

## 透析法によるカードランゲルの X 線小角散乱 Small-Angle X-Ray Scattering of Curdlan Gels Prepared by Diffusion Method

楨 靖幸<sup>1\*</sup>, 岡村英希<sup>1</sup>, 佐藤浩行<sup>1</sup>, 須永茉莉<sup>1</sup>, 土橋敏明<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>群馬大学大学院工学研究科、〒376-8515 桐生市天神町 1-5-1

### 1 はじめに

微生物由来  $\beta$ 1,3-グルカンであるカードランは、水に不溶であるが、アルカリ水溶液には可溶である。水酸化ナトリウム水溶液を溶媒とするカードラン濃厚溶液を透析膜に入れ、塩化カルシウム水溶液中で透析するとゲルが生成し、得られた円柱形のゲルを軸に垂直に切り、断面を観察すると、半透明のゲルの中に白濁したリング状の構造があることが示される。また、ゲルは異方的な構造を持ち、クロスニコル下で観察すると、十字の暗い縞を持つ複屈折パターンを示した。これは、円柱形ゲルの円周方向、または動径方向に分子が配向することを意味する。透析によるカードランゲルでは、透析膜を介して流入した  $\text{Ca}^{2+}$  イオンが溶液中のカードラン分子を架橋することによりゲル化すると考えられる。ゲル化を律速するものが  $\text{Ca}^{2+}$  の拡散であることは、ゲル化過程の実験と理論との比較により明らかにされた。最近、ゲル化過程のより詳細な解析により、カードランのゲル化には、透析中の  $\text{Ca}^{2+}$  の流入と、 $\text{OH}^-$  の流出による pH の下降の両方の効果が関与していることが示唆され、これにより、ゲルの外側の相は  $\text{Ca}^{2+}$  架橋性ゲル、内側の相は pH 変化による水素結合性ゲル、その境界部分に白濁相が生じ、そこでは二種類のゲルが共存している、という描像が提案された。

本研究では、X 線小角散乱を用いて、透析によるカードラン異方性ゲルの構造を調べた。最初に、 $\text{Ca}^{2+}$  中の透析によるカードランゲルの分子配向を調べた。次に、透析中の pH 低下によるカードランのゲル化に関連して、水または酸性水溶液中の透析によりカードランゲルを調製し、分子配向の挙動を調べた。最後に、 $\text{Ca}^{2+}$  中の透析によるカードランゲルと pH 低下によるカードランゲルのマイクロ構造の違いをみるため、それぞれのゲルの X 線小角散乱プロフィールを比較した。

### 2 実験

和光純薬より入手した分子量  $M_v = 5.9 \times 10^5$  のカードラン試料は精製されずに用いられた。カードランの異方性ゲルの調製は、カードランを 0.3M 水酸化ナトリウム水溶液に溶解したものを透析膜に入れ、透析外液に浸漬することにより、円柱形ゲルを得た。カードラン濃度は 3-5wt%、透析外液として 8.0g/dL 塩化カルシウム水溶液、pH0.9 の塩酸水溶液、Milli-Q 水を用いた。

ゲルの X 線小角散乱の測定のため、円柱形ゲルを、軸に垂直に厚さ約 1mm の円盤状に切り出した。X 線小角散乱(SAXS)実験は、高エネルギー加速器研究機構(PF, BL-15A/6A)において行われた。円盤状ゲル試料の中心からの距離  $x$  に X 線照射したときの散乱パターンを二次元検出器で取得した。

### 3 結果および考察

Fig.1 に、 $\text{Ca}^{2+}$  中の透析によるカードランゲルの中心( $x/R = 0$ )および周辺付近( $x/R = 0.8$ )における SAXS パターンを示す。ここで  $R$  はゲルの半径である。ゲルの中心はほぼ等方的な散乱パターンであった。これに対し、周辺付近では異方的な散乱パターンで、円周方向、すなわち  $\text{Ca}^{2+}$  の拡散に垂直な分子配向を示唆した。水中での透析では、複屈折を持たない等方性ゲルが生成した。一方、酸性水溶液中の透析では異方性ゲルが生成した。SAXS パターンは、Fig.1 と定性的に同様で、ゲル円周方向への分子配向が示された。

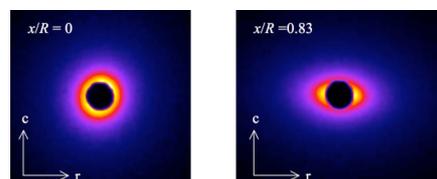


Figure 1. SAXS patterns for the Ca-Curdlan gel

Fig.2 はゲルの中心における散乱プロフィールの Kratky プロットの比較である。 $\text{Ca}^{2+}$  中の透析ゲルでは  $q=0.03 \text{ \AA}^{-1}$  付近で明確なピークが見られたが、水、塩酸水溶液中の透析ゲルでは明らかなピークは見られなかった。 $\text{Ca}^{2+}$  架橋性のカードランゲルの白濁相の内側では pH 変化によるゲル形成が生じているという描像が提案されているが、散乱プロフィールは pH 変化のみで形成されるゲルと傾向が異なった。

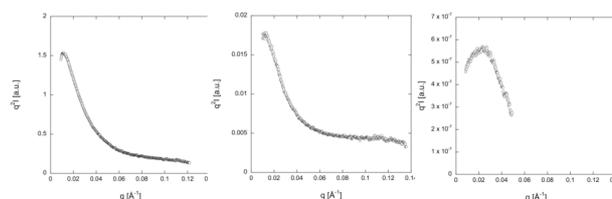


Figure 2. Kratky plots of the SAXS intensities for the Curdlan gels prepared by the dialysis in water (left), HCl aq (center), and  $\text{CaCl}_2$  aq (right).