カイコの紡糸

天然の妙に学ぶ

片岡 紘三

Kozo Kataoka, 農林水産省 蚕糸試験場

1. はじめに

人々をひきつける絹、それは黄金にも匹敵する価値をもって取り引きされ、また最初の人造繊維はartificial silk と名づけられ、絹は人々の憧れの的であった。さらに、化学工業の高度に発展した現在においても絹は衣料用繊維として最も高い評価を受けている。では、絹はどのようにして作られるか、神秘的なカイコの紡糸（昆虫では一般に吐糸という）をのぞいてみよう。まず、カイコについてよく知られている点から述べる。

節足動物には繊維を紡糸するものが多く¹⁾、その繊維は広義に絹といわれているが、一般に最もよく知られている絹はカイコガ (*Bombyx mori*)、すなわち家蚕幼虫の紡糸する繊維をさす。カイコ（以下カイコガをさす）の一生を第1図に示した。カイコは一化性で、孵化した幼虫は4回脱皮して5齢に入り、約1週間で熟蚕となり繭を作る。カイコの体内において絹物質が貯えられる器管を絹糸腺という。絹糸腺は第2図に示すように大きく三つの部分に分けられ、それぞれ異なった機能を備えている。まず、後部糸腺ではその腺細胞でフィブロイン²⁾が、中部糸腺ではセリシン³⁾が合成され腺腔内に分泌される。絹タンパク質の合成分泌については多くの論文^{4)~7)}、成書^{8),9)}がある。腺腔内に分泌された絹物質は液状絹といわれ75~86%の水分を含んでいる。中部糸腺で、セリシンは後部糸腺から流入してくるフィブロインを包み、前部糸腺に流入する。前部糸腺は若干ターバーのついた細管である。一對の絹糸腺はその先端で接合して1本となり、吐糸管につながっている。したがって、繭糸は2本のフィブロインをセリシンが包んだ状態となっている。このフィブロインとセリシンは対照的なアミノ酸組成¹⁰⁾を

示し、フィブロインは非極性側鎖を持つアミノ酸が大部分を占め、結晶領域はグリシン-アラニンの繰返しといわれている。一方、セリシンは極性側鎖を持つアミノ酸が約80%を占めている。

カイコが繭を作る際は、まず内部からの圧出作用¹¹⁾により吐糸口を液状絹でみだし、適当な場所を求めて吐糸口をこれに接触して液状絹を付着させ、カイコの頭部の運動による延伸力で液状絹を引き出して繭を作る。カイコの紡糸速度は約1 cm/sec¹²⁾であるが、これはカイコの生態的運動能力に基づいていると思われる。しかし、合成繊維の紡糸速度に比べて非常に小さい値であるにもかかわらず、合成繊維のように紡糸後に延伸、熱処理などの工程を必要としない。カイコは紡糸のみで優れた衣料繊維となる。カイコの紡糸のメカニズムについてはこれまで多くの論文^{13)~16)}があるが、本稿では著者らの研究を中心に述べる。

2. 液状絹の分子形態

紡糸過程における分子形態変化を知るため、まず液状絹の分子形態を知る方法から述べる。

熟蚕の液状絹は透明で約75%の水分を含み、粘稠な濃厚溶液である。その液状絹の分子形態はそのままでは直接測定する手段が見当たらない。そこで、液状絹を希薄なフィブロイン水溶液にしてORD測定¹⁶⁾、あるいは液状絹を乾燥した後、X線回折測定などより推定^{17)~19)}されている。

これについて著者らは液状絹の乾燥過程における分子形態変化をX線回折、熱測定などより検討した²⁰⁾。その結果、中部糸腺内液状フィブロインは無定形状態であり、無定形フィブロインは20°Cの場合、水分率20~70%で結晶(α 型)化し、結晶化の開始する時間は水分率によって異なることを明らかにした。

液状セリシンの場合も、絹糸腺内においては無定形状態であり、セリシンの水分率30~80%の間は無定

The Spinning of Silkworm. Learning from the Miracles of Nature.

“蚕糸の基礎知識”
(日本蚕糸新聞出版部)より引用
第1図
カイコの一生

液状絹は P, M, A, H の順に流れる。
H: 頭 (頭部に吐糸管がある), A: 前部糸腺 (4 cm),
M: 中部糸腺 (8 cm), P: 後部糸腺 (20 cm)

第2図 熟蚕の絹糸腺

形→ β 転移領域である。その転移開始にはある程度時間を必要とし、それはフィブロインの無定形→ α 型転移の場合と比較してほぼ同程度の時間を必要とする²¹⁾。

つまり、液状絹の分子形態を調べるには、液状絹の乾燥過程においてフィブロイン、セリシンの結晶化条件を満足しないようにして液状絹を乾燥した後に、X線回折などの測定結果から判断すればよい。

3. 紡糸過程における分子形態変化

第3図は絹糸腺²²⁾および吐糸管²³⁾内フィブロインの複屈折の変化を示したものであり、フィブロインは2段階の変化をして繊維化している。それぞれの部分のX線図は、前述したように液状絹の乾燥過程で液状絹が結晶化しないように乾燥して測定した。第4図はそれを示す。第4図の(1)は非晶ハロー、(2)は配向非晶、(3)は繊維図形の回折図を示す。また、第4図のX線図を合成繊維の紡糸にあてはめれば、(1)は紡糸液、(2)は末延伸糸、(3)は延伸糸に対応する。つまり、カイコの前部糸腺および吐糸管の機能は合成繊維の紡糸における口金以後の工程に相当する。

ところで、X線図で配向非晶を示す前部糸腺内フィブロインにはX線図に明瞭に現われない程度の大きさの β 型の核が形成され、フィブロインは β 型の核を中心に多くの非晶鎖が絹糸腺軸方向にわずかに配向した状態である^{22), 24)}。

一方、セリシンは絹糸腺内²²⁾および吐糸管²³⁾内で複屈折がほとんど観察されないこと、および紡糸環境を変えた場合の繭糸のX線図に、相対湿度が低い場合(約50% RH以下)セリシンの結晶性の回折は現われず、湿度の高い場合現われることなどから、セリシンは紡糸過程でX線図に現われるような明瞭な結晶化は起きず、無定形状態である²⁵⁾。

4. カイコの紡糸のメカニズム

一般に高分子液体の流動は伸長応力下の流動とずり応力下の流動に分けられる。合成繊維の紡糸工程について考えれば、前者はノズル外の流動であり、後者はノズル内の流動である。合成繊維の繊維化はノズル外の伸長応力下で起こることはよく知られている。絹の場合、繊維化は吐糸口を出る前に起きているので、ずり応力下の流動として考察すればよいことになる。

その方法として絹糸腺および吐糸管を円筒ノズルとみなし、ノズル内を液状絹が流動する際のノズル断面の平均ずり速度とその部分の液状絹の臨界ずり速度とを比較し、平均ずり速度が臨界ずり速度より大きくなった場合、その部分で分子形態変化、つまり繊維化が起きたと考える。平均ずり速度を計算する場合に必要なノズル内の粘度は液状絹自体の粘度を測定する方法

吐糸管は CT 共通部 (0.27 mm), SP 圧糸部 (0.38 mm), ST 吐糸部 (0.43 mm) に分けられる¹²⁾。

第3図 絹糸腺内および吐糸管内におけるフィブロインの複屈折および分子形態

(1) 非晶ハロー (2) 配向非晶 (3) 繊維図形

第4図 これらのX線図は第3図の(1)~(3)に対応する

として、平行板プラストメータを用いて測定した²⁶⁾結果、時間と h^{-4} (h は試料の厚さ) の関係は直線となりニュートン性を示した。その結果を整理して第5図に示す。フィブリンとセリシンの間に $10^2 \sim 10^3$ 倍の粘度の違いがあるため、ノズル内においては粘度の異なる2成分の流れとして取り扱わねばならない²⁷⁾。それを模式的に示したのが第6図である。この図においてフィブリン、セリシンの流速を $V_1 = a_1(K^2 - X^2)$, $V_2 = a_2(X_2^2 - X^2)$ [ただし a_1, a_2 は係数] とすれば、それぞれのノズル断面における平均ずり速度は

$$\bar{\dot{\gamma}}_1 = \frac{4}{3} a_1 X_1, \quad \bar{\dot{\gamma}}_2 = \frac{4a_2(X_2^2 - X_1^2)}{3(X_2^2 - X_1^2)}$$

となる。ここで $\bar{\dot{\gamma}}_1$ と $\bar{\dot{\gamma}}_2$ の比は、繭糸の約 70% がフィブリン、約 30% がセリシンであるとし、 $X_1 = 0.84X_2$ とすれば $\bar{\dot{\gamma}}_1/\bar{\dot{\gamma}}_2 \approx 0.6(a_1/a_2)$ となる。 a_1 および a_2 はノズル内において液状絹を流動させる圧力、ノズルの長さおよび粘度によって決まり、フィブリンとセリシンのノズルの長さおよび圧力は同じと考えれば、 a_1/a_2 はフィブリンとセリシンの粘度の比になり、 $\bar{\dot{\gamma}}_1/\bar{\dot{\gamma}}_2$ も結局フィブリンとセリシンの粘度の

第5図 絹糸腺内液状フィブリン(実線)とセリシン(点線)の粘度 $[\eta]$ と水分率

第6図 液状フィブリンとセリシンのノズル内における流れの模式図

比となり、第7図で示すように $10^2 \sim 10^3$ 程度異なることとなる。

次に、液状絹の臨界ずり速度の測定²⁷⁾は試料を平行板間にはさみ、荷重して加圧変形した場合、透明な液

第7図 絹糸腺内および吐糸管内液状フィブリン、セリシンの平均ずり速度と β 化および β 型核形成の臨界ずり速度との関係

状絹の試料において最大ずり速度が与えられる部分に少しでも白濁 (β 化) が認められた場合の最大ずり速度の値を臨界ずり速度として行なった。

そこで、液状絹が絹糸腺内および吐糸管内を流動するとき、どの部分で繊維化が起こるか検討するため、各部分に対応する平均ずり速度と臨界ずり速度とをフィブロイン、セリシンのそれぞれについて第7図に併記した。フィブロインの場合は第3節で述べた紡糸過程における分子形態の変化をよく説明している。

セリシンの場合、吐糸管内においてセリシンの平均ずり速度は β 化の臨界ずり速度より約数倍大きいのみであるが、 β 型核形成の臨界ずり速度より約100倍大きい値であることから、紡糸された絹糸のX線図にセリシンの結晶性の回折は明確に現われないが、セリシンには何らかの規則性、たとえば β の核は存在すると推察される。

5. お わ り に

カイコの紡糸について、その繊維化のメカニズムをずり速度の面から述べた。その結果をまとめれば、紡糸過程においてフィブロインは2段階の変化を受けて繊維化される。つまり、後部および中部糸腺で無定形なフィブロインは前部糸腺に流入すると同時に β 型の核を形成し、ここで三次元網目状の初期的形態が形成され、軸方向に配向し、繊維化の第1段階ができる。第2は最も径の小さい吐糸管の圧糸部で起き、このとき網繊維となる。ところが、もう一つの成分であるセリシンは紡糸過程で繊維化していない。

第7図で示すように後部と前部糸腺のフィブロインの平均ずり速度はほぼ同じ値を示すが、 β 型の核形成は前部糸腺においてのみ起きる。それは、絹糸腺の後部から前部に向けてフィブロインの水分率は84%から75%へと減少する。その結果、フィブロインの臨界ずり速度は約 $1/10^3$ も小さくなるからである。液状絹の水分率が数%低下すると、臨界ずり速度は著しく低下し、 $\bar{\eta}_1$ も小さくてよいことになる。さらに、 $\bar{\eta}_1$ とカイコの紡糸速度とは比例することから、カイコが繊維化物の吐出を目的としているならば、カイコにとってその水分率低下は紡糸速度の低下につながるため好都合なことである。しかし、液状フィブロインの水分率は75%以下にはならない。それは、液状フィブロインは無定形状態であり、無定形フィブロインは水分率20~70%の間で結晶化するためであらう。

液状セリシンはフィブロインより水分率が大きいいため、セリシンの臨界ずり速度はフィブロインより 10^4 倍程度大きな値を必要とする。その結果、セリシンはフィブロインと腺細胞との間にあってフィブロインより $10^2 \sim 10^3$ 倍の大きなずり速度であっても β 化せず、潤滑油の役割を果たしている。このようにカイコの紡糸過程で最も大きな役割を果たしているのは水である。

結局、カイコの紡糸と合成繊維の紡糸との違いは、前者は2成分の紡糸であり後者は1成分の紡糸であることによる。合成繊維は天然繊維から多くを学んだが、まだ合成繊維には2成分の紡糸という展望が残されているよう。

文 献

- 1) たとえば, R.D.B. Fraser, T.P. Macrae; Conformation in Fibrous Proteins and Related Synthetic Polypeptides (1973) p. 293
- 2) 井上柳梧: 絹糸学, 興文社 (1933) p. 28
- 3) 町田次郎: 蚕試験報, 7, 241 (1926)
- 4) 辻本賀英, 鈴木義昭: 蛋白質 核酸 酵素, 24, 83 (1979)
- 5) H. Akai; *Exptl. Cell Res.*, 219 (1971)
- 6) 赤井 弘: 蚕試験報, 18, 271 (1963)
- 7) H. Akai, M. Kobayashi: *Nature*, 206 [4983] 529 (1965)
- 8) Y. Tazima, H. Doira, H. Akai: *Hand Book of Genetics*, 3 (1975) p. 63~124
- 9) 赤井 弘: 昆虫超微形態学, 東京大学出版会 (1976)
- 10) 桐村二郎: 蚕試験報, 17, 447 (1962)
- 11) 中島 茂: 宮崎高農学術雑誌, 3, 12 (1941)
- 12) 荻原清治: 絹糸の構造, 千曲会出版部 (1957) p. 20
- 13) 平塚英吉: 蚕試験報, 1, 181 (1916)
- 14) C. Foa; *Kolloid Z.*, 10, 7 (1916)
- 15) 伊藤武男監修: 絹糸の構造, 千曲会出版部 (1957)
- 16) 飯塚英策: 織学誌, 19, 911 (1963)
- 17) F. Happy, A.J. Hyde: *Nature*, 165, 196 (1950)
- 18) 平林 潔, 石川 博, 角戸正夫, 呉 祐吉: 織学誌, 24, 392 (1968)
- 19) 馬越 淳: 高分子論文集, 31, 765 (1974)
- 20) 片岡紘三, 植松市太郎: 同上, 33, 453 (1976)
- 21) 片岡紘三: 同上, 34, 1 (1977)
- 22) 片岡紘三: 同上, 32, 653 (1975)
- 23) 片岡紘三, 植松市太郎: 同上, 34, 457 (1977)
- 24) 片岡紘三: 同上, 32, 694 (1975)
- 25) 片岡紘三: 日蚕雑誌, 46, 169 (1977)
- 26) 片岡紘三, 植松市太郎: 高分子論文集, 34, 7 (1977)
- 27) 片岡紘三, 植松市太郎: 同上, 34, 37 (1977)