

絹の構造と熱的性質

馬 越 淳*, 中村 茂夫**

(昭和62年2月12日受理)

Structure and Thermal Properties of Silk

Jun Magoshi* and Shigeo Nakamura**

Recent topics on the structure and thermal properties of silk fibroin and sericin, which are two major components of silk filament, are reviewed. Emphasis has been placed to the crystal modification and the conformational changes of silk fibroin as a function of temperature, as well as the phase transition behavior such as the glass transition and crystallization.

Three conformations, α form, β form and random coil have been found for domestic silk fibroin. Specimens with these conformations are obtained from aqueous solution by varying casting conditions such as the initial fibroin concentration and the temperatures of casting and quenching. The α and β crystals are stable to heating. However, random coil conformation is converted to the α and β forms by various treatments.

When the α and β crystals are heated, water is evaporated up to about 100°C and the molecular motions in the crystal regions starts at about 175°C. The $\alpha \rightarrow \beta$ transition is induced thermally at 270°C.

As amorphous silk fibroin with random coil conformation is heated, water is evaporated up to about 100°C, and intra- and intermolecular hydrogen bonds are broken between 150 and 180°C. The glass transition of fibroin is observed at 173°C. The random coil $\rightarrow \beta$ -form transition accompanied by reformation of hydrogen bonds takes place above 180°C, followed by crystallization to the β form crystals starting at about 190°C.

The glass transition of sericin occurs at 170°C and the crystallization takes place at 205°C. The glass transition temperatures of wild silk fibroin are observed from 160 to 210°C depending on the species of silkworms.

1. はじめに

衣料用素材として利用する繊維には、綿、麻、羊毛、絹などの天然繊維とアセテート、ナイロン、テトロンなどの合成繊維がある。動物繊維の一つである絹は昆虫の蚕(かいこ)が吐糸して作り出す繊維で、非常に細く、長

く、かつ強い。古代から使われ、多くの人々に愛された絹は光沢、染色性、ドレープ性、着心地など合成繊維が模倣できない数々のすぐれた特性を備えている。

一般に知られている絹は桑の葉を食べる蚕(家蚕, *Bombyx mori*)が吐糸した糸を言うが、広い意味ではほかの鱗翅目(野蚕)の昆虫が吐糸した糸も含まれる。また、クモ類の吐く糸もクモ絹と呼ばれ、そのほかに、二枚貝からの海絹などもある。鱗翅目の蚕を分類すると¹⁾, *Bombycidae* (カイコガ科), *Saturniidae* (ヤマユガ科), *Thaumetopoeinae* (ギョウレックムシ科)があり、カイコガ科には家蚕(*Bombyx mori*), クワコ(*Bombyx mandarina*), ヤマユガ科にはシンジュ蚕(*Attacus pryeri*), エリ蚕(*Attacus ricini*), シナサク蚕(*Anthenaea pernyi*), インドサク蚕(*Antheraea*

*農業生物資源研究所：茨城県筑波郡谷田部町観音台 2-1-2 〒305

National Institute of Agrobiological Resources, 2-1-2 Kannondai, Yatabe, Tsukuba, Ibaraki 305

**神奈川大学工学部：横浜市神奈川区六角橋 3-27-1 〒221

Faculty of Engineering, Kanagawa University, 3-27-1 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama 221

mylitta), 天蚕 (*Antheraea yamamai*), クス蚕 (*Dictyoploca japonica*), ギョウレツケムシ科にはアナフ蚕 (*Anaphe infracta*) がある¹⁾。

ところで、繭の繊維を観察すると、2本の繊維(フィブロイン)のまわりをセリシンのマトリックスが包むようにして形成されている。フィブロインの断面は三角形で繭繊維の最初、中間、終りでその断面の形が異なっている²⁾。2本のフィブロインを開んでいるセリシンは熱水あるいは石ケン水で除くことができる。

2. 絹の構造

2.1 繭糸の組成

家蚕繭糸の化学組成はフィブロインが70~80%, セリシンが20~30%で、この二つのタンパク質で約97%を占め、残りの成分は炭水化物1.2~1.6%, 無機物0.7%, 色素0.2%であり¹⁾、これらの割合は繭の品種によって多少変化する。

2.2 フィブロインとセリシンのアミノ酸組成と合成

家蚕フィブロインのアミノ酸組成は桐村により³⁾、微生物定量法で18種のアミノ酸が定量された³⁾。その主要アミノ酸はグリシン, アラニン, セリン, チロシンで、その中でも特にグリシンとアラニンが多い^{4~6)}。

野蚕フィブロインのアミノ酸組成は野蚕の種類によって異なり、アラニンとグリシンが多く、科によってアラニンが半分以上を占める³⁾。

家蚕セリシンはセリン, アスパラギン酸, アラニンなどが含まれ、特にセリシンが多い^{3,7)}。また、セリシンは熱水溶解性の易溶性セリシン(セリシンA)と難溶性セリシン(セリシンB)とにわけられる^{8,9)}。溶解速度によって、セリシンI, II, III, IVと分類することもある⁷⁾。

野蚕セリシンにはセリンが多く含まれ、そのほかにグリシン, スレオニン, アスパラギン酸などが含まれてい

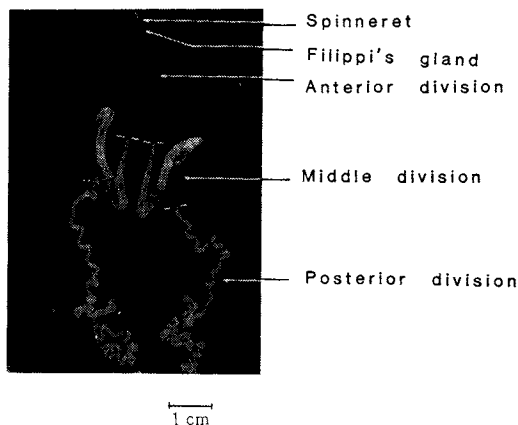


Fig. 1 Silk glands of *Bombyx mori*.

る¹⁰⁾。野蚕セリシン中にはシュウ酸カルシウムが含まれるため、水に溶解しない¹¹⁾。

フィブロインとセリシンは蚕の体内の絹糸腺の細胞から分泌される。分泌された絹水溶液を液状絹と呼ぶ。絹糸腺は、それぞれ前部、中部、後部糸腺にわかれ (Fig. 1), それらは別々のタンパク質を分泌する¹⁵⁾。後部糸腺 (Posterior division) はフィブロインのみを合成し、濃度約12%で分子形態はほとんど不規則である。中部糸腺 (Middle division) の機能はセリシンの合成とフィブロインの熟成で、フィブロインのまわりにセリシンが順次積層されてゆく。また、ここでフィブロインの濃度が25~30%となり、 α 型の結晶核が発生する²⁾。前部糸腺 (Anterior division) はチーパーのついた細長い管で、フィブロイン分子鎖が管の方向に並んだ状態となり、圧糸部のところで繊維が形成される¹²⁾。

2.3 フィブロインとセリシンの分子量とサブユニット

家蚕フィブロインの分子量として、蚕体内の絹糸腺の

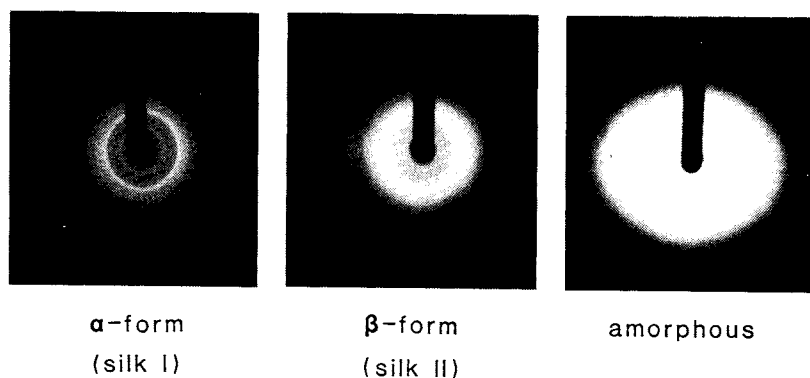


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of silk fibroin of *Bombyx mori*.

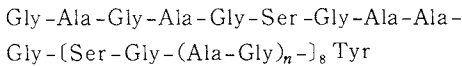
中部糸腺後区 (Posterior part of middle division) (Fig. 2) から得られた液状フィブロインを用いて、超遠心法により、 $3.7 \pm 0.5 \times 10^5$ の値¹³⁾ が得られているが、フィブロインの分子鎖は S-S 結合を切断すると、高分子量の H 鎖 ($28 \sim 3.0 \times 10^5$) と低分子量の L 鎖にわかれ、しかも、HL n , ($n=2 \sim 3$) のサブユニット構造から成っている^{6, 17)}。

一方、繭層内のセリシンは易溶性 (セリシン A) と難溶性 (セリシン B) の成分にわけられ、沈降法で、それぞれ $3.5 \sim 4.0 \times 10^4$ 、と $1.1 \sim 1.5 \times 10^5$ の分子量が得られている¹⁸⁾。また、蚕体内の中部糸腺内のセリシンは電気泳動法により、 3.09×10^5 , 1.77×10^5 , 1.45×10^5 , 1.34×10^5 , 8.1×10^4 の 5 種類の分子量を持った成分に分画されている。したがって、セリシンは分子量の異なったタンパク質から構成される¹⁴⁾。

野蚕については分子量の研究は少なく、ヤマユガ科の柞蚕フィブロインについて、 4.0×10^5 の値が得られている¹⁸⁾。

2.4 フィブロインの一次構造

家蚕フィブロインの結晶部のアミノ酸の結合順序はグリシン (Gly) とアラニン (Ala) とが周期的に配列していると考えられる^{19, 23)}。Lucas が推定した結晶部のアミノ酸順序²⁰⁾を再検討し、Strydom らは次のような構造を提出している²¹⁾。



ここで、Ser: セリシン, Tyr: チロシン, $n=2$ である。

一方、非晶部はグリシン、アラニンを含む 18 種類のアミノ酸からなっている。結晶部には高分子量のサブユニットである H 鎖が含まれ、L 鎖は含まれず、この L 鎖が非晶部を構成すると考えられる²²⁾。

2.5 フィブロインとセリシンの結晶構造

家蚕フィブロインの結晶形は、清水²⁴⁾、Kratky²⁵⁾により、 α 型²⁴⁾ (Silk I²⁵⁾) と β 型²⁴⁾ (Silk II²⁵⁾) とが見いだされ、蚕体内の糸糸腺中の液状フィブロインを 20℃ で乾燥固化すると α 型に、メタノールで処理すると β 型に結晶化することが報告されている。

β 型 (Silk II) フィブロインの結晶構造について Marsh らは二軸配向試料の X 線回折像から $a=0.944$ nm, $b=0.689$ nm (繊維軸方向), $c=0.920$ nm, $\beta=90^\circ$, 空間群 $P2_1$ を求めた²⁶⁾。この構造は Ala-Gly のくり返しを仮定した Pseudo 構造で、分子鎖が逆平行に並び、 a 軸方向にお互いに水素結合で連なり、 a 軸に平行なシート (Antiparallel-chain pleated sheet) を作っている (Fig. 3)。

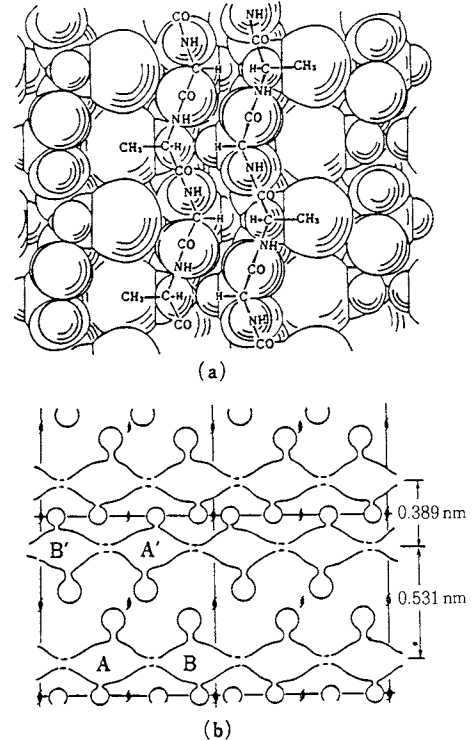


Fig. 3 Pseudo repeat of structure in the crystalline region of the Silk II modification of *Bombyx mori* fibroin. (a) The packing arrangement of antiparallel-chain pleated sheets. (b) Projection, down to the fiber axes. The large circles represent methyl groups and the small ones indicate hydrogen atoms.

一方、 α 型 (Silk I) フィブロインの結晶構造は、小西²⁷⁾により、フィブロインの C_p フラクション (キモトリプシンによる酵素分解生成物) を水溶液から析出させた針状結晶の電子線回折の結果から $a=0.459$ nm, $c=0.72$ nm, $b=0.908$ nm が得られ、また、Lotz らは Poly (L-Ala-Gly) II の単結晶について、 $a=0.472$ nm, $b=1.44$ nm, $c=0.96$ nm の値を求め、コンホメーションのエネルギー計算からクラックシャフトモデルを提案した²⁸⁾ (Fig. 4)。その後著者ら²⁹⁾は C_p フラクションの水溶液からの単結晶の電子線回折の結果について検討し、 $a=0.4722$ nm, $b=1.440$ nm, $c=0.9081$ nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ を得ている。

家蚕セリシンの結晶構造は熱水抽出物の皮膜を延伸して、X 線回折像から、 $a=0.772$ nm, $b=0.683$ nm, $c=0.932$ nm が得られているが³⁰⁾、まだ、詳細な研究は行われていない。

野蚕フィブロインは繊維の状態では、家蚕フィブロインの

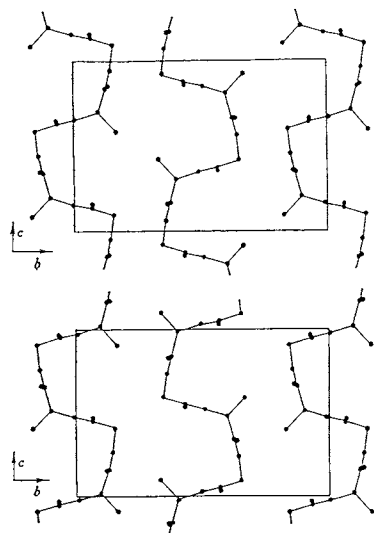


Fig. 4 Two crank-shaft models proposed for poly(L-Ala-Glu) II.

β 型逆平行型と異なった parallel-chain pleated sheet 構造をとり蚕の体内では α -helix構造をとることが報告されている³²⁾。

3. 絹の熱安定性

絹の熱安定性について、北尾ら³³⁾は生糸の正量検査の際の乾燥が生糸に与える影響について調べ、130～150℃で乾燥すると水分以外の油脂等が発散し、強伸度が低下することを報告した。その後、白樫らは生糸の熱処理を行い、強度、伸度、重量と色相の変化を検討し、175℃から重量の減少が徐々に始まると共に色相が白色から淡黄色に変化し、280℃で黒色になることを報告している³⁴⁾。

その後、Sckwenker³⁵⁾や平林・石川³⁶⁾は絹の示差熱分析を行い、家蚕、柞蚕、アナフェ糸の精練糸では、100℃付近に水分の蒸発によるピークと305℃、348℃、341℃にそれぞれの試料の分解による吸熱ピークを観察した。また、 α 型や β 型粉末試料では、272℃と274℃に分解ピークを報告した。

4. フィブロイン水溶液の乾燥による結晶化

4.1 水溶液中の構造

繭形成直前の家蚕体内の中部糸腺中の液状フィブロインの濃度は20～30%で、20℃で乾燥すると α 型に結晶化する。この溶液には約5%の α -helixのコンホメーションが存在し、残りの構造は α -helixに近いコンホメーションをとり、水を包含した網目構造を形成し、 α 型

の結晶核が存在することが推定される。

セリシンはCD測定から β 型とrandom coilから成り、 α -helixは含まれていない。

野蚕について、柞蚕と天蚕の液状フィブロインは約15～20%の α -helixコンホメーションを含んでいる³²⁾。くす蚕では β 型のコンホメーションをとっている³⁸⁾。

4.2 乾燥による構造の変化

家蚕フィブロインのコンホメーションには α 型、 β 型およびrandom coilの3つがある。フィブロインは液状フィブロインを乾燥する際の初期濃度(C)、温度、時間によってコンホメーションが異なり、その実験結果をまとめるとFig. 5の相図が得られる³⁹⁾。濃度25%の液状フィブロインを0～45℃で乾燥すると α 型に、47℃以上で乾燥すると β 型に結晶化する。その際の α - β の境界温度は水溶液の初期濃度で決まる。水溶液の初期濃度が高くなると、 β 型への結晶化温度は高温側に移行する³⁷⁾。一方、乾燥温度が低く、初期濃度が数%以下の場合には、水溶液中のフィブロインの分子鎖は全体として特定の形をもたないrandom coilになり、そのため乾燥しても結晶化せず、X線回折、赤外吸収スペクトルが

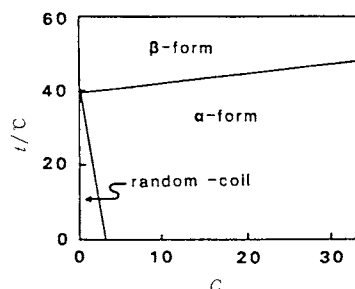


Fig. 5 Effects of the casting temperature and initial concentration of fibroin in weight percent, C, on the conformation of *Bombyx mori* fibroin films.

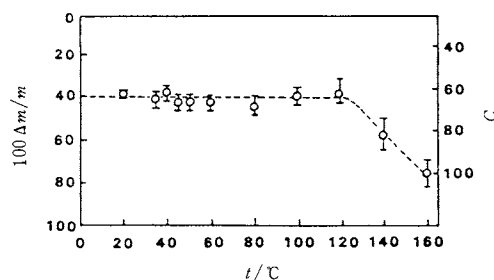


Fig. 6 Effect of the casting temperature on the critical weight loss of the solution and the critical concentration (weight percent, C,) of fibroin in the crystallization of *Bombyx mori* fibroin from aqueous 25% solution.

Table 1 Spherulites of *Bombyx mori* fibroin and sericin as a function of drying temperature (T_d).

$T_d/^\circ\text{C}$	Conformation	Size	Optical sign
Fibroin			
-80	Random coil	Very small	—
-20 to 0	β Form	Small	Positive
0 to 40	α Form	Medium	Negative or positive ^a
50 to 80	β Form	Small	Positive
>80	β Form	Very small	—
Sericin			
-20 to 0	β Form	Small	Positive
0 to 50	β Form	Small	Positive or negative
>60	β Form	Very small	—

^a Positive when drying rate is low.

ら無定形のコンホメーションを示す^{37,40)}。

液状フィブロインにはすでに α 型の結晶核が存在し、5～30% 水溶液では乾燥の間、水の蒸発によって、フィブロインが濃縮されると、すでに存在している α 型の核が成長して、結晶化が始まり、濃度が60%に達すると、X線的に結晶が認められる (Fig. 6)。

しかし、乾燥温度が高いとフィブロイン分子の熱運動が激しくなり、 α 型結晶核が破壊され、高温安定形である β 型への結晶化に移行する。また、このとき、水和水の脱離も関与しているものと思われる。 β 型の結晶化が始まる濃度も、 α 型の結晶化の始まる濃度とほとんど等しい。

濃度 3～5% のフィブロイン水溶液を乾燥すると球晶が観察される³⁸⁾。その光学的性質は 0～40℃ の結晶化では α 型の負の球晶が、50℃ 以上では β 型の正の球晶になる。また 0℃ 以下では正の β 型の球晶が観察される (Table 1)。更に、セリシンでは乾燥温度によらず β 型の球晶が得られる。

4.3 凍結による構造変化

家蚕フィブロイン水溶液を 0℃ 以下で凍結した後、20℃ で乾燥すると、凍結するときの温度と濃度によって、結晶形が異なる。-2～-18℃ で凍結処理すると β 型に結晶化する。これは凍結の際にフィブロイン分子鎖にずり応力が加わり、 α 型の結晶核が破壊され、局部的に β 型への結晶化が起るためである⁴¹⁾ (Table 2)。

一方、-25℃ 以下の凍結温度では、急速に凍結されるため、 α 型の結晶核がそのまま凍結され、20℃ で乾燥しても、そのまま α 型の結晶核が成長する。濃度が希薄な場合には、ほとんど結晶化せず、random coil の状態であるが、赤外吸収スペクトルから、わずかに β 型に変化していることがわかる⁴¹⁾。

Table 2 Conformation of *Bombyx mori* fibroin quenched dried at room temperature as functions of quenching temperature (T_q) and concentration (C).

$T_q/^\circ\text{C}$	C / %			
	0.8	20	25	30
-2	β	β	β	β
-18	β	β	β	β
-25	Random coil	α	α	α
-40	Random coil	α	α	α
-60	Random coil	α	α	α
-80	Random coil	α	α	α
-190	Random coil	α	α	α

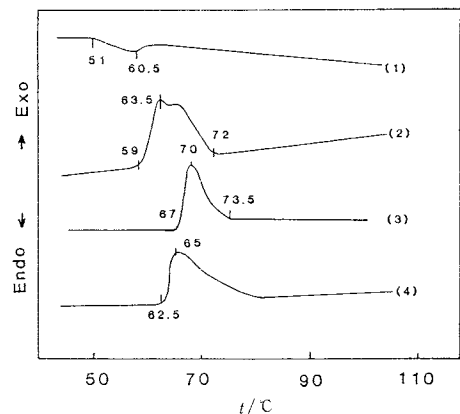


Fig. 7 DSC curves of liquid silk of (1) *Bombyx mori*, (2) *Dictyoploca japonica*, (3) *Antheraea yamamai*, (4) *Antheraea pernyi*. Heating rate: 5K/min.

4.4 水溶液のコンホメーションの温度変化⁴²⁾

蚕体内から取り出した液状フィブロインの DSC 曲線を Fig. 7 に示す。家蚕フィブロインでは 60.5℃ 付近に吸熱ピークが観察されるが、野蚕のくす蚕、天蚕、柞蚕フィブロインの場合には発熱ピークが観察される。野蚕フィブロインは α -helix 構造から β 型へと転移し、結晶化して白濁する。この変化は乾燥固化温度とよく対応する。

しかし、家蚕フィブロインの場合には吸熱ピークのみが観察されることから、 α - β 転移ではなく、水溶液中の α 型の結晶核の一部の水素結合が切断されたり、からみ合った部分がほどけたりしたためと考えられる。さらに、その温度で分子鎖の一部分が凝集し、高温安定な β 型の核が生長すると考えられる。野蚕フィブロインのように白濁せず透明のままで、水溶液の状態では β 型に転移しないが、 β 型の結晶核が作られると推測される。

5. 結晶性フィブロインの熱的挙動

5.1 β 型フィブロインの熱的挙動

無配向の β 型フィブロインの DTA 曲線を昇温速度を変えて測定すると、例えば、昇温速度 20 K/min では 100℃ 付近、300℃ 付近および 429℃ 付近に三つの吸熱ピークが観察される (Fig. 8 a)。TG の結果 (Fig. 8 b) と

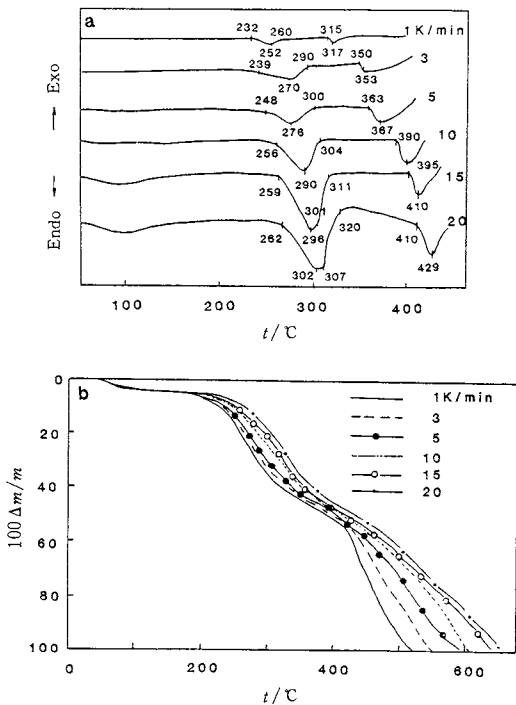


Fig. 8 DTA (a) and TG (b) curves of unoriented β -form fibroin of *Bombyx mori*.

比較すると、100℃ 付近のブロードなピークは水分の蒸発によるものであり、300℃ 付近、および 429℃ のピークは TG 曲線に重量減少が 2 段階で起っていることに対応し、フィブロインの熱分解が 2 段階で起ることを示唆している。

β 型フィブロインの延伸倍率を変えて動的粘弾性を測定すると、動的弾性率 E' は延伸倍率とともに増加し、 $\tan \delta$ は低下する⁴³⁾ (Fig. 9)。100℃ 付近の E' の減少は延伸倍率によらず、水分の蒸発によるもので、 $\tan \delta$ にブロードなピークを与える。175℃ 付近からの E' の減少、 $\tan \delta$ の増加は、配向した β 型の X 線回折図の温度変化から、d (200), d (002), d (201) の面間隔の急激な広がりが、この温度領域で起ること (Fig. 10 a) から β 型フィブロイン結晶内のある種の分子運動の開始を示唆し、広幅 NMR においても広幅成分の狭化が 150℃ 付近から始まることによく対応している⁴⁴⁾。

延伸倍率を変えた β 型フィブロインの DTA 曲線には、100℃ に水分の蒸発によるブロードな吸熱のピークが観察され、300℃ 付近の分解のピークは延伸倍率が高くなると高温側に移動するとともに多重ピークとなる⁴³⁾ (Fig. 11 a)。

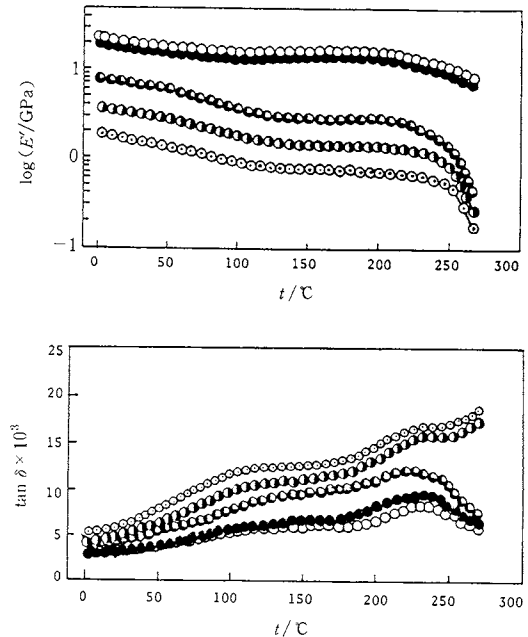


Fig. 9 Temperature dependence of E' and $\tan \delta$ for β -form *Bombyx mori* at different draw ratios. Draw ratio: ($\odot$); $\times 1$, ($\ominus$); $\times 2$, ($\bullet$); $\times 4$, ($\bullet$); $\times 8$, ($\circ$); $\times 10$.

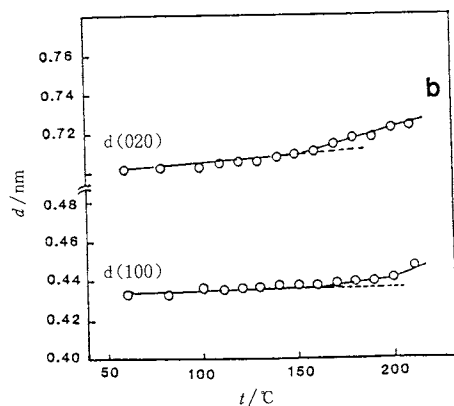
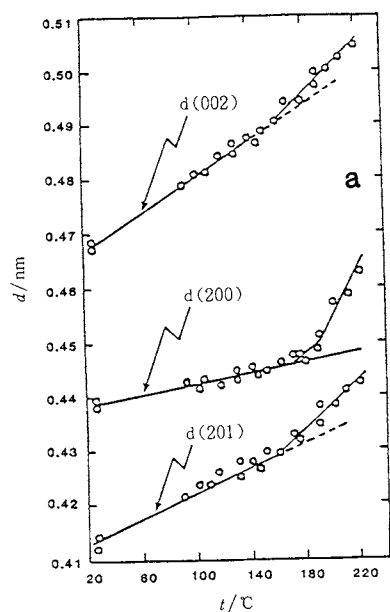


Fig. 10 Temperature dependence of spacing of x-ray diffraction patterns of *Bombyx mori* fibroin. (a) well-oriented β form, (b) α form.

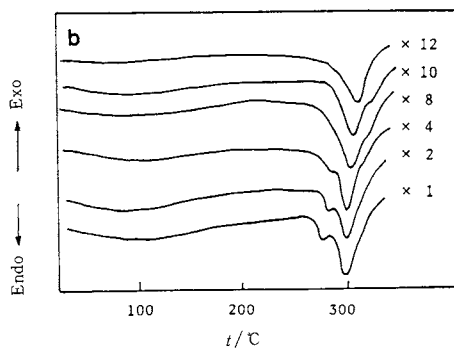
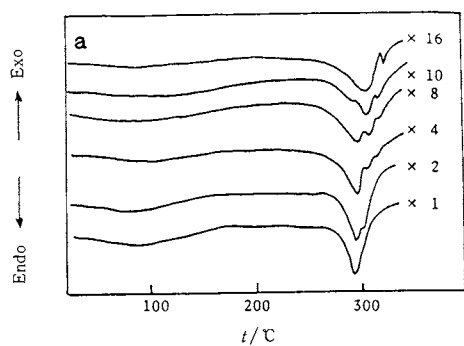


Fig. 11 DTA curves of (a) β -form and (b) α -form *Bombyx mori* fibroin at different draw ratios. Heating rate: 20K/min.

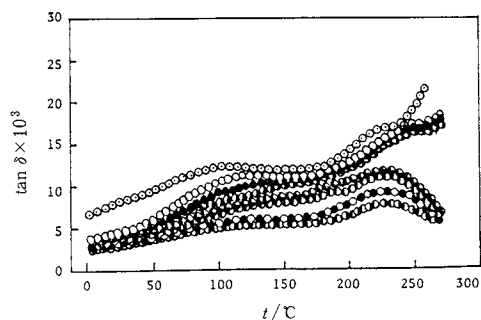
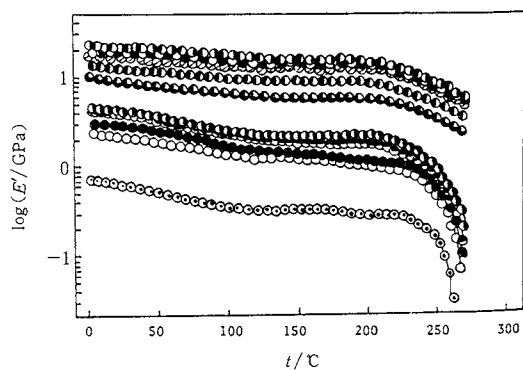


Fig. 12 Temperature dependence of E' and $\tan \delta$ for α -form *Bombyx mori* fibroin at different draw ratios. Draw ratio: ($\odot$); $\times 1$, ($\circ$); $\times 1.5$, ($\bullet$); $\times 2$, ($\ominus$); $\times 3$, ($\oplus$); $\times 4$, ($\ominus$); $\times 5$, ($\bullet$); $\times 6$, ($\otimes$); $\times 10$, ($\bullet\bullet$); $\times 14$, ($\bullet\bullet$); $\times 20$.

5.2 α 型フィブロインの熱的挙動

α 型フィブロインは延伸すると β 型に転移するので、配向した α 型は得られない。延伸倍率の異なった試料の動的弾性率 E' および $\tan \delta$ の温度依存性は β 型の延伸試料と同じ挙動を示す。100℃までの水分の蒸発にともなう $\tan \delta$ の上昇、175℃付近からの E' の減少と $\tan \delta$ の増加が観察される。230℃付近の $\tan \delta$ のピークも β 型と同様に、 α 型にも現われ、 α 型および β 型結晶の分散ピークと考えられる⁴³⁾ (Fig. 12)。また α 型結晶の分子運動はX線回折図の温度依存性において、面間隔 d (100), d (020) が160~175℃付近から広がりをはじめ (Fig. 10b)⁶⁷⁾、急激に分子運動が始まることを示している。さらに、X線回折図の変化、延伸倍率が低いときは、270℃付近にDTAの吸熱ピーク (Fig. 11 b) が現われていることから、270℃で熱による α 型から β 型への転移が起ると判断される^{36, 43)}。

6. 無定形フィブロインの熱的挙動⁴⁶⁾

フィブロイン水溶液を乾燥するとき、濃度、温度などの乾燥条件によって分子のコンホメーションが異なることを述べた (Fig. 5)。1%以下の希薄な溶液を室温で乾燥すると random coil のコンホメーションを有する無定形のフィルムが得られる。これについて種々の測定を行い、無定形フィブロインの熱的挙動について詳細に検討した⁴⁶⁾。

6.1 DSCとX線回折

無定形フィブロインのDSC曲線には Fig. 13 a に示すように、100℃と280℃に吸熱のピーク、212℃に発熱のピーク、175℃にベースラインの吸熱側へのシフトが観察される⁴⁶⁾。このうち100℃の吸熱ピークは試料をよ

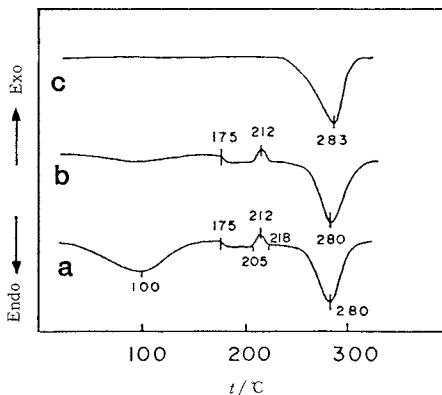


Fig. 13 DSC curves of amorphous *Bombyx mori* fibroin with random-coil conformation: (a) untreated; (b) dried; (c) heat-treated at 220℃. Heating rate: 8K/min.

く乾燥することにより消失することから (Fig. 13 b), フィブロイン中に含まれている水分の蒸発によるものであり、280℃のピークは、TGの測定では250℃付近から急激な重量の減少が始まることから、熱分解によるものである。なお、220℃で熱処理し、 β 型に結晶化している試料では熱分解による吸熱ピークしか現われない (Fig. 13 c)。175℃のベースラインのシフトは、線膨張の測定において165℃付近で試料の長さが急激に増加しはじめる (Fig. 14) ことから、ガラス転移によるものであることがわかる。なお、100℃付近までの試料の収縮は試料中の水分の蒸発によるものである。

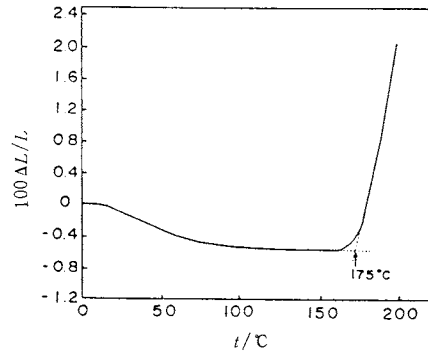


Fig. 14 Thermal expansion of amorphous *Bombyx mori* fibroin in the random-coil conformation. Heating rate: 3K/min.

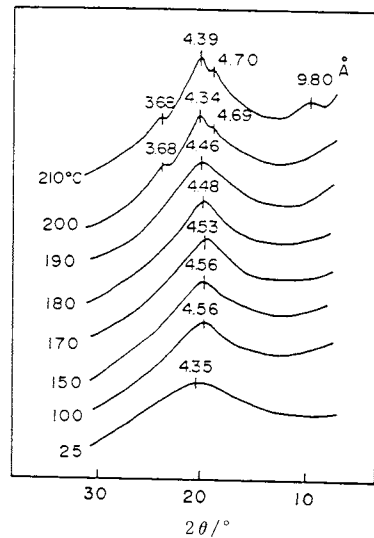


Fig. 15 Temperature dependence of x-ray diffraction pattern of *Bombyx mori* fibroin in the random-coil conformation.

次に、温度を段階的に上げながらX線回折の測定を行うと、190℃までは無定形フィブロイン特有のハロー図形しか観察されないが、200℃以上では β 型結晶に特長的な0.368 nm, 0.434 nm, 0.469 nmのピークが現われる (Fig. 15)。したがって、212℃の発熱ピークは β 型結晶への結晶化のピークである。なお DSC から得られた β 型結晶への結晶化熱はアミノ酸1残基あたり 5.02 kJ である⁴⁶⁾。

6.2 赤外吸収スペクトル

無定形フィブロインの赤外吸収スペクトルには random coil のコンホメーションに起因する amide I, amide II, amide III および amide V の吸収が 1660, 1540, 1235 および 650 cm^{-1} に認められる。段階的に温度を上昇させると、180℃で β 型のコンホメーションに対応する吸収が 1630, 1535, 1265 および 700 cm^{-1} に現われるが、210℃においても、なお random coil による吸収が残っている⁴⁶⁾。

random coil の amide I, II, および III の吸収の吸光度は温度の上昇と共に直線的に減少し、180℃で勾配が急激に減少する (Fig. 16 a)。 β 型の結晶性バンドの1つである amide I の 1630 cm^{-1} の見かけの吸光度は温度が上昇するに伴って直線的に低下するが、190℃付近から飛躍的に急上昇する (Fig. 16 b)。一方、冷却過程ではこれらの吸収は直線的に増加し、急激な変化が起らないことから、random coil $\rightarrow$ β 型の転移は180℃付近で起り、不可逆であることがわかる。

3450 cm^{-1} と 3270 cm^{-1} に現われる水素結合していない free の OH 基の伸縮振動と水素結合した NH 基の伸縮振動の吸光度は、いずれも温度の上昇と共に減少するが、3450 cm^{-1} の吸収が150℃から増加し、180℃から再び減少する (Fig. 16 c)。これに対して 3270 cm^{-1}

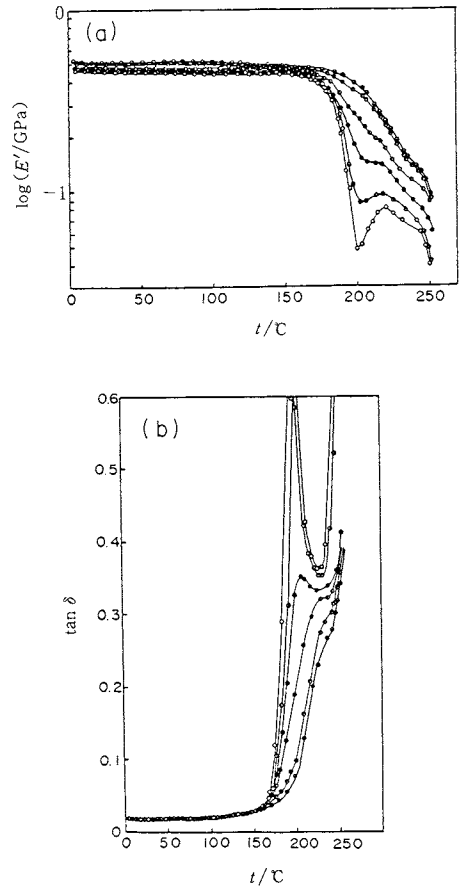


Fig. 17 Temperature dependence of E' (a) and $\tan \delta$ (b) of *Bombyx mori* fibroin films with various degrees of crystallinity. Crystallinity: (●) 30; (●) 27; (●) 25; (●) 10; (○) 5; (○) 0%.

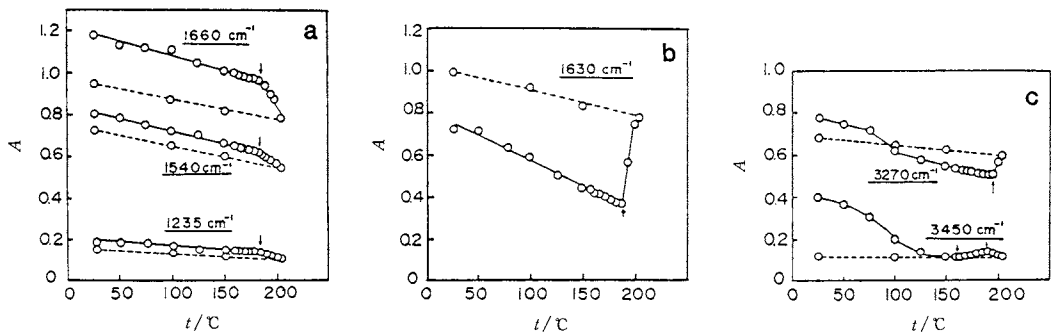


Fig. 16 Temperature dependence of infrared absorption, A , of random-coil *Bombyx mori* fibroin. (a) The amide I, II and III bands of the random-coil conformation, (b) the amide I band of the β form, (c) the 3270 cm^{-1} band due to hydrogen bonded NH stretching vibrations and 3450 cm^{-1} band due to free OH stretching ones.

の吸収は190℃までは減少し、それ以上の温度では増加する。これらの吸光度の変化も不可逆的である。したがって、温度を上げていくと、フィブロインの分子鎖の熱運動が150℃付近から活発になり、170℃付近から分子間および分子内で作っている水素結合が一部切断し、180～190℃で水素結合が再形成されることを示している。

6.3 動的粘弾性と誘電吸収

結晶化度の異なった β 型フィルムと無定形フィルムについて、動的粘弾性の測定を行うと、無定形フィルムの動的弾性率 E' は170℃で急激に減少し、200℃で極小をとった後、増加し、220℃で極大となり、再び減少する。 $\tan \delta$ の値は170℃で急激に増加し、195℃で極大(無定形ポリマーの主分散 α_a)に達した後、減少し、230℃で極小となり上昇する(Fig. 17)⁴⁷⁾。結晶化度が増加すると、 E' の220℃の極大の値は増加し、結晶化度25%ではショルダーとなり、30%の結晶化度では E' は温度の上昇とともに単調に減少する⁴⁸⁾。 $\tan \delta$ の α_a のピークも結晶化度が高くなるにつれて高温側に移動し、高さも減少する。したがって、195℃の $\tan \delta$ のピークは無定形領域内の分子運動、すなわち、フィブロイン分子のセグメントの運動に起因するものである。また、200℃から始まる E' の増加は無定形領域の結晶化によるものである。

無定形フィブロインフィルムの誘電吸収の測定からも180℃付近に α 吸収が観察され、その活性化エネルギーは273.6 kJ/molであった⁴⁸⁾。また、10℃と-80℃に β および γ 吸収が現われる。一方、広幅NMRの線幅の温度依存性にも、170℃付近から狭幅成分が出現し、非晶鎖のミクロブラウン運動が170℃以上で活発になることを示している^{44, 49)}。

6.4 分子運動の温度依存性

random coil のコンホメーションを有する無定形フィブロインフィルムについて、種々の測定から得られているガラス転移温度、random coil $\rightarrow \beta$ 型転移温度、結晶化温度などをまとめるとTable 3のようになる。

これらの結果から random coil 型の無定形フィブロインは温度を上げて行くと、約100℃までに含まれていた水が蒸発し、150～180℃の温度範囲で分子内および分子間水素結合が開裂するとともに分子運動が活発になり、173℃でガラス転移が起り、180℃以上で水素結合の再形成を伴い、random coil から β 型にコンホメーションが不可逆的に変化し、約190℃で β 型結晶への結晶化が始まる。

7. 野蚕フィブロインの熱的挙動

柞蚕フィブロインフィルムのDSC曲線には160℃付

Table 3 Crystallization temperature, T_c , Random-coil $\rightarrow \beta$ -form transition temperature, $T_{R \rightarrow \beta}$, glass transition temperature, T_g , and α_a dispersion temperature, T_{α_a} , of amorphous random-coil silk fibroin at given heating rate (ϕ /Kmin⁻¹).

	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_{R \rightarrow \beta}$	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{\alpha_a}/^\circ\text{C}$	ϕ/Kmin^{-1}
X-ray diffraction	190-200				5
DSC	193		173		5
Thermal expansion	200		175		3
Infrared spectrum					
random-coil bands					
1235 cm ⁻¹		180			5
1535 cm ⁻¹		180			5
1660 cm ⁻¹		180			5
β -form bands					
700 cm ⁻¹		180			5
1265 cm ⁻¹		180			5
1630 cm ⁻¹		190			5
Dynamic mechanical					
(110Hz)					
Dynamic modulus	200				3
Dynamic loss tangent				195	3
Dielectric					
ϵ'	200				2
ϵ''				180	2
Broad-line NMR	200		170		—

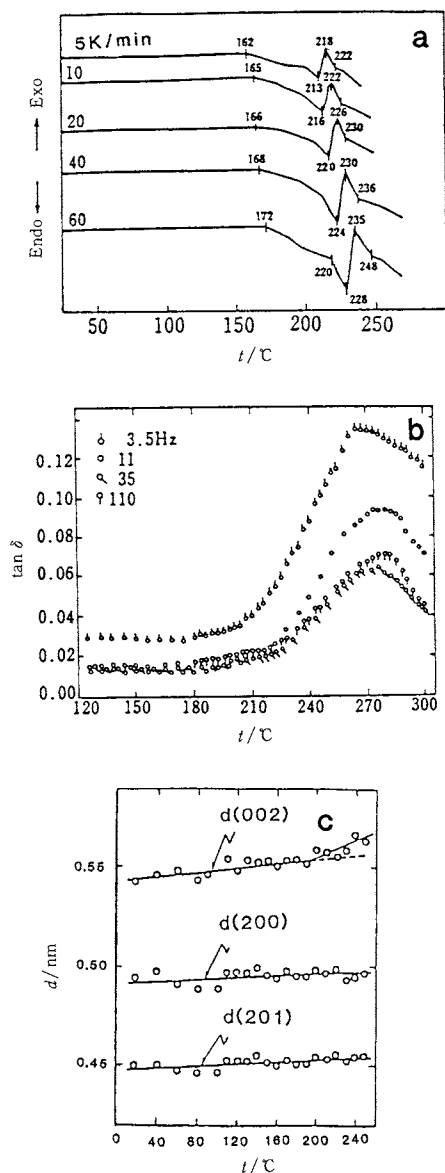


Fig. 18 DSC curves (a), $\tan \delta$ (b) and spacings of $d(201)$, $d(200)$ and $d(002)$ (c) for tussah silk fibroin.

近にベースラインの吸熱側へのシフトが観察され、これは非晶部のガラス転移である⁵⁰⁾ (Fig. 18a)。また 280°C 付近の発熱ピークは β 型への結晶化である。一方、くす蚕、エリ蚕、天蚕の DSC 測定によって、それぞれのガラス転移温度は 198°C, 191°C, 201°C である⁵¹⁾。

柞蚕絹繊維の $\tan \delta$ の温度分散は 180°C 付近から立ち上がり、280°C 付近に分散ピークが現われる (Fig. 18b)。この 180°C 付近から $d(002)$ 面が広がり (Fig. 18c)、広

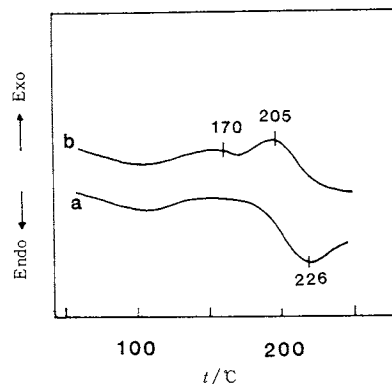


Fig. 19 DSC curves of *Bombyx mori* sericin. (a); air-dried film, (b); powdered specimen. Heating rate: 20K/min.

幅 NMR の線幅が狭くなり、TMA 曲線においても収縮が始まることから結晶内の分子運動の開始を示している⁶⁰⁾。天蚕フィブロインも柞蚕フィブロインと同様の熱的挙動を示す。

8. セリシンの熱的挙動

セリシン A と B の DTA 曲線には、いずれも 100°C 付近、230°C と 260~270°C に吸熱ピークが現われる。100°C 付近のピークは水の蒸発によるもので、260~270°C 付近のピークはセリシン B の方が A より約 10°C 高温側に現われた。260~270°C の吸熱ピークはセリシンの熱分解によるものである^{53~55)}。

セリシン B の粉末化した試料の DSC 曲線には、205°C に結晶化による発熱ピークが現われ、170°C 付近にセリシンのガラス転移が観察される (Fig. 19)。

9. ま と め

絹の構成タンパク質であるフィブロインとセリシンの構造と熱的挙動について、結晶構造、立体配座とその温度変化、ガラス転移、結晶化を中心に、最近の成果について述べたが、まだ未解決の問題が多い。家蚕および野蚕のフィブロイン、セリシンの熱的挙動の間には類似点が多いが、天然物であるため化学構造が複雑であり、熱的挙動と化学構造の対応が充分になされていない。この点についても今後の研究を待たねばならない。

文 献

- 1) 清水正徳, “蛋白質化学 5 卷” (赤堀, 水島編), p. 352, 共立出版 (1957)
- 2) J. Magoshi, Y. Magoshi, S. Nakamura, *Proc. 7th Int. Wool Text. Res. Conf.* 1, 329 (1985)

- 3) 桐村二郎, 蚕試報 **17**, 447 (1969)
- 4) F. Lucas, J. T. B. Shaw, S. G. Smith, *J. Mol. Biol.* **2**, 339 (1964).
- 5) T. Sasaki, H. Noda, *Biochim. Biophys. Acta* **310**, 76 (1973).
- 6) D. J. Strydom, T. Haylett, R. H. Steed, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **79**, 932 (1977)
- 7) 小松計一, 蚕試報 **26**, 135 (1975)
- 8) 金子英雄, 農化 **7**, 1104 (1931)
- 9) H. H. Mosher, *Am. Dys. Rept.* **21**, 341 (1932)
- 10) 小松計一, 山田政枝, 日蚕雑 **44**, 105 (1975)
- 12) 萩原清治, “蚕繭学”, p. 51, 島田書籍 (1951)
- 13) T. Morimoto, S. Matsuura, S. Nagata, Y. Tashiro, *J. Cell Biol.* **38**, 604 (1968)
- 14) T. Gamo, T. Inokuchi, H. Lanfer, *Insect. Biochem.* **7**, 285 (1977)
- 15) 町田次郎, 蚕系報 **7**, 5 (1925)
- 16) 小松計一, 山田政枝, 橋本嘉男, 日蚕雑 **38**, 219 (1969)
- 17) 田代 裕, “続・絹糸の構造”, 北條舒正編, p. 137, 信州大学繊維学部, 上田 (1980)
- 18) 林 勝哉, “絹糸の構造” 伊藤武男監修, p. 361, 千曲会出版部, 上田 (1957)
- 19) M. Bergmann, C. Niemann, *J. Biol. Chem.* **122**, 577 (1938)
- 20) F. Lucas, J. T. B. Shaw, S. G. Smith, *Nature* **178**, 861 (1951)
- 21) D. J. Strydom, T. Haylett, R. H. Steed, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **79**, 932 (1977)
- 22) 志村憲助, 片岡陽太郎, “続・絹糸の構造” 北條舒正編, p. 335, 信州大学繊維学部, 上田 (1980)
- 23) K. H. Mayer, M. Fuld, C. Klemm, *Helv. Chim. Acta* **23**, 1441 (1940)
- 24) 清水正徳, 日蚕雑 **20**, 155 (1951)
- 25) O. Kratky, E. Schauenstein, *Discuss. Faraday Soc.* **11**, 171 (1951)
- 26) R. E. Marsh, R. B. Corey, L. Pauling, *Biochim. Biophys. Acta* **16**, 1 (1955)
- 27) 小西 孝, 黒川昌孝, 織学誌 **24**, 550 (1968)
- 28) B. Lotz, H. D. Keith, *J. Mol. Biol.* **61**, 195 (1971)
- 29) J. Magoshi, B. Lotz, *C.I.E.S. Rap. Men. St.* No. **7** (1978).
- 30) 清水正徳, 蚕試報 **10**, 441 (1941)
- 31) O. Warwicker, *J. Mol. Biol.* **2**, 350 (1960)
- 32) Iizuka, *Biochem. Biophys. Acta* **160**, 454 (1968)
- 33) 北尾富烈ら, 生糸検査所研究報告 **1**, 1 (1929)
- 34) 白樫 侃, 繊維工業学会誌 **8**, 119 (1942)
- 35) R. F. Schwenker, J. H. Dusenburg, *Text. Res. J.* **30**, 800 (1961)
- 36) 石川 博, 平林 潔, 早川忠男, 織学誌 **25**, 37 (1969)
- 37) 馬越 淳, 笠井暢民, 角戸正夫, 高化 **30**, 649 (1973)
- 38) J. Magoshi, N. Kasai, *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.* **16**, 653 (1973)
J. Magoshi, *Polymer* **18**, 643 (1977)
- 39) J. Magoshi, *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.* **24**, 657 (1976)
- 40) J. Magoshi, Y. Magoshi, S. Nakamura, *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.* **41**, 187 (1985)
- 41) 馬越 淳, 高化 **30**, 582 (1973)
- 42) J. Magoshi, Y. Magoshi, S. Nakamura, *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.* **23**, 755 (1980)
- 43) 馬越 淳, 材料 **22**, 499 (1973)
- 44) 奈倉正宣, 後藤和光, 石川 博, 高論 **34**, 389 (1977)
- 45) J. Magoshi, Y. Magoshi, S. Nakamura, N. Kasai, M. Kakudo, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **15**, 1675 (1977)
- 46) J. Magoshi, S. Nakamura, *J. Appl. Polym. Sci.* **19**, 1013 (1975)
- 47) 馬越 淳, レオロジー学会誌 **1**, 22 (1973)
- 48) 馬越 淳, 高論 **31**, 456 (1974)
- 49) 馬越 淳, 上山澄江, 製糸絹研究発表集録 **27**, 14 (1977)
- 50) J. Magoshi, Y. Magoshi, S. Nakamura, *J. Appl. Polym. Sci.* **19**, 1013 (1975)
- 51) S. Nakamura, Y. Saegusa, Y. Yamaguchi, J. Magoshi, S. Kamiyama, *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 955 (1986)
- 52) 奈倉正宣, 篠原和光, 石川 博, 高論 **35**, 81 (1975)
- 53) 青木一三, 日蚕雑 **41**, 429 (1972)
- 54) 青木一三, 日蚕雑 **42**, 53 (1973)
- 55) 青木一三, 武内民男, 織学誌 **27**, 486 (1971)
- 56) 塚田益裕, 馬越 淳, 宮内 潔, 高論 **34**, 71 (1977)
- 57) M. Nagura, H. Ishikawa, *Polymer J.* **12**, 201 (1980), Fig. 10b は原図一部訂正
- 58) J. Magoshi, S. Nakamura, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **23**, 227 (1985)