだされる Silk II については Marsh ら¹⁸⁾が提案した結晶構造が基本的には正しいとされているので、これを立体的に理解しやすいように図学で用いられる第一角投影法を用いたのが図 1 である。ここで正面図中の矢印の向きは、分子鎖中のアミノ酸の化学構造、 $\text{-}\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{-}$ がこの順に並んでいる方向を示している。図から次のことがわかる。

1) 絹フィブロイン分子は互いに逆向きに平行に並び NH と CO の間で分子間水素結合で結合した分子からできたシート状の構造を作る。

2) シートはアミノ酸 1 残基毎に折れ曲り、プリーツ

状をとる。

3) シート間に側鎖が向いあって入る。この際 Ala の側鎖どうし、Gly の側鎖どうしが向いあうように入る。

4) 単位格子の格子定数は $a=9.44$ (シート内分子間方向)、 $b=6.97 \pm 0.03$ (繊維軸方向)、 $c=9.20$ (シート間方向)、 $\beta=90^\circ$ でシート間で Ala-Ala が向いあったところは $5.7 \text{ \AA}$ 、Gly-Gly が向いあったところは $3.5 \text{ \AA}$ である。計算密度は $1.45 (\text{g/cm}^3)$ となる。

このような構造を antiparallel pleated sheet 構造と呼んでいる。その後 Ala-Gly のアミノ酸組成をもつ合成ポリアミノ酸について X 線の強度計算が行なわれ¹⁹⁾、Marsh らの結果は、シート間距離のうち Ala-Ala 距離を $5.31 \text{ \AA}$ 、Gly-Gly 距離を $3.89 \text{ \AA}$ とした方がよいことがわかった。

上記の Gly-Ala とした単純化モデルで Silk II の大勢は決定されたが、Ser 残基の存在も無視できないようである。Ser 残基の側鎖はシート間で互いに水素結合し²⁰⁾、この部分は電子密度の高い部分となりうる。そこで Gly-Ala で説明できない子午線方向の長周期は Ser 残基の影響の可能性もある。絹糸の結晶性部分のみを酵素分

図 1 Silk II 型結晶構造

文献 18) より一部引用

表3 Silk II およびモデルポリアミノ酸の赤外線吸収スペクトル

Polypeptides	Wave number (cm ⁻¹) and strength							
	Amide I		Amide II		Amide III		Amide V	
	1665	1635	1535	1530	1266	1233	700	645
Silk II	0	vs	0	vs	0	ms (1235)	s	0
Poly-L-Ala-Gly	0	vs	0	vs	w	m	s (690)	0
Poly-Gly-L-Ala	0	vs	0	vs	w	m	s (690)	0
copoly (L-Ala-Gly, L-Ser-Gly) (3:1)	0	vs	0	vs	w	m	s	0

vs: very strong, s: strong, ms: medium strong, m: medium, w: weak, 0: none
文献 22), Table 2 より一部引用

解残渣としてとりだした解析値や、この試料とほぼ同じ単位構造とみなせる $(\text{Ala-Gly})_n\text{-Ser-Gly}_m$ のモデルポリアミノ酸のシート間距離は²¹⁾、Marshらの値より小さい値を与えている。このことは絹糸中には、バルキー側鎖の影響を受けた準結晶領域の存在する可能性も示している。

表3に示すように早川ら²²⁾によるとSilk IIとPoly(L-Ala-Gly), Poly(Gly-L-Ala)そしてCopoly(L-Ala-Gly, L-Ser-Gly)(3:1)の赤外線吸収スペクトル(IR)は、いわゆる逆平行 β 型の吸収特性バンド²³⁾であるアミドI, II, IIIおよびVを1635, 1530, 1233そして700 cm⁻¹に示す。これらのことは結晶中のアミノ酸の基本単位は $(\text{Ala-Gly})_n$ としたMarshらの結晶解析を支持するものであろう。

最近Silk II型の逆平行プリーツ型シートを有し、NH

とCOの水素結合の向きが繊維軸に平行なモデルがLimらによって提案されている²⁴⁾(図2)。これはプリーツ状シートが長いテープとなり、全体としてコイル状になっているというもので、このコイルの一部は側鎖間の水素結合によって固定されているという。しかしこのモデルで示されるような試料は通常得られることはないので特殊なものであろう。

1.3.2 Silk I

不安定型のSilk Iは熱処理や延伸によってSilk IIへ転移してしまうので、その結晶構造を調べるのには工夫がいる。平林ら²⁵⁾は液状絹フィブロインにポリビニルアルコールを混ぜ、これを可塑剤として延伸しSilk Iの配向試料を作った。この試料のIRの2色性を調べた結果、Silk IIと同様、NHとCO間の分子間水素結合が存在することを明らかにした。その後モデルポリアミノ酸のPoly(Gly-Ala)のLiBr水溶液からSilk I型の結晶粉末をえて、表4に示すような結果を与えた²⁶⁾。又小西ら²⁷⁾も絹フィブロインを酵素分解してSilk I型結晶粉末をえ、表4に示す結晶を与えた。さらにLotzら²⁸⁾は平林らと同様な方法でPoly(Gly-Ala)のSilk I型結晶粉末を作製し、格子定数(表4)と単位格子内の分子配位までの解析を行なった(図3)。表4をみると平林と他の二者とでは、*b*軸と*c*軸の取り方が異なること、繊維軸の大きさが異なること、さらにLotzの解析結果からみるとシート間に相当する格子の取り方が平林と小西は7.2 Åであるのに対しLotzは2倍の14.4 Åとなっているなどの相異がみられる。しかし全体としては同一の結晶構造を示しているとみられる。図3に示されている分子配位からSilk I型のものは次のような特徴があることがわかる。

1) クランクシャフト型に折れ曲り、わずかにヘリックスした分子は互いに逆向き平行に並び、NHとCO間で分子間水素結合し、分子からできたシート状構造をとる。

図2 Silk II型試料の形態モデル
文献 24), Fig. 3 の引用

表4 Silk I型結晶の格子定数

	平林ら ²⁶⁾	小西ら ²⁷⁾	Lotz et al ²⁸⁾
Crystal system	orthorhombic	orthorhombic	orthorhombic
lattice constant (Å)	$a=4.45$ $b=28.0$ (fiber axis) $c=7.16$	$a=4.59$ $b=7.20$ $c=9.80$ (fiber axis)	$a=4.72$ $b=14.4$ $c=9.6$ (fiber axis)
axial shift per residue (Å)	2.3	2.27	2.4

図3 Silk I型結晶構造

文献28)のFig. 5, Fig. 6を引用

- 2) シート全体もクランクシャフト型に折れ曲る。
 - 3) すべてのシート間にAlaの側鎖が互に向いあつて入る。
 - 4) 計算密度は1.308である。
- ここでシート内の水素結合で結ばれた分子鎖は、現在

可能とみられている二つの分子配位を交互に並べたものであるが、クランクシャフト型を取っていることには変りはない。このような分子配位は過去のあらゆるヘリックス構造とは異なるものであり、その密度は非晶密度の値1.31に近く²⁹⁾特異的なものである。

Blackら³⁰⁾はGlyとAlaの分率をかえたポリアミノ酸を合成し、図4の?のマークのついた部分のみでSilk I型の結晶構造が出現することをみいだした。このことは絹フィブロインの最も単純化したアミノ酸組成のとき、Silk I型ができることを意味しており、Lotzらの結果の妥当性を裏付けている。早川らのIRの結果によると²¹⁾(表5) Poly(L-Ala-Gly), Poly(Gly-L-Ala)および Copoly(L-Ala-Gly, L-Ser-Gly)(3:1)はSilk I型に特徴的な吸収バンドを示しており、Lotzの解析結果の特異性を裏付けると同時にSer残基の存在によって解析結果を大幅に変更する必要のないことも意味している。

円偏光二色性(CD)の解析からSilk I型も α -helix型であるとの見解もあるが³¹⁾、絹フィブロイン分子に α -helixをとるAla連鎖があるのか、CDの解析にポリL-リジンの曲線を基準にとることの妥当性など今後の検討が待たれる。

以上のようにSilk I型は α -helixとは異なる構造とみなす必要があり、いわゆる清水の α 型よりはSilk Iという通称の方がよいであろう。

図4 グリシンとアラニンの共重合比と構造の関係
文献30)のFig.1を引用

1.4 非晶構造

合成高分子の場合、近年中性子散乱より³²⁾非晶固態の1本の分子鎖が、Floryの予想どおり³³⁾ほぼランダムコイルによるGauss型分布をもつことが確かめられた。絹フィブロインの場合、後述するように非晶構造をもつ絹フィブロイン膜がえられており、IRでみる限りランダムコイルに近いことは確かであるが、その分子形態を直接検討した例はない。

1.2で述べたように非晶部は酵素分解や酸加水分解を受けやすい部分であり、上述のランダムコイル状である可能性は強い。しかしバルキーな側鎖の中には-COOHや-OHなどの原子団も多くあり、しかも主鎖にはペプチド基もあり、水素結合の可能性も又強い。そこで局所的な規則性もありえよう。非晶性の絹フィブロイン分子中の短鎖のみを用いた検討が必要であろう。

1.5 水溶液内の構造

絹糸の紡糸機構を知る上で、絹糸腺内での絹フィブロインの形態は初期構造という点で興味がもたれた。ここでは液状絹に特別な外力が加わらない時の分子形態について考える。

飯塚ら³⁴⁾は粘度や旋光分散、円偏光二色性などの実験結果とKratkyのX線小角散乱の結果³⁵⁾とを考慮して、水溶液内で絹フィブロインは図5のようなゆるく折れ曲った形態をとるとしている。このモデルは濃度の高い領域で可能なものであり、NHとCO間の分子間水素結合で結合したシート状に近いものがゆるく折れ曲り、かつ側鎖が水を介して分子内水素結合で固定されていると考えるべきものである。

早川ら²²⁾によるとPoly(L-Ala-Gly)は溶液中でもSilk I型をとった部分もあるとしており、最近朝倉ら³⁶⁾も生きたまま蚕の体内の液状絹を直接高分解能NMRで測定し、化学シフトの解析から α -helix以外の特殊な構

表5 Silk Iおよびモデルポリアミノ酸の赤外線吸収スペクトル

Polypeptides	Wave number (cm ⁻¹) and strength							
	Amide I		Amide II		Amide III		Amide V	
	1665	1635	1535	1530	1266	1234	700	645
Silk I	vs (1660)	0	vs (1540)	0	w	ms (1240)	0	s
Poly-L-Ala-Gly	vs (1662)	0	vs	0	w	m (1240)	0	s
Poly-Gly-L-Ala	vs	0	vs	0	w	m (1240)	0	s
copoly (L-Ala-Gly, L-Ser-Gly)(3:1)	vs	0	0	0	w	m (1240)	0	s

vs: very strong, s: strong, ms: medium strong, m: medium, w: weak, 0: none
文献22), Table 2より一部引用

図5 水溶液中での絹フィブロイン分子の形態モデル

文献34)より引用

造の存在を示唆している。

1.2で述べたように絹フィブロイン分子はサブユニット構造をもつ可能性が強い。このうちバルキーでかつ極性の強い側鎖をもつアミノ酸の多い部分は、中性水溶液では解離して静電的な反発のため広がり、しかもランダムコイルになっていると予想される。そこで飯塚らのモデルでランダムコイルの役割がいかなるものなのか、例えばランダムコイルによって上記規則性部分が包み込まれて溶けているのか、または一種の液晶的構造を取るのかなどは興味ある問題である。

林⁸⁶⁾によって絹フィブロイン分子は濃度、pH、電解質の影響を受け、会合状態や分子形態が変化することが指摘されているが、これらの実験は再生絹フィブロイン水溶液で行なわれており、液状絹での検討も必要であろう。

1.6 構造転移

すでに述べてきたように絹フィブロインは固態でSilk I、Silk II、および非晶構造をとる。絹フィブロインを素材として用いる際には、これらの構造の形成条件や転移条件を知っておく必要がある。

構造形成条件については、平林ら⁸⁷⁾、馬越ら²⁹⁾、青木ら⁸⁸⁾および片岡⁸⁹⁾によって検討されてきた。図6はこれ

図6 乾燥による構造形成

笠井「続絹糸の構造」、Fig. 5を引用

らの結果のうち0℃以上での液状絹の乾燥温度と濃度との関係を示したものであり、表6は0℃以下での同様な関係を示したものである。これらの条件がもつ意味を我々は次のように考えている。0℃以上での乾燥については、非晶は分子間相互作用が特別に生じにくい条件下で形成され、一方Silk I、Silk IIのようなシート構造は、NHとCO基間の接触頻度が向上した時形成されるが、その度合のちがいとシートが密に詰まるかどうかでどちらかの結晶構造となる。0℃以下で溶液を凍らす時発生する構造のちがいは、水の凍結速度のちがいが分子の凝集状態に影響を与えたものと思われる。その他絹糸腺をメタノールや酢酸につけるとSilk II型になることは古くから知られている。

絹フィブロインの固態間での転移⁴⁰⁾で確実と思われる現象を図7にまとめた。これらの現象の意味はつぎのように理解される。1)非晶からの結晶成長のためには、まず絹フィブロインの分子運動による分子間でのNHとCO基間の接触頻度の増大によるシート形成が必要であり、シート形成後再配列が起りにくい場合はSilk I、起りやすい場合はSilk IIとなる。2)結晶間の転移はシートがよ

表6 凍結による絹フィブロインの構造形成

Freezing temp. (°C)	concentration (%)			
	0.8	20	25	30
-2	silk II	silk II	silk II	silk II
-18	silk II	silk II	silk II	silk II
-25	amorphous	silk I	silk I	silk I
-40	amorphous	silk I	silk I	silk I
-60	amorphous	silk I	silk I	silk I
-80	amorphous	silk I	silk I	silk I
-190	amorphous	silk I	silk I	silk I

馬越ら、繊維学会昭和58年度年次大会、p.154、Table 3の引用

- 1: Press
- 2: Treatment with H₂O-MeOH mixture
- 3: Heat-treatment at 200°C
- 4: Heat-treatment at 270°C
- 5: Drawing
- 6: Immersion in water below 70°C

図7 固態内の構造転移の条件

り密なパッキングへ移行できる高温や、水膨潤化での延伸によって起る。図1と図3を比較してみると、絹フィブロイン分子はクランクシャフト型からプリーツ型に変化する際、かなりの部分でシート内のNHとCO間の水素結合がはずれ、ついで分子内回転の後再結合する必要がある。このことが起りうる条件が2)といえる。

1.7 高次構造

1.7.1 結晶化度と配向性

通常液状絹からえられる絹フィブロイン膜は、作製条件が異なってもX線的にみると結晶化度は20~30%という低い値を示す。膜や絹糸腺の極性溶媒中での延伸によって、繊維形成能を有する合成高分子と同様、複屈折値と密度の増加がみられ、配向性と結晶化度の増加が生じるようにみえる。しかし最も配向性の高い絹糸においてもX線的には結晶化度は30%程度である⁴¹⁾。このことは密度の増加は結晶部が純増したのではなく結晶に近い配向した分子の束(Lateral orderまたは準結晶という)が増したことを示唆する⁴²⁾。そこでLucasが加水分解残渣として60%の結晶の存在を主張しているが、この中には準結晶部を含んでいると考えるべきであろう。このように準結晶部の存在は、表2でみたように結晶部を構成するアミノ酸に約4%程のバルキーな側鎖をもつものが含まれるため格子に乱れが生じることを意味している。

1.2で述べてきたように、絹フィブロイン分子は一種のブロック共重合体とみなせ、二つのブロックがそれぞれ結晶と非晶とを構成することになる。イソプレレンとスチレンのブロック共重合体に出現するミクロ相分離構造⁴³⁾との比較検討は今後の課題として残っている。

1.7.2 空孔とフィブリル構造

空孔は繊維化する際、絹糸では水が除かれる過程で発生する。Lucasら⁴⁴⁾は水中での密度($\rho_{Aq}=1.421$)とベンゼン中での密度($\rho_{Bz}=1.351$)から見かけの空孔率を($\rho_{Aq}-\rho_{Bz}$)/ ρ_{Bz} から求め5.2%という値をえた。またGoodingら⁴⁵⁾によると吸湿率とベンゼン中での密度との関係(図8)には、吸湿率約4%に極大値がありLucasの結果と対応している。しかし最近小角X線散乱の実験から直接空孔の割合を調べたPatelらの結果は⁴⁶⁾0.13%という低い値を示している。このような相異は、0.1~0.4 μ の径のフィブリルから絹糸はできているという証拠が松村らによって示されているので⁴⁷⁾(図9)、このフィブリル間の空隙を無視したかどうかによるものと考えられる。密度法では空隙に水が入り込み、その分だけ高い空孔率を与えたことになる。

なお皆川らによると、このフィブリルはさらに小さい0.04~0.06 μ の径のマイクロフィブリルからできているとのことである。そしてこのマイクロフィブリルは、液状絹

図8 吸湿量と密度との関係

文献45)より引用

図9 絹糸の断面の電子顕微鏡写真

松村「純絹糸の構造」、Fig.4より引用

に機械的ずり応力を加えると生成するフィブリルの径にはほぼ等しいので、吐糸による繊維化の過程で生成すると考えた。

2. 絹フィブロインの物性

1.では絹フィブロインの構造をいくつかの段階に別けて述べてきたが、ここではそれらの構造と絹フィブロインの物性とがどのような関係にあるかに注目して述べてみたい。

2.1 機械的性質

図10は絹糸の伸長~強度曲線を示したものである⁴⁸⁾。降伏点のない単調な増加曲線となっている。これは1.7.1で述べたように、絹糸中では結晶部を含めて全体に繊維軸方向によく配向した分子鎖となっていることに帰因する。水中では強度は落ち伸度は増す。萩原らも水中で温度を変えて調べ⁴⁸⁾、強度、伸度ともに25~35℃付近に転移点があるとしている。

結晶性と配向性および機械的性質との関係は、ほぼ直線関係がある⁴⁹⁾(図11)。

2.2 粘弾性

粘弾性の本質は、絹フィブロインの場合も合成高分子と同様に各種構造内で起る分子運動によるものであるか

図10 絹糸の強伸度曲線

S: RH 65%, 20°C
文献 44), Fig. 2 より引用

図11 密度とヤング率の複屈折依存性

石川「統絹糸の構造」, Fig. 9 より引用

ら, これを構造別に述べよう。

2.2.1 非 晶

非晶鎖がミクロブラウン運動⁶⁰⁾を開始するいわゆるガラス転移温度が非晶フィルムについて175°C付近に見いだされた^{61, 62)}。絹糸では非晶鎖も配向しておりこのような運動は起りにくいが広幅NMRの実験から、やはり175°C付近から運動が始まることも確かめられた⁶⁰⁾。しかし相対湿度が55%を越えると、吸湿によりこのような非晶鎖も動きやすくなるとのことである⁶³⁾。

2.2.2 結 晶

Silk I 型結晶内ではシート間の熱膨張率が160°C付近より増し、同時にシート内の分子間のそれも、わずかに増加し始める⁶⁴⁾(図12)。絹は準結晶領域が多いことを考えるとシート内の分子間水素結合の弱化または切断がこの温度付近から開始し、1.6で述べたようなSilk I → Silk IIへの転移が充分高温では起りうるといえる。

一方Silk II型結晶内では、充分熱処理することにより

図12 Silk I 型結晶内の面間隔の温度依存性⁶⁴⁾

$d_{(010)}$: シート間距離, $d_{(100)}$: シート内分子間距離に相当

図13 Silk II 型結晶内の面間隔の温度依存性⁶⁶⁾

$d_{(002)}$: シート間距離, $d_{(201)}$: シート内分子間距離に相当

シート間の熱膨張率のみが200°C以上で増し(図13), ついには分解に至る⁶⁶⁾。Silk IIではいわゆる分子シートはきわめて安定で、側鎖の分解を含む激しい運動によるシート間の膨張やずり運動のみが可能と思われる。

2.3 絹フィブリンと水

吸湿や水中での機械的性質や、ガラス転移点の変化などは絹フィブリン分子と水との相互作用に関係しているはずである。

Pauling⁶⁶⁾によると水分子がフィブリンの極性側鎖に単分子吸着するとして吸湿量を計算すると、実測値にはほぼ等しいことを見いだした。このことは極性基が水和され強く水と結合した状態とみてよい。吸湿した水の状態を知るためにDavisら⁶⁷⁾は温度を変えて吸湿等温曲線を測定し、これから Clausius-Clapeyron 式を用いて最終的に微分吸湿エントロピーを求めた。その結果低湿度では高い負のエントロピーがえられ、これから極性基との間で強固に結合する水が存在するとしている。われわれ⁶⁸⁾も吸湿Silk II型試料には通常の水の融解による0°Cの吸熱ピークが熱測定に出現しないことを見出し、吸湿された水はすべて絹フィブリン分子から強い相互作用を受けていることを裏付けた(図14)。この水は逆に絹フィブリンの分子運動に影響を与えており、乾燥状

図 14 吸湿した Silk II 型試料の DSC 曲線
RH 100% 飽和試料*

態では明瞭ではなかった側鎖の運動を室温付近で可能にし、極低温でも何らかの運動を可能にする。一方北村ら⁶⁰⁾は水中では絹糸への水の拡散定数、および表面の電気二重層が示す ζ -potential の温度依存性を調べると 35°C に屈曲点が現われるのでこれを水中での非晶鎖のガラス転移点としている。またこの温度は 2.1 で述べた強伸度の転移領域と一致している。

2.4 その他の物性

絹は極性の強いまたは解離性の側鎖を有するのでこれに関係した問題に触れておく。

金丸⁶⁰⁾は絹糸の水中での等電点は pH 3.8~3.9 付近にありこれは親水性のカルボキシル基が繊維表面には存在しているためと推定している。

Ando ら⁶¹⁾は圧電歪定数と誘電率の温度依存性を調べ、この方面からも図 14 に示されたと同様な分子運動を明らかにすることができることを示している。

物質透過性についての研究が合成ポリアミノ酸膜についてなされ、アミノ酸側鎖の種類により透過性が異なり極性のある側鎖及び疎水性側鎖の役割が重要であることが明らかにされつつある⁶²⁾。絹フィブロインはバルキーな側鎖を非晶部に多くもつことから、この部分での物質透過性は興味深い、いまだ明らかにされていない。

非晶部の局在性などの高次構造と生体適合性との関係も検討されるべき問題であろう。

おわりに

家蚕絹フィブロインが総合的に調べられてきた理由は、何といても実用上衣料用繊維として重要であったからに他ならない。かといって時代の要求に適した素材として使われなかったわけではない。古い話ではあるが、次のことからそのことは理解できる。米空軍の俗語に

『パラシュートで飛びおりる』ことを『hit the silk』というようにパラシュートの素材として、そしてまた日本においても幕末の信州松代藩の佐久間象山は、初めて電信電話回線の実験を試みた際、電線の被覆用に絹糸を用いたこと*などの例もある。

絹フィブロインが新しい時代の要求を満たす素材として利用可能であるのか、また絹に学んで新素材が生まれるかは一つに絹の研究の進展にかかっており、本稿がこの点に少しでも寄与できれば幸いである。

なお本稿では『続絹糸の構造』に掲載された論文を多く参考にさせてもらった。ここで論文の著者に感謝の意を表したい。

文 献

- 1) M. W. Denny, *J. Symp. Soc. Exp. Biol.*, **34**, 247 (1980)
- 2) 石川 博, 『続絹糸の構造』, p. 210, 信教印刷 (1980)
- 3) 平林 潔, 織学誌, **36**, T-391 (1980)
- 4) 文献 2) の p. 379
- 5) 清水正憲, 福田紀文, 桐村二郎, 『蛋白質化学』, 共立出版, **5**, 317 (1957)
- 6) Y. Tashiro and E. Otsuki, *Biochim. Biophys. Acta*, **214**, 265 (1970)
- 7) T. Sasaki and H. Noda, *ibid.*, **310**, 91 (1973)
- 8) T. Morimoto, S. Matsuura, S. Nagata and Y. Tashiro, *J. Cell. Biol.*, **38**, 604 (1968)
- 9) T. Sasaki and H. Noda, *J. Biochem.*, **76**, 493 (1974)
- 10) 島津威雄, 大槻英一, 田代 裕, 日本生理誌, **38**, 217 (1977)
- 11) T. Gamo, T. Inokuchi and H. Laufer, *Insect. Biochem.*, **7**, 285 (1975)
- 12) 志村憲助, 片方陽太郎, 文献 2), p. 340
- 13) F. Lucas, J. T. B. Shaw and S. G. Smith, *Biochem. J.*, **66**, 468 (1957)
- 14) D. J. Strydom, J. Haylett and R. H. Stead, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **79**, 932 (1977)
- 15) K. U. Sprague, *Biochem.*, **14**, 925 (1975)
- 16) M. Shimizu, *Bull. Imp. Sericult. Expt. Sta., Japan*, **10**, 475 (1941)
- 17) O. Kratky, E. Schauenstein and A. Sekora, *Nature*, **165**, 319 (1950)
- 18) R. E. Marsh, R. B. Corey and L. Pauling, *Biochim. Biophys. Acta*, **16**, 1 (1955)
- 19) R. D. B. Fraser, T. P. Macrae, F. H. C. Stewart and E. Suzuki, *J. MOL. BIOL.*, **11**, 706 (1965)
- 20) 塚田益裕, 奈倉正宣, 石川 博, 織学誌, **39**, T-278 (1983)
- 21) R. D. B. Fraser, T. D. MacRae and F. H. C. Stewart, *J. Mol. Biol.*, **19**, 580 (1966)

*長野市松代町の象山博物館に実物が展示されている。

- 22) 早川忠男, 近藤慶之, 山本浩之, 野口順藏, 文献 2), p. 422
- 23) T. Miyazawa and E. R. Blout, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 712 (1961)
- 24) V. I. Lim and S. V. Steinberg, *FEBS Letters*, **131**, 203 (1981).
- 25) 平林 潔, 内山勝政, 石川 博, 呉 裕吉, 織学誌, **23**, 538 (1967)
- 26) 平林 潔, 石川 博, 角戸正夫, 呉 裕吉, *ibid.*, **24**, 397 (1968)
- 27) 小西 孝, 黒川昌孝, *ibid.*, **24**, 550 (1968)
- 28) B. Lotz and H. D. Keith, *J. Mol. Biol.*, **61**, 195 (1971)
- 29) 馬越 淳, 笠井暢民, 角戸正夫, 高化, **30**, 649 (1973)
- 30) A. Brack and G. Spach, *Biopolym.*, **11**, 563 (1972)
- 31) 塚田益裕, 甲本忠夫, 平林 潔, 織学誌, **30**, T-227 (1983)
- 32) R. G. Kirste, W. A. Kruse and J. Scheten, *Makromol. Chem.*, **162**, 299 (1973)
- 33) P. J. Flory, Principle of Polymer Chemistry, Coronell Univ. Press, P426 (1953)
- 34) E. Iizuka and J. T. Yang, *Biochem.*, **7**, 2218 (1968)
- 35) 朝倉哲郎, 渡辺安郎, *Polym. Preprints Japan*, **31**, 1865 (1982)
- 36) 林 勝哉, 『絹糸の構造』, 千曲, p. 340 (1957)
- 37) 平林 潔, 石川 博, 織学誌, **24**, 449 (1968)
- 38) 青木一三, 石田善一, 武内民男, 有賀 肇, 日蚕誌, **43**, 19 (1974)
- 39) 片岡紘三, *ibid.*, **43**, 483 (1974)
- 40) 石川 博, 塚田益裕, 土井浩功, 近田淳雄, 平林 潔, 織学誌, **28**, 91 (1972)
- 41) 祖父江 寛, 石川 博, 松崎 啓, 工化誌, **64**, 706 (1961)
- 42) 石川 博, 祖父江 寛, 松崎 啓, 信大織研報, **10**, 176 (1960)
- 43) 例えば橋本竹治, 『ポリマーアロイ』, 高分子学会編, p. 196 (1981)
- 44) F. Lucas, J. T. B. Shaw and S. G. Smith, *J. Textile Inst.*, **46**, t440 (1955)
- 45) A. C. Gooding and L. H. Ture, *ibid.*, **31**, T69 (1940)
- 46) A. Patel, R. C. Padhi and H. Labischinski, *Polym. Bull.*, **5**, 437 (1981)
- 47) 松村初太郎, 文献 2), p. 175
- 48) 萩原応至, 宮坂啓象, 石川欣造, 織学誌, **34**, T-99 (1978)
- 49) 石川 博, 文献 2), p. 220
- 50) 例えば斎藤信彦, 『高分子物理学』, 裳華房, p. 343 (1958)
- 51) J. Magoshi and Y. Nakamura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1013 (1975)
- 52) 奈倉正宣, 後藤和光, 石川 博, 高論集, **34**, 389 (1977)
- 53) 萩原応至, 日蚕雑, **47**, 309 (1978)
- 54) M. Nagura and H. Ishikawa, *Polymer J.*, **11**, 159 (1979)
- 55) M. Nagura and H. Ishikawa, *Polymer*, **24**, 820 (1983)
- 56) L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1499 (1944)
- 57) S. Davis and A. D. McLean, *J. Polym. Sci.*, **3**, 16 (1948)
- 58) 奈倉正宣, 吉田秀二, 石川 博, 昭和 57 年纖維学会予稿集, p. 62
- 59) 北村愛夫, 柴本秋男, 仁藤敬一, 日蚕雑, **48**, 477 (1979)
- 60) 文献 36), p. 217
- 61) Y. Ando, R. Okano, K. Nishida and E. Fukada, Rept. Prog. Polym. Phys. Japan, XXIII, 775 (1980)
- 62) T. Kinoshita, T. Taniguchi, S. Washizu, S. Hayashi, A. Takizawa and Y. Tsujita, *Polym. J.*, **12**, 475 (1980)
- N. Minoura, Y. Fujiwara and T. Nakagawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1301 (1981)
- (昭和 58 年 7 月 16 日受理)