



Title	絹フィブロインの微細構造に関する研究
Author(s)	平林, 潔
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29914
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	ひら 平	ばやし 林	きよし 潔
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	第	1868	号
学位授与の日付	昭 和	44 年	12 月 20 日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当		
学位論文題目	絹フィブロインの微細構造に関する研究		
論文審査委員	(主査) 教 授	角戸 正夫	
	(副査) 教 授	藤田 博	教 授 田所 宏行

論 文 内 容 の 要 旨

本研究では絹糸腺内フィブロインがどのような構造上の変化を受けながら糸条が形成されるのか、絹フィブロインはどのようにして結晶化するのかあるいは絹糸の熱的情質および収縮性は内部微細構造とどのような関係にあるのか実験を行なった。

研究試料として選んだ柞蚕フィブロインには α , β 2つの結晶形態があり, 56°C 以上で乾燥すると β 型(絹フィブロイン繊維の構造に相当)となり, それ以下では α 型となる。 α 型はX線回折, 赤外吸収スペクトルから, α -poly-L-alanine の結晶構造に相当することを明らかにした。したがって柞蚕フィブロインは絹糸腺内において α -helix を含み(10~20%)球状構造をとるものと推定した。 α - β 転移は熱処理のほかアルコール等の極性溶媒, 酸処理等によってもひきおこされる。

これに対し家蚕フィブロインは後部・中部・前部糸腺と移行するに従がい, random coil 構造(若干の parallel β を含む)から α フィブロインとして中部糸腺内に貯蔵され, 再び β 構造をとり吐糸される。この α 型は α -helix でも cross β でもなく絹モデル物質 (-Gly-Ala-)n と比較検討した結果, polyglycine II と α -poly-L-alanine の中間の構造をとるものと推定した。1アミノ酸残基の長さは 2.3\AA であり, β 型の 3.5\AA にくらべかなり短縮している。なお絹フィブロイン溶液にメタノールを加えると β 化するが, これは cross β であることを赤外2色性から明らかにした。

つぎに絹フィブロイン溶液からの結晶化機構を検討した。再生フィブロイン溶液は random coil 構造をとり, 40°C 以下では α 型に, それ以上では β 型に結晶化する。

絹フィブロイン皮膜等に見出される球晶は α 型結晶構造をとり, 50°C 以上の製膜過程では見出せなかった。ジクロル酢酸-フィブロイン混液より生ずる針状結晶は β 型を示した。

さらに蚕体内における糸条形成過程を検討し、吐糸管内の圧糸部を過ぎると急激に結晶配向することを見出した。前部糸腺内では柞蚕の場合、ほとんど α -helix 構造は失われている。生フィブロインの機械的変性についての実験結果は、濃度、温度、 Ca^{++} の増加によりずり速度は減少することを示した。

つぎに倍率の異なる柞蚕テグスについて広角・小角 X 線回折からつぎのようなことを明らかにした。すなわち径 240 Å の球状構造をとる柞蚕フィブロイン分子は延伸に伴ない α - β 転移を行ない繊維化する。それとともに含有する水分を発散しボイドを形成する。このボイドは延伸倍率を増すと小さいものの割合が多くなり、楕円形を呈するようになる。

柞蚕糸の X 線図における幅広い干渉点もこれらマイクロボイドの存在より説明される。

ついで絹フィブロインの示差熱分析を行ない内部微細構造との関連性を検討した。絹フィブロインの分解点は野蚕（約 350°C）の方が家蚕（約 305°C）より高温側にある。これら分解点は結晶化度の上昇により高温側にシフトする。

家蚕フィブロインでは α - β 転移を検出できなかったが、柞蚕では液状絹で 54°C に、凝固フィブロインで 200°C に吸熱ピークが現われた。これは X 線の結果とも一致した。セリシンでは絹糸腺より剝離したものでは 223°C に絹糸より熱湯抽出したものでは 200°C に結晶の分解に伴う吸熱ピークが現われた。

おわりにエリ蚕フィブロイン収縮性を検討し、その原因が非晶領域への水の浸入により起こされることをつきとめた。この収縮を防ぐには 130°C 以上で湿熱処理を行なうと効果がある。これは 130°C 近辺に α - β 転移（水の存在下で）があるため、伸ばされた分子鎖が緊張下で処理されるため、再配向し網目を形成するものと考えた。

論文の審査結果の要旨

蚕がその吐糸口から絹の原液を吐出延伸すると、ほとんど瞬時に固化し絹糸ができる。この繊維形成の現象は生体内ですでに繊維として成長する羊毛や木綿、溶液から沈殿するビスコースレーヨンなど、また溶融体から固化するナイロンなど他のあらゆる繊維形成法とは全く異なっている。このいわゆる機械的変性作用という現象が非常に特異なものであるにもかかわらず、近年合成繊維の急速な進歩と共に天然繊維である絹についてのこの種基礎的研究はほとんどなされていなかった。

平林君は昭和30年、学部在学中よりこの問題に着目し、当時呉 祐吉教授の指導の下にこの変性現象をフィブロイン分子およびその凝集体の構造転移の面から系統的に追跡し、その機構解明のための研究を続けてきたものである。

本論文はまず絹（家蚕および野蚕）フィブロインの絹糸腺内の溶液状態についてその分布個所とそれらにおける分子形態の推定、流動配向性などの実験に始まり、溶液からの沈殿固化、延伸固化などの分子形態、微細組織の変化をグリシルアラニン（家蚕糸）ポリアラニン（野蚕糸）な

ど合成モデル物質をも用いて比較検討し、その紡糸機構推定の手掛りを提供する一連の研究をまとめたものである。本研究の結果、

- (1) 従来構造不明であった α 型フィブロインはその構造上 グリシルアラニン α 型 と同一で α -helix を含むものであることがわかった。
- (2) 別に再生絹フィブロインを用いて α 型フィブロインの球晶を作ること成功し、その構造を確めると共にその発生条件を知ることができた。
- (3) 絹糸腺→吐糸管→吐糸の経路を通るに従い、フィブロインが α 型から cross- β 型へ、さらに β 型へと転移することを、光学的、赤外吸収、電顕、X線回折、熱解析をも併用して確めることができた。
- (4) 紡糸された状態では、70%近い水が瞬時にフィブロインと分離し、繊維内で微細なボイドを形成していることがX線小角散乱などで確かめられた。

以上内容の詳細については、その性質上やや問題を広げすぎた感はあるが、構造上多くの未解決の問題を解明、物性的研究への有力な実験事実を提供した意義は大きい。よって理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。