

ユニークな高分子標準物質供給を目指して

均一オリゴマーを使用した高精度定量分析

高分子物質、なかでもプラスチックとして身の回りにあふれている合成高分子化合物は、ある一定の繰り返し単位が連結して構成されている。しかし、その繰り返し単位の数を一定にすることは難しく、その分子量には本質的に分布が生じる。分子量に分布があるとしばしば正確な定量分析が困難になり、厳密に物性を議論することができない。分子量分布を持たない、つまり重合度が完全に均一な重合体であれば、この問題を根本的に解消することが可能である。

高压下の二酸化炭素を移動相とする超臨界流体クロマトグラフィー(Supercritical Fluid Chromatography: SFC)の使用により、分子量分布のある高分子物質から、完全に均一な重合度を有する「高純度均一オリゴマー」を作製することができる(図1)。ここで、「オリゴマー」とは重合度が100程度以下の比較的分子量の小さな重合体のことで、「ポリマー(高分子)」と区別して呼ぶ。我々はこの試料を標準物質として各種分析法の定量性の評価を行うとともに、厳密に構造制御されたモデル物質として使用することを試みている。

例えば、マトリックス支援レーザー脱離/イ

オン化-飛行時間型質量分析法(MALDI-TOFMS)は優れた構造解析法として注目を集めているが、合成高分子の分子量分布がどの程度正確に求められるかという点是不明確なままであった。この問題の解決に対して、複数の重合度の均一オリゴマーの等モル混合物をMALDI-TOFMSで計測することによって分子量分布測定の定量性を評価することができた(図2)。

さらに、オリゴマー領域の分子鎖形態を把握するのに重要な情報となる希薄溶液中での拡散係数測定や、小角X線散乱法による回転半径測定は、分子量分布による不確かさを完全に排除したデータとして、より高精度な値を与えることができ、均一オリゴマーの有用性を示す好例となった。

これらの研究は高分子標準物質供給を目指して行われているものである。当研究部門で先行して行われてきたポリスチレンに関するクロマト分離と高精度定量分析に関する研究は、認証標準物質NMIJ CRM 5001~5002としてその成果を結実させている。ポリエチレングリコールに関して2005年に標準物質が整備される予定である。

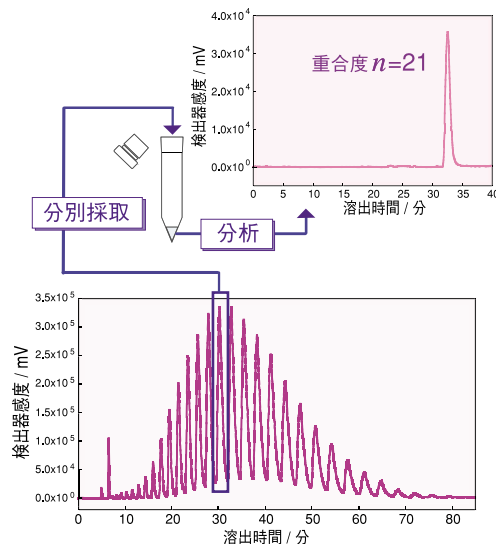


図1 SFCによるポリエチレングリコール(分子量1000)の分離例と、分別採取した21量体の分析例

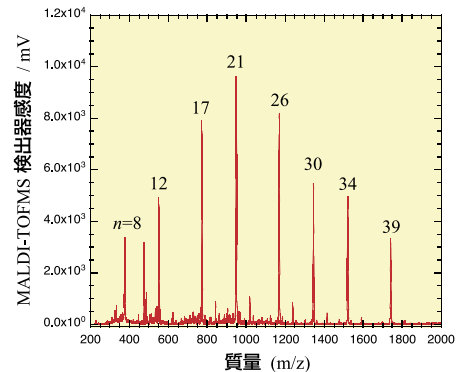


図2 ポリエチレングリコール均一オリゴマー等モル混合物(重合度 $n = 8 \sim 39$)のMALDI質量分析スペクトル例

本来ならばすべて等しい強度で観測されるはずのスペクトルが、低分子量側と高分子量側で強度低下を起こしていることがわかる。



しまだ
島田かより
k-shimada@aist.go.jp
計測標準研究部門

関連情報

- 島田かより, 佐藤圭祐, M. A. Lusenkov, 衣笠晋一, 工藤憲一, 山内芳雄: 高分子論文集 58巻 10月号 541-547 (2001).
- K. Shimada, R. Nagahata, S. Kawabata, S. Matsuyama, T. Saito, S. Kinugasa : J. Mass Spectrom., Vol. 38, 948-954 (2003).
- 衣笠晋一: AIST Today, Vol. 4, No. 2, 39 (2004).