

トリアルキル-4-ビニルベンジルホスホニウムクロライドを 一成分とする共重合体からの感温性かつ 高吸水性高分子ゲルの合成とその機能



Synthesis and Functions of Thermosensitive and
Superabsorbent Polymer Hydrogel from
Copolymers Containing Trialkyl-4-vinylbenzyl Phosphonium Chloride

渡邊 努^{*}, 野中 敬正

Tsutomu WATANABE^{*} and Takamasa NONAKA

アルキル基の異なる3種のトリアルキル-4-ビニルベンジルホスホニウムクロライド (TRVB) と *N*-イソプロピルアクリルアミド (NIPAAm) 及び *N,N*'-メチレンビスアクリルアミド (MBAAm) を共重合させることにより感温性高吸水性ハイドロゲルを合成した。共重合体の吸水量は温度の上昇とともに減少し、またホスホニウム基導入量の増加とともに増加した。この共重合体の黄色ブドウ球菌に対する抗菌能は、TRVB 中のアルキル鎖の短いものほど、すなわち水中での膨潤度が大きいものほど高いことが認められた。また NIPAAm を導入することにより吸水能と抗菌能に温度依存性も認められ、これらの性質を利用した新しい機能発現も可能であることが示唆された。

1 緒 言

刺激応答性高分子ハイドロゲルは、温度、溶媒組成、pH、光、電場などの外部刺激によりゲル高分子とそれを取り囲む水分子との相互作用が変化し、膨潤・収縮といった体積変化を示す。この現象は高分子ハイドロゲルの相転移現象といわれる¹⁾⁻⁵⁾。*N*-置換(メタ)アクリルアミド重合体は、熱応答性が優れた材料として注目され、熱変化を力学的エネルギーに変えるトランスデューサー、光学表示素子、熱可逆吸着剤、熱でコントロールする分離膜など各方面で応用研究されている。その中でもポリ *N*-イソプロピルアクリルアミド (poly-NIPAAm) は、相転移温度(下限臨界溶液温度: Lower critical solution temperature (LCST)) を 32 °C 付近に有する感温性高分子ゲルとして広く用いられている。poly-NIPAAm の主鎖及び側鎖のイソプロピル基は疎水性であるが親水性のアミド基と水分子が水素結合を形成し、ポリマーは水溶化する。高分子の親水部の周りには水素結合により束縛を受けた水分子の殻が形成される。溶液温度の上昇とともにアミド基と水分子の水素結合が解離し、高分子の親

水部に形成された水和殻が破壊され、疎水性のイソプロピル基間で疎水結合が形成される。これにより poly-NIPAAm は分子内及び分子間で凝集し相転移を起こす。この感温性を利用した選択物質透過性膜やドラッグデリバリーシステムなど多方面にわたった研究・開発が進められている⁶⁾⁻⁸⁾。

本研究は感温性を発現する NIPAAm と抗菌能を発現するホスホニウム基モノマーを共重合させることにより、吸水性、感温性および抗菌能を併せ持つ多機能ゲルの合成とその機能に関して検討した結果を述べる。

2 実 験

2.1 共重合体の合成

トリアルキル-4-ビニルベンジルホスホニウムクロライド (TRVB) (以降アルキル鎖がブチル、ヘキシルおよびオクチルであるホスホニウムモノマーをそれぞれ TBVB, THVB および TOVB と略す) と *N*-イソプロピルアクリルアミド (NIPAAm) および *N,N*'-メチレンビスアクリルアミド (MBAAm) のモル比が TRVB : NIPAAm :

MBAAm = X : 100 : Y (NIPAAm の仕込み比を 100 mol% に固定, x, y はそれぞれ TRVB および MBAAm の仕込み時のモル比を表す) となるようにそれぞれを精秤し, それをジメチルスルホキシド (DMSO) 20 mL に溶解させた。その溶液を重合試験管に移し, 重合開始剤として AIBN 33 mg を加え水浴中で 1 時間窒素置換した。その後ドライアイス - メタノール浴中で固化させ熔封後反応温度 50 で 24 時間振とうしながら重合を行った。得られた共重合体をアセトン中に沈殿させて

カンテーションを行ったのち, イオン交換水中で 20 と 50 で温度を上下させ, 共重合体を膨潤/収縮することで未反応モノマーおよび DMSO を除去した。その後共重合体を常温真空乾燥器で絶乾することで TRVB-NIPAAm-MBAAm 共重合体を得た (Fig. 1)。得られた共重合体は例えば TRVB-NIPAAm-MBAAm (3 : 100 : 1) 共重合体と示し, () 内の数字はそれぞれ TRVB, NIPAAm および MBAAm の仕込み時のモル比を示す。

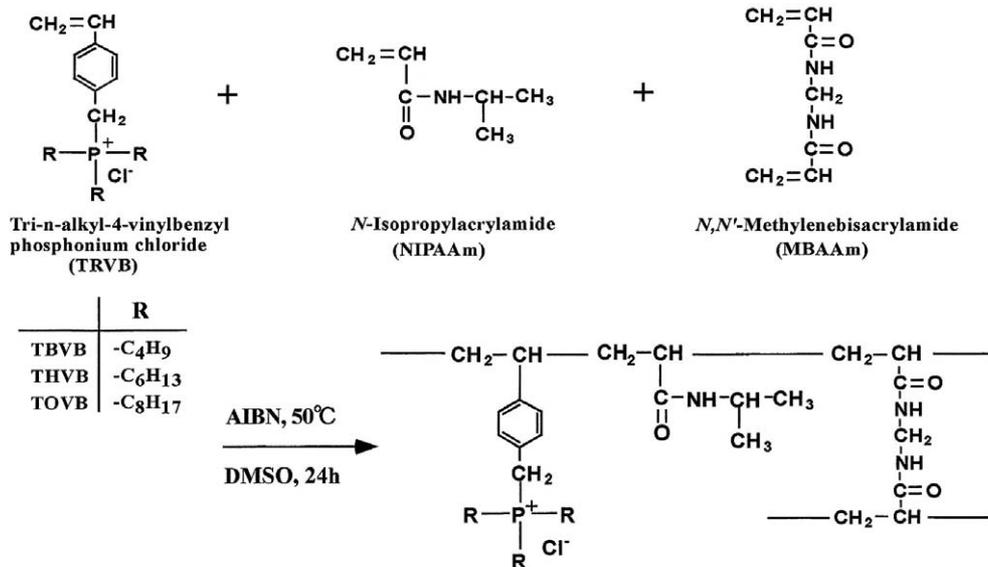


Fig. 1 Synthesis of TRVB-NIPAAm-MBAAm copolymers.

2.2 リン含量の定量

リンバナドモリブデン酸法に従った。

2.3 吸水実験

共重合体を不織布製の袋に入れ, 大過剰のイオン交換水中 (30) に浸した。48 時間後, 袋を取り上げ, 表面の水分をふき取り, その重量 (A) を測定した。また, 共重合体を含まない不織布製の袋自体の吸水重量 (B) も測定した。また, 共重合体の乾燥重量 (C) を測定し, 次式により吸水量を算出した。

$$W = \frac{(A - B - C)}{C} (\text{H}_2\text{O} / \text{polymer} (\text{g} / \text{g}))$$

2.4 抗菌能の測定

2.4.1 菌体および培養条件

菌体として *Staphylococcus aureus* (以下 *S. aureus* と略記する) (IFO13276) を使用した。アンプルを開封後, 滅菌水約 0.2 mL を加え菌体を懸濁させた後, 斜面培地

(Nutrient Broth 0.8 wt / vol% , 寒天 2 wt / vol% から製造したもの) に接種し, ふ卵器 (30) で 1-2 日培養した後, 4 で保管した。この斜面培地から 0.5 wt / vol% Nutrient Broth 溶液 100 mL に 1 白金耳を植菌し, 30 で一晩 (16 時間程度) パイオシェイカーを用いて振とう培養し, これを前培養とした。次に, 1 mL の前培養液を 0.5 wt / vol% Nutrient Broth 溶液 100 mL に植菌してパイオシェイカーを用いて 3.5-4 時間振とう培養し, これを本培養とした。

2.4.2 抗菌実験

本培養の懸濁液を遠心分離 (10000 rpm , 15 分間) により集菌して上澄み液を除き, 滅菌水を入れ, 遠心分離により洗浄した。その後, 滅菌水に菌体を懸濁させ, 30 で 1-2 時間振とうして懸濁液を安定させた。この懸濁液に滅菌水を加え, 660 nm における吸光度 (O.D.660) を分光光度計で約 0.2 に調製し, $10^7 \sim 10^8$ cells / mL 程度の菌体懸濁液を作成した。この懸濁液 10 mL を前もって所定量の共重合体が入っている三角フラスコに加え, さらに

滅菌水により全量を 20 mL とした後、30 で 8 の字振とうさせながら所定時間後の懸濁液の O.D.660 および残存菌数を測定した。

すべてのサンプリング終了後、三角フラスコ内の菌懸濁液を遠心分離してその上澄み液を速やかに採取し、その液性を pH メーターで測定した。

2.4.3 生菌数の測定

9 mL の無菌水を入れた試験管に、菌懸濁液 1 mL を採取して 10 倍希釈とした。この操作を適当な回数繰り返し、順次希釈を行い、その 0.1 mL を平面培地 (Nutrient Broth 0.8 wt/vol%, 寒天を 2 wt/vol% から製造したもの) に塗抹した。この平面培地をふ卵器に入れ、30 で 1-2 日間倒置培養した後、残存菌数を測定した。

2.5 表面電荷量の測定

0.1-0.3 g の共重合体に、共重合体が吸水する水の量より少し過剰のイオン交換水を加え、48 時間放置することで平衡膨潤状態にした。次に、共重合体のリン含量 (全電荷量) と同量の N/400-ポリビニル硫酸カリウム溶液 (PVSK, 重合度 2000) を加え、30 で 24 時間振とうさせた。その後、ろ過して上澄み液を 5 mL 採取した。この溶液に N/200-メチルグリコールキトサン溶液を 5 mL 加えた後、指示薬としてトルイジンブルーを用い、N/400-PVSK で溶液が青色から赤紫色に変色するところを終点として滴定した。また共重合体が存在しない系についても同様に測定し、これをブランクとした。表面電荷量は次式に従って算出した。

$$X = (V_1 - V_2) \times 1/400 \times F \times V_3 / 5 \times 1/W$$

ここで、X: 高分子 1g あたりの表面電荷量 (meq/g)

F: N/400-PVSK 溶液のファクター

V₁: N/400-PVSK 溶液の滴定量 (mL)

V₂: ブランク実験における N/400-PVSK 溶液の滴定量

V₃: 高分子と反応させるときに用いた N/400-PVSK の量 (mL) + 高分子の外側のイオン交換水の量 (mL)

W: 乾燥共重合体の重量 (g)

2.6 アニオン性界面活性剤吸着実験

アニオン性界面活性剤溶液であるドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (以下 SDBS と略記) の 4.0×10^{-3} mol/l 水溶液を調製した。乾燥状態の共重合体 0.100 g を精秤し、先に調製した SDBS 水溶液 50 mL をこれに加え、30 で 24 時間振とう後、ろ過して上澄み液を採取

した。この溶液の残存 SDBS 濃度を紫外可視分光光度計で 261 nm の吸光度から求めて吸着量を算出した。

3 結果と考察

3.1 ホスホニウム基を有する感温性高吸水性高分子の吸水能

3.1.1 NIPAAm-MBAAm 共重合体の吸水量におよぼす温度の影響

まず、ホスホニウム基を含まない NIPAAm-MBAAm 共重合体の吸水量の温度依存性を検討した。Fig. 2 に橋架け剤である MBAAm の仕込み比を変えて合成した NIPAAm-MBAAm 共重合体のイオン交換水中における吸水量の温度依存性を示した。NIPAAm-MBAAm 共重合体の吸水量は polyNIPAAm の感温性により温度の上昇とともに連続的に減少し、28-30 で急激に減少し、32 付近では完全に収縮状態にあることが分かる。なお通常の polyNIPAAm の LCST は 32-33 であり、LCST を境に急激に親疎水性が変化し相分離を起こす。この相分離は NIPAAm が有するイソプロピル基間の疎水性相互作用に起因することが、DSC, NMR 等により明らかにされている⁹⁾。NIPAAm-MBAAm 共重合体は MBAAm の存在により相転移点はわずかに低温側にシフトした。また共重合体の吸水量は橋架け剤の導入量の増加とともに減少した。この結果から NIPAAm-MBAAm 共重合体の吸水量は外部溶液温度に依存し、LCST を境に低温側では膨潤し、高温側では収縮する体積変化を示すことがわかった。

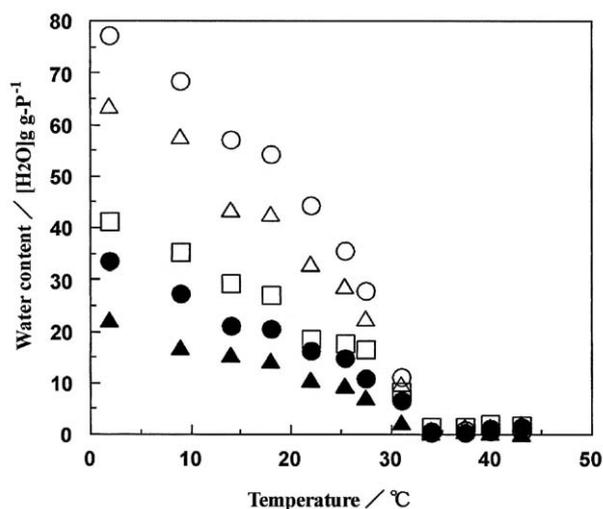


Fig. 2 Temperature dependence of water content of NIPAAm-MBAAm copolymers having different amount of MBAAm.

Molar ratio in feed (NIPAAm:MBAAm);

(○) = 100:1 (△) = 100:2 (□) = 100:3 (●) = 100:4

(▲) = 100:5

3.1.2 TRVB-NIPAAm-MBAAm 共重合体の吸水量におよぼすホスホニウム基の影響

水溶液中での親水性ゲルの吸水力は、一般に次式で表される¹⁰⁾。

$$Q^{5/3} = \left\{ (1/2 \times i/Vu \times 1/S_1/2)^2 + (1/2 - X_1)/V_1 \right\} \times V_0 /$$

Q : 吸水力

i/Vu : 網目に固定された電荷濃度

1/S₁/2 : 外部溶液の電解質のイオン強度

(1/2 - X₁)/V₁ : 網目と水の親和力

V₀/ : 橋架け密度

この式から親水性ゲルの吸水力は共重合体の荷電量、外部溶液の塩濃度および橋架け密度に影響を受けることがわかる。TRVB はカチオン性のホスホニウム基を持っているため、TRVB の導入量が吸水量に影響を与えることが予想される。そこで、まず共重合体の吸水量と感温性におよぼす TRVB 導入量の影響を検討した。NIPAAm と MBAAm の仕込み比をそれぞれ 100 mol% および 1 mol% と固定して TRVB の仕込み比を変えて合成し、得られた共重合体の吸水量の温度依存性を検討した。Fig. 3 に TRVB の仕込み比が 1-4 mol% と異なる TRVB-NIPAAm-MBAAm (X : 100 : 1) 共重合体において吸水量におよぼす温度の影響を示した。TRVB-NIPAAm-MBAAm (X : 100 : 1) 共重合体の吸水量は TRVB の導入量が増加するとともに増加し、温度の上昇とともに大きく減少することがわかる。また、TRVB のアルキル鎖の長さにより吸水量が異なり、TBVB-NIPAAm-MBAAm > THVB-NIPAAm-MBAAm > TOVB-NIPAAm-MBAAm 共重合体の順とアルキル鎖が短い TRVB をもつ共重合体ほど高い吸水量を示した。TBVB-NIPAAm-MBAAm (4 : 100 : 1) 共重合体で最も高い

1800-1900 [H₂O]g/g-P の吸水量が見られ、最も低い TOVB-NIPAAm-MBAAm 共重合体においても 500 [H₂O]g/g-P と比較的高い吸水量が認められた。NIPAAm-MBAAm (100 : 1) 共重合の 77 [H₂O]g/g-P の吸水量と比較すると TRVB-NIPAAm-MBAAm (X : 100 : 1) 共重合体の吸水量は 6-25 倍となり、NIPAAm-MBAAm 共重合体に TRVB を導入することにより著しい吸水量の増大が認められた。また、いずれの TRVB-NIPAAm-MBAAm (X : 100 : 1) 共重合体においても吸水量の温度依存性が認められ、TRVB, NIPAAm および MBAAm を共重合させることにより高い吸水能と感温性を併せ持つハイドロゲルが得られることがわかった。ただし、NIPAAm-MBAAm 共重合体の相転移温度が 28-30 °C であるのに対して (Fig. 2), TRVB の導入により相転移温度が高温側にシフトしている。それぞれの相転移温度は TOVB-NIPAAm-MBAAm 共重合体では 30 °C, TBVB-NIPAAm-MBAAm 共重合体では 30-35 °C および THVB-NIPAAm-MBAAm 共重合体では 35-40 °C であることがわかる。polyNIPAAm の感温性には側鎖のイソプロピル基間の疎水結合が関与しており、温度の上昇とともに共重合体が親水性から疎水性に変化し吸水量の減少が起きることは先に述べたが、正電荷を有する TRVB の導入により共重合体の親水性が増加し、イソプロピル基間の疎水性相互作用を抑制したために、相転移温度が高温側にシフトしたと考えられる。これはアルキル鎖が短い親水性の TRVB を導入した共重合体ほど相転移温度が高いことから推測できる。このように TRVB-NIPAAm-MBAAm (X : 100 : 1) 共重合体は高い吸水性と感温性を併せ持つ、非常に大きな体積変化をとともなう感温性高吸水性ハイドロゲルであり、その体積変化を TRVB の導入量やアルキル鎖の種類を変えることにより任意に制御できることがわかった。

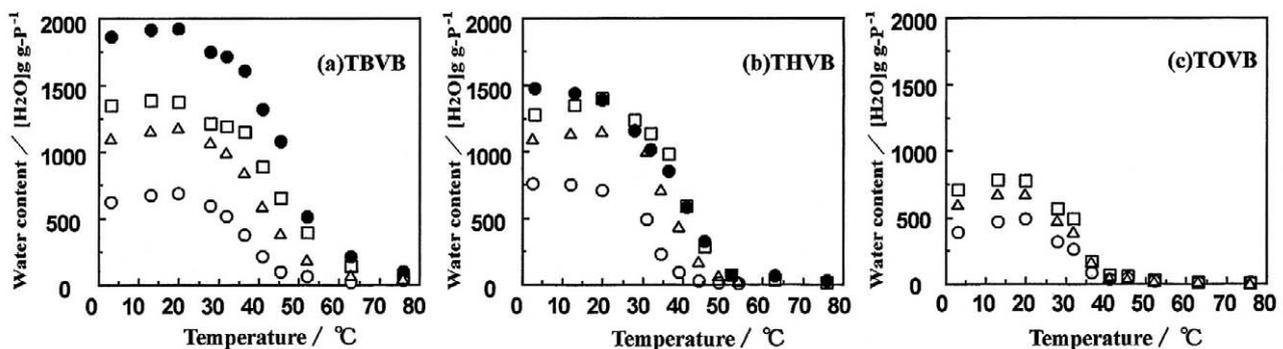


Fig. 3 Temperature dependence of water contents of TRVB-NIPAAm-MBAAm copolymers having different amount of phosphonium groups.

Copolymers; (a) TBVB-NIPAAm-MBAAm, (b) THVB-NIPAAm-MBAAm, (c) TOVB-NIPAAm-MBAAm
Molar ratio in feed (TRVB:NIPAAm:MBAAm); (=1:100:1) (=2:100:1) (=3:100:1) (=4:100:1)

3.1.3 TRVB-NIPAAm-MBAAm 共重合体の吸水量におよぼす橋架け剤量の影響

3.1.2 で橋架け剤導入量が同じである TBVB-NIPAAm-MBAAm 共重合体はホスホニウム基の種類とその導入量に影響を受けることを明らかにした。共重合体の吸水量は橋架け密度すなわち橋架け剤の導入量にも影響を受ける。従って、それぞれの共重合体においてホスホニウム

基の仕込み比を 3 mol% と一定にして橋架け剤 MBAAm の仕込み比を変えて重合を行い、得られた共重合体の吸水量を測定した (Fig. 4)。 Fig. 4 に TBVB-NIPAAm-MBAAm 共重合体の吸水量におよぼす橋架け剤の影響を示した。橋架け剤量の増加により急激に吸水量が減少し、MBAAm の仕込み比が増えるとともに吸水量は減少することがわかった。

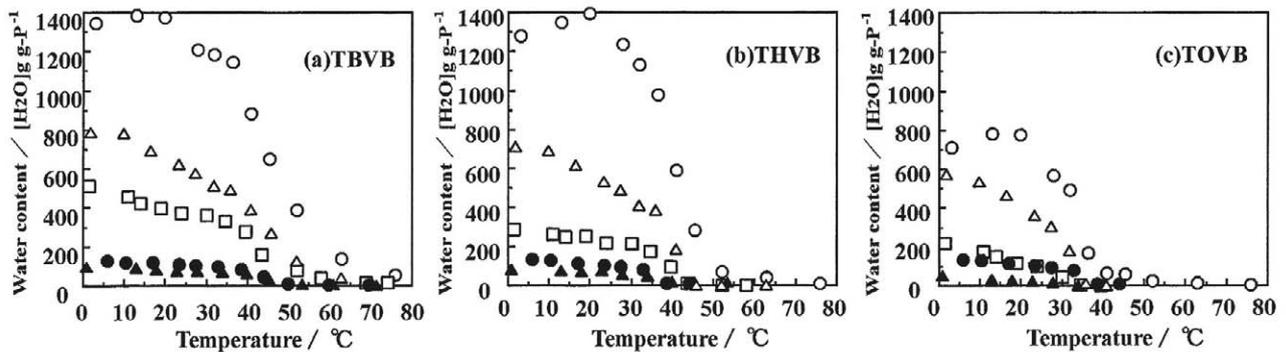


Fig. 4 Temperature dependence of water content of TRVB-NIPAAm-MBAAm copolymers having different degree of crosslinking.

Copolymers; (a)TBVB-NIPAAm-MBAAm, (b)THVB-NIPAAm-MBAAm, (c)TOVB-NIPAAm-MBAAm
Molar ratio in feed (TRVB:NIPAAm:MBAAm); (=3:100:1) (=3:100:2) (=3:100:3)
(=3:100:2) (=3:100:3)

3.2 ホスホニウム基を有する感温性高吸水性高分子の抗菌能

3.2.1 NIPAAm-MBAAm 共重合体の抗菌能

ホスホニウム基を持つゲルの抗菌性を検討する前に、ホスホニウム基をもたない NIPAAm-MBAAm 共重合体の黄色ブドウ球菌 (*S. aureus*) に対する抗菌能を検討した。 Fig. 5 に膨潤状態の異なる 20 , 30 および

35 のそれぞれの温度で菌懸濁液と接触させ、一定時間毎の生菌数の変化を示した。 Fig. 5 の (a) , (b) および (c) は、それぞれ 20 , 30 および 35 °C での結果である。 20 , 30 および 35 °C のすべてにおいてブランクと共重合体による残存生菌数に差が見られない。したがって、これらの温度範囲において NIPAAm-MBAAm 共重合体は抗菌能を示さないことがわかった。

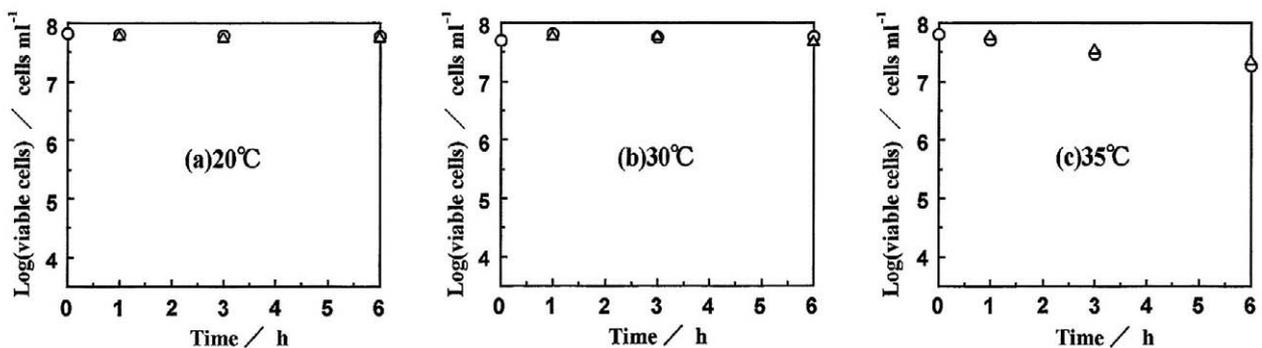


Fig. 5 Changes in viable cell number after contacting with NIPAAm-MBAAm copolymers at various temperatures.

Temperatures; (a) 20 °C, (b) 30 °C, (c) 35 °C
Weight of copolymers; 0.05 g
Suspension of *S. aureus* in 60 ml deionized water

Symbol	NIPAAm: MBAAm	Water content / [H ₂ O] g·g ⁻¹
	Blank	
	100:3	(a) 22 (b) 6 (c) 14

3.2.2 TRVB-NIPAAm-MBAAm 共重合体の抗菌能

TRVB-NIPAAm-MBAAm 共重合体の抗菌能を溶液温度 20 , 30 および 35 と変えて測定した。まず、橋架け剤量を 3 mol% に固定し、TRVB の種類および仕込み量を変えて合成した TRVB-NIPAAm-MBAAm (X : 100 : 3) 共重合体のグラム陽性菌 *S. aureus* に対する抗菌能を検討した(Fig. 6 , Fig. 7 および Fig. 8)。すべての温度において TRVB-NIPAAm-MBAAm (X : 100 : 3) 共重合体は TRVB の種類に関わらず抗菌能が認められた。TRVB の種類が同じ共重合体では TRVB の導入量の多い共重合体ほど抗菌能は高く、TRVB 導入量の同じ共重合体の抗菌能は TEVB-NIPAAm-MBAAm > TBVB-NIPAAm-MBAAm > TOVB-NIPAAm-MBAAm 共重合体の順となり、アルキル基の短い TRVB をもつ共重合体ほど高い抗菌能を有することが明らかとなった。また、同一組成の TRVB-NIPAAm-MBAAm 共重合体では溶液温度が 30 の時に最も高い抗菌能を示した。Fig. 9 に各々の TRVB-NIPAAm-MBAAm 共重合の抗菌能を数値化した除去係数 D (mL / g · h) の温度依存性を示した。除去係数 D の値は次式によって計算した。

$$D = V / (W \cdot t) \times \log (N_0 / N_t)$$

V : 菌懸濁液の体積 (cm³)

W : 乾燥共重合体の重量 (g)

t : 菌体との接触時間 (h)

N₀ : 0 時間における生菌数 (cells / cm³)

N_t : 菌体と接触後の生菌数 (cells / cm³)

この値が大きいものほど抗菌能が高いことを示す。Fig. 9 より明らかに TRVB-NIPAAm-MBAAm 共重合体の *S. aureus* に対する抗菌能の温度依存性が認められた。抗菌能は 30 で最大となり、次に 20 , 35 の順であった。

カチオン性抗菌剤の抗菌能は疎水性相互作用と静電的相互作用の両方に大きく影響を受けることが明らかになっている。TRVB-NIPAAm-MBAAm 共重合体は poly-NIPAAm の感温性から低温では親水性を示し膨潤し、温度の上昇とともに疎水性が高まり収縮する。TRVB-

NIPAAm-MBAAm 共重合の抗菌能が疎水性相互作用のみに影響されるならば、その抗菌能は温度の上昇とともに増加するはずである。しかし、Fig. 9 の結果は 30 付近で抗菌能が極大値を示しており、この仮定を支持していない。従って、このような TRVB-NIPAAm-MBAAm 共重合の温度依存性の解明には、静電的相互作用の寄与も考慮に入れる必要がある。菌体は水溶液中で負の電荷を有していることが知られているため、TRVB-NIPAAm-MBAAm 共重合への陰イオン化合物 SBS , SDBS の吸着量と共重合体表面の正電荷量の温度依存性を検討した。Table 1 に 20 , 30 および 35 における各種 TRVB-NIPAAm-MBAAm (X : 100 : 3) 共重合体に対する SBS および SDBS の吸着量を示した。TRVB 導入量の多い共重合体ほど SBS , SDBS の吸着量が多く、SDBS の吸着量が SBS に比べてかなり多い。また、SDBS の吸着量は最も温度の高い 35 で最も高い吸着量を示した。これらの結果より SDBS のドデシル基が TRVB-NIPAAm-MBAAm 共重合体の吸着に深く関与していることが推測される。Table 2 にコロイド滴定により得られた 20 , 30 および 35 における各種 TRVB-NIPAAm-MBAAm 共重合体の表面正電荷量を示した。共重合体の正電荷は TRVB に含まれるホスホニウム基に由来する。Table 2 に共重合体のリン含量から求めたホスホニウム基含量を示したが、いずれの共重合体における表面正電荷量の値もホスホニウム基含量の値に比べかなり低くなっている。これはコロイド滴定に用いた PVSK が共重合体内部に浸透せずに、表面のみに吸着したことが示唆される。TRVB 導入量の多い共重合体ほど高い表面正電荷量を持っており、TOVB を含む共重合体を除きそれぞれの共重合体において温度の上昇とともに表面電荷量は減少している。この表面電荷量の変化は温度上昇に伴う共重合体の収縮に起因していることが考えられる。共重合体の疎水性を示す SDBS の吸着量と親水性を示す表面電荷量は温度により変化し、温度上昇により疎水性が高まり温度低下により親水性が高まる。カチオン性抗菌剤の抗菌能は菌体と共重合体の疎水性と親水性の双方の相互作用に影響を受けるので、その抗菌能は 30 で最大となったと考えられる。

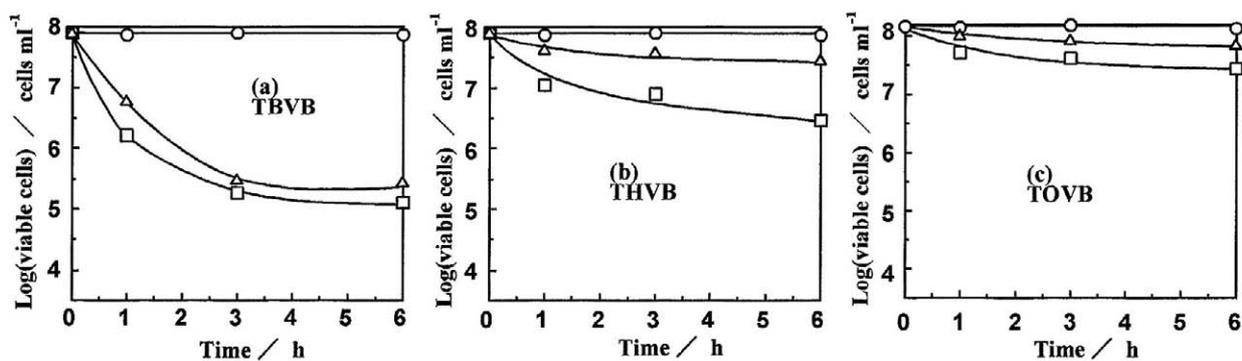


Fig. 6 Changes in viable cell number after contacting with TRVB-NIPAAm-MBAAm copolymers at 20 °C. Copolymers: (a)TBVB-NIPAAm-MBAAm, (b)THVB-NIPAAm-MBAAm, (c)TOVB-NIPAAm-MBAAm. Shaking at 20 °C, Weight of copolymers: 0.05 g, Suspension of *S. aureus* in 60 ml deionized water

Symbol	TRVB-NIPAAm-MBAAm terpolymer	Phosphonium content / m mol g ⁻¹			Positive charge* on the surface / meq g ⁻¹			Water content / [H ₂ O] g g ⁻¹ at 20 °C			D / ml g ⁻¹ h ⁻¹		
		(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)
	Blank												
	1:100:3	0.14	0.11	0.14	0.066	0.063	0.059	140	98	90	1344	324	180
	3:100:3	0.28	0.27	0.22	0.102	0.115	0.087	385	252	110	2016	1020	540

*This value was measured at 20 °C

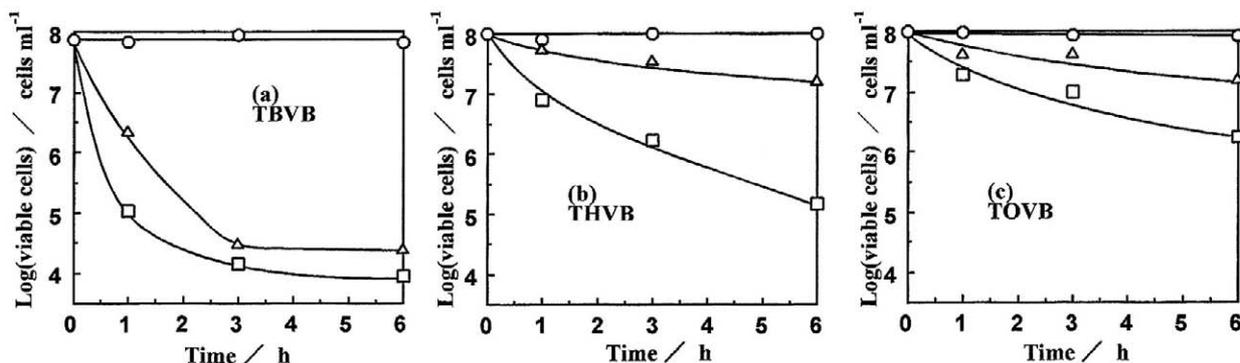


Fig. 7 Changes in viable cell number after contacting with TRVB-NIPAAm-MBAAm copolymers at 30 °C. Copolymers: (a)TBVB-NIPAAm-MBAAm, (b)THVB-NIPAAm-MBAAm, (c)TOVB-NIPAAm-MBAAm. Shaking at 30 °C, Weight of copolymers: 0.05 g, Suspension of *S. aureus* in 60 ml deionized water

Symbol	TRVB-NIPAAm-MBAAm terpolymer	Phosphonium contents / m mol g ⁻¹			Positive charge* on the surface / meq g ⁻¹			Water content / [H ₂ O] g g ⁻¹ at 30 °C			D / ml g ⁻¹ h ⁻¹		
		(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)
	Blank												
	1:100:3	0.14	0.11	0.14	0.045	0.028	0.059	102	77	42	1824	312	432
	3:100:3	0.28	0.27	0.22	0.090	0.054	0.105	365	214	44	3408	1320	852

*This value was measured at 30 °C

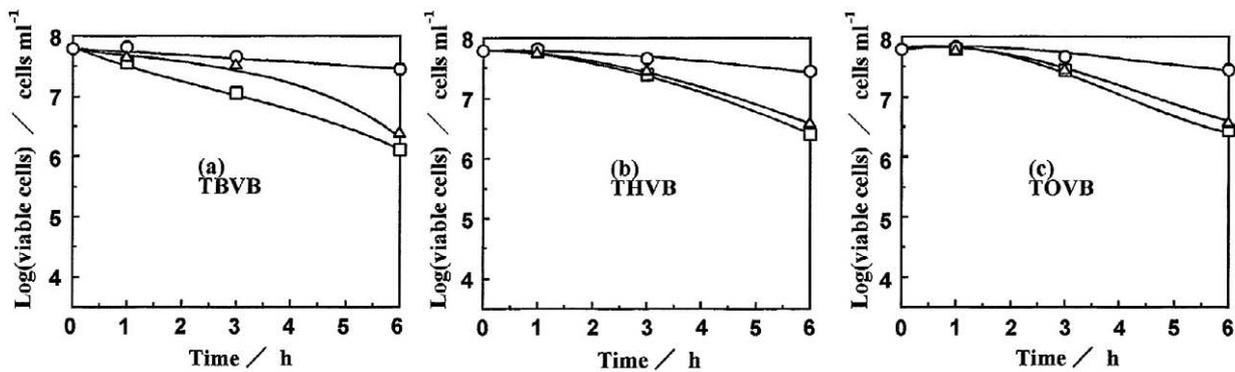


Fig. 8 Changes in viable cell number after contacting with TRVB-NIPAAm-MBAAm copolymers at 35 °C. (a) TBVB-NIPAAm-MBAAm, (b) THVB-NIPAAm-MBAAm, (c) TOVB-NIPAAm-MBAAm. Shaking at 35 °C, Weight of copolymers: 0.05 g, Suspension of *S. aureus* in 60 ml deionized water

Symbol	TRVB-NIPAAm-MBAAm terpolymer	Phosphonium contents / m mol g ⁻¹			Positive charge* on the surface / meq g ⁻¹			Water content / [H ₂ O] g g ⁻¹ at 35 °C			D / ml g ⁻¹ h ⁻¹		
		(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)
	Blank												
	1:100:3	0.14	0.11	0.14	0.019	0.028	0.065	57	27	42	156	48	24
	3:100:3	0.28	0.27	0.22	0.077	0.041	0.027	330	170	4	288	36	12

*This value was measured at 35 °C

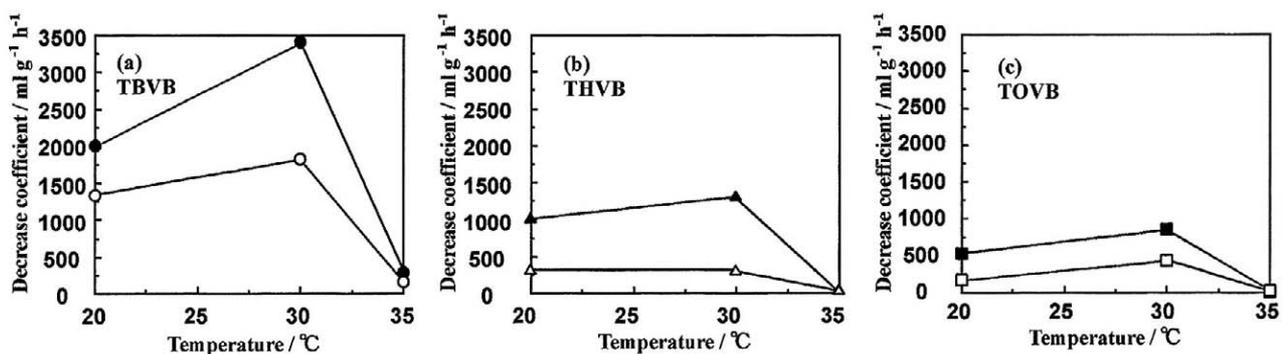


Fig. 9 Temperature dependence of decrease coefficient for *S. aureus* of TRVB-NIPAAm-MBAAm copolymers. (a) TBVB-NIPAAm-MBAAm (b) THVB-NIPAAm-MBAAm (c) TOVB-NIPAAm-MBAAm. Molar ratio in feed (TRVB: NIPAAm: MBAAm); (□, ○, ● = 1:100:3) (□, ○, ● = 3:100:3)

Table 1 Adsorption of SDBS or SBS with TRVB-NIPAAm-MBAAm copolymers.

Copolymers	Amount of adsorbed SDBS / mol dm ⁻³			Amount of adsorbed SBS / m mol g ⁻¹		
	20	30	35	20	30	35
TBVB: NIPAAm: MBAAm = 1:100:3	0.75	0.75	0.93	0.02	0.02	0.04
TBVB: NIPAAm: MBAAm = 3:100:3	1.00	1.02	1.11	0.09	0.08	0.11
THVB: NIPAAm: MBAAm = 1:100:3	0.76	0.76	0.86	0.03	0.01	0.06
THVB: NIPAAm: MBAAm = 3:100:3	0.96	0.96	1.10	0.15	0.14	0.20
TOVB: NIPAAm: MBAAm = 1:100:3	0.82	0.80	0.92	0.02	0.03	0.05
TOVB: NIPAAm: MBAAm = 3:100:3	0.99	0.92	1.07	0.13	0.12	0.17

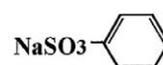
Weight of TRVB-NIPAAm-MBAAm copolymers : 0.05g

Concentration of SDBS or SBS : 4.0×10^{-3} mol cm⁻³

Shaking at 30°C



Sodium *n*-Dodecylbenzenesulfonate (SDBS)



Sodium Benzenesulfonate (SBS)

Table 2 Positive charge on Surface of TRVB-NIPAAm-MBAAm copolymers.

Component	Molar Ratio in Feed	Phosphonium Content / mmol g ⁻¹	Positive Charge ^a on Surface / meg g ⁻¹		
			20	30	35
TBVB: NIPAAm: MBAAm = 1:100:3		0.14	0.066	0.045	0.019
TBVB: NIPAAm: MBAAm = 3:100:3		0.28	0.102	0.090	0.077
THVB: NIPAAm: MBAAm = 1:100:3		0.11	0.063	0.028	0.028
THVB: NIPAAm: MBAAm = 3:100:3		0.27	0.115	0.054	0.041
TOVB: NIPAAm: MBAAm = 1:100:3		0.14	0.059	0.059	0.065
TOVB: NIPAAm: MBAAm = 3:100:3		0.22	0.087	0.105	0.027

Weight of TRVB-NIPAAm-MBAAm copolymers : 0.05g.

^aThese values were determined by colloidal titration.

4 総 括

本研究では TRVB モノマーを用いて、感温性に関する TRVB-NIPAAm-MBAAm 共重合体を合成し、それら共重合体の吸水性と抗菌性を検討した。得られた共重合体は高い吸水能と感温性を示した。また、*S. aureus* に対する抗菌能は 30 で最も高くなり、この抗菌能の温度依存性に NIPAAm の感温性による共重合体の親疎水性の変化が関与していることを SDBS の吸着結果と表面荷電量から明らかにした。

文 献

- 1) M. Shibayama, S. Mizutani, S. Nomura, *Macromolecules*, 29, 2019(1996)
- 2) Y. F. Wang, T. M. Chen, A. Kuriu, Y. J. Li, T. Nakaya, *J. Appl. Polym. Sci.*, 64, 1403(1997)
- 3) T. G. Park, A. S. Hoffman, *J. Appl. Polym. Sci.*, 46, 659 (1992)

- 4) L. F. Gudeman, N. A. Peppas, *J. Apply. Polym. Sci.*, 55, 919(1995)
- 5) Y. Chu, P. P. Varanasi, M. JMcglannde, S. Varanasi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 58, 2161(1995)
- 6) B. Ramaraj, G. Radhakrishnan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 52, 837(1994)
- 7) W. Lee, G. Hung, *J. Appl. Polym. Sci.*, 64, 1477(1997)
- 8) H. Shin, S. Kim, Y. Moolee, *J. Appl. Polym. Sci.*, 65, 685(1997)
- 9) Zeng Fang, Tong Zhen, *Scienc in China(Series B)*, 42, (3)(1999)
- 10) P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, New York(1955)
- 11) H. Katono, A. Maruyama, K. Sanui, N. Ogata, T. Okano, Y. Sakurai, *J. Controlled Release*, 16, 215 (1991)
- 12) H. Katono, K. Sanui, N. Ogata, T. Okano, Y. Sakurai, *Drug Delivery System*, 6, 423(1991)

Abstract

Thermosensitive and superabsorbent polymer hydrogels were synthesized by copolymerization of three kinds of tri-n-alkyl-4-vinyl-benzyl phosphonium chloride (TRVB) with different alkyl chain lengths, *N*-isopropylacrylamide (NIPAAm), and *N,N'*-methylenebisacrylamide (MBAAm). The water content of the TRVB-NIPAAm-MBAAm copolymers decreased with increasing temperature and increased with increasing phosphonium groups in the copolymers, while it decreased with increasing chain length of the alkyl groups in the phosphonium groups. The antibacterial activity against *S. aureus* decreased with increasing chain length of alkyl groups in the phosphonium groups. As described above, superabsorbent hydrogels with phosphonium groups exhibited a high water content and a high antibacterial activity. It was also revealed that the polyNIPAAm hydrogels having a phosphonium group showed a temperature dependence for the water content and antibacterial activity. These hydrogels are expected to be new functional polymers.



著 者

氏名 渡邊 努*

Tsutomu WATANABE*

所属 研究開発本部

有機開発部

製造技術グループ



著 者

氏名 野中 敬正

Takamasa NONAKA

熊本大学 工学部

物質生命化学科 教授