

[技術紹介] SEC(GPC)-MALS 法による高分子の分子量測定(3)

～デンドリマーの分析～

概要

SEC(GPC)に光散乱検出器を接続することにより、ポリマーの絶対分子量を求めることが可能となります。ここでは、デンドリマーの分子量測定に応用した例を紹介します。

内容のご紹介

デンドリマーは、図1に示すように中心から樹木状に分子鎖が伸びるという特殊な形状を持つ高分子化合物です。一般的なポリマーは分子量分布を有するのに対し、デンドリマーは高分子量でありながら単一の分子量を有すると言われていています。今回は、水溶性のデンドリマーについて、SEC-MALS を用いた絶対分子量の測定を行いました。

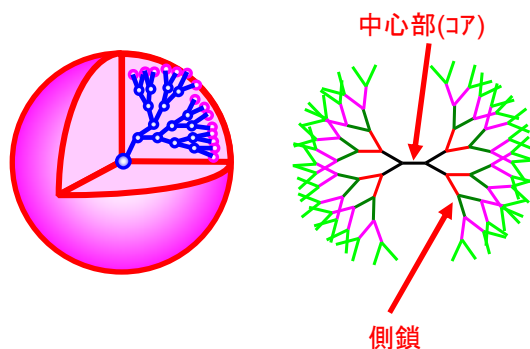


図1 デンドリマーの模式図

[分析条件]

カラム	: TSKgel GMPWXL-CP (7.8mm ϕ \times 30cm) (東ソー製)
溶離液	: n mol/L-NaNO ₃ 水溶液 (n=0.05, 0.1, 0.2)
カラム温度	: 40°C
流速	: 1mL/min
試料濃度	: 1mg/mL
注入量	: 100 μ L

[試料]

- (1) Cystamine Core PAMAM Dendrymer (G=6, 末端基=NH₂, 256unit, MW=58139, Aldrich 製)
- (2) Cystamine Core PAMAM Dendrymer (G=4, 末端基=NH₂, 64unit, MW=14306, Aldrich 製)
(PAMAM : Polyamideamine)

[結果]

デンドリマー(1)、(2)について SEC-MALS により得られたクロマトグラムと絶対分子量を図2～3に示します。今回測定したデンドリマーは表面にアミノ基が導入されたカチオン性であり、溶離液中の塩濃度の増加に伴って、溶出ピークが遅れる傾向が見られますが、得られた絶対分子量は等しいことが分かります。また、デンドリマーは単一の分子量と言われてはいますが、今回用いた試料では、僅かに分子量の異なる成分が含まれていることも確認できました。

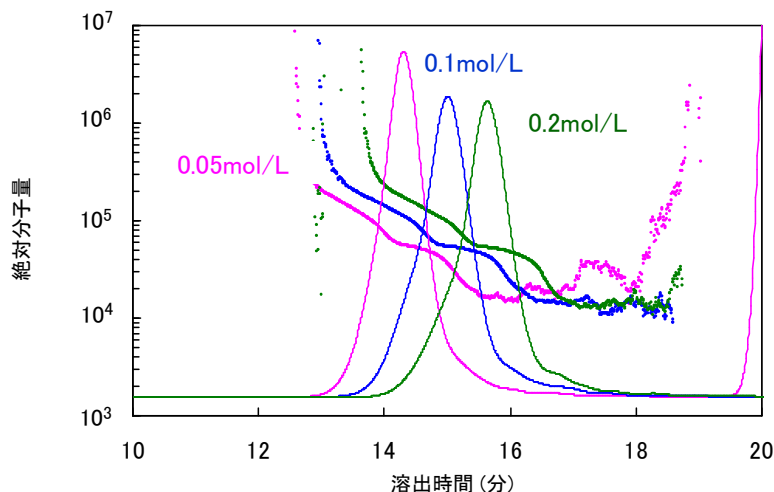


図2 デンドリマー(1)の SEC-MALS 測定結果 (G=6, 256unit)

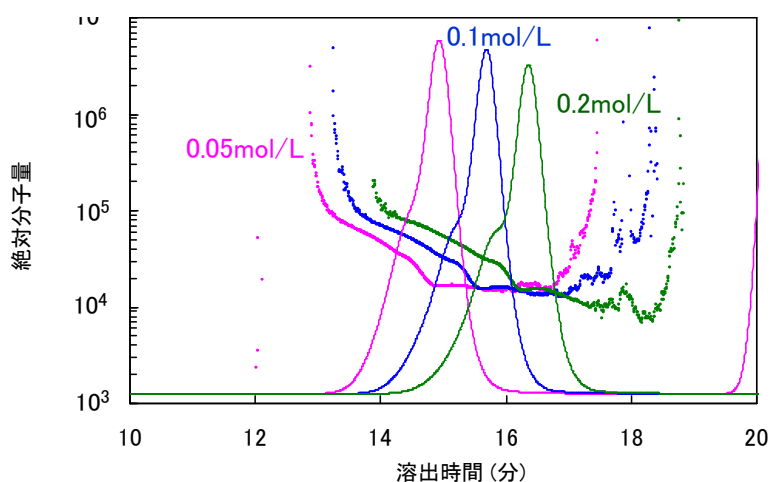


図3 デンドリマー(2)の SEC-MALS 測定結果 (G=4 64unit)

これらのデンドリマーの主成分の分子量として、溶出ピークトップの分子量 M_p を表1～2に示します。表1～2では、標準ポリエチレンオキッド(PEO)の較正曲線から求めた換算分子量も示しました。得られた絶対分子量の M_p は、理論値と比較的良好一致を示していることがわかります。

表1 デンドリマー(1)の M_p

	NaNO ₃ 濃度	$M_p (\times 10^4)$	
		SEC-MALS	SEC
G=6, 256unit (MW=58139)	0.05mol/L	5.7	8.2
	0.1mol/L	5.5	4.8
	0.2mol/L	5.4	2.8

表2 デンドリマー(2)の M_p

	NaNO ₃ 濃度	$M_p (\times 10^4)$	
		SEC-MALS	SEC
G=4, 64unit (MW=14306)	0.05mol/L	1.6	4.5
	0.1mol/L	1.5	2.4
	0.2mol/L	1.5	1.4

塩濃度の増加に伴って溶出時間が遅れる¹⁾ため、SEC法による換算分子量では、塩濃度の増加に伴って得られる M_p が低下する傾向が見られますが、これに対しSEC-MALS法によって得られた M_p は塩濃度の影響を受けず、また、理論値とも近い結果となっています。

参考文献

- 1) 塩濃度の増加に伴って、溶離液中でのデンドリマーの分子サイズが低下するためと考えられます。詳細は、弊社技術資料 (SEC法(GPC法)入門講座)、または下記文献²⁾をご参照下さい。
- 2) 香川,徳永, 分析化学, 58(3), 141 (2009) :別刷りを御希望の方は四日市事業部開発営業 G まで御連絡下さい。