

フジシール財団 研究助成事業
成果報告書

公益財団法人フジシール財団
理事長 岡 崎 裕 夫 殿

報告日 2025 年 5 月 15 日

研究課題	有機ガスを可視化するナノコンポジットシールの開発	助成金額
		300 万円
助成名	特別長期研究助成・研究助成・若手研究助成	
ふりがな	すが けいし	研究助成申請年度
研究者氏名	菅 恵嗣	2024 年度
所属機関	東北大学 大学院工学研究科 化学工学専攻	研究期間
		2024. 4 ～ 2025. 3
役 職	准教授	

下記の通り、研究成果を報告いたします。

記

1. 研究成果の概要

Gasochromism とは、特定の気体に応答して色調が変化する現象である。本現象の応用例として、化学物質に対する比色センサーが挙げられ、その材料として金属固定化膜や高分子が報告されている。ポリジアセチレン(**polydiacetylene, PDA**)は発色性高分子であり、ジアセチレン(**diacetylene, DA**)モノマーの光重合によって得られる高分子である。PDA は **ene-yne** 構造からなる共役鎖を有しており、その導電性やユニークな光学特性を発現することから、幅広い分野で研究が進められている。また、**pH** や温度、化学物質等の刺激に応答して色調変化する。この色調変化は肉眼で観察でき、色調応答が迅速であることから、PDA は様々な物質検出のための比色センサーとしての応用が期待されている。**Gasochromism** への応用に向けて、PDA を固体材料に固定化することが望ましい。**TEMPO** 酸化セルロースナノファイバー(**TOCN**)は、親水性ポリマーであり、透明性や柔軟性に優れていることから PDA の固体材料化に適した材料であると考えられる。以上の背景に基づき、本研究では、**10,12-ペンタコサジン酸(PCDA)**を用いて合成した PDA と TOCN を複合させた膜(PDA/TOCN 膜)を作製し、複合膜を用いて有機ガスを検出する手法について検討した。

1. PDA の刺激応答性制御

PDA の刺激応答性を制御する手法として、本研究では脂質添加に着目した。PDA の前駆体である DA ベシクルは、生体膜のような脂質二分子膜構造を形成し、ベシクルの脂質組成によって熱に対する流動特性が変化する。よって、本項では、熱刺激に対する PDA の応答性を評価した。生体膜から発想し、ベシクルにおける分子配列に影響を及ぼすリン脂質を中心に PDA の感度制御を検討した(図 1)。その結果、ベシクルの流動性を増加させる脂質(例: DOCP、POPC)

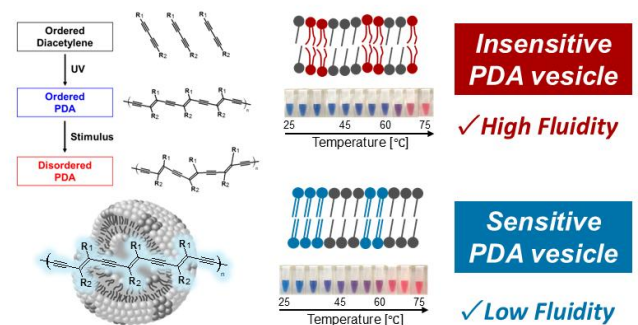


図 1 脂質添加による PDA ベシクルの感度制御

では PDA 感度は鈍化し、逆にベシクルの流動性を低下させる脂質(例: DPPC、DSPC)では PDA 感度が鋭敏化した。この研究成果は *Macromolecular Reaction Engineering* 誌にて報告済みである。ベシクルの流動性を制御するステロール(Sterol)についても検討したところ、Cholesterol (Chol)および Stigmasterol (Stig)を添加したベシクル (PDA-sterol ベシクル)において、熱応答性が鈍化することを明らかにした。

2. PDA/TOCN 複合膜の開発

ベシクル懸濁液ならびに TOCN 懸濁液を用いて PDA/TOCN 膜を作製した(図 2)。重合前の DA ベシクル懸濁液 1.5 mL と TOCN 懸濁液 1.5 mL を混合し、振とう機を用いて 10 秒程度撹拌した。得られた混合液をシャーレ(φ 40 mm)にキャストし、暗所において常温常圧で 3 日以上静置し、十分に乾燥させた。得られた複合膜に UV ($\lambda = 254$ nm)を照射することで PDA/TOCN 複合膜を得た。

キャストする際の TOCN 濃度について最適化を行った結果、前駆体混合液(乾燥前)における TOCN 濃度を 0.25 wt%とすることで、歪が少なく透明性の高い複合膜(以下、PDA フィルム)が得られることを明らかにした。PDA フィルムは加熱により不可逆的に色調変化する。フィルムの色調については、画像解析により色相情報(Hue)を抽出することで、刺激に対応する色調応答性を定量的に評価することができる。

3. ガス応答性

PDA フィルムについて Ethanol、Acetone、1,4-Dioxane、Methylamine の蒸気に対する色調応答性を評価した。評価に用いたガスの分子量 (M_w)および溶解度パラメータ(δ)を表 1 に示す。

表 1 試験に用いたガスの物性値

	M_w	δ [MPa ^{0.5}]*
Ethanol	46.07	26.5
Acetone	58.08	20.7
1,4-Dioxane	88.11	2.2
Methylamine	31.10	21.6

* HSPiP ver 6.0.12 より

実験に用いた器具を図 3 に示す。所定時間、PDA フィルムを有機ガスに暴露させた後、サンプルの外観写真を画像解析し、色相 (Hue)を算出した。図 4 に、有機ガスへの暴露前後におけるフィルムの色調変化度合いを示す。PDA フィルムは Methylamine にのみ応答し、その他ガスには応答しなかった。同様の実験をアンモニア水溶液に対して実施し、アンモニアに応答して色調変化することを確認した。PDA および TOCN はそれぞれカルボキシ基を有するため、塩基性物質である Methylamine と強く相互作用したことが考えられる。ベシクルに Sterol を添加することで methylamine への応答性が向上した。反応後のフィルムは目視でも色調の違いを確認することができた。無極性ガス(1,4-Dioxane)に応答しなかった原因として、TOCN が親水性の膜であるため無極性ガスの溶解性が乏しかったことが考えられる。

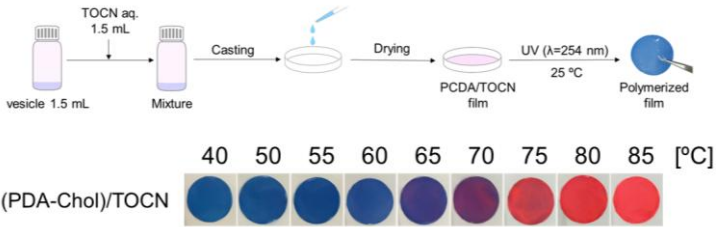


図 2 PDA フィルムの調製手順および温度応答性

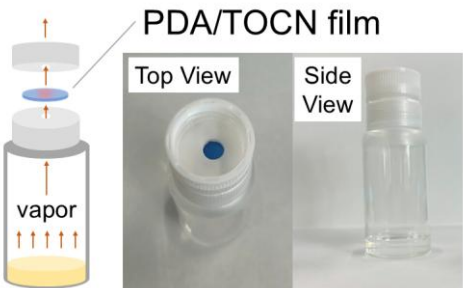


図 3 ガス応答性試験の実験概略図

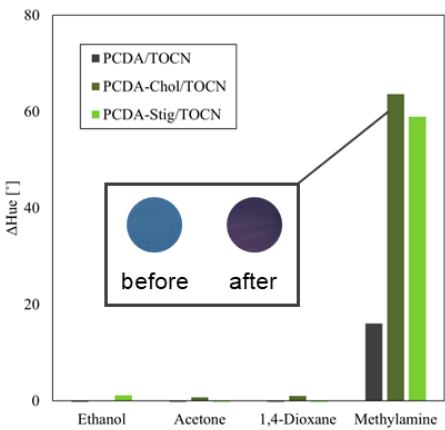


図 4 有機ガスに対する PDA の応答性

総括

本研究では、発色性高分子であるポリジアセチレン(PDA)を複合化した膜を開発した。PDA の刺激応答感度は、ベシクルに各種の脂質を添加することで達成された。作製した PDA フィルムは塩基性ガスに応答して色調変化することを明らかにした。刺激(熱、有機ガス)に対する PDA フィルムの色調変化は目視で判別可能である。

2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性

本研究で開発した PDA フィルムは、様々な刺激に応答して青色から赤色へと色調変化する。また、この色調変化は不可逆である。本材料の特性を利用することで、以下に示すパッケージの機能化が期待される。

パターン印字

本フィルムは、包埋されたジアセチレンを光重合することで青く発色する。光重合の際に、フォトマスクをかけることで任意のパターンや文字を印字できる。印字した後も透明性は担保される(図 5)。

ユールドチェーンにおける品質管理

PDA フィルムは一度熱にさらされると不可逆的に色調変化する。冷蔵もしくは冷凍輸送が必要な商品に対して、パッケージに本フィルムをシールとして貼り付けることで、輸送途中に熱にさらされた痕跡を記録することができる。

食品腐敗の検出

食肉や魚介類などの生鮮食品は、表面腐敗が進行するとアンモニア等の塩基性ガスを放出する。これは、表面で菌が増殖することに由来する。つまり、食品から発生する塩基性ガスを定量することで新鮮さを評価することができる。本フィルムは塩基性ガスと接触すると不可逆的に色調変化するため、生鮮食品のパッケージに複合化することで食品腐敗を視覚的に理解することができる。

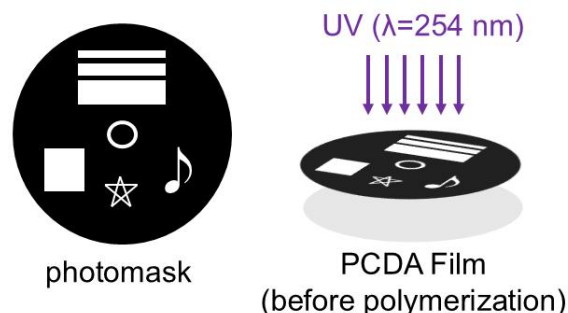


図 5 フトリソグラフィによるパターン印字

3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績（現時点で未発表・未掲載・未出願のため、上記「1. 研究成果の概要」、「2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性」の当財団ホームページ上の公開の延期を希望される場合、その旨 記載してください。）

投稿論文：

Bio-Inspired Polydiacetylene Vesicles for Controlling Stimulus Sensitivity

Shota Nakayama, Keishi Suga, Tatsuya Kamata, Kanako Watanabe, Hikaru Namigata, Tom A.J. Welling, Daisuke Nagao, *Macromolecular Reaction Engineering*, 19 (1), 2400016, (2025)

学会発表：

キラル物質を目視で識別可能なポリジアセチレンベシクルの開発

鎌田達弥、菅恵嗣、渡部花奈子、長尾大輔

日本膜学会第 46 年会、ポスター発表 (2024 年 6 月, 早稲田大学)