

果樹剪定枝染の機械染色条件の確立（第1報）

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

材料技術部 繊維・高分子科 中島孝明 小林慶祐

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、染色液を効率良く製造する技術や、染色機による染色加工技術を確立する。今年度は染料抽出の機械化に取り組み、抽出温度、染色液の pH、染色浴比を変更して染色性や染色ムラへの影響を評価した。その結果、抽出温度 125℃で作製した抽出液を pH3 程度にし、絹を染色したところ染色性が高く、色ムラも色差 1 程度に抑えることができた。

Key words: リンゴ、ドラム型染色機、染色ムラ、剪定枝、天然染色

1. 緒言

天然染料は合成染料に比べ環境負荷が少ないことから、企業の社会的責任やSDGsの観点から注目されており、県内においても天然染料を使用した製品製造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、県産品の魅力あふれる製品生産の計画がされているが、染色品質が安定しにくいことが課題となっている。

そこで、令和3～4年度の基盤技術開発支援事業「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⁾で安定して染色する方法をピーカーレベルで確立した。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になる、染色液を効率良く製造する技術と、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む。

2年計画の初年度にあたる本年は、実生産規模で剪定枝染色液を製造するため、弊所の設備（繊維熱処理装置・染色加工装置）を用いて染料の抽出とドラム型染色機による染色を実施し、スケールアップした際の染料の抽出条件や染色条件が、染色性や色ムラに与える影響を調べた。

2. 実験

2. 1. 材料

リンゴ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を用いた。

被染物として県内で製織された絹織物（羽二重、14匁 幅 76[cm]）を用い、5[m]の長さに裁断後、炭酸ナトリウムによるアルカリ精練を行った。

2. 2. 染色液の作製

剪定枝からの染料の抽出方法は、ピーカーレベルでの試験結果¹⁾からアルカリ水溶液で煮沸し抽出液を作

製した。煮沸工程には図1に示す繊維熱処理装置を用いた。繊維熱処理装置は、真空ポンプによる減圧処理とボイラー蒸気による加圧処理が可能で、本体とは別に薬注槽が接続されているため、本体を減圧した後、薬注槽に入れた薬液を注入することで、加工対象物に薬液を十分に含浸させることができる。また含浸後、本体に蒸気を直接吹き込むことで、蒸気による加熱処理も可能である。

剪定枝からの染料抽出の手順を表1に示す。抽出温度を 105[℃]にした実験 A と 125[℃]にした実験 B の2条件で実施し、抽出効率への影響を検証した。各実験において剪定枝 700[g]を約 30[cm]に切り、剪定枝に付着している汚れを落とすため下茹でした後、抽出を3回行った。1回の抽出で約 12[L]抽出液ができるが、抽出回数毎に濃度が異なるため各回で得られた抽出液 5[L]ずつを、それぞれ混ぜ合わせ、15[L]の混合抽出液を2組作製した。

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[℃]まで昇温 30[分]保持	
	大気解放	下茹でした水を排水	
抽出 3回実施	減圧	-0.075[MPa]	
	注入	炭酸 Na 水溶液 (0.5[g/L]) 15[L]	
	加熱	A: 105[℃]まで昇温 60[分]保持	
		B: 125[℃]まで昇温 60[分]保持	
	大気解放	抽出液を回収	
		各回の抽出液 5[L]ずつを混ぜ合わせ、15[L]の混合抽出液を2組作製	



図1 繊維熱処理装置

2. 3. 染色方法

2. 2. で作製した抽出液 15[L] を pH 計 (東亜 DKK (株) 製 MM-41DP) で測定し、イオン交換水 10[L] とクエン酸を加え、表 2 の染色液 25[L] を調製した。実験 A では pH 調整条件を変更し、実験 B では染色する絹織物の量を変更し、染色性や色ムラへの影響を比較した。

表 2 染色液の調整

染色液名	実験 A		実験 B	
	A1	A2	B1	B2
pH	3.1	4.1	3.1	3.1
被染物 [g]	100	100	200	100
浴比	1:250	1:250	1:125	1:250

染色は 4 回実施した。表 2 の染色液を図 2 の染色加工装置 (ドラム型染色機) に入れ、精練した絹織物 (幅 76[cm] × 長さ 2.5[m]、5.0[m]) を投入し、図 3 及び表 3 の染色条件で染色した。染色後は洗濯機で水洗いし、遠心脱水後 1 6 時間日陰で吊り干した。



図2 ドラム型染色機

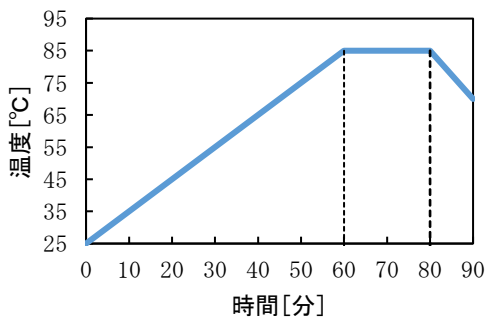


図3 染色工程グラフ

表 3 ドラムの回転設定

正転	3 秒
逆転	6 秒
停止	3 秒
回転数	14 回転/分

2. 4. 評価方法

抽出液及び染色液の濃度評価のため、分光光度計 (島津製作所製 UV-2600i) を用いた透過測定を行った。

織物への染色性の評価は、分光測色計 (NF-999 日本電色工業 (株) 製) で測色した。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。

染色した絹織物の色ムラは以下の方法で評価した。図 4 に示すように、2.5[m] の生地は 8 区画に分けて測色し、区画内の測色値を他の区画と比較し色のばらつきを評価した。測定は 8 つ折りに重ね合わせた上から各区画内を 5 点測定して、平均値を区画の測色値とし、折り返しながら 8 つの区画すべてを測色した。5[m] の生地は 1 6 区画に分けて測定した。同一織物内の 1 つの区画の測定値を基準値として各区画の色差を求め、色差の分布にして評価した。

なお、色ムラの抑制目標値を、染色製品の特長を考慮し同一ロットの染色色差を、離して見比べた場合ほぼ同一色と認めることができる色差 2.5 (実用色差 b) とした。

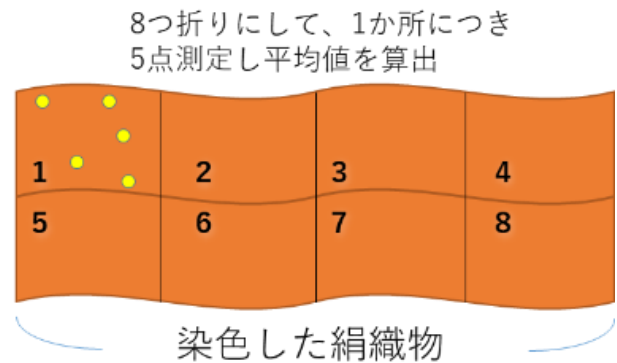


図4 織物内の色ムラの測定

3. 結果

3. 1. 染色液の抽出結果

表 1 の方法で作製した混合抽出液の吸光度を図 5 に示す。pH は共に 9.2 であった。

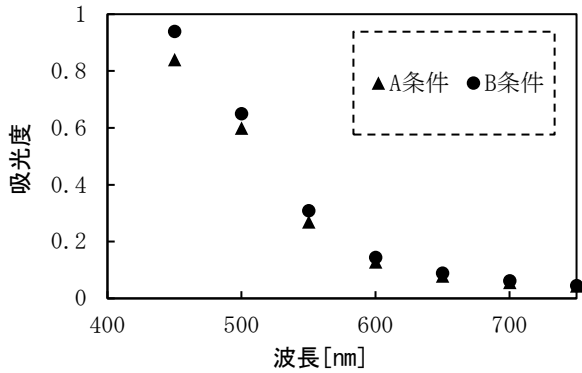


図5 抽出温度が異なる抽出液の吸光度

3. 2. 染色液と被染物

図6に表2の染色液の染色前後の吸光度測定の結果を示す。また、図7に染色した絹織物の写真を示し、表4に織物全体の測色値として各区画の平均値を示す。図8には絹織物の色ムラを表す色差の分布を示す。

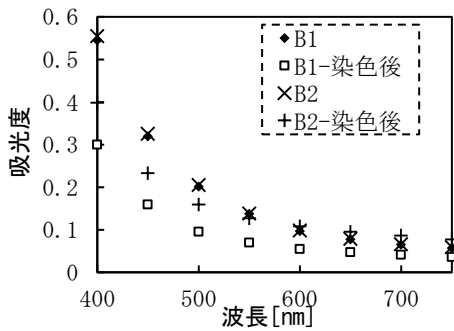
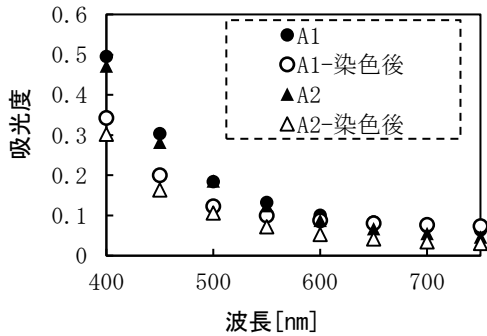


図6 染色機内の染色液の吸光度変化

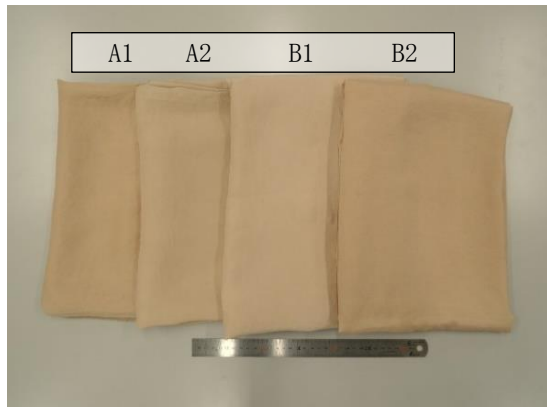


図7 染色後の織物の写真

表4 染色した織物の測色値

試料	L*	a*	b*	500nm(K/S)
A1	67.4	8.6	18.1	0.80
A2	69.6	7.1	16.9	0.66
B1	72.2	7.0	15.1	0.52
B2	67.7	9.0	18.1	0.80

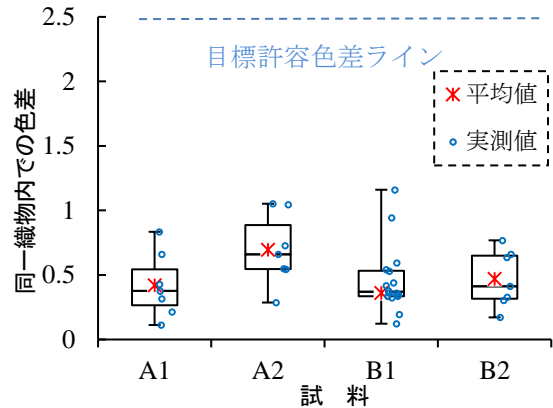


図8 織物内の色差分布²⁾

4. 考察

4. 1. 抽出方法

剪定枝から色素を抽出する温度条件を、105[°C]と125[°C]で比較すると、図5から125[°C]で抽出したB条件では、全体を通して1割程度吸光度が高く、色素量が多い抽出液を得ることができた。植物色素の中には、高温状態になると変色や分解してしまう色素があるが、吸光度曲線の形に変化がないことから、リンゴの剪定枝を煮沸して抽出して得られる色素は、100[°C]以上の煮沸においても、変色や分解される影響が少なく、加圧高温状態が抽出の効率化に寄与したと考えられる。

4. 2. 染色条件

図6から、染色時のpHを変更した実験Aの染色液では、A1とA2の吸光度曲線に差は見られず、ほぼ同じ色であった。織物の染色結果を、図7の写真や表4のL*値、K/S値を見ると、pHが3.1のA1の方がL*値が低く、K/S値が高く濃く染まっている。ビーカー実験から、pHが低い方がタンパク繊維に対して染着性が高くなる傾向があることから、pHを4.1に上げたA2が色素の染着性が悪かったと考えられる。

実験Bについては、図6から浴比が低いB1の方が吸光度の低下が大きく、染色液中の色素の消費が大きかったと考えられる。染色した織物の色味や測色値を見ると、B1はB2より明るくなった。これは、B1の繊維量が2倍になったことで染色液中の色素が不足したと考えられる。

A1 と B2 は、染料の抽出温度が異なるが、染色時の条件は同じである。染色液の吸光度変化 (図 6) から A1 と B2 の染色後の 500[nm] の吸光度は A1 (約 1.2)、B2 (約 1.6) と B2 の方が高いが、表 4 の測色値がほぼ同じであった。したがって、設定した染色条件の中で使用される染料色素は A1 と B2 では同じであると考えられる。

4. 3. 染色ムラへの影響

図 8 から、すべての条件で目標としていた色差 2.5 以内で織物を染色することができていた。

染色時の pH を変更した A1 と A2 を比較すると、色差の平均は A2 の方が大きくなっているため、A1 と A2 の色差が有意かを確かめるため、各測定値を有意水準 5% で両側の t 検定を行ったところ、 $t(76)=0.46$ 、 $p=.65$ であり有意差は見られなかった。染色時の pH が pH3.1 と pH4.1 の間では、染色される色味には影響が出る一方で、染色ムラには繋がりにくいと考えられる。

染色浴比を変更した B1 と B2 の比較では、色差の平均に大きな違いが見られないことから、今回実施した条件の中での浴比の変更は、色ムラへの影響は少ないと考えられる。

染料抽出の温度が異なる A1 と B2 でも、色差のばらつきに違いが見られないことから、抽出温度の違いや抽出液の濃度の差が 1 割程度あったとしても色ムラへの影響は少ないと考えられる。

染色ムラが抑えられた要因としては、3つ考えられる。1つ目は、昇温条件が適切³⁾であったこと。2つ目はドラムの回転により常に攪拌されていたこと。3つ目は浴比が十分な量であったことである。

5. 結言

- ・抽出液の抽出温度、染色液の pH、染色浴比を変更して染色性と染色ムラへの影響を評価した。
- ・染色液の pH は pH3.1 と pH4.1 では、染着する色素量に差があり、染色の色味に影響した。染色浴比も染色浴中の色素が不足する場合、色味に影響した。
- ・今回実施した染色条件では、同一織物内の色差が目標値の 2.5 を下回り、染色ムラなく染色できた。
- ・次年度は品質工学の手法を用いてより多くの染色影響因子から、染色品質の安定化を探り、染色製品の製品試験についても実施していく。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、リンゴ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に感謝申し上げます。

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.
<https://www.pref.fukushima.lg.jp/uploaded/attachment/579305.pdf> (参照 2024-03-04)
- 2) 清水裕士 (2016). フリーの統計分析ソフト HAD : 機能の紹介と統計学習・教育, 研究実践における利用方法の提案 メディア・情報・コミュニケーション研究, 1, 59-73.
- 3) 一般財団法人日本繊維技術士センター (2023). 実践の染色読本 株式会社ファイバー・ジャパン