

液状絹の分子状態と凝固機構

(従来の定説に対して)

佐藤 良 泰

(1951年11月30日受理)

Yoshiyasu SATO : MOLECULAR STATE AND COAGULATION MECHANISM OF LIQUID SILK
(AGAINST THE TRADITIONAL THEORY)

序

液状絹の分子状態に関する考察は、蛋白質の変性機構の面からも、更に一般に構造化学或は生化学の面から云つても、又分子物性論の立場から見ても、興味深く且重要な問題であらうと思われる。然るに液状絹の研究^{1)~10)}は可成り古くから行われているにも拘わらず、例えばその主成分たるフィブリン及びセリシンの分子形態すら、未だ明かにされて居らず、従つて極めて曖昧且不合理な説^{2)~10)}が行われている現状であるかに見受けられる。

本論では、普通の(熟蚕の)状態に於ける液状絹の分子形態を仮定し、それに依り液状絹の全遷移過程を展望し、矛盾なく多くの実験結果を説明する。その後で従来の説に対して、疑念を述べ批判を行う。元來広範囲の事象の総合展望であるから、既に定量的議論の進め得る^{11)~13)} 処でも、その個所に立止り数式的表現を行う様な事は避ける事にした。

假説と考察

次の仮説の前半は、別論¹⁴⁾で既に述べたものであるが、便宜上茲に繰り返す：

(1) 「普通(熟蚕)の状態の液状絹(以下單にLで示す)の中で、その主成分たるフィブリン(以下Fで示す)は、同一鎖或は他の鎖と密にからみ合つていて、その鎖の形態は水島・島内のペプチド構造¹⁴⁾で云えば、BBB……型残基の屈曲鎖の処々に、EEE……型残基が散在しているものとする」

(2) 而も「鎖のからみ合いの中で、EEE……部同志が一定の有効範囲内に近接していれば、強いE型の極性に依る相互作用を及ぼし合い、或る規模で背骨が平行集束し、緩い凝集結合を成している。その凝集の規模と結合の強さは、空間障壁及びセリシン(以下Sで示す)や側鎖の影響と、多層吸着している水分子、イオン等の吸着平衡とに依り定まる」この種の結合を「ミセルの核」と呼ぼう。つまり空間障壁や吸着水の影響等で、非可逆的凝集状態に至る事なく、平衡している結合である。

(3) 「水分子は側鎖及び背骨では主として、極性の強い-NH, OC-部に多層吸着している。吸着点を蓋う水分子層の、下層数層が所謂 bound water であり、これは極めて高度に構造的に配列し、Fに強く結合している。上層部の水分子は僅かに吸着され free water に近い。中間の層は両者の中間状態で、所謂 translation water である。非可逆的凝集は bound water の或る%以上が、離脱しなければ起り得ない」これ等多層吸着水の消極作用により、隣接する二つのミセルの核を連絡する、極性の強いポリペプチド鎖に、random coil 状の統計的安定形態¹⁵⁾をとる事を許す。

(4) 力の作用で鎖が伸長されると、B型残基(前論¹²⁾の模型との連絡上、これを α 型とも呼ぼう)の分子内水素結合がloadに応じて切れ、translation waterの一部は離脱する(この状態の残基を α^* で示す)外力に従つて α^* 残基は、分子内廻転で伸びてE型(β^* で示す)になる。 β^* は-NH, OC-が解放された活性化状態である。水和したペプチドに於ても、B型はE型より僅かでも安定¹⁴⁾故、もし鎖間の相互作用や空間障壁がなければ、力の作用が去ると共にE型は自然B型に戻り、分子内水

素結合も再び結ばれ、translation water の層も旧に復す。「力の作用にせよ、化学或は熱作用にせよ、非可逆的凝集(変性の一属性)が行われる爲の、一つの必要條件は、B→E型転移である」

(5) さてミセルの核の等方的分布し、いる、この平衡状態を“1st metastable state”と呼ぼう。この相の平衡は、機械的、化学的、熱的諸作用で破られる。「Lを伸長する時外力の作用は、資料の内圧を高め、鎖とその構成要素の配向を促がし、側鎖の影響や空間障碍等を排除して、EEE……部相互のより近接を可能にしつつ、より小規模なミセルの核を緩和し、鎖間のに依る結晶格子の規整を可能にする」かく外力の作用で略々準静的過程により、残基が統計的に最大配向に達した時の状態を、“2nd metastable state”と呼ぶ事にする。

(6) E-E間の親和力が、E-water間の親和力より大きい場合には、一度EEE……部同志が有効作用範囲内に近接すれば、その相互作用で吸着水分子の配列結合が緩み、この水分子の吸着の弛緩はEEE……部の極性を強め、より一層EEE……部相互の近接を許し、これが更にE-E間の親和力を増大させる：「E-E間の相互作用の増大と、吸着水の離脱は相互誘導的な協同現象(A)を惹き起す」次に「EEE……部の凝集は鎖の隣接部の内部自由度を凍結させ、これが亦凝集を促進する。而も残基が結晶格子に陥入する際に自発的伸長をし、張力が幾分減衰するが、これ等に基づく熱力学的効果は、結晶化適温と結晶成長速度に影響し、これが亦結晶化を促進する。この二重の協同現象を(B)と呼ぼう」

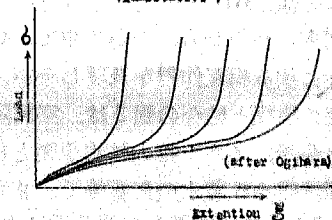
(7) S鎖がF鎖とからみ合う層もあり、殊にLの水溶液ではSとFは良く混和するが、何れにしてもSの活性は、Fに比較して非常に弱く、機械的作用等でFが凝固させられるとき、「SはF鎖間の相互作用を差程妨害する事もなく¹³⁾、激しいF間の協同作用から除外され、殆んどゲル層として或は水溶液ではゲルとして取り残される」

Lの分子形態に関するこれ等の仮定の妥当性は、多くの事実により支持されるが、その一例として別論¹³⁾に述べられている様に、この仮説によりLの高弾性が次図の如く説明される。

Stress-strain Curves
of Liquid Silk

Fig. 1.

Experimental Curves.
(Qualitative)



As seen in Fig. 1. the higher the concentration

Fig. 1.

of acetic acid solution and also the longer the time of immersion, at the lower elongation percentage the curve rises

Fig. 2.

Theoretical Curves

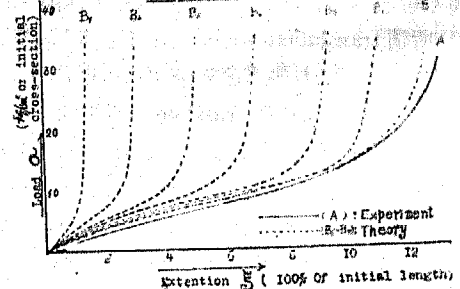


Fig. 2: Fig. 2 shows a theoretical curve for the phenomenon Fig. 1 based upon the author's general elastic equation for any linear polymers. (See "BUSSEIRON KENKIYU" No.46 (1952), No.47. (1952))

液状絹の凝固機構の説明¹⁸⁾

上の諸假定より見れば、Lの凝固過程と凝固物の性格¹⁹⁾が、如何に説明されるであろうか。

(1) 伸長凝固現象：2nd metastable state に至りその伸長率で固定すれば、その伸長状態に応じた配向度及びEEE……部相互の近接距離で、平行集束した鎖連は、張力の力積作用に依り漸時弱小なミセルの核を緩和し、鎖間の迂りに依る結合点の配列が全域で行われ、次第に凝集作用に参加する結合点の多いミセルの核が増す。他面熱運動が抑制されてゆき、熱運動と引張りの爲め切れる弱小なミセルの核は減少し、遂にはこの張力では緩和されない規模のもののみ残り、(A)、(B)両協同現象の飛躍的進行と相俟つて、急激に安定状態たる繊維状ミセル体に到達する。

(2) 無伸長凝固現象

i) 乾燥：常温乾燥では、空気中の気体物質に依る、徐々なる酸化作用等も無視出来ないが、一応それを措いても、緩徐な自由水の蒸発減少に依る、吸着平衡の連続的移行に従う、bound waterの離脱は、鎖のmicro Brownian motionの自由度を凍結してゆく。故にEEE……部相互の衝突の機会は減少の一途を辿り、出来た結合は切れ難いが、出来難くなりbound water→translation water→free water→vapourの進行の極限的平衡では、結晶化速度も0に収斂する。要するに常温乾燥凝固では、結晶成長速度が小さく且結晶芽(ミセルの核)の発生速度がbound waterの減少に伴い容易に0に収斂する爲、結晶化速度が小となり、秩序の凝集が成される前に自由度の凍結された、所謂「ガラス状態」に対応する無秩序の凝固を招来する。多くのB(α)型残基が転移せぬ儘に凝固させられた、この凝固物は、 α 型残基の残留の多小により等方的 α 型(B型:bent form) 或いは β 型(E型)のX線図を示す事は、容易に期待されよう。この α 型の多い凝固体は変性途次で凍結させられた、変性中間状態と呼ばれる可きものであるが、分子形態としては成熟したゲルを單に凝固しただけのもので、絹絲腺の中のLの分子状態とは本質的に同じものである事を、特に注意して置き度い。

ii) 加熱：高温では、i)の乾燥の促進に加えて、鎖及び吸着水分子の活潑な熱運動の影響が考慮されねばならぬ。加熱により蒸発と熱運動の二面から、二重に水分子の離脱が促がされる。又空間障礙等の克服や配列を妨げる側方結合の緩和が容易になり、局部的配列がし易くなる他面、ミセルの核の固定が困難になり、弱小のものは容易に生滅する。故により多くのEEE……部の平行集束した、大規模なもののみが選択され時間的に集積されてゆく。従つて加熱凝固による凝固物は、より多くがE型に転移した状態故、X線図は等方的で β 型(E型 extended form)の pattern が支配的である事が予想される。(A)協同作用は、起り易いが初期に於ては、中絶され易く、(B)協同作用も初期には起り難い。

iii) 氷結：通常のゲル或は水溶液ではゾルの、氷析と同様であるが、特に内部自由度の凍結に伴う、(B)協同作用が重要である。ミセルの核が出来難いが、出来たものは固定され易い事情は、加熱の場合の逆で説明する迄もない。又Lの水溶液の場合には、自由水の氷結により凝集が促がされ、氷結による内圧の増加により、空間障害が局部的に排除されたり惹起されたりする。要するに氷結により、極めて無秩序で不均質な、多くの α 型残基を残留した凝固物が得られよう。

iv) 攪拌：これも機械的作用に依る、空間障礙の排除と配列の促進、及びEEE……部の相互接触の機会の増加等を通じての、両種協同作用の促進である。特にLの水溶液の攪拌は、稀薄な溶液故空間障礙が殆んどなく、鎖連が流線に沿つて極めて高度に配列する故、多分に繊維状ミセル体の凝析が期待される。

v) 化学作用：アルコール、酸等による脱水作用も、強固なbound waterの離脱を促がし、アルコールはその大きな化学ポテンシャルにより、酸は一般の電解質イオンの作用と同様に、電離基の活性

を奪う作用を兼ねて、凝集反応を促進する。特に酸イオンの濃度が高ければ、脱水及び全電離基と作用するに充分な濃度の酸の、Lのゲル内に於ける拡散が短時間に行われ、一様にミセルの核が生成することが期待される。

従来の定説に対して

議論を明確にする爲、誤謬の起り易い事項を、先づ挙げておく。

(a) 変性の概念の³⁾曖昧さ：従つて変性の過程に対する判断、及び起きた時期に対する認識の不明瞭さから来る混乱。

(b) ゲルとゾルの²⁾混同：(i) Lとその水溶液とに於ける、Fの分子形態の混同に依る矛盾、(ii) ゲルは鎖状分子に特有な状態であり、Lの濃度30%は球状高分子或は低分子にとつては、稀薄な溶液でしかなく、鎖状高分子にとつては、到底ゾルであり得ぬ高濃度である。という物理的常識¹⁷⁾の飲如に基づく誤謬。

(c) 球状Fというとき：その球状の概念は (i) 鎖状分子の或る条件の下に於ける、統計的安定形態である糸毬状¹⁵⁾を意味する。(ii) 長短軸比の明確な構造的な、剛体楕円体である。(iii) 低分子の $(EEEB)_n$, $(EBBB)_n$ ……¹⁴⁾等の如きものである。

(d) 分子鎖と鎖状分子の混同に基づく混乱

I. 球形説に対して：従来成熟した絹絲腺(以下Gで示す)内でも、LのFの分子状態は、未変性の可溶性球形蛋白質であるとされて来た。MEYER,⁴⁾ASTBURY⁵⁾がLの特徴的な転移を、蛋白質変性の一例として認め、MEYERが「Lは網のnativeな状態で、*metastable*なゾルである」と述べて以来、これが多くの研究者の基礎概念となり、今日、尙、これを元にして色々な考察がなされている。Gの中でLが球形でない事は、(b)(ii)より明かであろう。更にLが高度の粘弾性を呈する事から、單にFが鎖状であるのみならず、何らかの側方の鎖間の結合があり、網(糸)状構造に準じた状態であらねばならぬ。而も20kg/cm²以下の張力で、1500%以上にも伸長し得る事実より、かゝる鎖間の結合は主原子価的な強固なものではない事等が結論される。この様にして球形説が否定されても尙、実験の結果を球形説肯定の様に、解釈し固執される向きもあろう。生のLが球形分子から成るとの実験的証明はない様である。荻原氏¹⁰⁾は、BRILLのX線の研究結果⁹⁾から球形である事が判つた、と述べて居られる。云う迄もなくX線解析から、高分子の等方的集合に於ける、個々の高分子の外的形状等は判らう筈はない。次に(b)(i)のLとその水溶液との混同は暫らく措くも、平塚氏³⁾の認められた活潑なBrownian motionをする直径0.1μ以下の粒子は、多分他の物質か塵粒子であろうと筆者には考えられる。この事は以下の考察で次第に明かとなろう。

水溶液に於ける球状分子形態の在り方として、(c)(i)が考えられる。水はgood solvent故、常温で稀薄溶液ならばF鎖は、random coil状態にはあるが、比較的開いた屈曲鎖となろう。稀薄でなければ、多くのF鎖のからみ合ったゲルである。今仮りに或る濃度と温度で水和の爲、柔軟となつた鎖状分子が充分密に捲き込んだ、球形の糸毬状態が最も安定状態であつたとし、更にこれがBrownian motionに於けるが如き、大きな運動量を持ち得たとしよう。だが次の瞬間にはこの糸毬分子は、一本の開いた曲線となり静止してしまふであろう。つまりgood solvent内を、柔軟な糸の毬が高速で動く時、mutual frictionによる鎖を伸ばそうとする傾向は、毬状に縮めようとする蠕動よりも、桁違いに大きいからである¹⁰⁾。では(c)(ii)(iii)の如き球状は可能であろうか。鎖のからみ合ったゲルを、單なる蒸留水に分散させたのみで、主原子価結合が切れたり結ばれたりして、間もなく構造を持つた剛体分子になり、更にそれが僅かな流動により、再び主原子価が切れたり結合したりして鎖状分子に戻る事は、如何に酵素作用に依る神秘的な活性化を考慮しても、先づ不可能であろう。

清水氏は G の中でも F は糸毬状である⁹⁾と考えて居られた。又稀薄溶液では分子分散することがあり、鎖状分子が単位であり得るにしても、ゲル内に於て或は凝固体に於ての単位は、分子鎖である事も誤解して居られる様である。これ等は繰り返す迄もなく (b)(i)(ii) 及び上の説明等より、自明な不合理であるが、問題はこの概念が、多くの研究者に受け継がれ、未だに判断の基礎となつて居る事にある。萩原氏¹⁰⁾は、この説を受け容れられると同時に、(c)(iii) の低分子説をも併せ考えて居られ、吐糸の際の索引により、(EBBB)_n、(EEEB)_n等の環の一カ所が切れ、その様なものが Van der Waals の凝集力で凝集して、強靱な絹糸が出来ると述べて居られる。が先ず(c)の(i)と(iii)を同時に併せ考える事はそれ自体矛盾があり、次に酵素作用を考えず唯力学的作用のみで -NH-CO の処が、而も多くの分子について同時に切れる事は不可能であり、終りに若し切れたとしても、これ等 G の 30 箇位の鎖状分子の Van der Waals 的凝集生成物は、石鹼のミセル程度の物でソルが精々懸濁粒子でしかない。MEYER¹¹⁾は、変性の一般的考察のみで判断し、(a)の時期的考慮をしなかつた爲か、實際ゲルであるものをソルとしている。何れにしても球形説は無理であろう。

II. 凝固について：清水氏の X 線的研究¹²⁾は貴重な資料である。氏は X 線図の pattern を良く把んで居られるので、残基の形態変化に関しては、特に正確に認識して居られる。又等方性か異方性か程度の大局的秩序も X 線図から容易に判る。処で問題は中間の秩序即ち鎖の局部的な凝集状態、局部と局部の相互関係という点に在る。一例を挙げれば、氏は変性の中間状態として、二つの異なるミセル的等方性を認められ、それ等を α' 型及び β' 型と名付けられ、共に G 中の native な糸毬状の F 分子が、絹糸の繊維状不溶性蛋白質に変性する、中間の形態とされた。若しこの α' 型の pattern が $b/2^2 = 2.5 \sim 2.8\text{\AA}$ 程度ならば、これは正しく筆者の仮定の $\alpha(B)$ 型残基が主として存在する状態で、前節(2)の i) で特に注意して置いた通り、分子形態及び凝集状態としては、生の L と本質的に相等しいものではなからうか。唯処理と乾燥に依りゲルが凝固したのみで、生の L に比し余程 β 残基が増し、従つて網(綫)状構造が密になつた事、及び分布密度が固体の程度になつた爲、 α の廻折環がはつきりして來た事、及び乾燥により α が凍結されたと云う程度の差があるのみであろう。それならば氏の謂う α' 型は、本質的には、分子形態から見ても凝集状態から云つても、G 中の L の状態と同じものであり、氏の謂われる意味では決して変性中間態ではなく、寧ろ未変性状態であり、而も筆者の α 型等方ミセル凝固体としてこれは、筆者の意味で変性中間態である。又氏の謂われる β' 型は、局部的には通常の繊維蛋白質に見られる、E (β) 型残基による強固な最終的凝集の安定型である。外的作用のない高分子集合の如き複雑無秩序な集団では、局部と局部を秩序づける大局的秩序があり得ないので、 β 型等方性ミセル体は繊維状ミセル体とエネルギー的に大差なく、同様に安定な、変性反応の最終状態である、と云う他はない。この意味で β' 型も決して清水氏の謂われる意味で変性の中間状態とは云い得ない。かくして問題は、変性の概念の明確化(a)に歸する。

III. 変性について：変性の定義の検討は、今の目的ではない。茲では少くとも誰にも明瞭な事実から出発しよう。変性の全過程を、(1°)準安定か不安定か、少くとも一つの固有な平衡状態に在る、(2°)次にそれが破れ構造変化が始まり、前の一つの秩序が全く失われた無秩序状態を経て、(3°)新しい秩序の構造が再構成され、他の一つの安定状態を得る、の三過程に分けて認識する事は、誰しも許容する事であろう。然らば変性が了つたとは、(3°)の再構成が終了し安定した状態になる事であり、それが等方性 β 型ミセル体の状態(以後これを "1st stable state" と呼ぼう)であろうと、繊維状ミセル体の状態(以後これを "2nd stable state" と呼ぶ)であろうと、共に安定な状態ならば問う処はない。その何れを他の変性中間態と呼ぶ事も、変性過程の考察から見れば不当であろう。かくて清水氏が 1st stable state を変性中間状態と見られた事は、変性の現象論的意義に照合しても、妥当では

ない。同様にこの意味で、絹絲腺内でかつてはFが可溶性球形蛋白質であつた事は予想されるが、少くとも普通のGの中のLの状態は、変性中間状態であり、等方性 α 型ミセル休も同様である、と筆者は主張したのであつた。何れにしても、清水氏の秀れた実験的業績により、凝固以後の事実は可成り明かにされた様に思われる。

IV. **metastable** について: MEYER²⁾の表現"metastable"は非常に卓見ではあるが、厳密に云えば妥当でない。この間の事情の詳論は主題より外れるので別論で行い度い。唯結論的に云えば、MEYERの謂う metastableな状態とは、我々の1st及び2nd metastable stateを混同した様なものであり、彼の謂う stable state即ち我々の2nd stable stateに対しては決して metastable state になつていない。従つて我々は、「分子の機械的配向により、Lの過飽和状態が除去される」という彼の説を、「分子の機械的配向により、Lの過飽和状態が準備される」と訂正したい。

液状絹の全遷移相 (a speculation)

さて、上に明かにされた、普通の状態のLの分子形態に対して、それ以後の状態即ち凝固物に於ける分子論的考察は、実測が容易であり且対象が安定である爲、既に過去に於いても多くの正確な資料が得られて來たので、夫等を合理的に綜合すれば一応の概観は得られよう。処が誤られた基礎概念の故に、実験の結果の綜合判断に、從來やゝもすれば矛盾が含まれ易かつたのではあるまいか。次の課題はゲル以前のLの状態の解明という事になろう。實際変性の開始は、G内でゾルーゲル変換の始まつた時期であろうと想像される。故でひるがえつて、絹絲腺の発達及び液状絹の生成の過程を想像して見よう。勿論、かかる想像は、生化学或は生物学的学識を必要とし、到底筆者の如き素人の力及ばぬ技ではあるが、簡単な常識的判断により、我々の考察領域と連絡させる事は、素人の夢として許されよう。

蚕兎が桑より攝取した蛋白質は分解され、アミノ酸或はペプチド溶液として、Gの粘膜から分泌される事は略々確実であろう。Gの発達に伴い蓄積された、これ等の溶液の濃度は高くなり、適当な濃度に到れば、酵素か何かの接触作用により、重合が始まる事が想像される。活性化の機構は判らないが、もし段階的に進むならば、両末端基の安定の爲(EBBB)_n、(EEEE)_n……等の如き中間形態をとる可能性も考えられよう。又より自然なのは活性化が單調急激に進み、アミノ酸溶液から直接高重合反応で、ポリペプチド・ゾルが生成されると考える事であろう。この辺の事情の想像は、より精密な実験的事実、例えば多種アミノ酸の順列の、詳細な規則性不規則性或は順列による安定性の差異等を知らねば、何とも云えないであろう。次にポリペプチド・ゾルが一定濃度に達すれば、コロイド粒子特有の遠距離力²⁰⁾が何かの作用の下に、分子間相互作用が始まり、ゾルーゲル変換と呼ばれる集合秩序の変化が惹き起されるのではあるまいか。他面このゾルーゲル変換の影響として、高重合反応生成系のポリペプチドを、逐次ゲルとして平衡系から除去される結果になり、反応系のアミノ酸の殆んど凡てが重合されるという事も考え得よう。これはG内の遊離アミノ酸を定量して見れば、容易に検証出来る事であろう。尙、重合に於ける活性化或は失活の機構は、電解質コロイド系の理論と密接な關係を有する、興味ある問題と予想される。何れにしても、かくて所謂変性が始まり我々の考察領域と連絡した訳である。

結 語

本論で筆者は、液状絹の最も興味深い、併し不明瞭な状態の分子状態を、一応明確になし得た様に思われる。その結果、それ以後の凝固過程及び凝固物の性格が、從來より稍々明瞭且合理的に理解され、同時にその状態以前の過程の展望も、若干容易になつたであろうと考えられるが、如何がであろうか。そこで些さか強引な全過程の連絡を試みたが、何分一つの試みに過ぎず、勿論その正否は將來

の実験に俟たねばならない。

本論の各部分は、夫々独立の論文として取扱われる可き内容と意義を持ち、この小論では一応の叙述も、到底なし難い。併し、或る部分の概観が得られた時に、その部分が包括的な知識体系の、有機的な構成要素として含まれる爲には、この種の粗い展望により、他の部分との相関、全体の部分としての調和が、論理的整合性の保証として、検証されねばならぬ事は明かである。

最後に、変性現象の概要を殊更に大まかに、分子形態及び凝集状態の変化として描写し、純化学的に詳細な検討例えば側鎖の活性基、チロシンやアルギニンの行動等には触れなかつた。これは決して（未だ物理的世界像と化学的世界像の一致が、完全にはなされていない現在）、変性現象そのものが純物理的現象であるとする訳ではない。蓋し、第一に変性の本質が分子間の協同作用による集合秩序の変換に在りとするれば、10%や20%の側鎖の異常分子の無秩序さは、統計的に平均され協同作用を促がすにせよ妨げるにせよ、この程度の概観には無視し得るからでもあり、第二には、より曖昧な化学的観点に捉われず、先ず明かな主事象のみを第一近似的に総合し大要を得、次により詳細な考察により精密化して行く態度は、亦、科学一般の常道であるからである。

終りに、色々と相談に乗り激励下された、長友一志淑夫氏、高木春郎氏及び本誌へ寄稿する様熱心に御奨め下された荻原教授に、深く御礼申上げたい。同時に、数学講座に在り乍ら、かゝる研究を行い得た事は、極端な偏見と独裁を排れ、学の自由を愛護される、上記諸氏及び木内教授、西沢教授、八木教授、窪田教授方々の御援助と、伊藤学部長の御配慮の賜物である事を附記し、各位の御好意に感謝申上げる次第である。

本研究に要した費用の一部は、文部省科学研究費である。

文 献

- (1) C. FOA : Kolloid-Z **10** (1912) 7
- (2) 平塚英吉：蚕試報告 **1** (1916) 81
- (3) W.T. ASTBURY : Biochem. J. **29** (1935) 2351
- (4) K.H. MEYER : Proc. Roy. Soc. **170** (1939) 68
K.H. MEYER & J. JEANNERAT: Helv. Chem. Acta **22**, (1939) 22
- (5) R. BRILL : Naturwiss **18** (1930) 622, **29** (1941) 221
松永義明：工化 **39** (1936) 953
- (6) 清水正徳：蚕試報告 **10** (1941) 475
- (7) 金子英雄：蚕絲学誌 **4** (1932)
- (8) 奥裕吉、木村修：科学 **7** (1937)
- (9) 荻原清治：蚕絲学誌 **6** (1936) 8 (1937), 9 (1938)
- (10) " " : 蚕繭学 (1951) 島田書籍
" " : 常 陵 (1951) 30
- (11) 岡小天：現代膠質学の展望(鮫島監修) 第1集 (1947) 学術図書
- (12) 佐藤良泰：物性論研究 No. 46 (1952)
- (13) " " : " " No. 47 (1952)
" " : 高分子化学研究発表会で講演(昭和26年12月1日)
- (14) 島内武彦、水島三一郎：Bull. Chem. Soc. Japan **21** (1948) 1; **23** (1950) 177
- (15) W. KUHN : Z. Angew. Chem. **51** (1988) 640
- (16) K.H. MEYER & H. MARK : Hochpolymere Chem. (1930)
- (17) 例えば H. STAUDINGER : Organische Kolloidchemie (1940)
- (18) 佐藤良泰：繊維学会で講演(昭和26年11月9日)

- (10) 複雑な速度分布を與えられた流水の場合では、鎖状分子が楕円体となることもある。併しBrownian motionでは、一様な直線的流れの場合であるから、鎖状分子は一直線に配向する外はない。

石原明：高分子化学研究発表会で講演(昭和26年12月1日)

※清水氏は、氏の謂われる“変性中間態”である、二つの等方性ミセル体を、 α 及び β 型と名付けられたのであるが、茲では筆者の α 型(B型)残基及び β 型(D型)残基の α , β と紛れる恐れがあるので、仮に氏の α , β にダッシュを付け、 α' , β' で表わし、筆者の α , β と区別させて載く。

- (20) 岡小天：物理学会で講演(昭和26年10月9日)

岡小天, 池田勇一：化学と工業 4 (1951) 389

Summary

Against the traditional theory that the molecules of liquid silk in mature silk gland are in a state of water-soluble globular protein, the author assumed in this paper that liquid silk is in a gel state in which molecular chains of fibroin (and sericin) are entangled each other and which has nearly net-work structure by weak side-bonds to be called "nucleus-of-micell" s which are scattered in them.

From the equilibrium of nucleus-of-micell's and their transition, the author took a glance at essence of high visco-elastic properties of the gel and explained the process from liquid silk to two kinds of coagulated crystallites (which contain amorphous solid) and mentioned that the conception of "metastable" by Meyer should be somewhat corrected.

Finally, from a molecular state of liquid silk above made clear the author hazarded a speculation of molecular state at the previous stages.

Accordingly, all processes from creation of liquid silk to its coagulation can be speculated, (Novem. 24, 1951)