Review

絹の化学と構造・物性

平 林 潔

最近、絹の需要回復を計るため、その新規用途の開発研究が叫ばれている。そのためか、絹の理化学的研究も盛んになり、いくつかの著書^{1~4)}および総説^{5~9)}が発表されている。したがって著者としては、それらの間隙をぬって、絹の研究を振り返ってみるが、足らざるところが多いと思う。それらは上記の著作で補っていただきたい。

1. 絹の化学構造

家蚕は桑葉を食し5令8日目頃になると、吐糸を始め蛹体保護のため宮繭する。この繭から繭糸(まゆいと)を繰り取り任意の太さの生糸を造る。

繭糸の組成¹⁰⁾は、およそ、フィブロイン70~80%、セリシン20~30%、ロウ質物0.4~0.8%、炭水化物1.2~1.6%、色素0.2%、無機物0.7%である。この繭糸は2本のフィブロインフィラメントと、それを覆うセリシンから構成され、絹織物になると、ほとんど除去される。このセリシンを除く工程を精練といい、この精練された糸を絹糸(けんし)という。絹(きぬ)という時には、これらを総称することが多い。

一般にタンパク質の化学構造の研究は、アミノ酸組成と、その配列順序を決定して一応終る。絹の場合も例外ではなく、まず、その構成要素であるフィブロインとセリシンを分離し純粋な試料を用意する。これまでの精練はアルカリ¹¹⁾、酸¹²⁾および酵素など¹³⁾でセリシンを除去し、フィブロインを取り出していたが、完全にセリシンが除去されたかどうか判別する基準がなかった。

そのため最近では熟蚕絹糸腺を摘出し、一旦乾固したのち、再び水に浸し膨潤させ、絹糸腺を取り除きセリシンとフィブロインを分離し、ロウ質物・色素等を有機溶媒で抽出したものを試料としている。

表1にアミノ酸分析の結果を示した。これらの値は基

Chemical Structure and Physical Properties of Silk Fibroin

KIYOSHI HIRABAYASHI

Faculty of Technology, Tokyo University of Agriculture and Technology

東京農工大学工学部 教授(理博)

Table 1 Amino acid composition of silk protein

Amino acid	Fibroin	Sericin ¹⁴⁾
Gly	43.0	8.4
Ala	29.2	4.0
Ser	10.5	33.6
Tyr	5.1	4.4
Val	1.9	3.1
Asp	1.4	16.8
Glu	1.1	5.3
Thr	0.7	8.2
Ile	0.5	0.8
Leu	0.5	1.3
Phe	0.6	0.7
Pro	0.5	0.4
Met	0.1	0.1
Cys	0.03	0.3
Lys	0.5	4.3
His	0.2	2.0
Arg	0.4	5.0

本的には従来の測定値^{16,18)}と特に指摘するような差違は認められない。

家蚕フィブロインの特徴は化学的に単純なアミノ酸(Gly, Ala, Ser)が大部分を占めており、Cysおよび酸性アミノ酸(Glu, Asp)の含量は少ない。塩基性アミノ酸(Lys, His, Arg)も僅かである。フィブロイン中の極性基はSer, Tyr, Thrに含まれる水酸基によって供給される。セリシンはこれら極性基と上述の酸性・塩基性アミノ酸で構成されている。

つぎに、これらアミノ酸がどのような一次構造をとっているのか、みてみよう。

絹の分子量は数10万という値¹⁷⁾をとるので自動アミノ酸配列分析機では決めかねる¹⁸⁾。したがって、いくつかのより小さいペプチドに分割し配列を決めている。少し古いが現在でも、その解析結果が高く評価されているLucasらの業績を紹介する¹⁹⁾。

まず、絹糸を銅エチレンジアミンに溶解したのち透析しフィブロイン溶液をつくり、これにキモトリプシンを作用させ、沈殿物(58%, Cpフラクションと呼ぶ)をえた。このCpフラクションのX線図は結晶性のよいシャープな回折環を示したので、これを絹フィブロインの結晶領域とした。この沈殿物の化学組成はつぎのようであ

る。Gly : Ala : Ser : Tyr = 29 : 20 : 9 : 1 (モル比), N末端アミノ酸を調べた結果は,

Gly : Ala : Ser = 25 : 1 : 2 (モル比)

となり, C末端アミノ酸はキモトリプシンの酵素特異性から Tyr である。N末端に Ala, Ser が少量見出されているが, これは分解過程においてペプチドが分解されたとも考えられるが, 異なるアミノ酸配列をしたペプチドが存在する可能性もある。

つぎに, フルオロジニトロベンゼンを使い N末端アミノ酸をラベルしたのち, 部分加水分解を行ないテトラペプチドを単離した。これはモル比で, Gly : Ala = 2 : 2 であった。四つのジペプチドは Gly・Ala が大部分で, Ala・Ala がごく僅か検出された。これからテトラペプチドの配列順序は, N末端は Gly, ジペプチドの分析から Gly はほとんど Ala に結合するので, 結局, Gly・Ala・Gly・Ala となる。Ala・Ala も検出されているので, Gly・Ala・Ala・Gly の配列も考えられる。

つぎに, Ser を DNP 化しヘキサペプチドを分離し, そのモル比を調べたところ, Ser : Gly : Ala = 1 : 3 : 2 となった。C末端はヒドラジン分解法により Gly と判明したので, その配列順序はつぎようになる。

DNP Ser・Gly・Ala・Gly・Ala・Gly

最初の Cp フラクシオンには 9 モルの Ser があつたのでこのヘキサペプチドが 9 回繰り返されることになる。残りは Gly が 2, Ala が 2 で, これはテトラペプチドの断片と考えると, Cp フラクシオンの可能なアミノ酸配列は,

Gly・Ala・Gly・Ala

・(Ser・Gly・Ala・Gly・Ala・Gly)₉・Tyr

となる。Ala・Ala もあるので, つぎのような配列も考えられる。

Gly・Ala・Ala・Gly

・(Ser・Gly・Ala・Gly・Ala・Gly)₉・Tyr

両者を考慮して結局つぎのように決めた。

Gly・Ala・Gly・Ala・Gly

・(Ser・Gly・Ala・Gly・Ala・Gly)₈

・Ser・Gly・Ala・Ala・Gly・Tyr

Stewart²⁰⁾もこの Lucas の提出した構造は満足すべきものと述べている。

Zahn ら²¹⁾も Cp フラクシオンから二つのサブユニットをえて, それぞれ Lucas らの基本構造の正しいことを明らかにした。

フィブロイン遺伝子の解析から鈴木ら²²⁾も, その mRNA の塩基配列から,

UCA・GG_A^U・GCU・GG_A^U・GCU・GG_A^U

の反復からなる部分の多いことを示し, フィブロイン加

水分解の結果が妥当なことを証明した。

なお残りの約 40% の上すみ (Cs) から見出されたペプチドにはつぎのようなものがある²³⁾ (表 2)。Lucas らはトリプシン分解物の分析から, これら断片は Cp フラクシオンと直列に結合すると考えている。

また, 初期の研究では Cys はフィブロイン中には存在しないと報告されていたが, 現在では家蚕フィブロインにおいても約 0.2% 含まれていることが, 明らかにされ, つぎのような結合形式が提出されている²⁴⁾。

Arg・Ala・Leu・Pro・Cys・Asp(NH₂)・Val・Cys

なお, 志村ら²⁵⁾は後部絹糸腺内フィブロインが, 大小二つのユニットから構成され, 結晶部は大サブユニットにのみ存在し (モル比で 55%), その分子量は Lucas らの推定した値 (約 4000) とほとんど同じであることを見出し, これが大きサブユニットを構成するモル比で 45% の非晶部と交互に配列したブロックポリマー型の構造を発表している。

Table 2 Peptides Isolated from the Cs Fraction of Bombyx fibroin

Gly-Ala-Gly-Tyr
Gly-(Gly ₈ , Ala ₂ , Val)-Tyr
Gly-Ala-Gly-Ala-Gly-Ala-Gly-Tyr
Gly-Pro-Tyr
Ser-Gly-Tyr
Gly-Val-Gly-Tyr
Val-(Gly ₂ , Ala, Asp)-Tyr

2. 絹フィブロインの結晶構造

絹フィブロインには二つの結晶形態があり, 清水²⁶⁾および Kratky²⁷⁾により, それぞれ α 型, Silk I および β 型, Silk II と名付けられた。しかし α 型は Pauling^{28, 29)}らにより見出されたポリペプチドおよびタンパク質のコンホメーションの一つである α -helix と混同され易いので以後混乱を避けるため, 清水の α を Silk I とする。

ポリペプチドの立体化学が進歩するにつれ絹フィブロインの研究も進み, その構造は antiparallel chain pleated sheets が基本になっていることが Marsh ら³⁰⁾により示された。この構造は背骨を通る 2₁らせん軸により, アラニン残基は鎖の一方の側にのみ突き出し, 隣接する鎖から出てくるアラニン残基と向きあうようになっている。グリシン残基の水素も同様に向き合うことになる (図 1)。シート間距離は前者で 5.7 Å, 後者で 3.5 Å となり, その繰り返し単位は 9.2 Å である。その単位胞は単斜晶系に属し,

$a = 9.40 \text{ Å}$, $b = 6.97 \text{ Å}$ (繊維周期), $c = 9.20 \text{ Å}$

である。 a および b の値は誤差が少なく, それぞれ水素

Fig. 1 A schematic representation of silk fibroin structure projected along the fiber axis.

結合で形成されたシート面における繰り返し単位およびアミノ酸2残基から成る繊維周期に相当する。 c はシートに垂直方向の繰り返し単位である。また、 a 、 c は二重配向試料におけるロール面にそれぞれ平行および垂直に配向する。

絹フィブロインに見出される c 軸方向の距離は実測では 9.7Å となるので、Marshらの提出した c 軸方向の値 9.2Å とはかなりの誤差がある。これは恐らく他の側鎖の大きなアミノ酸残基がシート間に入り間隔を広げるためだと種々のモデルから検討している。

Marshらの C_{gly} (グリシン同志が向き合う場合のシート間隔)の値 3.5Å はポリグリシンI(β 型)のシート間隔である³¹⁾。 $C_{\text{ala}}=5.7\text{Å}$ は β -ポリ-L-アラニンで見られる値 5.27Å よりも相当大きい。絹フィブロインの結晶領域がポリグリシラルアニンで構成されているとすれば、 c 軸方向の距離は修正を要する^{32,33)}。 β -ポリアラニルグリシンのX線データによると $C_{\text{gly}}=3.87\text{Å}$ 、 $C_{\text{ala}}=5.17\text{Å}$ と計算されている。 $C_{\text{ala}}=5.17\text{Å}$ は β -ポリ-L-アラニンで観測される 5.27Å に比較し小さい。もし、絹フィブロインモデルにおける C_{gly} の値を 3.5Å から 3.87Å にし、 C_{ala} の値を 5.17Å にして計算強度と観測強度を比較すれば非常によい一致を示す。このことはポリグリシンIの C_{gly} (測定値は 3.35Å 、計算値は 3.38Å)ではなく、pleated sheet構造をとるポリグリシンの値(3.55Å)を採用しなければならぬことを示している。これは二次構造を考慮したエネルギー計算によっても支持される³⁴⁾。

Fraserら³²⁾も同様な結論($C_{\text{gly}}=3.87\text{Å}$ 、 $C_{\text{ala}}=5.33\text{Å}$)を下し、チロシンのような大きな側鎖を持つアミノ酸は結晶領域に

は存在しないと述べている。

なお、絹フィブロインのX線回折写真には 20.9Å 、 10.36Å 、 6.97Å の弱い干渉が子午線上に観測される。前の二つは層線に沿って長くのびている。セリンが六番目毎にペプチド鎖に現われるとすれば、 20.9Å の干渉は説明できる。また、高度配向試料において子午線上 80Å に散漫な小角散乱像が認められる。今後、Silk IIにおいては、層線反射強度を満足に説明できるような研究が望まれる。

Silk Iは機械的ずり応力を加えないで絹糸腺内液状絹を乾固すると得られる。また、絹糸あるいはCpフラクションをLiBr、LiSCNあるいは銅エチレンジアミンの濃厚溶液に溶かし、再生フィブロイン溶液として、ゆっくり結晶化させてもえられる³⁵⁾。しかし、アルコール等有機溶媒を加えるとSilk IIとなる。フィブロイン溶液からフィルムを作製するとき、急激に水分を蒸発させるとSilk Iとはならず非晶質なフィルムとなる³⁶⁾。 50°C 以下でもずり応力をかけたり、水溶液を撹拌したり、凍結するとSilk IIになる。このようにSilk Iはずり応力を働かせたり、延伸したりすると、すぐに β 化(Silk I)するので配向試料がえられず、この方面からの構造解析はなされても失敗に終わっている。

従ってSilk Iの研究は他の高分子で見出された単結晶を使っての構造解析の方法あるいは絹のモデル物質を使っての比較・検討から始まった。

Fig. 2 X-ray diffraction patterns and electron micrographs ($\times 20000$) obtained from (a) Cp fraction; (b) regenerated Cp fraction crystallized from dilute LiBr/water solutions.

小西ら³⁷⁾はCpフラクションをLiBr・H₂O希薄溶液から結晶化させるとき、沈殿物がラメラ状単結晶からなることを観察した。図2は著者らの観察した電顕像であり、シーフライクな結晶(厚さ約300Å, 幅250Å~400Å)から構成されていることがわかる。

小西ら³⁸⁾は電子線回折による結晶のパラメーターをつぎのような値をとる正斜方晶系に属する単位胞とした。

$$a=4.49\text{Å}, b=7.20\text{Å}, c=9.08\text{Å}(\text{繊維周期})$$

同様な方法でLiBr水溶液に溶かした(Ala-Gly)_nも透析すると沈殿物を生じラメラ状単結晶をつくる³⁹⁾。

その単位胞は、 $a=4.72\text{Å}$, $b=14.4\text{Å}$, $c=9.6\text{Å}$ (繊維周期)の値をもち、正斜方晶系に属する。 $a=4.72\text{Å}$ はシート面にあるペプチド鎖間の距離である⁴⁰⁾。この単位胞に存在するペプチド鎖は繰り返し単位がAla-Glyで、これが単位となり、クランクシャフト状に折れ曲り単位胞を貫通する(図3)。

Fig. 3 Crank-shaft model of Silk I

AlaとGlyのコンホメーションは非常に異なり、それぞれ β および α -helixに近い。 α -helixには左巻きと右巻きのあるので、二つの分子鎖が考えられる。一つは $\beta_{\text{Ala}}-\alpha_{\text{L-gly}}$ (chain I), もう一つは $\beta_{\text{Ala}}-\alpha_{\text{R-gly}}$ (chain II)である。分子鎖はさらに水素結合によりシートを結合する。コンホメーションエネルギー計算の結果はchain Iが平行に並んだシートから成る構造が最も安定である⁴¹⁾。このように繊維軸方向にはば垂直に水素結合が形成される構造はSilk Iの延伸試料の赤外二色性からも支持される⁴²⁾。

最近、朝倉ら⁴³⁾は高分解能NMRを用い、絹フィブ

リン構造解析のため、精力的に研究を行ない、家蚕液状絹には α -helixは存在しないと報告し、新しいモデルを提出している。

3. 絹の熱的性質

低温(-150℃)から高温(250℃)にわたり絹の力学分散を調べた結果によると、高温側におけるピークは約230℃、その開始温度は約180℃である。

これは熱機械的分析(TMA)における伸長停止温度⁴⁴⁾、示差走査熱量分析(DSC)における第2の吸熱反応開始温度⁴⁵⁾およびX線回折法から求めた結晶面(002)の増加開始温度⁴⁶⁾に相当するところから、この温度付近でシート間に存在する側鎖の切断・分解が活発となり、シートの滑りを起す結果、分子鎖の運動が激しくなるものと考えられる。この高温側に生ずる分散の解釈は今のところ、一般に受け入れられている。

しかし、低温側の分散は絹の含有水分により、非常に影響を受けるため、いまだ解釈は統一されていない。

β 化した絹フィブリン皮膜を用い、誘電分散を測定した結果⁴⁷⁾によると、200℃(α)、15℃(β)および-80℃(γ)に分散ピークが現われる。 β 分散は、その活性化エネルギーが18.3 kcal/molで、水分の存在下では低温側にシフトしその時の活性化エネルギーは水分を含有しない試料より小さく、水分子が絹フィブリン分子の局所的運動を阻害するものと考察している。また、 γ 分散は水分のない状態においてのみ β 型絹フィブリン皮膜に現われ、その活性化エネルギーは9.7 kcal/molで一部の極性のある側鎖の回転によるものとしている。

奈倉ら⁴⁸⁾も絹糸の損失正接の温度依存性を調べ、水分率0%で生ずる-30℃のピークは、水分率29%では-80℃および5℃の二つのピークに別れ、水分率が増すと、前者は低温側へシフトすることから、側鎖の運動ではなく、ポリアミノ酸にみられた水分吸着によって始めて生ずる分子運動⁴⁹⁾と同様のもの、すなわち、非晶領域の主鎖のNHやCOに水分子が吸着したことによる協同作業的分子運動と考えている。このように低温側における絹の熱的挙動は水分により非常に影響を受けるので、まずこの点から検討してみよう。

図4は絹糸の含有水分率に伴う $\tan \delta$ の温度依存性を調べた結果である。水分率0%の試料は、105℃で2時間セル中に放置したのち液体窒素で急激に冷却したものである。-120℃および-20℃にブロードなピークを持つ分散がみられる。水分率を増すと、 $\tan \delta$ の値も大きくなり、かつまた、-20℃のピークは二つに別れ、それぞれ低温側と高温側にシフトする。

Hiltnerら⁵⁰⁾のポリアミノ酸(L-Glutamic acid:

Fig. 4 Temperature dependence of $\tan \delta$ for silk fibroin under various water contents.
a; 0%, b; 66%, c; 98%, d; 100%.

L-Leucine = 50 : 50)について行なった研究によると、乾燥した試料は -153°C にロイシンのisobutyl基および 5°C にグルタミン酸の側鎖に基づく緩和現象が見られ、このアミノ酸コ・ポリマーが水分を含むと、 -88°C に第3のピーク(β_3)が現われ、1%以下では水分の増加と共に強度を増すだけであるが、高水分率(5.6~27.8%)になると、高温側にもう一つの分散(β_1)が -13°C に生じ、水分の増加に伴い強度を著しく増す。これらの水分を含むことによって現われる二つの分散 β_1 および β_2 は、前者が氷結温度に近いことから自由水に関係し、後者は水分を少し含むと現われ、水分を除去するような操作をしても、分散がわずかながら残ることから結合水に関係しているものと考察している。

これらを参照すると、絹の場合も低温側(-40°C 位)の分散は結合水に関係し、高温側の分散(常温付近)は自由水に関係するものと考えられる。高温側のピークは水分含有量により微妙な変化を受けるので、これまで多くの研究者により様々の解釈が行なわれてきた。

飯塚⁶¹⁾は 25°C および 65°C に転移点を見出し、前者を非結晶領域における主鎖のセグメント運動に、後者を側鎖の回転により起る分子運動と考えている。

北村も⁶²⁾デラトメトリーならびに染料拡散による活性化エネルギーの測定から、 $20\sim 25^{\circ}\text{C}$ 、 60°C および 80°C の三つの転移点をあげている。

これらは、いずれも絹の含有水分の

微妙な影響を物語るもので、その原因は自由水の多少により生じたものと解釈できる。

つぎに水分率0%の時に約 -20°C に現われる力学分散について考察する。

まず、非晶領域にある空隙を SnO_2 を用いて埋め分散を調べた。結果は増量率を増せば、分散は小さくなり、100%増量したものでは、ほとんど分散が現われなかった。したがってこの分散はアミノ酸側鎖の関係した分子運動と予想される。

表3のうち合成ポリアミノ酸の値はHiltnerら⁶³⁾の測定値である。絹のアミノ酸組成のうち、その割合の大きいGly, Alaの側鎖の分子運動は -100°C 以下に見出される。Glu, Lys, Val, Leuなどは -20°C 近辺に分散が見られない。Gly, Alaについて多いものはSerとTyrである。Serはセリシンの構成アミノ酸のうちで最も多く、37%を占めている。セリシンは皮膜になるが、低温では硬化し切断をきたし測定にかからないが、セリシン層は測定できる。この分散は約 -3°C に生ずる。Tyrについては今のところ測定可能な試料がえられていないため、その寄与は不明であるが、セリンモデル化合物を用いた著者ら⁶⁴⁾の研究によると、水分の除去によりピーク強度が低下して行くことから、水分子と側鎖の相互作用により生ずる分散と考えた方が妥当である。

以上、物性に関しては熱的性質のみに触れた。その他多くの問題については、すでに要約されているので、最初にあげた著書・総説を参照していただきたい。

不十分ながら、絹の研究をレビューしたわけであるが、はっきり「こうだ」と言える事実が少ないことに気付く。絹の内部微細構造が眼に見えるようになれば、絹の改質も行なわれ欠点も解消されるであろう。残念ながら現状ではそこまで行っていない。なお一層の研究が期待され

Table 3 Side group relaxations in poly(α -amino acids)

Group 1	r ($^{\circ}\text{C}$)	β ($^{\circ}\text{C}$)	α ($^{\circ}\text{C}$)
poly(γ -methyl-L-glutamate)		-11	142
poly(γ -benzyl-L-glutamate)		27	123
poly(β -benzyl-L-aspartate)		27	
poly(ϵ -Z-L-lysine)		30	
poly(S-Z-methyl-L-cysteine)		12	52
poly(L-glutamate)		5	
Group 2			
poly(L-alanine)	120		
poly(L-valine)	120		
poly(L-leucine)	120		
Silk protein			
Bombyx fibroin	-120	-23	235
" sericin	-120	-3	98

るゆえんである。

文 献

- 1) R. D. B. Fraser, T. P. MacRae: Conformation in Fibrous Proteins, ACADEMIC PRESS, New York (1973)
- 2) R. S. Aquith: Chemistry of Natural Protein Fibers, PLENUM PRESS, New York & London (1977)
- 3) 北條舒正編: 統絹糸の構造, 信大繊維学部, 上田(1980)
- 4) 皆川 基: 絹の科学, 関西衣生活研究会, 大阪(1981)
- 5) B. Lotz: *Biochimie*, **61**, 205 (1979)
- 6) 平林 潔: 織学誌, **36**, P-391 (1980)
- 7) 小松計一: 皮革化学, **28**, 1 (1982)
- 8) 有本 肇ら: 織消誌, **24**, 6 (1983)
- 9) 石川 博・奈倉正宣: 織学誌, **39**, P-353 (1983)
- 10) 清水正徳: 蛋白質化学 V (赤堀・水島編, 共立, 東京), p. 330 (1957)
- 11) 生糸検査所: 生糸検査実施細則, p. 30 (1974)
- 12) 平尾銀蔵: 絹の構造と機能(東京農工大学絹研究会, 小金井), p. 5 (1980)
- 13) 皆川 基: 絹の科学(関西衣生活研究会, 大阪), p. 84 (1981)
- 14) 小松計一: 統絹糸の構造(北條舒正編, 信大繊維, 上田), p. 392 (1980)
- 15) F. Lucas, J. T. B. Shaw, S. G. Smith: *J. Mol. Biol.*, **2**, 339 (1960)
- 16) R. D. B. Fraser, T. P. MacRae: Conformation in Fibrous Proteins, (ACADEMIC PRESS, N. York & Lond., p. 301 (1973))
- 17) R. S. Aquith: Chemistry of Natural Protein Fibers, PLENUM PRESS, N. York & London, p. 58 (1977)
- 18) 高橋健二: 現代化学, No. 1, 36 (1971)
- 19) F. Lucas, K. M. Rudall: Comprehensive Biochemistry, 26B, Chap VII, Elsevier, Amsterdam (1968)
- 20) F. H. C. Stewart: *Aust. J. Chem.*, **19**, 489 (1966)
- 21) H. Zahn, W. Schade, K. Ziegler: *Biochem. J.*, **104**, 1019 (1967)
- 22) Y. Suzuki, D. D. Brown: *J. Mol. Biol.*, **63**, 409 (1972)
- 23) F. Lucas, J. T. B. Shaw, S. G. Smith: *Biochem. J.*, **83**, 164 (1962)
- 24) C. Earland, S. P. Robins: *Experientia*, **25**, 905 (1969)
- 25) 志村憲助・片方陽太郎: 統絹糸の構造(北條舒正編, 信大繊維, 上田), p. 336 (1980)
- 26) 清水正徳: 蚕試報, **10**, 475 (1941)
- 27) O. Kratky, E. Schauenstein, A. Sekoda: *Nature*, **165**, 319 (1950)
- 28) L. Pauling, R. B. Corey: *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5349 (1950)
- 29) L. Pauling, R. B. Corey: *Proc. Roy. Soc.*, **B141**, 21 (1953)
- 30) R. E. Marsh, R. B. Corey, L. Pauling: *Biochim. Biophys. Acta*, **16**, 1 (1955)
- 31) A. Rich, F. H. C. Crick: *Nature*, **176**, 915 (1955)
- 32) R. D. B. Fraser, T. P. MacRae: Conformation of Fibrous Proteins (ACAD. PRESS, N. York) p. 293 (1973)
- 33) J. H. Johnson: *J. Pharm. Soc.*, **63**, 313 (1974)
- 34) F. Colonna-Cesari, S. Premilat, B. Lotz: *J. Mol. Biol.*, **95**, 71 (1975)
- 35) 平林 潔・石川 博・角戸正夫・呉 祐吉: 織学誌, **24**, 392 (1968)
- 36) 馬越 淳・笠井暢民・角戸正夫: 高化誌, **30**, 649 (1973)
- 37) 小西 孝・近藤宗夫・黒川昌孝: 織学誌, **23**, 64 (1967)
- 38) 小西 孝・黒川昌孝: 織学誌, **24**, 550 (1968)
- 39) A. Brack, G. Spach: *Biopolymers*, **11**, 563 (1972)
- 40) B. Lotz, H. D. Keith: *J. Mol. Biol.*, **63**, 201 (1971)
- 41) B. Lotz, F. Colonna Cesari: *Biochimie*, **61**, 205 (1979)
- 42) 平林 潔・内山勝敏・石川 博・呉 祐吉: 織学誌, **23**, 538 (1976)
- 43) T. Asakura, H. Suzuki, Y. Watanabe: *Macromolecules*, **16**, 1024 (1983)
- 44) 平林 潔・鈴木孝雄・奈倉正宣・石川 博: 分析機器, **12**, 30 (1974)
- 45) 平林 潔・鈴木孝雄・石川 博: 織学誌, **30**, T-136 (1974)
- 46) M. Nagura, H. Ishikawa: *Polymer*, **24**, 820 (1983)
- 47) 馬越 淳: 高分子論文集, **31**, 456 (1974)
- 48) 奈倉正宣・吉田秀司・石川 博: 昭和 57 年度繊維学会年次大会講演要旨集, p. 62 (1982)
- 49) 奈倉正宣・酒井吉弘・石川 博: 高分子論文集, **38**, 563 (1981)
- 50) A. Hiltner, J. Anderson, E. Baer: *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B8** (3-4), 431 (1973)
- 51) E. Iizuka: *Reports. Progr. Polym. Phys. J.*, **5**, 165 (1962)
- 52) 北村愛夫: 日蚕維, **36**, 113 (1967)
- 53) A. Hiltner, S. Nomura, E. Baer: Peptides, Polypeptides & Proteins Proceedings of the Revert Symposium on Poly(Amino Acids), WIREY-INTERSCIENCE, N. York, p. 485 (1974)
- 54) 高野 靖・中島 靖・平林 潔: 昭和 59 年度繊維学会年次大会講演要旨集, p. 121 (1984)

(昭和 58 年 10 月 31 日受理)