

農産物由来原料を用いたエコ&ナチュラル染色に関する研究

浅野春香*¹、近藤温子*²

Study on Eco-Natural Dye Using Farm Products Origin Raw Materials

Haruka ASANO*¹ and Atsuko KONDO*²

Mikawa Textile Research Center, AITEC*^{1,2}

これまで、当センターでは地元企業と連携し、特産品であるミカンの色素をスプレードライ法により粉状にして綿繊維を染色する技術を開発した。この技術を地元企業に移転し、平成 22 年 5 月に地元の呉服屋から販売を開始するに至った。本研究ではこの技術シーズを環境負荷の少ないバイオマス素材のポリ乳酸繊維に応用し、インテリアファブリックあるいはアパレル分野への展開を目指した。具体的には、①工業的な染色方法であること②各種染色堅牢度 3 級以上を達成すること③染色による著しい強度低下が認められないことを開発目標とした。その結果、ポリ乳酸繊維の性質を考慮した最適かつ効率的な染色条件を見出すことが出来た。特に、一般的に危惧されている加熱に対する劣化について、強度保持率は 99%と、染色による低下は見られなかった。これにより、農工連携、産業観光の技術として『エコ&ナチュラル』を売りにした他産地にはない様々な商品に用途展開が可能であり、地元繊維業だけでなく観光業を含めた産業の振興に貢献できることが示唆された。

1. はじめに

地元蒲郡地域では平成 18 年度より、商工会議所を中心に産業振興策として「癒しとアンチエイジングの郷推進協議会」を発足させ、その中で当所は、特産品であるミカンの未利用部分である剪定された枝葉から得られる天然由来色素染色による繊維製品を開発する事業に取り組んできた。その研究成果として平成 19 年度には、ミカンの枝葉から色素を抽出する条件、染色の際の前処理条件、温度等を検討し、カチオン化剤を用いることにより綿織物を染色する技術を開発した。その中で、色素抽出及び染色温度は室温に近いほど、ミカンらしい黄色に染色するのに有効であった。抽出色素分析の結果、フラボノイド系色素であるヘスペリジン、ノビレチン、タンゲレチンの含有を確認した。さらに、染色の際の媒染剤あるいは色素の量を変えることで黄色系統の色で色相の異なる染色が行えることも見出した。また、色素抽出液は腐敗しやすいため、スプレードライ法によりパウダー化することで、11 ヶ月間色素にほとんど変化は見られず、長期保存可能となることが分かった。色素の長期保存技術の確立により、天然由来色素を安定して供給することが可能となり、かつ染色濃度の調整を容易にするのに有効な手段となった。今回、被染色素材として選定したポリ乳酸繊維は、力学的特性が従来プラスチックにほぼ等

しいため当所でも様々な研究が行われてきた。その構造や耐熱性の観点から染色方法は限定され分散染料で染色されるのが一般的である。同じ分散染料で染色されるポリエステルと同様、素材の分子構造自体に染着するための官能基を持たないため、したがって天然染色での工業化事例はほとんど無い。

エコ&ナチュラルを売りに他産地と差別化した新規な商品展開の可能性が大きく広がることが示唆されるため、本研究では、農産物由来のバイオマス素材であるポリ乳酸繊維に対して、地元特産のミカンの枝葉による染色技術の確立を目的とした。

2. 実験方法

2.1 工業的な染色方法の確立

技術移転を念頭に、汎用かつ工業的な染色方法について染色温度、ミカン色素量、チタン媒染材量について検討した。色材は、これまでに研究してきた手法を活用し¹⁾、ミカン枝葉より抽出した色素をスプレードライ法により粉末化したものを用いた。

染色条件を以下に示す。

試料	素材・番手	ポリ乳酸系 30/2
	ゲージ・組織	20G メリヤス編
媒染剤	20%塩化チタン(III)溶液 (キンダ化学(株))	

*1 開発技術室 (現製品開発室) *2 開発技術室 (現食品工業技術センター 保蔵包装技術室)

使用機器 MINI COLOUR ((株)テクサム技研)

染色条件 ミカン染色・チタン媒染 (同浴)

所定の温度×60min

浴比 1:20

ソーピング 非イオン界面活性剤 1g/l

80°C×10min

各染色布の色相・色彩について、分光測色計 CM-3600d (コニカミノルタ(株)) にて評価した。測色条件は測色領域直径 4mm、D65 光源、視野角 10 度にて行った。

2.1.1 染色温度の違いによる色彩の変化

染色温度が色彩に与える影響について調べ、最適染色温度について検討した。上述の染色条件において、所定の温度 (80, 90, 100, 110, 120°C) にて染色加工試験を行った。染色後に測色を行い、染色温度が色彩に及ぼす影響について解析した。

2.1.2 ミカン色素量の違いによる色彩の変化

ミカン色素量について、最適量を見出すため上述染色条件の内、ミカン色素量を 5,10,20,30%o.w.f. と変えて染色加工試験を行った。染色後に測色を行い、最も効果的かつ効率的な色素量を検討した。

2.1.3 チタン媒染剤量の違いによる色彩の変化

チタン媒染剤量について、最適量を見出すため、前項と同じく上述染色条件の内、チタン媒染剤量を変えて染色加工試験を行った。染色後に測色を行い、濃色に、かつミカンらしい色彩に染色される量について検討を行った。

2.1.4 塩化チタン・ミカン色素混合物の解析

ポリ乳酸繊維に対しては、塩化チタン媒染とミカン色素による染色を同浴で行った場合のみ、濃染化される。この点を明らかにするため、塩化チタンとミカン色素を混合することで、染色に与える影響について解析を行った。

2.1.5 ポリ乳酸繊維におけるミカン染色後の表面解析

表面に反応基を持たないポリ乳酸繊維と上述により明らかになった色素と金属媒染剤との結合物の染着状態を確認した。ミカン染色後のポリ乳酸繊維について、電子顕微鏡により繊維側面の観察を行い、光学顕微鏡により繊維断面の観察を行った。

2.2 染色条件と染色堅牢度との関係解析に基づく各染色堅牢度の向上

上述 (1) により見出した最適染色条件における被染物の各染色堅牢度 (摩擦・耐光・洗濯・汗) について、以下の通り行った。

摩擦 JIS L 0849 摩擦試験機 II 形
耐光 JIS L 0842 紫外線カーボンアーク灯光
(第 3 露光法)

洗濯 JIS L 0844 A-1 号

汗 JIS L 0848

開発された技術の出口としてカーテン、ソファカバー

等インテリアファブリックとして、またアパレル分野において、ロハスファッションとしての用途展開を視野に入れている。このため、堅牢度の低い天然色素染色でありながら、各染色堅牢度 (摩擦・耐光・洗濯・汗) 3 級以上を達成することが一般的な使用を鑑みると非常に重要となる。

染色堅牢度向上のため、金属媒染剤である塩化チタン濃度 (5,10,20,30,40%o.w.f.) およびミカン色素濃度 (5,10,20,30%o.w.f.) を変えて堅牢度の向上を試みた。

さらに、天然植物にも多く含まれ、天然染色でも助剤として多用されるタンニン酸の使用により堅牢度向上を試みた。

また市販の後加工剤 3 種による処理が堅牢度に及ぼす影響について検討を行った。薬剤および加工方法を以下に示す。

使用薬剤 アンチフェード MC-500 (明成化学工業(株))

サンバリア F-68 (センカ(株))

UVT-70N (洛東化成工業(株))

加工方法 パッドドライ法

加工条件 樹脂濃度 3%

乾燥条件 100°C×15min

セット条件 110°C×2min

2.3 染色条件と繊維強度の関係解析

ポリ乳酸繊維の熱特性やアルカリによる易分解性を考慮し、染色による著しい強度低下を引き起こさない事を目標とし、染色温度 (80,90,100,110,120,130°C) と引張強さの関係解析を行い、最適な染色温度について検討した。なお、引張強度試験には、前述 2.1 に示した試料を用いた。染色条件および引張強さ試験の方法は以下の通りである。

染色条件 I ミカン染色・チタン同浴媒染

20%o.w.f.・30%o.w.f.

80,90,100,110,120,130°C×60min

II タンニン酸後媒染

5%o.w.f. 90°C×30min

染色については I → II と順に処理を行った。

試験方法 JIS L1096 カットストリップ法

試験機種類 定速伸長計

試験巾 5cm

つかみ間隔 20cm

引張速度 20cm/min

3. 結果及び考察

3.1 工業的な染色方法の確立

3.1.1 染色温度の違いによる色彩の変化

表 1 に染色布の L*a*b*表色系の測色結果を示す。染色温度が高温になるに従い、明度 L*の値が小さくなり濃色に染色されることが分かった。しかし、110°C以

上になると、a*および b*値が小さくなり、赤み・黄みが少なくなり、ミカンらしい橙色を呈さなくなった。また、彩度 C*にも減少が見られ暗いイメージの色彩となることが分かった。このことから、明るくミカンらしい色彩で染色するには 100℃が最適であることが分かった。

表 1 染色温度による測色結果

染色温度	L*	a*	b*	C*
80℃	69	16	34	37
90℃	68	15	34	37
100℃	63	16	39	42
110℃	65	11	32	34
120℃	62	8	29	30

また、チタン媒染以外にもアルミおよび鉄媒染の可能性を探ったがいずれもポリ乳酸繊維に染着させることはできなかった。

3.1.2 ミカン色素量の違いによる色彩の変化

表 2 に染色布の L*a*b*表色系の測色結果を示す。表より、ミカン色素量が多くなるにつれ赤みおよび黄みを示す a*、b*値が大きくなり、よりミカンらしい橙色に染色されることが明らかとなった。ただし、20%o.w.f.と 30%o.w.f.の差は僅かであるため、本系における色素の最適量は 20%o.w.f.であることが分かった。

表 2 ミカン色素量による測色結果

ミカン色素濃度	L*	a*	b*	C*
5%o.w.f.	69	8	29	31
10%o.w.f.	65	7	29	30
20%o.w.f.	63	16	39	42
30%o.w.f.	67	15	41	43

3.1.3 チタン媒染剤量の違いによる色彩の変化

表 3 に染色布の L*a*b*表色系の測色結果を示す。表より、チタン媒染剤量が小さくなるのに従い、明度 L*の値が大きくなり濃色に染色されることが分かった。一方、赤みおよび黄みを示す a*、b*値は 10%o.w.f.以上にてほぼ等しい値となり、染色布の色相は似通ったものであった。30%o.w.f.および 40%o.w.f.においては、明度、彩度どの値もほとんど同じ値であり、濃染化が頭打ちであることが明らかとなり、30%o.w.f.にて染色するのが最適であることが分かった。

表 3 塩化チタン濃度による測色結果

塩化チタン濃度	L*	a*	b*	C*
5%o.w.f.	75	7	34	35
10%o.w.f.	70	13	39	41
20%o.w.f.	69	14	40	42
30%o.w.f.	63	16	39	42
40%o.w.f.	62	15	40	42

3.1.4 塩化チタン・ミカン色素混合物の解析

塩化チタン溶液とミカン色素を混合すると橙色の沈殿物が形成された。これは、金属チタンがミカン色素との

間にキレートを形成し、不溶性の顔料となり生じたものと考えられる。

沈殿物を 800℃にて加熱したところ、残留物は 49.2%であり、エネルギー分散型 X 線(EDX)分析による同定ではチタン 99%であった。

ミカンの枝葉から得られる色素はフラボノイド系色素であり、配糖体で存在している。代表的な色素の 1 つヘスペリジンは図 1 のとおり、分子中に水酸基を多く有し、中にはフェノール性水酸基や、隣接したベンゼン環炭素に二つの水酸基を持つカテコール構造に似た構造も存在している。これらの構造を持つ色素は 2 つの酸素原子が 1 つの金属イオンにキレート配位できる。これにより、ミカン色素分子は金属イオンと反応し、不溶性で安定なキレート化合物となり、所定の条件でポリ乳酸繊維と親和性を持つことが示唆された。

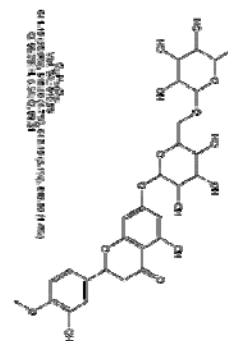


図 1 ヘスペリジンの構造式

3.1.5 ポリ乳酸繊維におけるミカン染色後の表面解析

染色前後の繊維側面の電子顕微鏡写真から、繊維表面に一樣に異物が附着しているのが確認された。

次に、光学顕微鏡により繊維断面の観察を行ったところ、繊維表面に上述のミカン色素分子と金属イオンが反応して形成された、不溶性で安定なキレート化合物がコーティングされるように染着しているのが確認された。

3.2 染色条件と染色堅牢度との関係解析に基づく各染色堅牢度の向上

表 4 に後処理の有無における染色堅牢度試験の結果を示す。表より、染色加工後に後処理をしない場合、耐光および摩擦堅牢度が 3 級未満であった。

金属媒染剤である塩化チタンの染色助剤およびミカン色素を変えて堅牢度の向上を試みた。塩化チタン濃度 (5,10,20,30,40%o.w.f.) およびミカン色素濃度 (5,10,20,30%o.w.f.) を変化させても、堅牢度への大きな影響は認められなかった。

天然植物にも多く含まれ、天然染色でも助剤として使用される事の多いタンニン酸の使用により堅牢度向上を試みた。ミカン染色後に、5%o.w.f.のタンニン酸で処理すると耐光堅牢度に向上が見られた。しかし、タンニン酸の濃度を 10%o.w.f.に増やしても、それ以上の向上は見られず、3 級以上を達成することはできなかった。

紫外線カット、紫外線遮へい効果を謳った後加工剤 3 種による堅牢度向上を試みた。その結果、アンチフェード MC-500 (明成化学工業(株)) では効果が見られず、さらに被染物の退色も確認された。一方、サンバリア F-68 (センカ(株)) および UVT-70N (洛東化成工業(株)) で処理した結果を表 4 に示す。F-68 は耐光と摩擦 (乾)

で堅牢度に向上が見られたものの、摩擦（湿）においては効果が見られず、洗濯堅牢度においては未処理より低下する傾向が見られた。摩擦（湿）および洗濯堅牢度の変退色については3級を下回る結果となり目標を達成することはできなかった。UVT-70Nで処理したものについて最も効果が高く、耐光堅牢度および摩擦堅牢度は3級以上であった。特に、摩擦堅牢度の乾湿について、各々4, 3級となり、未処理のものに比べて1.5級の向上が見られた。これは、主成分がベンゾフェノンタイプのUVT-70Nが処理後に透明で柔軟な皮膜を形成することによるとみられる。これにより、UVT-70Nの使用が染色堅牢度向上に最も効果的であり、目標としていた染色堅牢度（摩擦、耐光、洗濯、汗）3級以上を達成することができた。

表4 各種染色堅牢度試験結果

染色堅牢度		後処理無	F68処理	UVT-70N処理	
耐光(級)		3未満	3	3	
摩擦	乾燥(級)	2-3	3	4	
	湿潤(級)	1-2	1-2	3	
洗濯	変退色(級)	3	2-3	4	
	汚染(級)	ポリエステル	4-5	4	4-5
		綿	4-5	4	4-5
	汗	酸	変退色(級)	4	4
汚染(級)			ポリエステル	5	3
		綿	4-5	3-4	4-5
アルカリ		変退色(級)	3-4	3	3-4
	汚染(級)	ポリエステル	4-5	4	4-5
綿		4-5	4	4-5	

3.3 染色条件と繊維強度の関係解析

図2に所定の染色温度における被染物の引張強度試験結果を示す。図より、染色温度100℃までは強度が保持されているのが確認された。一方、110℃以上の高温域では、強度低下が見られ、温度が高くなるにつれその程度は大きくなった。なお、染色温度130℃については染色中に激しい劣化が起これ、試験不可であった。

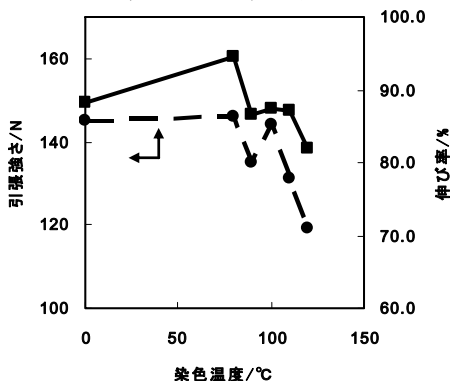


図2 染色温度に対する引張強度

前述より、染色温度100℃および110℃において効果的に染色されることが分かっている。これらの結果から総合的に判断し、ポリ乳酸繊維におけるミカン染色は染色温度条件100℃において、最も効率的に染色されるとともに、

著しい強度低下が見られないことが分かった。元の強度の80%以上保持することを目標としていたが、最適条件下における染色では、元の強度の99%を保持することが分かった。

4. 結び

農産物由来のバイオマス素材であるポリ乳酸繊維に対して、地元特産のミカンの枝葉による染色技術について、以下の通り工業的な染色方法を確立できた。

(1) ミカン色素を用いたポリ乳酸繊維に最適な染色方法を確立し、「エコ&ナチュラル染色」としてマニュアル化した。

(2) 上述(1)の方法において染色したものに、後加工としてUVT-70N(洛東化成工業(株))を所定の方法により処理することで摩擦および耐光堅牢度に向上が見られ、各染色堅牢度(摩擦・耐光・洗濯・汗)3級以上を達成できた。

(3) 熱に弱い特性を有するポリ乳酸繊維に対する染色後の引張強度は、染色前と比較して99%の引張強度であり、染色による強度低下は見られなかった。

また、本研究の成果を広く産業界に広めるため研究成果を活用し、ポリ乳酸繊維と綿を交織し、織り組織と染色差を生かした縫製品(レディーススーツ)の試作を行った(図3)。



図3 研究成果を活用した試作品

参考文献

- 1) 小林、山本: 愛知県産業技術研究所研究報告, 7, 136-139, 2008

付記

本研究は、「平成22年度研究成果最適展開支援事業 A-STEP フィージビリティスタディ【FS】ステージ探索タイプ(独)科学技術振興機構」により行った。