Studies on Dynamic Mechanical Properties of Silk Fibroin

by

Jyun MAGOSHI

(Sericultural Experiment Station, Suginamiku, Tokyo)

The dynamic and thermal properties of silk fibroin of various conformations (random coil, α -form, and β -form) were investigated. Samples of silk fibroin films and well-oriented β -forms of degummed silk, raw silk, and silk gut were used.

The temperature dependence of dynamic modulus (E') for random coil, α -form, and β -form of silk fibroin film was measured. Below 100°C, E' decreased with increasing temperature. This is probably due to the evaporation of water contained in the samples. Above 150°C, E' decreased. The decrease may be caused by molecular motion of the main chains or by the partial decomposition of silk fibroin. E' for silk fibroin in the random coil conformation increased around 180°C. This increase is considered to be due to the crystallization of the silk fibroin. For the degummed silk, raw silk, and silk gut, E' decreased slowly up to about 160°C. The loss tangent increased slowly up to about 100°C, being due to the evaporation of water in the random coil, α -form, and β -form samples. The random coil sample showed a dispersion peak at around 180°C, which is caused by the crystallization of silk fibroin. The loss tangent increased in α -form and β -form samples at 150°C. This is caused by the molecular motion of main chains or the partial decomposition of silk fibroin. For the degummed silk, raw silk, and silk gut, a dispersion peak was observed at 265, 265, and 250°C, respectively.

The decomposition peak in DTA curve appeared at 290, 294, and 296°C for the random coil, α -form, and β -form, respectively. For the random coil, the exothermic peak appeared at 218°C, which is caused by β -form crystallization. The decomposition peak in the raw silk, degummed silk, and silk gut appeared at 376, 393 and 310°C, respectively.

絹フィブロインの粘弾性に関する研究*

馬 越 淳**

(原稿受理：1973年8月31日)

1. 緒 言

生体高分子である絹フィブロインの分子形態には、従来から知られている α 型および β 型の結晶変態¹⁾と、無定形である random coil 型の3種類があり²⁾、この3種類の絹フィブロインは延伸することにより、配向した β 型結晶構造に転移する³⁾。また random coil 型の絹フィブロインは、メタノールおよびエタノールなどの極性をもった有機溶剤で処理すると、 β 型に転移することがすでに知られている¹⁾。

本報において、これらの分子形態の異なった絹フィブロイン、すなわち random coil 型、 α 型、 β 型および配向した β 型の内部構造および分子運動を解析する手段として、動的粘弾性および示差熱測定を行ない、絹フィブロインの分子形態との関係を明らかにしたので、ここに報告する。

2. 実 験

2. 1 試料作製

試料としてつぎの7種の絹フィブロインを作製した。1) 家蚕(日124号×支124号)の熟蚕体内の中中部糸腺後区から採取した液状絹フィブロイン(濃度25%²⁾)を純水で希釈し、その水溶液(濃度0.8%)をポリエチレンフィルム上で、20°C、関係湿度65%の温調室にて送風乾燥して得られた絹フィブロインフィルム(以下この試料を Sample-① という)。2) Sample-① をメタノール中(20°C)に1時間浸漬したのち、20°C、関係湿度65%で乾燥して得られた絹フィブロインフィルム(Sample-②)。3) 液状絹フィブロイン(濃度25%)をポリエチレンフィルム上で、20°C、関係湿度65%の温調室で乾燥して得られた絹フィブロインフィルム(Sample-③)。4) 家蚕繭(日124号×支124号)を繰糸として得られた生糸(Sample-④)。5) Sample-④からセリシンを除

* 絹の構造と物性に関する研究 第5報 Studies on Structure and Physical Properties of Silk (5) とする。

** 農林省蚕糸試験場 東京都杉並区和田 3-55-30

Table 1. Conformation, moisture regain and density of each specimen of silk fibroin.

Sample	Sample-1	Sample-2	Sample-3	Sample-4	Sample-5	Sample-6	Sample-7
Name	Silk fibroin film	Silk fibroin film	Silk fibroin film	Raw Silk	Degummed Silk	Regenerated Silk fibroin film	Silk Gut
Conformation	random coil	β -form	α -form	β -form	β -form	random coil	β -form
Density	1.310	1.348	1.345	1.365	1.353	1.308	1.352
Moisture*	10%	8%	8%	11%	10%	10%	6%
Composition	fibroin	fibroin	fibroin	fibroin + sericin (76%) (24%)	fibroin	fibroin	fibroin

* at 20°C, 65%r.h.

去した精練糸 (Sample-⑤). 6) Sample-⑤ を 20°C で臭化リチウム水溶液に溶解し, セロハンチューブを用いて純水中で 2 日間透析し, 再生絹フィブロイン水溶液を作製し, この水溶液をポリエチレンフィルム上で, 20°C, 関係湿度 65 % の温調室で送風乾燥して得られた再生絹フィブロインフィルム (Sample-⑥) 7) 熟蚕体内から取り出した絹糸線を 0°C の氷水中で 15 倍延伸し, セリシンを除いて得られた絹フィブロインガット (Sample-⑦). これらの 7 種の絹フィブロインを試料として用いた.

2. 2 実験方法

絹フィブロインの動的粘弾性の測定には, 東洋測器製の直読式動的粘弾性測定装置 (VIBRON-II) を使用し, 動的ヤング率 (E') と $\tan \delta$ を周波数 110Hz, 昇温速度 3°C/min, 測定温度範囲 0~270°C で行なった. 示差熱測定は, 理学電機製の標準型測定装置を用いて, 絹フィブロインの水分の蒸発および分解ピーク温度を求めた. 昇温速度は 10°C/min, 標準試料 α -アルミナを使用した. X線回折像は理学電機製のX線回折装置で, 20mA, 35KV, CuK α 線を用い, Ni フィルターを通して, ワイゼンベルグカメラで撮影した. 赤外吸収スペクトルは日本分光工業の IR-G 型の赤外分光光度計で測定した. 密度は四塩化炭素-トルエン系を用い, 密度勾配管法で 30°C ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) にて測定し試料中の水分を考慮して求めた.

動的粘弾性測定および示差熱測定は 20°C, 65% r.h. の恒温室内にて, 試料を 2 日間放置して, 実験を行なった.

2. 3 試料の分子形態および含水率

作製した試料の分子形態は, X線回折像および赤外吸収スペクトルの結果から, Table 1. に示したように, Sample-① は random coil 型, Sample-② は無配向の β 型, Sample-③ は無配向の α 型, Sample-④ は配向した β 型 (ただしセリシンが 24% 含まれている). Sample-⑤ は配向した β 型, Sample-⑥ は random coil 型, Sample-⑦ は配向した β 型であることがわかった^{1)~3)}. random coil 型, 無配向の α 型および β 型, 配向した β 型の X線回折像を Fig. 1 に示す. Sample ①-⑦ の含水率および密度については, Table 1. にあわせて示した. 生糸の密度が他の試料に比べて大きいのは, 試料中に含まれるセリシンによるもので, セリシンの密度がフィブロインのそれに比べて高いことに起因する⁴⁾.

3. 実験結果

3. 1 絹フィブロインフィルムの動的粘弾性

random coil 型の絹フィブロインフィルム (Sample-①) および再生絹フィブロインフィルム (Sample-⑥) の動的ヤング率と $\tan \delta$ の温度依存性を Fig. 2 に示す. 絹フィブロインフィルム

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of random coil, α -form, and β -form of silk fibroin film and well-oriented β -form (degummed silk).

(Sample-①) の動的ヤング率は, 100°C 付近までわずかに低下し, 100~140°C の範囲ではほぼ一定である. 140°C をすぎると急激に低下し, 180°C 付近からまた急激に上昇するが, 190°C から再び低下することを観察した. Sample-① の $\tan \delta$ は温度上昇とともに徐々に大きくなり, 140°C 付近から急激に上昇する. そして 170~180°C に分散ピークが現われ, 190°C から再び急上昇する. 再生絹フィブロインフィルム (Sample-⑥) の動的ヤング率および $\tan \delta$ は, Sample-① と同様な挙動を示すが, 動的ヤング率と $\tan \delta$ が急激に変化する温度が絹フィブロインフィルム (Sample-①) のそれに比べて若干低温度側から現われはじめることを観察した.

α 型 (Sample-③) および β 型 (Sample-②) の無配向絹フィブロインフィルムの動的ヤング率と $\tan \delta$ を Fig. 2 に併せて示す. 両者のフィブロインフィルムの動的ヤング率は 100°C 付近までわずかに低下し, 100~150°C の範囲ではほぼ一定で, 150°C 付近から急激に減少する. 150°C までの温度範囲におけるこれらの挙動

Fig. 2. Temperature dependence of E' and loss tangent for films of random coil, α -form, β -form, and regenerated silk fibroin.

は random coil 型と同様であるが、動的ヤング率は全般的にわずかに大きい。180~190°C の温度範囲で random coil 型の試料に現われた動的ヤング率の上昇は認められなかったが、わずかにショルダーが認められた。Sample-②と Sample-③の α 型および β 型フィルムの $\tan \delta$ の温度依存性は、150°C まで徐々に増加し、160°C 付近から急激に上昇し、180~190°C において random coil 型で見られた分散ピークは認められず、ショルダーだけを観測した。 α 型と β 型のフィルムの動的粘弾性の温度依存性にはほとんど相違は認められないが、160°C 付近で α 型フィルムの方がわずかに低温側から変化を示した。

3.2 配向した β 型絹フィブロインの動的粘弾性

生糸 (Sample-④)、精練糸 (Sample-⑤)、絹フィブロインガット (Sample-⑦) の動的ヤング率および $\tan \delta$ の温度依存性は Fig. 3 に示すとおりで、動的ヤング率は 100°C まで徐々に減少する。100~160°C まではほぼ一定で、160°C をすぎると再び徐々に減少し、200°C 前後から急激に低下する。低下の割合は絹フィブロインガット、生糸、精練糸の順に少なくなっている。上述の三つの試料の $\tan \delta$ は、0~150°C まで徐々に増加し、170°C 付近から急上昇する。絹フィブロインガット (Sample-⑦) では 250°C に

Fig. 3. Temperature dependence of E' and loss tangent for raw silk, degummed silk and silk gut.

分散ピークが観察され、生糸、精練糸では 265°C に分散ピークの最大値が測定された。

20°C における三つの試料 (Sample-④⑤⑦) の動的ヤング率は、無配向の α 型、 β 型および random coil 型の動的ヤング率に比べて、1 ケタ高い値を示したが、 $\tan \delta$ はほぼ同じ値であった。生糸、精練糸、絹フィブロインガットの動的ヤング率および $\tan \delta$ は、それぞれ 1.65×10^{11} , 1.65×10^{11} , 1.54×10^{11} dyne/cm² および 0.018, 0.016, 0.020 であった。

3.3 絹フィブロインフィルムの DTA 曲線

random coil 型 (Sample-①)、 α 型 (Sample-②)、および β 型 (Sample-③) の絹フィブロインフィルムの DTA 曲線を Fig. 4 に示す。分子形態の異なった 3 種の絹フィブロインフィルムの DTA 曲線には 100°C 付近にブロードな吸熱ピークが認められ、これは絹フィブロインフィルム内に含まれる水分の蒸発によるものと推定されたので、試料の重量減少を測定することによってそれを確かめた。random coil 型 (Sample-①) のフィルムには 218°C に発熱ピークが認められた。このピークは α 型および β 型のフィルムでは認められなかった。この発熱ピークは絹フィブロインの結晶化によって現われたものと考え、この発熱ピーク温度の前後で X 線回折像を観察したところ、180°C~190°C では random coil 特有のハロー図形を示し、220°C においては β 型の図形が得られたことから、この発熱ピークは random coil 型の絹フィブロインが β 型に結晶化したものであることが確かめられた。

Fig. 4. DTA thermograms of random coil, α -form, and β -form of silk fibroin film.

random coil 型 (Sample-①)、 α 型 (Sample-②)、 β 型 (Sample-③) の絹フィブロインフィルムは、いずれも 300°C 前後に吸熱ピークがあらわれ、random coil では 290°C、 α 型では 294°C、 β 型では 296°C に吸熱ピークの最大値があった。この吸熱ピークは試料の炭化が絹フィブロインの分解ピークと考えられる。分解ピーク温度の差から random coil 型、 α 型、 β 型の順に熱的に安定であることが確かめられた。

3.4 配向した β 型の DTA 曲線

精練糸 (Sample-⑤)、生糸 (Sample-④)、絹フィブロインガット (Sample-⑦) の DTA 曲線を Fig. 5 に示すと、3 種類とも 60~100°C 付近にブロードな吸熱ピークを示し、このピークは試料内に含まれる水分の蒸発に起因するものであると考えられる。精練糸、生糸では 260°C 付近から発熱があらわれ、この温度から試料のいちじるしい黄変が始まることを考えると、絹フィブロインの酸化が始まったものと思われる。配向した β 型の試料には高温側側に吸熱ピークがあり、その温度は精練糸で 393°C、生糸

で376°C, 絹フィブロインガットで310°Cであった。

絹フィブロインの高温側の吸熱ピーク, すなわち分解ピーク温度は絹フィブロインの分子形態に依存し, 無配向試料 (Sample-①, Sample-②, Sample-③) と配向試料 (Sample-④, Sample-⑤, Sample-⑦) とでは配向試料の方が高温側にあった。配向試料のなかでも, 生糸・精練糸の方が絹フィブロインガットに比べて高温側にあった。これらの分解ピーク温度と分子形態による相違については, 次節の考察において記述する。

Fig. 5. DTA thermograms of degummed silk, raw silk, and silk gut.

4. 考 察

絹フィブロインの分子運動は, 種々の条件によって異なり, たとえば, 分子形態の相違⁶⁾, 結晶化度¹¹⁾, 配向性⁹⁾, 水分の存在⁶⁾, セリシンの有無などによって影響される。水分の影響については, Table 1 に示すように各試料とも水分を含んでいるために, 100°Cまでの動的ヤング率の減少および $\tan \delta$ の増加の原因となっていると考えられる。すなわち各試料の 100°C までの動的ヤング率の低下と $\tan \delta$ の上昇は, 試料中に含まれている水分の蒸発によるものであろう。すなわち, Fig. 4 および 5 の DTA の結果からも明らかなように, 100°C 付近にブロードな吸熱ピークが現われ, これが水分の蒸発に起因していることから, 絹フィブロイン分子間, および非晶部分に入っている水分子が蒸発し, 水分子で形成されている水素結合, 疎水結合が切断することによって, 絹フィブロインの分子間結合がルーズになるために, 動的ヤング率が低下したものと考えられる。また, これらの挙動をさらに確かめるために, 次のような実験を行なった。すなわち, 絹フィブロインの試料 (Sample-①, ②, ④, ⑤, ⑦) を 105°C で 2 時間乾燥し, 空気のかわいた実験室で動的ヤング率を測定すると, 100°C までの温度範囲で, 動的ヤング率の低下はほとんど認められなかった。このことによって, 100°C までの動的ヤング率および $\tan \delta$ の変化は水分の蒸発によることが確かめられた。

次に絹フィブロインの分子形態の相違による分子運動の影響は, 140°C 以上であられる。random coil 型絹フィブロイン (Sample-①, ⑥) の動的ヤング率および $\tan \delta$ が 140°C 付近から急激に変化する挙動は, 非晶状態にある絹フィブロイン分子鎖の熱運動と同時に, 分子鎖の一部の分解も考えられる。そこで絹フィブロインの分解であることを確かめるために, 恒温槽を取りつけた顕微鏡で絹フィブロインフィルム (Sample-①, ②, ③) の表面を観察すると, 140~150°C 付近から試料の黄変が始まる。このことから 140°C 付近から一部分解が生じることがわかった。α 型 (Sample-

③) と β 型 (Sample-②) の絹フィブロインフィルムの動的ヤング率は, 150°C 付近から低下するが, この低下は random coil 型に比べて緩慢である。この挙動は, α 型および β 型フィブロイン内部に存在する非晶部の熱運動性の相違によると考えられる。密度法によって求めた α 型および β 型フィブロインの結晶化度はそれぞれ, 28% および 30% である⁷⁾。このことにより絹フィブロインの非晶部における主分散は, 140~150°C ぐらいから始まっていると推定される。

random coil 型絹フィブロインフィルムでは, 170~190°C の範囲で, $\tan \delta$ の分散ピークが現われ, 動的ヤング率は上昇するが, α 型および β 型絹フィブロインでは両者ともショルダーとしてだけしかあらわれないことから, この分散は無定形高分子にあらわれる主分散と同様であると考えられるが, この温度範囲で誘電分散および示差熱測定および熱膨脹 (温度変化に対する試料の長さ変化) などの実験を行なうと⁸⁾¹¹⁾, 誘電分散において, random coil 型絹フィブロイン (Sample-⑥)⁶⁾ で 160°C~180°C に分散ピークが現われ, この分散ピークには周波数依存性がなく, 周波数が高くなると分散ピークの大きさが低下すること, 示差熱測定において, 180°C 付近にかすかに吸熱ピークが現われること⁹⁾, 熱膨脹は 160°C~180°C まで急激に増大することなどから考えあわせて, 無定形域の主鎖のセグメント運動だけでなく絹フィブロインの構造変化に対応する分散と思われる。また絹フィブロインの構造変化は, 分子間の強固な水素結合が切断し, そのあとまた再結合したものと考えられる。そこで 160°C~180°C の分散ピークと, 180°C~190°C の動的ヤング率の上昇と, 218°C にあらわれる発熱ピークについては, 160°C~180°C で非晶部の主分散すなわち無定形域における主鎖のセグメント運動がおこり, その過程で強固に結合している分子間の水素結合が切断し, 180°C~190°C で再結合化がおこるために, 動的ヤングが上昇するものと考えられる。またその付近の温度から絹フィブロインの結晶化が始まり, 発熱ピークが出現したものと思われる。

α 型および β 型の絹フィブロインフィルムの 160°C~190°C 付近の挙動は, 70% 前後も非晶部が残っているにもかかわらず, 180°C 付近にショルダーがあらわれるだけであった。この理由として, 合成高分子の二相系における明確な挙動は認められず, 絹フィブロインの場合には, 18種類のアミノ酸で構成され¹⁾, 結晶部を作っているグリシン, アラニンと残りのアミノ酸で構成されている非晶部との複雑な構造に由来するもので, 単に二相系として分離できないことである。従ってこのような考えでショルダー部分は非晶部と思われる無定形領域の主鎖のセグメント運動で生じたものと思われる。

配向性の影響については, 配向した β 型絹フィブロイン (Sample-④, ⑤, ⑦) の動的ヤング率および $\tan \delta$ の 100°C までの温度依存性は, random coil 型, α 型, β 型絹フィブロインフィルムと同様であるが, 150°C 以上で無配向の random coil, α, β 型絹フィブロインフィルムのように急激な変化は認められないが, 徐々に増減していることが Fig. 3 から明らかであり, 配向の効果があらわれている。配向した β 型では 260°C 前後に分散ピークがある。この分散ピークは絹フィブロインの結晶の緩和現象で, 普通の高分子にあらわれる挙動とは異なり, 絹フィブロインの分子間結合の切断および分子鎖の一部の酸化, 分解のためにおきる現象であり, DTA の結果で発熱が 260°C 付近から現われ始める

のに対応するものである。絹フィブロインガットでは250°C、生糸、精練糸では260°C付近にあらわれる。この原因は配向性と結晶化度によるもので、絹フィブロインガットの方が配向性は悪く、また結晶化度も低い¹²⁾。

次に random coil 型、 α 型、 β 型および配向した β 型絹フィブロイン分解ピーク温度であるが、random coil 型のピークが一番低く、配向した β 型が一番高い。これは、random coil 型が一番熱に不安定であり、 α 型、 β 型の順に安定であり、さらに α 型および β 型絹フィブロインには30%前後の結晶が存在し²⁾、その結晶のために高温まで崩壊しないためと考えられる。 α 型の絹フィブロインフィルムの DTA 曲線において、著者⁵⁾ および平林¹⁰⁾ が報告した270°Cの吸熱ピークは本実験では認められず、294°Cにしか吸熱ピークがあらわれなかったことは、 α 型試料の作製条件が異なっているためであろう。蚕体内の絹糸腺を取り出し、2°Cで乾燥して、セリシンを除いて得られた α 型では270°Cにピークがあらわれるが、絹糸腺からセリシンを除いて、濃度25%の絹フィブロイン水溶液を20°Cで乾燥して得られたフィルムではこのピークが現れないのは、安定な α 型で結晶化したためであると考えられる。

配向した β 型 (Sample-④, ⑤, ⑦) の分解ピーク温度は310°C ~ 393°Cで、絹フィブロインガットでは310°C、精練糸で393°C、生糸で376°Cに分解ピークがある。絹フィブロインガットの分解ピークが310°Cと非常に低い温度にあらわれる原因について、以下のように考えた。絹フィブロインガットでは310°C以外に400°C付近¹¹⁾にも吸熱ピークがあらわれる。しかし生糸、精練糸では310°Cには吸熱ピークは認められず、376°C、393°Cにしか現れない。310°Cの吸熱ピークは配向度が増加するにしたがって高温側に移行するが⁹⁾、400°C付近の吸熱ピークには変化がない。生糸、精練糸の場合には、低温側の吸熱ピークと高温側の吸熱ピークがかさなったものと考えられ、絹フィブロインガットの場合、配向性の悪いことによって¹²⁾、二つのピークに分離したものと考えられる。この二つの吸熱ピークの出現については目下さらに検討中である。

5. 結 論

以上の実験結果から次のようなことが明らかとなった。

分子形態の異なった絹フィブロインの動的粘弾性の温度依存性は、random coil 型、 α 型、 β 型および配向した β 型絹フィブロインでそれぞれ異なっていた。random coil 型、 α 型、 β 型、および配向した β 型絹フィブロインの100°Cまでの挙動は、水分の蒸発による水素結合の切断と疎水性結合の切断に関係し、DTA 曲線で100°C付近にあらわれる吸熱ピークともよく対応する。random coil 型絹フィブロインフィルムにおいて、180°C近辺に

分散ピークが認められたが、 α 型、 β 型絹フィブロインではショールダーだけが現われた。random coil 型にみられる180°C近辺の分散ピークは、無定形の主分散のほか絹フィブロイン分子間にある強固な水素結合の切断による分散が重ったものと考えられる。さらに190°C付近の動的ヤング率の上昇は、random coil 型絹フィブロインフィルムに特有のもので、絹フィブロイン分子間の再結合によって生じたものと思われる。配向した β 型には250°C ~ 260°Cに分散ピークが認められ、絹フィブロイン結晶の緩和現象が認められた。また配向した β 型の動的ヤング率は、無配向試料のそれに比べて1ケタ高い値を示した。

DTA 曲線には100°C付近に吸熱ピークがあった。また random coil 型絹フィブロインフィルムには218°Cに発熱ピークがあり、この発熱ピークは random coil 型絹フィブロインフィルム内での結晶化によるものであることが、X線回折像の結果から確認された。random coil 型、 α 型および β 型の分解ピーク温度はそれぞれ290、294および296°Cであった。

配向した β 型である精練糸、生糸、および絹フィブロインガットの DTA 曲線における分解ピーク温度はそれぞれ393、376および310°Cであり、無配向試料の分解温度より高温側にあることがわかった。

終りにあたって、本研究を行なうにあたってご指導にあずかった東京大学宇宙研究所神戸博太郎教授、大阪大学工学部笠井暢民教授、大阪大学蛋白質研究所長角戸正夫教授に深く感謝する。

6. 文 献

- 1) 清水正徳：蛋白質化学，5 (1958)；日蚕雑，20 155 (1951).
Kratky O. E. Schanenstein ; *Discussion of the Faraday Soc.*, 11, 171 (1951).
- 2) 馬越 淳，笠井暢民，角戸正夫：高化 32, 649 (1973).
- 3) R.E. Marsh, R.B. Corey, L. Pauling ; *Biochemical et Biophysical Acta* 16, 1 (1955).
- 4) 鈴木三郎：生糸の品質と織物 (木暮慎太編) 186 (1964).
- 5) 馬越 淳：材料，22, 499 (1973).
- 6) 馬越 淳：第22回高分子年次大会講演要旨集，85 (1973).
- 7) Magoshi, J., N. Kasai, M. Kakudo ; *Rept. Progr. Polym. Phys. Japan*, 15, 599 (1972).
- 8) 馬越 淳：第18回高分子年次大会講演要旨集，350 (1969).
- 9) Magoshi, J., N. Kasai, M. Kakudo ; *Rept. Progr. Polym. Phys. Japan*, 15, 603 (1972).
- 10) 平林 潔，石川 博ら：織学誌，28, 99 (1972).
- 11) 馬越 淳：第19回高分子年次大会講演要旨集，344 (1970)；高化 (投稿中).
- 12) 石川 博：絹糸の構造，396 (1955).