

果樹剪定枝染の機械染色条件の確立（第2報）

Establishment of mechanical dyeing conditions for fruit tree pruning branch dyeing (Second report)

材料技術部 繊維・高分子科 中島孝明 小林慶祐 石井瑞樹 大竹翔太 遠藤悠都

果樹栽培で生じる剪定枝を活用した染色技術を県内企業に技術移転するため、染色液を効率良く抽出する技術や、染色機による機械染色条件を確立する。今年度は、媒染剤による色味の変化や堅牢度について調べ、染色に適した媒染条件を調べた。その結果、前媒染タンニン酸-後媒染硫酸チタンの組み合わせで b^* の値が上がり、色味が変化した。また、後媒染にスズ酸ナトリウムを用いることで堅牢度が向上した。

Key words: モモ、果樹剪定枝、天然染色、前媒染、後媒染

1. 緒言

天然染料は自然界に存在する様々な動植物から抽出され、合成染料と比較して環境負荷が少なく、企業の社会的責任やSDGsの観点で注目されている。県内でも天然染料を使用した製品づくりに取り組む企業がある。また、県北地域で盛んな果樹栽培で生じる剪定枝を染色の原料として活用し、県産品の魅力を高めた製品の開発が取り組まれている。しかし天然染料は染色品質が安定しにくいという課題がある。

そこで、令和3～4年度の基盤技術開発支援事業において「果樹剪定枝を原料とした染色における品質安定化の研究」¹⁾では、ピーカーレベルで安定して染色する方法を確立した。次に県内企業へ技術移転を図るにあたり、染色機を用いた規模で機械染色するための関連技術が必要となった。

本研究では、実生産規模で染色する際に必要となる、染色液を効率良く抽出する技術と、染色機内で染色した同一ロット製品内での色のばらつきや染色ムラを低減する技術開発に取り組んだ。

2年計画の最終年度にあたる本年は、媒染剤による色味の変化を調査し、多くの染色影響因子から染色品質の安定化を調べた。また染色物の製品試験を行い、媒染後の堅牢度について調査し、ピーカーレベルでの染色に最適な媒染条件を調べた。

2. 実験

2. 1. 材料

モモの剪定枝は県農業総合センター果樹研究所が令和5年2月に剪定したものを用いた。

被染物としてJIS L 0803に定める試験用添付白布（絹2-2、14匁、長さ2.7[m]幅60[cm]）を用いた。

媒染および染色では、前述の絹織物を6等分し、長さ45[cm]、幅30[cm]に裁断して用いた。

2. 2. 染色液の作製

剪定枝からの染料の抽出方法は、昨年度の機械染色

条件の試験結果²⁾から、繊維熱処理装置を用いてアルカリ水溶液で煮沸し抽出液を約12[L]作製した。剪定枝からの染料抽出の手順を表1に示す。剪定枝700[g]を準備し、汚れを落とすため下茹でをした後、抽出を行った。

表1 抽出手順

内容	工程操作	実施条件
下茹で	減圧	-0.075[MPa]
	注入	イオン交換水 10[L]
	加熱	80[°C]まで昇温 30[min]保持
	大気解放	下茹でした水を排水
抽出	減圧	-0.075[MPa]
	注入	炭酸Na水溶液 (0.5[g/L]) 15[L]
	加熱	125[°C]まで昇温 60[min]保持
	大気解放	抽出液を回収

2. 3. 媒染および染色

媒染は前媒染、染色、後媒染の順に行った。媒染および染色方法を表2に示す。前媒染は80[°C]30[min]、染色は85[°C]30[min]、後媒染は50[°C]20[min]で行った。媒染剤は酢酸アルミニウム、スズ酸ナトリウムがナカライテスク(株)、ミョウバンおよびタンニン酸が和光純薬工業(株)、硫酸チタンが関東化学工業(株)から購入した。先媒染、後媒染は媒染剤の濃度が 1.0×10^{-3} [mol/L]となるよう調整した。媒染の組み合わせは、媒染をしていないものも含めた $6 \times 6 = 36$ 通りの試験を行った。それぞれの組み合わせを表3に示す。

表2 媒染および染色方法

工程	条件	値
前媒染	媒染剤濃度[mol/L]	1.0×10^{-3}
	温度[°C]	80
	時間[min]	30

染色	温度[°C]	85
	時間[min]	30
後媒染	媒染剤濃度[mol/L]	1.0×10^{-3}
	温度[°C]	50
	時間[min]	20

表3 媒染条件の組み合わせ

サンプル番号	前媒染剤	後媒染剤	サンプル番号	前媒染剤	後媒染剤
1	なし	なし	19	なし	スズ酸ナトリウム
2	ミョウバン		20	ミョウバン	
3	硫酸チタン		21	硫酸チタン	
4	スズ酸ナトリウム		22	スズ酸ナトリウム	
5	酢酸アルミニウム		23	酢酸アルミニウム	
6	タンニン酸		24	タンニン酸	
7	なし	ミョウバン	25	なし	酢酸アルミニウム
8	ミョウバン		26	ミョウバン	
9	硫酸チタン		27	硫酸チタン	
10	スズ酸ナトリウム		28	スズ酸ナトリウム	
11	酢酸アルミニウム		29	酢酸アルミニウム	
12	タンニン酸		30	タンニン酸	
13	なし	硫酸チタン	31	なし	タンニン酸
14	ミョウバン		32	ミョウバン	
15	硫酸チタン		33	硫酸チタン	
16	スズ酸ナトリウム		34	スズ酸ナトリウム	
17	酢酸アルミニウム		35	酢酸アルミニウム	
18	タンニン酸		36	タンニン酸	

2. 4. 評価方法

2. 4. 1. 測色

媒染による色味の変化を評価するため、分光測色計 (CM-26dG コニカミノルタジャパン(株)製) で前媒染

後染色した布および後媒染後の布の測色を行った。測色条件は光源を D65、視野角 10[°] で、CIELAB 色空間の値を記録した。また波長 500[nm] における K/S 値を (1) 式により算出した。K/S 値は一般に繊維上の染料濃度に比例することが知られている。測定は染色した布を 4 枚に折り重ねて、向きや重ね方を変えて 6 か所測定し、各値の平均値を用いた。

$$\text{Kubelka-Munk 式: } K/S = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (1)$$

K: 吸収係数、S: 散乱係数、R: 反射率

2. 4. 2. 堅牢度試験

媒染による堅牢度の変化を評価するため JIS L 0846 を参考に水堅牢度試験を行った。後媒染後の布 10×4[cm] を、同じ大きさの JIS L 0803 に定める単一繊維布 (絹・綿) 2 枚で挟み、2 短辺を縫い付け複合試験片とした。複合試験片を室温の水に浸漬し、完全に濡らした後、ガラス棒で余分な水を絞った。複合試験片を硬質プラスチック板 2 枚の間に挟み、汗試験機に取り付け約 12. [kPa] の圧力をかけ、37[°C] で 4 時間保持した。4 時間後、複合試験片を取り出し、複合試験片を切り離し乾燥させた。乾燥後の布および単一繊維布を測色し、変退色等級および汚染等級を判定した。変退色等級および汚染等級の評価には分光測色計 (CM-26dG コニカミノルタジャパン(株)製) を用いた。

3. 結果

3. 1. 測色結果

前媒染後染色した布の測色結果を表 4 に示す。後媒染後の布の測色結果を表 5 に示す。

前媒染後染色した布では L*a*b* いずれも大きな違いは見られなかった。波長 500[nm] における K/S 値はタンニン酸で前媒染後染色した布が最も高く 1.34 となった。後媒染後の布では、「No. 18 (前媒染: タンニン酸-後媒染: 硫酸チタン)」の組み合わせのものが b* の値が 30.13 と他のサンプルと比較して高くなっていた。K/S 値も 1.61 と最も高い値となった。また、「No. 17 (前媒染: 酢酸アルミニウム-後媒染: 硫酸チタン)」の布も K/S 値が 1.55 で他のサンプルと比較し高い値となった。「No. 18 (前媒染: タンニン酸-後媒染: 硫酸チタン)」および「No. 17 (前媒染: 酢酸アルミニウム-後媒染: 硫酸チタン)」の布の写真を図 1 に示す。

表4 前媒染後染色した布の測色結果

サンプル名	L*	a*	b*	K/S 値 500[nm]
なし	65.6	13.6	25.2	1.28
ミヨウバン	66.5	13.1	24.2	1.17
硫酸チタン	65.2	13.4	24.8	1.29
スズ酸ナトリウム	65.7	13.6	24.7	1.26
酢酸アルミニウム	65.2	14.0	25.4	1.33
タンニン酸	64.9	13.7	25.0	1.34

表5 後媒染した布の測色結果

サンプル番号	L*	a*	b*	K/S 値 500[nm]
1	64.2	14.0	25.4	1.41
2	65.9	13.1	24.1	1.21
3	64.2	13.7	25.1	1.39
4	65.7	13.4	24.4	1.23
5	64.9	13.3	24.5	1.31
6	65.4	13.2	24.3	1.27
7	62.4	12.2	23.9	1.41
8	63.6	11.7	22.6	1.27
9	63.5	11.5	23.1	1.28
10	63.7	11.4	23.0	1.24
11	63.3	11.2	22.9	1.28
12	63.7	11.9	23.3	1.29
13	63.7	13.1	25.2	1.39
14	66.2	12.1	24.2	1.12
15	63.7	12.9	24.9	1.37
16	64.5	12.7	24.8	1.29
17	62.1	13.4	25.4	1.55
18	62.8	13.9	30.1	1.61
19	63.4	11.0	24.1	1.25
20	63.0	11.0	23.9	1.29

21	62.2	11.3	23.8	1.37
22	62.7	11.1	23.7	1.31
23	62.6	11.3	24.2	1.33
24	62.8	12.1	23.8	1.37
25	63.3	11.3	23.1	1.28
26	64.4	11.0	22.2	1.18
27	64.0	11.1	22.6	1.23
28	62.8	11.3	22.5	1.32
29	62.3	11.4	23.1	1.37
30	63.9	11.7	22.8	1.27
31	67.6	12.6	23.8	1.06
32	65.4	13.0	23.6	1.24
33	64.9	13.3	24.2	1.30
34	64.8	13.4	23.9	1.31
35	66.1	13.1	23.8	1.19
36	64.3	13.7	24.5	1.38



図1 後媒染した布の様子

(左: No. 17 前媒染: 酢酸アルミニウム-後媒染: 硫酸チタン、右: No. 18 前媒染: タンニン酸-後媒染: 硫酸チタン)

3. 2. 水堅牢度試験結果

後媒染後の布の水堅牢度試験の結果を表6に示す。変退色等級は、どのサンプルも3級以上の値を示していた。汚染等級について、絹の白布では最も低いサンプルでも3-4級を示すという結果だった。綿の白布では、全てのサンプルで4級以上を示した。19~24のスズ酸ナトリウムで後媒染を行ったものは、いずれも5級を示すという結果となった。

表6 水堅牢度試験結果

サンプル 番号	変退色等 級(級)	汚染等級 (級)	汚染等級 (級)
		絹	綿
1	3	3-4	4
2	3-4	4	4
3	3	4	4
4	3	3-4	4
5	3-4	3-4	4
6	3-4	3-4	4
7	3-4	4	4-5
8	4-5	4	4-5
9	4-5	4-5	4-5
10	3-4	4-5	4-5
11	4	4-5	4-5
12	4	4-5	4-5
13	4	4-5	4-5
14	4	4-5	4-5
15	3-4	4-5	4-5
16	4	4	4
17	3	4	4
18	3-4	4-5	4-5
19	4	5	5
20	3-4	5	5
21	4	5	5
22	3-4	5	5
23	3-4	5	5
24	3-4	5	5
25	4-5	4-5	4-5
26	4-5	4-5	4-5
27	3-4	4	4-5
28	4	4	4-5
29	4	4	4-5
30	4	4-5	4-5
31	3-4	4-5	4-5
32	4	4-5	4-5
33	3-4	4-5	4-5

34	3-4	4-5	4-5
35	3	4-5	4-5
36	3-4	4-5	4

4. 考察

4. 1. 前媒染および染色

今回前媒染後染色した布ではあまり色味の変化が見られなかった。この理由として、剪定枝の保管状態による染料の化学構造の変化が考えられる。モモ剪定枝に含まれる主な染料はアントシアニン類である。剪定枝は室温で保管しており、夏場や冬場の気温の変化により、高温多湿や氷点下に暴露されていた。そのため、染料分子自身の化学構造の変化により、安定化が起こり色味の変化が起こりにくかったと考えられる。また、剪定枝内でのアントシアニン類とフラボン類の共存による染料の安定化、アントシアニン類の自己会合による染料の安定化³⁾も、前媒染による色味の変化に影響を及ぼしたと考えられる。染色品質を考える場合、剪定枝の保存方法についても検討していく必要がある。

4. 2. 後媒染

後媒染では、「No. 18(前媒染:タンニン酸-後媒染:硫酸チタン)」の組み合わせで最も色味が変化した。表7に青から黄にかけての色差を表す b^* の値で作成した分散分析の結果を示す。後媒染なし、チタン後媒染のどちらも分散比がF境界値を超えているため、効果を確認することができた。また、交互作用についても分散比がF境界値を超えており、効果が認められた。また、 b^* の値で作成した要因効果図を図2に示す。この図から、前媒染タンニン酸-後媒染硫酸チタンの組み合わせは他と比較し値が高くなっていることが分かる。そのため、タンニン酸と硫酸チタン間には交互作用があると考えられる。タンニン酸はポリフェノール類の一種であり、多くのヒドロキシ基を持っている。水溶液中で負の電荷を持つタンニン酸のヒドロキシ基と、正の電荷を持つ硫酸チタンのTi(IV)イオンが配位結合をして錯体形成を行い、色味の変化が起こったと考えられる。媒染剤と染料による錯体の構造、媒染剤同士の会合による複合体の分子構造等は、未だ解明されていない部分が多くある。より詳細な構造解析を行い、構造の変化による発色機構や安定化機構を解明することにより、媒染における色味の変化のコントロールに繋げることが出来ると考えられる。

表7 後媒染なしおよび後媒染硫酸チタンにおける分散分析の結果

変動要因	分散比 F_0	P-値	F 境界値
後媒染なし	33.5	1.20×10^{-6}	3.11
後媒染硫酸チタン	50.0	1.31×10^{-5}	4.75
交互作用	43.9	2.65×10^{-7}	3.11

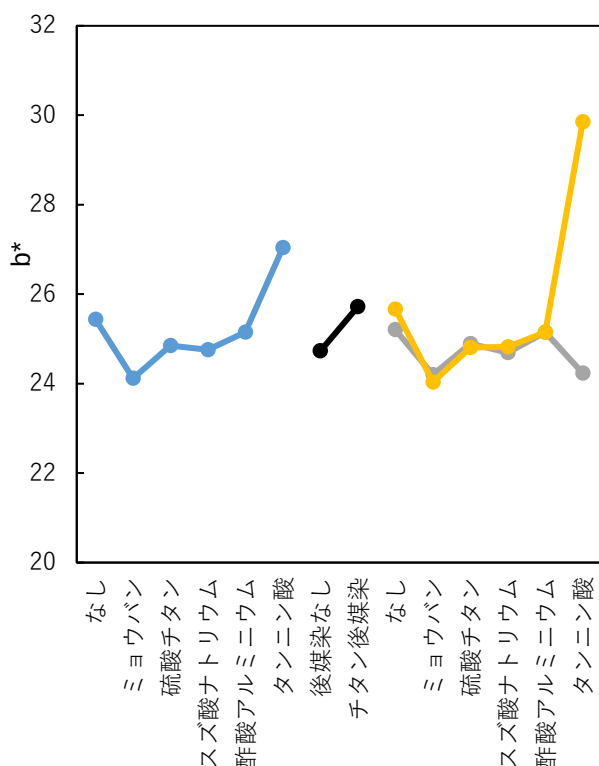


図2 後媒染なしおよび後媒染硫酸チタンにおける要因効果図

4. 3. 堅牢度の変化

水堅牢度試験の結果、スズ酸ナトリウムで後媒染をしたものが汚染等級でいずれも5級を示し、他の条件と比較して高い等級を示した。どの前媒染の組み合わせにおいても5級を示していることから、後媒染にスズ酸ナトリウムを用いることで、堅牢度を向上させることができる可能性が示唆された。今回は水堅牢度について評価を行ったが、今後は実使用環境を考慮した耐候堅牢度や洗濯堅牢度等、更に製品として使用する条件に近い堅牢度についても評価していく必要がある。

5. 結言

- ・媒染剤の組み合わせによる染色布の色味の変化、堅牢度を評価した。
- ・前媒染タンニン酸-後媒染硫酸チタンの組み合わせで b^* の値が上がり、染色布の色味が変化した。
- ・水堅牢度試験の結果、後媒染にスズ酸ナトリウムを用いることで汚染等級が5級となり、堅牢度が向上した。
- ・今回得られたビーカーレベルの媒染条件を、機械染色規模で行い、色味の変化や堅牢度について再現性を確認する必要がある。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、モモ等の果樹剪定枝を提供いただいた福島県農業総合センター果樹研究所の皆様へ感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 中島孝明,伊藤哲司.果樹剪定枝を原料とした染色における品質安定化の研究(第2報).令和4年度福島県ハイテクプラザ試験研究報告, 2023.
- 2) 中島孝明,小林慶祐.果樹剪定枝染の機械染色条件の確立(第1報).令和5年度福島県ハイテクプラザ試験研究報告, 2024.
- 3) 近藤忠雄, 上田実, 吉田久美. 新たに解明された花色素アントシアニンの青色発色機構. 有機合成化学協会誌. 54(1), 42-53, 1996.
https://www.jstage.jst.go.jp/article/yukigoseikyokaishi1943/54/1/54_1_42/_pdf