

汗中の乳酸に反応して図柄が変化する スポーツウェアの開発

北見工業大学 兼 清 泰 正

Development of a New Sportswear with a Pattern That Changes in Response to Lactic Acid in Sweat

by

Yasumasa Kanekiyo
Kitami Institute of Technology

ABSTRACT

In this study, we succeeded in compositing fabrics and lactate-responsive polymers with various patterns developed by the principal investigator with the hope of creating sportswear with a pattern that changes in accordance with the concentration of lactic acid in sweat. First of all, we composited the polymers with the fabrics by the following steps: impregnating a cotton cloth with a monomer solution and polymerizing it by UV irradiation through a photomask with a predetermined shape of light-transmitting area. Then, after coloring the obtained samples with an anionic dye and immersing it in a lactic acid solution, we observed the pattern on the cloth changing with desorption of the dye in response to lactic acid. Additionally, we examined the dependence of the response on the concentration of lactic acid and its change over time and it was found that the pattern changed from a "smiling face" to a "crying face" within 30 minutes within the concentration range of lactic acid present in sweat.

キーワード

乳酸, 汗, 図柄, ボロン酸, 布

Keyword

Lactic acid, Sweat, Pattern, Boronic acid, Fabric

要 旨

本研究では、研究代表者がこれまでに開発した乳酸応答性ポリマーを、様々な模様を描いて布地と複合化することにより、汗中の乳酸濃度に依存して図柄が変化するスポーツウェアの創製に向けた基礎的検討を行った。乳酸応答性ポリマーと布地との複合化は、モノマー溶液を木綿布に含浸させ、所定の形状の光透過部を有するフォトマスクを介して紫外線を照射し、重合させる方法により行った。得られたサンプルをアニオン色素で着色した後、乳酸水溶液に浸漬したところ、乳酸に応答した色素の脱離が生じ、布上の図柄が変化していった。応答の乳酸濃度依存性と経時変化を検討した結果、汗中に存在する乳酸の濃度範囲内で、30分以内に図柄が「笑顔」から「泣き顔」へ変化することが明らかになった。

緒 言

人々が心身ともに健康でQOL(クオリティ・オブ・ライフ)の高い人生を送るためには、個々人の体力に見合った適度な運動を継続的に実践することが欠かせない。また、温暖化の進行により夏場の気候は過酷さを増しており、熱中症の予防など体調管理の必要性が高まっている。現在のところ、一般の人々が肉体疲労度を定量的に把握する手法は限られており、多くの場合は勘に頼っているのが実情である。本研究では、研究代表者がこれまでに開発した乳酸応答性ポリマー¹⁾を、様々な模様を描いて布地と複合化することにより、汗中の乳酸濃度に依存して図柄が変化するスポーツウェアの創製に向けた基礎的検討を行った。本法の第一の特徴は、乳酸の濃度に応じた図柄の変化

により、汗中の乳酸濃度を一目で知ることができる点にある。第二の特徴としては、酵素のような不安定で高価な物質を用いず、一般的な材料のみを用いて作製できるため、高い耐久性を有する製品を低コストで大量生産可能である点が挙げられる。本研究が実用的な製品に結びつけば、誰もが手軽に自身の(あるいは他人の)疲労度を知ることができるようになり、世界中の人々の心身の健康増進を通じた平和な社会作りへ貢献できるものと期待される。

1. 実験方法

1. 1 乳酸応答性ポリマーの木綿布への複合化

1. 1. 1 作製パターン1(モノマー溶液B0+B2)

サンプルの作製手順を図1に示す。市販の木綿布を6 cm四方に切断し、水とアセトンで洗浄した後、ドライヤーで乾燥させた。この布を、裏面にフォトマスク1(図2)を貼り付けたアクリル板上に固定し、モノマー溶液B0を150 μ L滴下した。モノマー溶液の組成と化合物の分子構造を、それぞれ表1と図3に示す。モノマー溶液B0には、アニオン性色素の吸着部位となる第四級アンモニウムモノマー(Q)、ポリマーの主成分となるアクリルアミド(AAm)、架橋剤(Bis)、および重合開始剤(AAPH)を含む。上記のサンプルにフォトマスク側から紫外線(365 nm)を照射し、1時間後に木綿布を取り出して、純水を満たしたスクリー管に加え、1時間攪拌した。その後、0.9 mMのアシッドレッド18(AR18, 図3参照)を含む水溶液(10 mM HEPES緩衝液によりpH 7.4に設定)に浸漬して1時間攪拌し、純水で2~3秒間洗浄した後、ドライヤーで乾燥させた。この木綿布を、裏面に別のフォトマスク2(図2)を貼り

付けたアクリル板上に固定し、モノマー溶液B2を100 μL滴下した。モノマー溶液B2には、乳酸応答部位となるボロン酸モノマー (B) がアクリルアミドの代わりに含まれている。このサンプルにフォトマスク側から紫外線 (365 nm) を照射し、1時間後に木綿布を取り出して、純水を満たしたスクリーン管に加え、1時間攪拌した。最後に、先ほどと同一組成のAR18水溶液に浸漬して1時間攪拌し、純水で2~3秒間洗浄した後、ドライヤーで乾燥させた。

ここで、モノマー溶液B0を用いて作製した部分を“B0領域”，モノマー溶液B2を用いて作製した部分を“B2領域”と定義し、以降用いる。

1. 1. 2 作製パターン1 (モノマー溶液B0+B2')
モノマー溶液B2の代わりに、モノマーQの濃度を高くしたモノマー溶液B2'を用いて“B2'領域”を作製した(表1)。それ以外は上述の方法と同様にサンプル作製を行った。

1. 1. 3 作製パターン2

サンプルの作製手順を図4に示す。パターン2では、パターン1の場合と異なる形状のフォトマスク(フォトマスク1'とフォトマスク2', 図5)を用いた。最初に、モノマー溶液B2とフォトマスク1'を用いてB2領域の作製を行い、AR18により着色した。次に、モノマー溶液B0とフォトマスク2'を用いてB0領域の作製を行った。B0領域は未着色のまま測定に用いた。

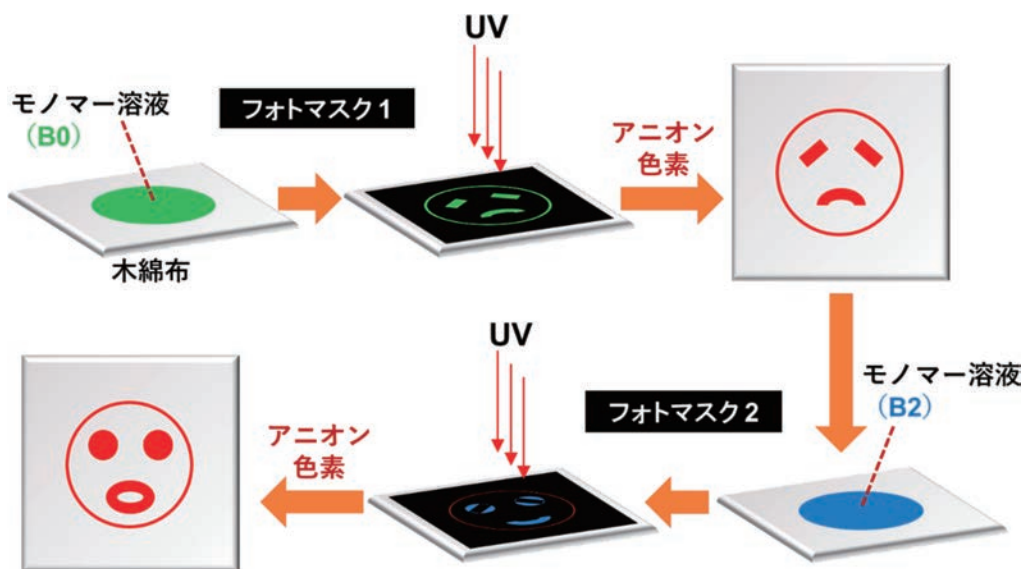


図1 サンプルの作製手順 (パターン1)



図2 作製パターン1におけるフォトマスクの形状

表 1 モノマー溶液の組成 (単位:mM)*

モノマー溶液	B	Q	AAM	Bis	AAPH
B0	0	300	700	400	90
B2	600	300	0	400	90
B2'	600	400	0	400	90

*溶媒:メタノール/水=2:1 (vol/vol)

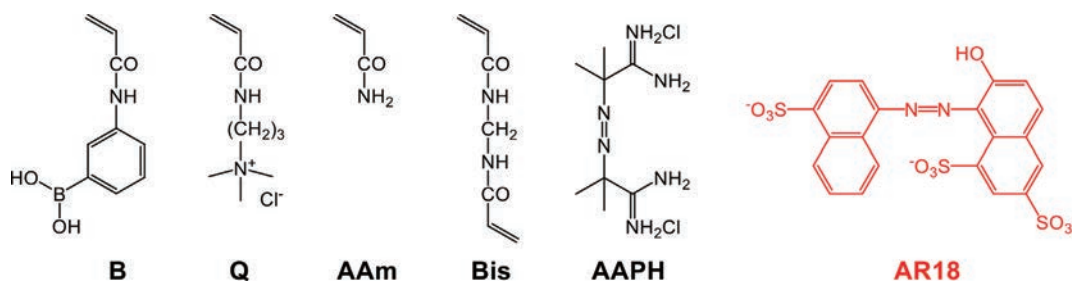


図3 実験に用いた化合物の分子構造

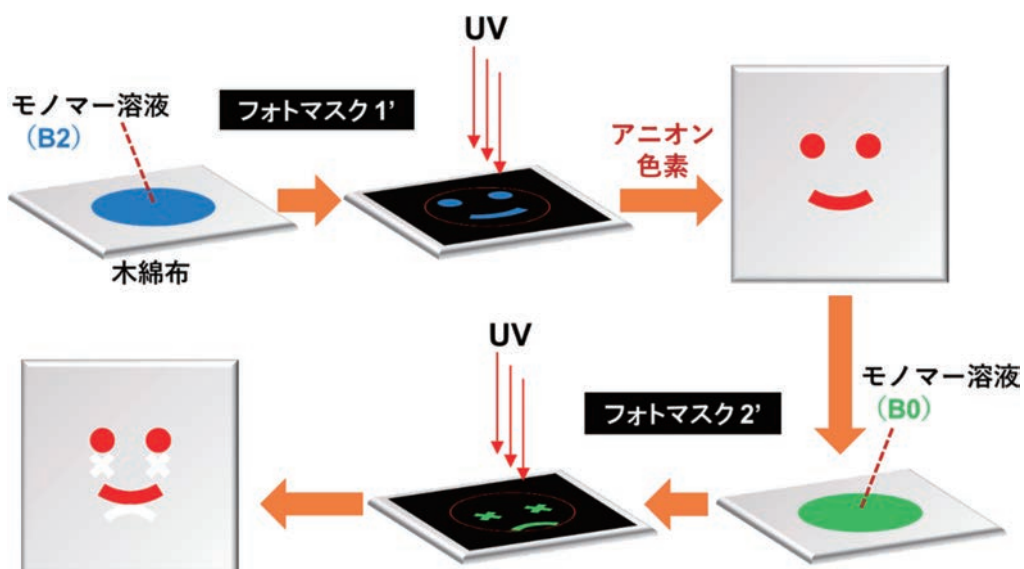


図4 サンプルの作製手順 (パターン2)

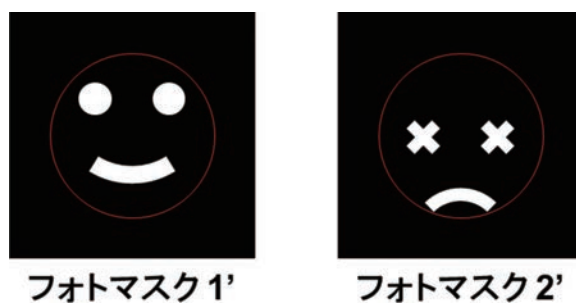


図5 作製パターン2におけるフォトマスクの形状

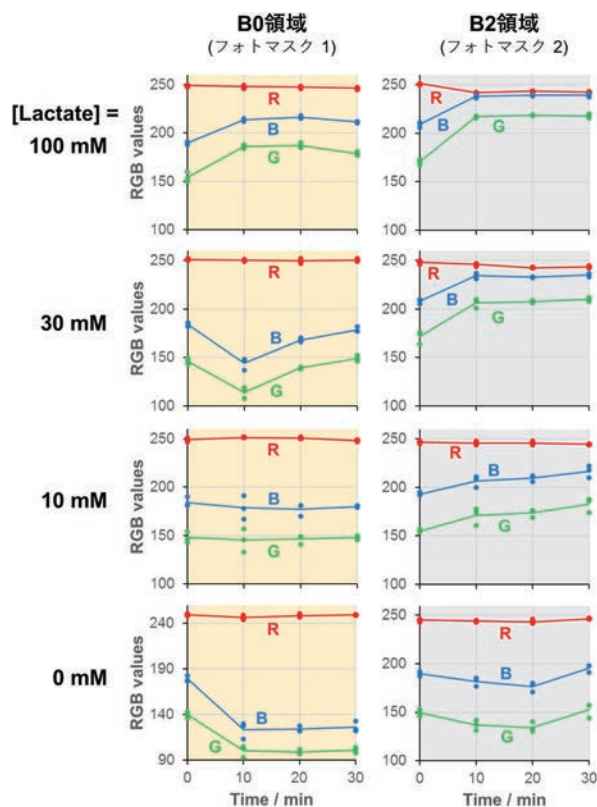


図7 モノマー溶液B0とB2を用いて作製したサンプル(作製パターン1)のRGB値

真のB0領域(上唇の部分)とB2領域(下唇の部分)のRGB値を求め、横軸に時間をとってグラフにプロットした(図7)。B0領域のRGB値は、乳酸濃度が100および30 mMの条件では若干の変動が見られたが、10 mMではほぼ一定の値を示した。乳酸を含まない場合は、B値やG値が低下していった。一方、B2領域に関しては、乳酸濃度が10 mM以下では大きな変化は見られなかったが、30 mM以上ではB値やG値が大きく上昇していった。なお、完全な白色では、RGBすべての値が255となる。

3.2 作製パターン1(モノマー溶液B0 + B2') の乳酸応答

モノマー溶液B2の代わりにB2'を用いて作製したサンプルの、乳酸濃度0, 10, 30, および100 mMに反応した図柄の変化挙動を図8に示す。

乳酸濃度が100 mMの場合、3分後にはB2'領域(下唇の部分など)から大部分のアニオン色素が脱離し、30分後には完全な泣き顔へ変化した。30 mMでは、100 mMの場合に近い挙動を示したが、30分後にもB2'領域に僅かな色素の残存が見られた。乳酸濃度が10 mMの場合、多少の図柄の変化が認められたが、乳酸を含まない場合(0 mM)には、目立った図柄の変化は生じなかった。B0領域(上唇の部分など)に関しては、どの条件においても目立った変化は見られなかった。

サンプルの色調変化を数値的に評価するため、サンプル写真のB0領域とB2'領域のRGB値を求め、横軸に時間をとってグラフにプロットした(図9)。B0領域のRGB値は、乳酸濃度に関わらず僅かな変動しか示さなかった。一方、B2'領域に関しては、乳酸濃度30 mM以上ではB値やG値が大きく上昇していった。10 mMではある程

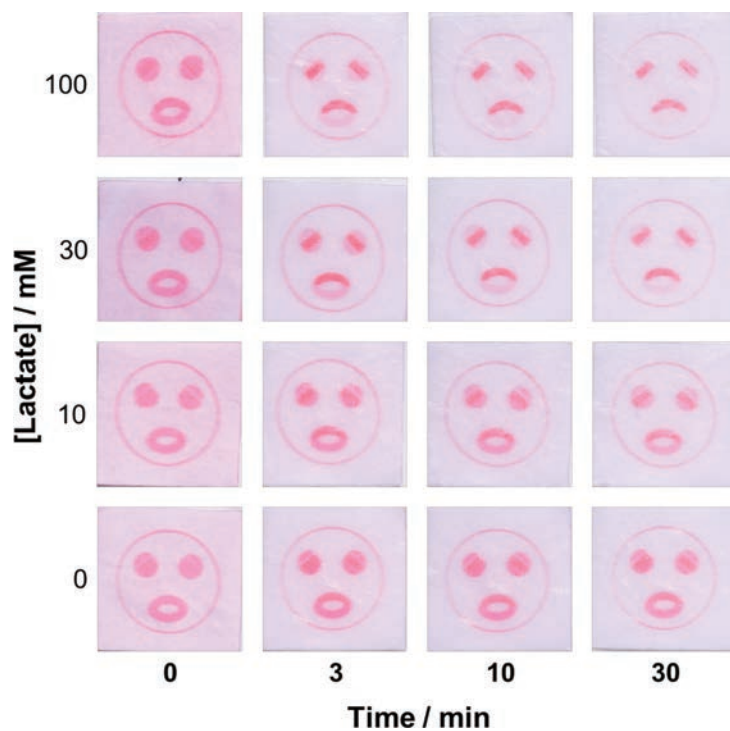


図8 モノマー溶液B0とB2を用いて作製したサンプル（作製パターン1）の応答挙動

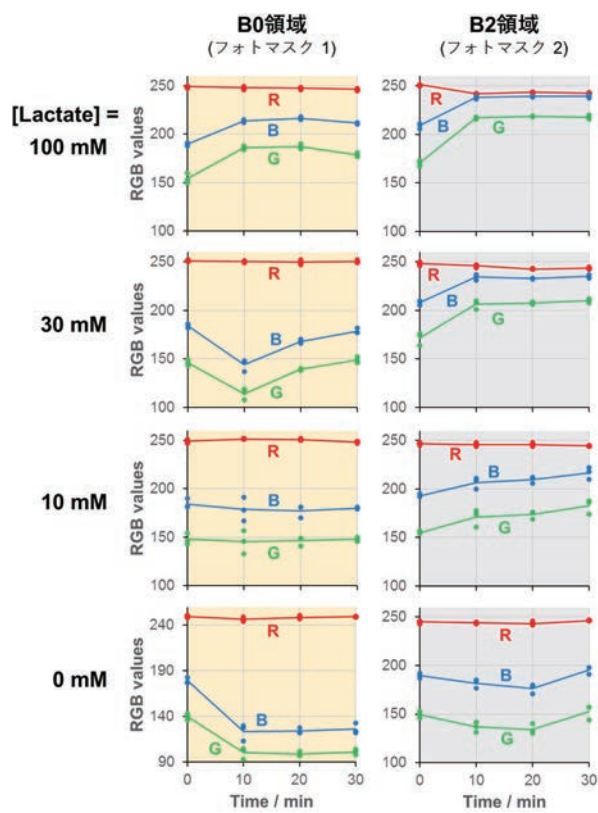


図9 モノマー溶液B0とB2を用いて作製したサンプル（作製パターン1）のRGB値

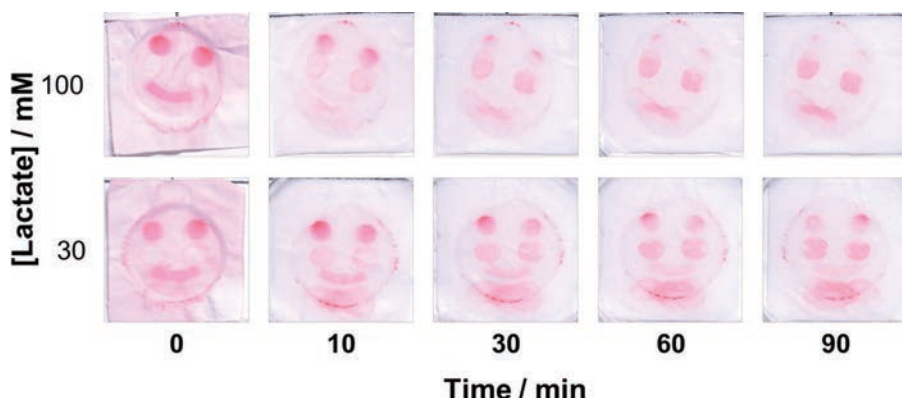


図10 モノマー溶液B0とB2を用いて作製したサンプル（作製パターン2）の応答挙動

度の数値上昇が見られたが、0 mMではほぼ一定の値を示した。

3. 3 作製パターン2（モノマー溶液B0 + B2）の乳酸応答

作製パターン2は、モノマー溶液B2（フォトマスク1'）の領域のみを着色し、B0（フォトマスク2'）の領域は未着色のまま用いたサンプルである。この布地の、乳酸濃度30および100 mMに応答した図柄の変化挙動を図10に示す。乳酸濃度が100 mMの場合、初期状態では図柄が「笑顔」であったが、時間と共に図柄が変化し、60分後には明らかな表情の変化が現れた。ただし、図柄の精細度は不十分であり、フォトマスク通りの表情には至らなかった。乳酸濃度が30 mMの場合、図柄はある程度変化したが、90分経過後でもB2領域に色素が残存し、表情の変化は不完全であった。

4. 考 察

4. 1 作製パターン1（モノマー溶液B0 + B2）の乳酸応答

このサンプルは、図6に示すように、乳酸濃度が30 mM以上の水溶液に浸漬すると、時間と共にB2領域からアニオン色素が脱離し、図柄が笑顔から泣き顔へ変化していった。B2領域は、ポロン酸モノマーと第四級アンモニウムモノマーを

含むモノマー溶液を用いて作製されたものであるが、図11に示すようにポロン酸は乳酸と可逆的に結合して、負電荷を有する錯体を形成することが知られている²⁾。したがって、本サンプルにおいては、ポロン酸と乳酸との相互作用によりアニオン色素の脱離が引き起こされたものと考えられる（図12）。ポロン酸基とカチオン基（第四級アンモニウムモノマー由来）を有するB2領域は、カチオン基との静電的相互作用によりアニオン色素が吸着されている。ポロン酸基は、乳酸との結合により負電荷を帯びて、カチオン基と静電的に相互作用するようになる。その結果、アニオン色素は相互作用部位を失い、B2領域から脱離する。一方、ポロン酸基を含有しないB0領域には、乳酸と直接的に相互作用可能な部位が存在しない。そのため、乳酸存在下でも、アニオン色素はカチオン基との静電的相互作用によりポリマーに吸着されたままであり、B0領域からの脱離は基本的には生じない。

図13には、乳酸濃度に依存した図柄の変化挙動を示す（応答時間30分）。これを見ると、乳酸濃度が0から10 mMにかけては、一部に濃淡の変化は見られるものの、表情は「笑顔」のみである。さらに乳酸濃度が30 mMまで上昇すると、明らかな図柄の変化が現れ、表情は「泣き顔」と識別可能な状態となっている。そして100 mMでは、

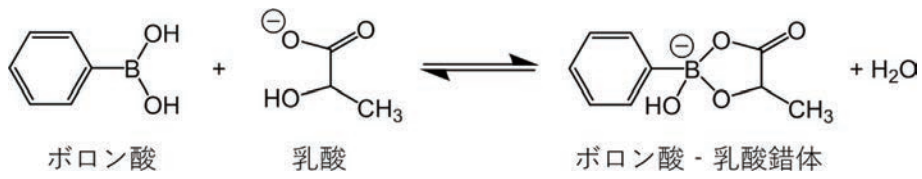


図11 ポロン酸と乳酸との相互作用

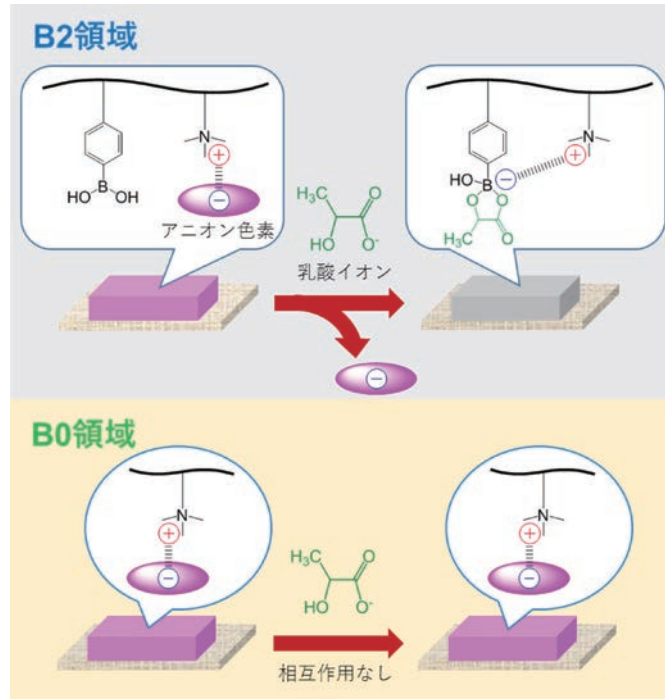


図12 応答メカニズム (作製パターン1)

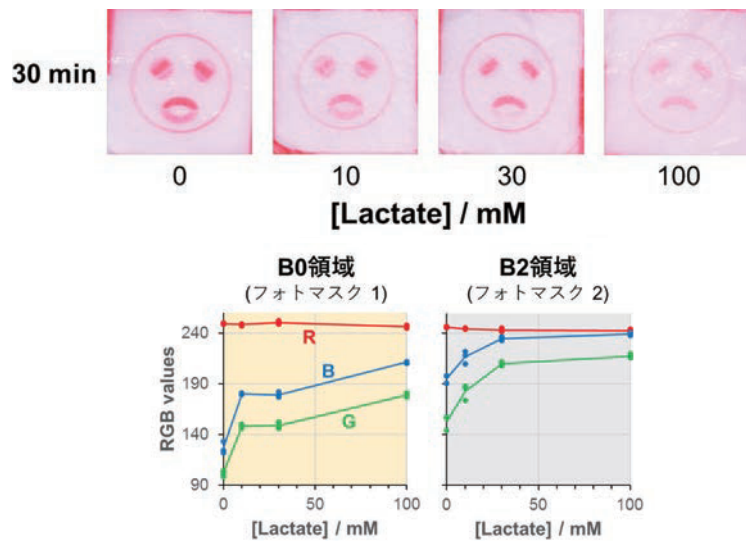


図13 乳酸濃度に依存した図柄の変化 (モノマー溶液B0+B2, 作製パターン1)

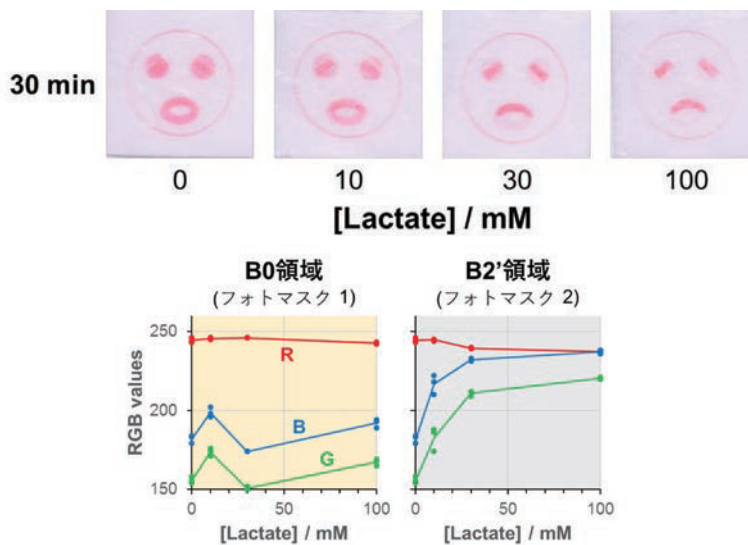


図14 乳酸濃度に依りた図柄の変化(モノマー溶液B0+B2', 作製パターン1)

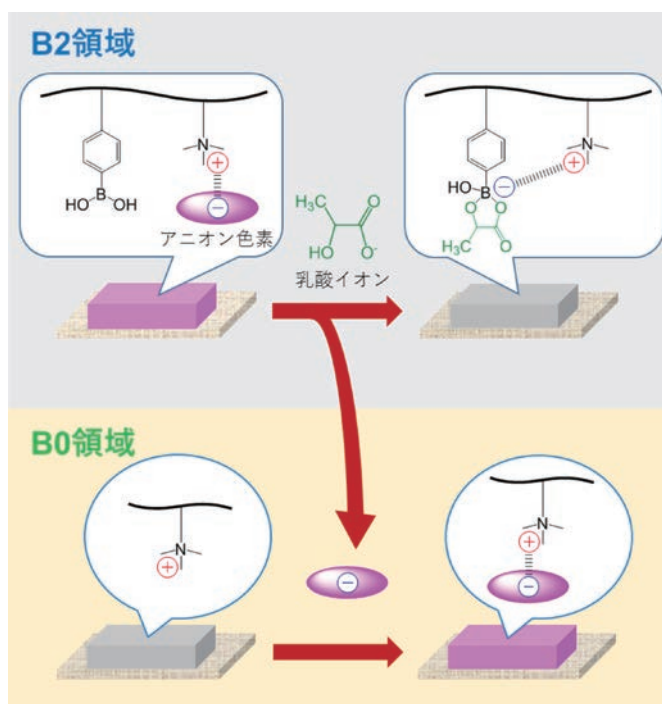


図15 応答メカニズム(作製パターン2)

表情は完全に变化したと言える。以上のように、乳酸濃度に応答した図柄の変化を実現できたが、いくつかの問題点が同時に浮上した。一つ目は、乳酸濃度ゼロにおいてB0領域とB2領域で濃さが異なり、表情が不自然である点である。このこと

は、乳酸濃度ゼロにおいて、B0領域とB2領域とでG値やB値が大きく異なっていることから明らかである。二つ目は、B0領域においても乳酸濃度の上昇とともにある程度の色素脱離が生じ、全体的に色が薄くなる点である。これも、B0領

域において、乳酸濃度の上昇と共にG値やB値が増大していることに現れている。一つ目の点については、応答前の段階から二つの領域で色の濃さに差 ($B0 > B2$) があったことに加え、木綿布の周辺部に非特異的に形成されたポリマーに吸着していた色素が、応答段階でB0領域に色移りを起こし、濃さの差を拡大させたことが原因と考えられる。そこで、第四級アンモニウムモノマーの含有量を高めたモノマー溶液B2'を用いてサンプルを作製し、応答前の色ムラを低減すると共に、布の周辺を切断して非特異領域からの色移りの影響を解消すべく検討を進めた。二つ目の点は、乳酸濃度が高まるにつれて、アニオン色素が同じくアニオン性の乳酸イオンによって置換され、脱離していくことが原因と推測される。この点については、カチオンモノマーの含有量を高めたり、より価数の高いアニオン色素を用いたりするなどの対応策が考えられるので、今後検討を行っていく予定である。

4. 2 作製パターン1 (モノマー溶液B0 + B2') の乳酸応答

このサンプルは、モノマー溶液B2の代わりにモノマー溶液B2'を用いて作製したものである。図8に示すように、乳酸濃度が30 mM以上の水溶液に浸漬すると、時間と共にB2'領域(下唇の部分など)からアニオン色素が脱離し、図柄が笑顔から泣き顔へ変化していった。本サンプルにおいても、既述のサンプルと同様にボロン酸と乳酸との相互作用によりアニオン色素の脱離が引き起こされたものと考えられる(図12)。図14には、乳酸濃度に依存した図柄の変化挙動を示す(応答時間30 min)。このサンプルも、既述のサンプルと同様の応答挙動を示し、乳酸濃度が30 mM以上の場合に「笑顔」から「泣き顔」への明瞭な図柄の変化が生じた。一方、乳酸濃度ゼロにおける色ムラは比較的少なく、B0領域の変色も無視で

きる程度である。このことから、モノマー組成の変更や布地の周辺部の切除といった対応策が奏功し、より好ましい図柄の変化挙動を示す布地を作製できたものと言える。

4. 3 作製パターン2 (モノマー溶液B0 + B2) の乳酸応答

このサンプルは、これまでに述べたものとは異なる着色手順とフォトマスク形状を用いて作製したものである。すなわち、モノマー溶液B2の領域をフォトマスク1'(笑顔)を用いて作製し、着色後、B0領域をフォトマスク2'(泣き顔)を用いて作製した。B0領域は未着色のまま測定に用いたため、応答前の図柄はフォトマスク1'の形状に基づく「笑顔」である。このサンプルを100 mMの乳酸水溶液に浸漬すると、時間と共にB2領域が無色へと変化し、代わってB0領域が無色から赤色へ変化していった。このような図柄の変化は、ボロン酸基と乳酸との相互作用によりB2領域のアニオン色素が脱離すると同時に、脱離した色素がB0領域に移行することにより生じたと考えられる(図15)。すでに述べた作製パターン1は、着色済みの領域の一部から色素が脱離して図柄の変化をもたらすタイプであったが、パターン2は“色移り”現象を利用したタイプであり、より大きな図柄の変化をもたらす可能性をもった方法論である。現在のところ、色移り後の図柄の精細度が十分ではなく、期待した変化は得られていないが、今後作製条件を最適化することにより、乳酸に応答した顕著な図柄の変化を実現したいと考えている。

5. 結 論

ボロン酸モノマーや第四級アンモニウムモノマーを含むモノマー溶液を木綿布に滴下し、フォトマスクを介して紫外線照射を行うことにより、乳酸応答性ポリマーを木綿布と複合化することに

成功した。この木綿布をアニオン色素で着色し、乳酸応答に用いたところ、乳酸濃度が高まるにつれて図柄が笑顔から泣き顔に変化していった。当初の作製条件では色ムラが見られたため、モノマー組成やサンプルの処理を最適化した結果、より好ましい図柄の変化を実現できた³⁾。より大きな図柄の変化を目指して、色素の色移り現象を利用した方法論も試み、原理的に機能し得ることを明らかにしたが、図柄の精細度の向上などの課題が残った。当初の計画では、インクジェットプリンターを用いて図柄を作製し、精細度の向上を図る予定であったが、インクタンクが機能しないなど装置上のトラブルへの対処に時間を要したため、予備的な検討の段階に止まった。これに伴い、計画していたアイロンプリント紙を用いた検討や、サンプルの耐久性試験も未実施である。しかしその後、必要な部品が調達でき、インクジェットプリンターを使用した検討を進められる状況は整っている。今後は、インクジェットプリンターとアイロンプリント紙を組み合わせた新たな作製手法により、図柄の精細度向上を図る。さらに、ポリエステルなど種々の布地素材への複合化や、人工汗液を用いた応答実験および耐久性試験など、実用化を念頭に置いた検討を進め、スポーツ

ウェア等への応用を実現していきたいと考えている。

謝 辞

この研究は、2022年度公益財団法人石本記念デサントスポーツ科学振興財団学術研究課題の助成金交付により、遂行することができました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。

本研究の実務を担っていただいた北見工業大学の松原静香さん、佐藤里咲さん、茂垣寿美麗さん、阿部亜季紗さん、東達彦さんに心から感謝いたします。

文 献

- 1) 兼清泰正, 藤村祐大, 三谷裕, 「ボロン酸をベースとした色調変化型乳酸センサーの様々な基材への複合化」, 第80回分析化学討論会, 2020年5月.
- 2) Y. Kanekiyo, S. Shinkai, "Supramolecular Chemistry in Boronic Acids" in *Boron: Sensing, Synthesis and Supramolecular Self-Assembly*, ed. by J. S. Fossey, T. D. James, *RSC Publishing*, Cambridge, Chapter 1. (2016)
- 3) 兼清泰正, 松原静香, 藤村祐大, 茂垣寿美麗, 「汗中の乳酸に応答して図柄が変化する衣類の開発」, 2022年繊維学会年次大会, 2022年6月.