

# ●ポリシアノアクリレートと揮発性蛍光染料を利用した指紋検出

機能樹脂研究所 加納 宗明

## 1 はじめに

シアノアクリレートは、瞬間接着剤「アロンアルファ®」の主成分であり、家庭用、工業用、また医療用として様々な場面で「接着用途」として使われる。しかし今回紹介するのは、シアノアクリレートを「接着以外の用途」として使用する珍しい事例である。

そもそも、シアノアクリレートを「指紋検出」に利用するといつて、具体的に想像がつくであろうか？瞬間接着剤を良く使われる方はピンと来たはずである。接着時に液がはみ出てしまった場合などに、その液が周りに揮散して白く粉を吹いたように汚れてしまう、いわゆる「周辺白化」と呼ばれる現象が起こる。基材に指紋が付いていた場合には、その指紋が周辺白化によりくっきりと浮かび上がった経験は無いだろうか。指紋検出は、まさにこの通常好ましくない現象を活用した方法である。

実際には、ある大きさの箱の中に検体を吊り下げておき、その中でシアノアクリレートモノマーを加熱することによって蒸気を指紋の油脂に付着させ水分によって硬化させる。このシアノアクリレートを使った方法は、潜在指紋の検出法として最も一般的なものではないが、米国のドラマ「CSI：科学捜査班」をはじめ、日本でもドラマ「警視庁鑑識班」やアニメ「名探偵コナン」などに登場している。

ただし、このシアノアクリレートによる方法においては以下の3点の欠点がある。

- ① シアノアクリレートモノマーは水分により重合してしまうので、取り扱いや保存が面倒。
- ② 白色ポリ袋など白色に近い検体では検出が困難。
- ③ ②に対して蛍光染料を併用する方法が考えられるが、蛍光染料の多くはシアノアクリレートのアニオン重合を促進する塩基性化合物であることから、同時に使用することができない。

これらの欠点を解決すべく、兵庫県警科学捜査研究所の下田らによって開発されたのが、今回紹介する「ポリシアノアクリレートと揮発性蛍光染料」を利用した潜在指紋検出法である<sup>1)</sup>。

## 2 ポリシアノアクリレートと揮発性蛍光染料の組み合わせ

シアノアクリレートモノマーを合成する方法として一般的

な方法は、塩基触媒によってシアノアセテートとホルムアルデヒドを脱水縮合反応させ(Knoevenagel反応)、その縮合物を加熱して「解重合」させることによってシアノアクリレートモノマーを得る(図1)<sup>2)</sup>。

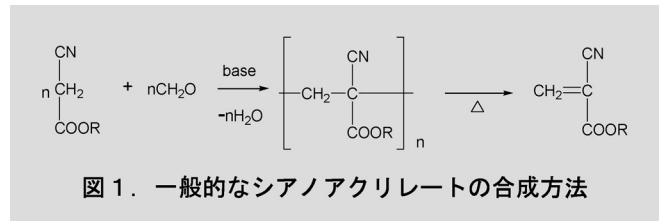


図1. 一般的なシアノアクリレートの合成方法

この、「ポリシアノアクリレートを加熱し解重合させることによってモノマーが生成する」という事象を指紋検出に応用することによって、上記欠点①のモノマー取り扱いや保存の面倒がなくなる。

さらに、既にポリマーになっているので上記欠点③の心配がなくなるので適当な蛍光染料を併用することができ、その結果欠点②を解消することができる。この場合、シアノアクリレートが解重合する温度付近に沸点を持つ化合物を選択することによって、シアノアクリレートモノマーと蛍光染料と一緒に揮散させることができる。

ここで問題となるのは、ポリマーを解重合するには、通常のモノマーを加熱して蒸気化させる方法よりもかなり高い温度が必要であるという事である。通常、解重合温度は170℃～210℃付近であり、高温にすることによって熱による検体への影響が出る可能性があるばかりでなく、分解などの副反応が生じる可能性もあり適当な温度とは言えない。

一方、ポリシアノアクリレートの解重合の起こりやすさはポリマー末端に付いた重合開始剤の種類に影響されることが報告されており<sup>3)</sup>、下田らは塩基性の蛍光染料をポリシアノアクリレートに混合することにより解重合温度が低下するものと推定した。<sup>1)</sup>そこで、ポリシアノアクリレートの解重合促進と適度な揮発性の両方の効果を期待できる蛍光化合物として4-Dimethylaminobenzaldehyde (DMAB)、4-Dimethylaminocinnamaldehyde (DMAC)に着目した(図2)<sup>1)</sup>。

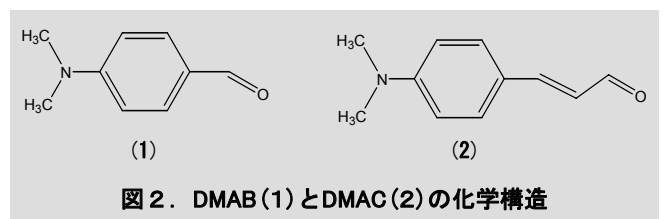
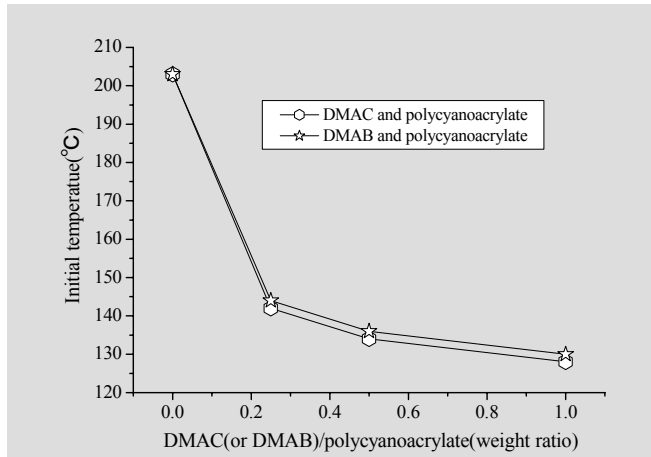


図2. DMAB(1)とDMAC(2)の化学構造

このDMABは、インドール化合物と縮合反応して呈色反応

に使用されるEhrlich試薬として知られており、またDMACは、尿斑の証明試薬として知られている。

これらをポリエチルシアノアクリレートに混合したとき、混合比率と解重合温度をプロットすると**図3**のようになり、これらの添加量が多いほど大きな解重合促進効果を示し、より低い温度で解重合することがわかった<sup>1)</sup>。



**図3. DMAC(DMAB)とポリシアノアクリレートの重量比と分解開始温度の関係<sup>1)</sup>**

このとき、ポリシアノアクリレートは熱で一部解重合が起こると、その近傍にあるDMABあるいはDMACと速やかに重合し、解重合が起こりやすいポリマーとなって再び解重合を起こす。このように加熱下において解重合、重合を繰り返しながら、全体として解重合温度の低下を引き起こしているものと推察する。

### 3 ポリシアノUVの特徴と指紋検出例

本方法における指紋検出においては、ポリシアノアクリレートを加熱する熱源が必須である。そこで、シアノアクリレートモノマーを用いた指紋検出用の熱源を製造販売している(株)スカイサイエンス、JFEテクノリサーチ(株)と兵庫県警科学捜査研究所が共同開発を行い、本研究のポリシアノアクリレートと揮発性蛍光染料の組み合わせによる指紋検出キットを市販するに至った。以下、本商品(商品名:ポリシアノUV)の特徴と指紋検出例について紹介する。

本商品は淡黄色の粉末であり、解重合しシアノアクリレートモノマーを検体に曝露させるのに専用のヒューミングボックス(商品名:FUMING BOX FB-20)を使用する(写真1)<sup>4)</sup>。

その特徴としては、以下が挙げられる。

- ① ポリシアノアクリレートなので、取り扱いが容易で、保存性に優れる。
- ② 蛍光染料が配合されているので、白色の検体でも検出が可能。



**写真1. ポリシアノUV(左)と、FUMING BOX FB-20(右)**

FUMING BOX内に検体を吊り下げておき、ポリシアノUVをスプーン一杯アルミカップに入れ、ボックス内にセットする。約10分間加熱して曝露し、その後励起光源下で指紋観察を行う。

- ③ シアノ処理と蛍光処理が同時にできるので、作業時間が大幅に短縮できる。
- ④ 蛍光染料ガスを使用する気体法なので、液体染色法における有機溶剤による検体の変質を防ぐことができる。また、検出された潜在指紋をUV照射後、酢酸蒸気中に室温で短時間さらすことによって、蛍光強度の増加と観察・励起波長が長波長側にシフトするという新たな特徴も見出している<sup>5)</sup>。

(潜在指紋の検出例)

**写真2**は、白色ポリ袋に黒色油性ペンで記載された部分から、ポリシアノUVを使って検出した結果である。**写真2(A)**は、目視での観察結果であるが、白色部分では指紋像は観察されなかった。UVランプ(365nm)を装着した蛍光指紋検出装置を用いて蛍光指紋の観察を行ったところ、目視では観察できない白色ポリ袋部分と黒色油性ペン部分の両方から、**写真2(B)**に示すように鮮明な蛍光指紋を検出することができた<sup>1)</sup>。

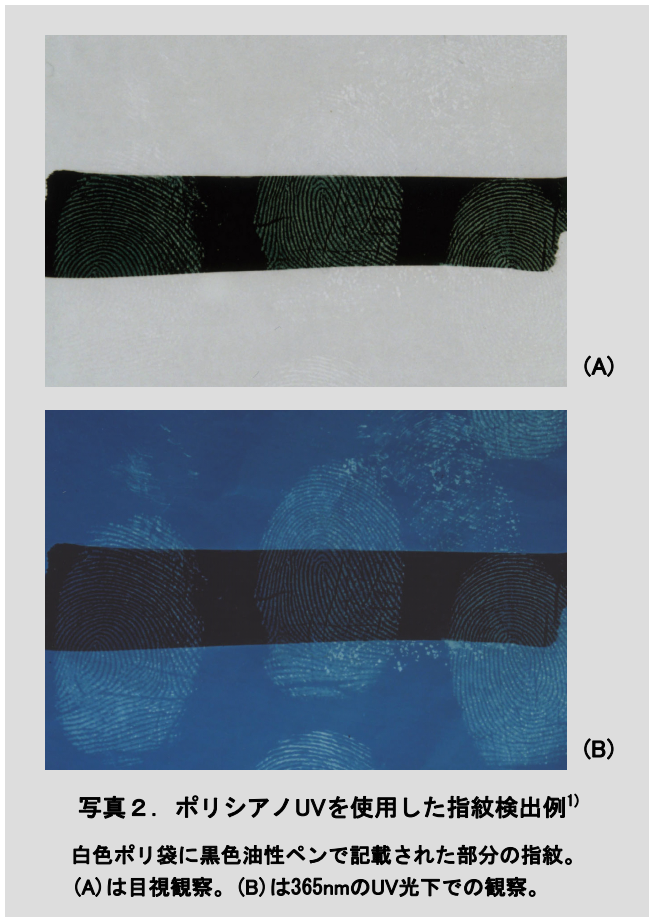
### 4 おわりに

本研究は、日本法科学技術学会第13回学術集会発表(2007)において奨励賞を受賞しており、警察関係者において関心が高まっている。日本においてシアノアクリレートによる指紋検出法自体あまり普及率が高くないと聞いているが、本方法の特徴を警察関係者に訴求することによってシアノアクリレート法の普及率が上がり、犯罪捜査にシアノアクリレートが大きく寄与することを期待する。また、シアノアクリレート法が比較的普及している米国においても本商品は既に紹介されており、日本ばかりでなく米国での広がりも大いに期待する。

当社においては、研究の過程で兵庫県警科学捜査研究所の要請で技術的なアドバイスをさせていただいた縁で、本方法について特許を出願させていただいている<sup>6)</sup>。

## 引用文献

- 1) 下田修, 高津正久, 寺西宏悦, 大内幹雄, 法科学技術, **14**, 21(2009).
- 2) 西英次郎, “瞬間接着”, 高分子刊行会(1970)p.21.
- 3) A.Hickey, J.J.Leahy, C.Birkinshaw, *Macromolecular, Rapid Communications*, **22**, 1158(2001).
- 4) 株式会社スカイサイエンス “指紋検出用試薬STU-UV/ポリシアノUV” SKY SCIENCE WEB SITE., <http://www.sky-go.com/seihin/item08.htm>, (参照 2008-10-03).
- 5) 下田修, 高津正久, 日本法科学技術学会 第13回学術集会講演要旨集, 151(2007).
- 6) 東亜合成株式会社. 指紋検出用重合体、その製造方法及び指紋検出用組成物、並びにこれらを用いた指紋検出方法. 国際公開WO 2008/044494号公報. 2008-04-17.
- 7) 久保亘, 宮崎正三, 候惠民, *Pharm tech Japan*, **19**, 135 (2003).
- 8) S.Li, Y.He, C.Li, X.Liu, *Colloid Polym Sci*, **283**, 480(2005).
- 9) 藤井陽一郎, 鈴木保永, 石川潤, 須藤康司, 米倉悦子, 小坂橋綾子, 中野道子, 三橋孝宏, 寺野彰, *Dokkyo J Med Sci*, **32**, 63(2005).



ポリシアノアクリレートについて、瞬間接着剤の接着硬化物としての物性や分解性などが評価されることはあっても、バルクとしてはその興味がこれまで決して高くはない。

メーカーの立場で見ると、ポリシアノアクリレートはシアノアクリレートモノマーが経時劣化の末「重合してしまったモノ」であり、産業廃棄物とさえ捉えることができる。しかし、今回の例のようにポリシアノアクリレートの価値を新たに見出すことによって、「重合してしまったモノ」あるいは、消費期限が切れたモノマーの有効活用にもつながる可能性があり、環境面においても大変興味深い。

また、シアノアクリレートは古くから医療用として用いられていることもあり、ポリシアノアクリレートは「生体適合性ポリマー」と位置づけることができる。このことから、主に医療用としてDDS(ドラッグデリバリーシステム)や静脈りゅうにおける塞栓材などとして研究・利用されている<sup>7)~9)</sup>。

このように、ポリシアノアクリレートの特徴、すなわち

- ① 短時間に硬化物をつくることができる
- ② 加熱により解重合しモノマーを生成する
- ③ 生体適合性ポリマーである

ことを利用して新たな価値を見出すことによって、瞬間接着剤だけではなくシアノアクリレートの幅を広げていきたい。