バクテリアセルロースの紙添加剤としての特性

バイオポリマー・リサーチ 火置信也, 堀 禎憲, 渡部乙比古,
森永 康, 吉永文弘
三菱製紙 日比野良彦, 小倉利允

Bacterial Cellulose ; as a New Material for Papermaking

*Nobuya Hioki, Yoshinori Hori, Kunihiko Watanabe,
Yasushi Morinaga and Fumihiko Yoshinaga*
Bio-Polymer Research

Yoshihiko Hibino and Toshimasa Ogura
Mitsubishi Paper Mills

火置信也

堀 禎憲

渡部乙比古

森永 康

吉永文弘

日比野良彦

小倉利允

Bacterial cellulose (BC) is produced by some strains of *Acetobacter*. The BC has unique network structure of fine fiber. The BC can be obtained with two typical methods, namely static and agitated culture. We have found some structural differences between these two types of BC. We, therefore, investigated the properties of the BCs for papermaking.

When these two types of BCs were added at wet-end, both tensile strength and filler-retention of the handsheets were improved. Especially, the BC from agitated culture had higher effects on filler-retention than that from static one. Thus, the BC may be useful as a wet-end additive for papermaking.

Keywords : *Acetobacter*, Bacterial cellulose (BC), retention aid, strength agent

1. はじめに

バクテリアセルロース (BC) とは酢酸菌等の微生物が生産するセルロースであり、高いヤング率に代表される特異的な物性により、近年注目を集めている素材である¹⁻³⁾。

酢酸菌が生産するバクテリアセルロースは、純粋な

Photo. 1 Cellulose producing *Acetobacter* sp. BPR 2001

Photo. 2 Bacterial Cellulose
×11,000

Photo. 3 Hardwood kraft pulp
×82.5

セルロースとして菌体外に排出される (写真1)。写真2, 3にバクテリアセルロースと広葉樹クラフトパルプの走査型電子顕微鏡写真を示すが、バクテリアセルロースでは、幅数十 nm のリボン状微細繊維が網目構造を形成しているのが観察され、パルプ繊維に比べても極端に細いことが分る。これに対して、現在広く利用されている高等植物由来のセルロースは、ヘミセルロースやリグニン等と並存して複合体を形成し、微細繊維が多数集束した形で存在している。このため、高等植物由来のセルロースからマイクロフィブリルを得るには、特殊な加工技術が必要とする⁴⁾。すなわち、バクテリアセルロースの大きな特徴は、セルロースのリボン状微細繊維が束を形成せずに網目状で存在していることである。

バクテリアセルロースの特徴をまとめると、微細な構造を有すること、セルロースとしての純度が高いこと、ヤング率が高いこと、生分解性が高いことなどが知られている¹⁻³⁾。

このように、バクテリアセルロースは既存の素材とは異なる興味深い特徴を有しており、不織布用のバンダー^{5,6)}など種々の用途への利用が研究されてきた。しかしながら、バクテリアセルロースの実用化は、音響振動板 (スピーカーコーン)^{1,7)}などの極一部の例を除くとほとんどなく、これは、バクテリアセルロースの生産性が低く、工業生産に向かないことが主な要因であると考えている。

2. バクテリアセルロースの製造方法について

2.1 静置培養と攪拌培養

バクテリアセルロースの製造法にはいわゆる静置培養と攪拌培養がある。静置培養は、菌や栄養源を含む培地を容器に入れて静置する培養法であるが、酢酸菌は好気性であるため、主に気液界面で生育し、セルロ

Photo. 4 BC from static culture ; gel-like structure

Photo. 5 BC from agitated culture ; fibers or particles

ースを生産する。一方、攪拌培養は、通常酸素を含む気体を培地に通気しながら攪拌する培養法であり、菌は培地中に含まれる溶存酸素を呼吸することが可能となる。この（通気）攪拌培養では、酸素の供給がより効率的に行われるため、BCの生産速度が速く、また対設備生産性も向上する。従って、工業生産に向けた製造方法であると言える。

2.2 製造方法による構造の差異

静置培養では、バクテリアセルロースは寒天のようなゲル状の塊り（写真4）として生産されるが、培地に剪断を加える（通気）攪拌培養では、大きな塊りは形成されず、繊維状あるいは粒状の形態をもった懸濁物質（写真5）として生産され、両者の巨視的な形態は著しく異なっている。

微視的な構造の比較として、写真6, 7に静置培養と攪拌培養で得られたバクテリアセルロースの走査型電子顕微鏡写真を示す。両者共に、微細な繊維が網目構造を形成しており、バクテリアセルロースの特徴である基本的な構造には違いがないことが分る。

更に微細な構造として、結晶性についてX線回折法および ^{13}C -NMR法を用いて解析した結果、静置培養BCに比べて攪拌培養BCの方が結晶化指数が低い、つまり非結晶領域の割合が相対的に多いということが分っている。尚、バクテリアセルロースの結晶化指数は、木材のセルロースに比べて高い⁸⁾。

3. バクテリアセルロースの紙添加剤としての特性

3.1 背景および目的

バクテリアセルロースの製紙分野での利用方法としては、バクテリアセルロースをパルプの代替として用いることが考えられる。しかしながら、我々の予備的な検討で、バクテリアセルロースをパルプの代替原料

Photo. 6 Scanning electron micrograph of the surface of the BC from static culture

Photo. 7 Scanning electron micrograph of the surface of the BC from agitated culture

として用いると濾水性が低く、また、繊維が細かいために網で漉き難いということが明らかとなった。更に、バクテリアセルロースは、原料に用いる糖の価格が木材パルプ並であり、パルプの代替原料として用いるには現時点では経済性も低い。

そこで、我々は、バクテリアセルロースを製紙用のウェットエンド添加剤として用いることを検討した。これは、バクテリアセルロースが前述の通り特徴をもった素材であり、比較的少量の添加でも有用な特性を発揮する可能性があると考えたからである。

バクテリアセルロースを紙添加剤として見ると、微細な構造を持つことから填料歩留まり向上剤として、またヤング率が高いことから紙力増強剤としての利用等が期待される。

今回の実験の目的は、ひとつは、バクテリアセルロースの紙添加剤としての特性を把握（前述の予想を確

認)することであり、ひとつは、製造方法(静置培養と攪拌培養)の違いが製紙特性に与える影響を把握することである。

3.2 実験

(1) BCの調製

菌株: *Acetobacter* sp. BPR 2001 を用いて、Fructose と Corn Steep Liqour を含む培地で、静置条件(9 cmφ シャーレに 30 ml 張り込み、7 日間)および攪拌条件(1 L ジャー、空気を連続通気、3 日間)で培養した。

得られた BC は、常法に従って洗浄した後に蒸留水で希釈して濃度を調整し、ブレンダー(オスター社製)を用いて離解(解繊)した。

(2) 填料歩留まり(灰分歩留まり)の測定

BC(静置培養あるいは攪拌培養で調製)、LBKP、軽質炭酸カルシウム、陽性澱粉等を含む紙料懸濁液を調製し、ダイナミック・ドレネージ・ジャーを用いて歩留まりを測定した。

図 1, 2 に配合を記す。未叩解の LBKP 100 部に対して、軽質炭酸カルシウム 100 部、陽性澱粉 1 部を添加したものをブランクとし、LBKP の 5% または

10% を BC に置換した。また、図 1 ではブランクにシリカゾルを 0.1 部添加し、更に、CSF 300 cc まで叩解した LBKP を用いてシリカゾル 0.05, 0.1, 0.2, または 0.4 部を添加した場合を比較として評価した。図 2 では、ブランクの LBKP の 5% または 10% を微小繊維化セルロース(MFC-100, ダイセル化学社製)に置換した場合を比較として評価した。

図 3, 4 においては、前述のブランクの配合を基準に、LBKP を BC に置換する量を変化させた。

(3) 濾水度の測定

濾水度は、未叩解 LBKP と BC を混合し(填料等は添加せず)、カナダ標準式濾水度を測定した。

(4) 引っ張り強度測定

前述の填料歩留まりの測定と同様の紙料を手漉きし、調湿後、万能引っ張り試験器を用いて測定した。

3.3 結果および考察

(1) 填料歩留まり; 既存法との比較

填料歩留まりについて、既存の方法と比較をした結果を図 1 および 2 に示す。ブランクで用いたパルプの 5% を BC に置換することにより、填料歩留まりが著しく向上しており、BC が填料歩留まり機能を有することが確認された。

Fig.1 Filler retention in Dinamic Drainage Jar ; comparison of BC with ordinary retention aid system

Fig.2 Filler retention in Dinamic Drainage Jar ; comparison of BC with ordinary retention aid system

既存の歩留まり向上剤（陽性澱粉とシリカゾルの組み合わせ）と比較しても、BCと陽性澱粉の組み合わせの方が填料歩留まりは高かった（図1）。なお、比較とした歩留まり向上剤は、未叩解パルプでは十分な填料歩留まりが得られなかったため、叩解パルプに変更した場合を中心にシリカゾルの添加量を振って実験をした。今回の検討では、シリカゾルは添加量0.2%で、填料歩留まりが飽和に達したが（図1）、BCでは飽和に数%オーダーの添加（置換）を要した（図3）。この添加量の違いは両者の表面積の差によるものと考えられる。シリカゾルがコロイド分散系の微粒子¹⁰⁾であるのに対して、離解したBC繊維は比較的大きく、数～数十 μm 程度の大きさであることが光学顕微鏡で観察される。

植物セルロース性物質を高圧ホモジナイザーで粉碎して得られる微小繊維化セルロース（MFC）と比較しても、BCは優れた填料歩留まりを示した（図2）。微細繊維の添加に伴う填料歩留まりの向上に関しては、BCもMFCもほぼ同様の作用であろうと予想され、従って、今回の結果の差異はBCの網目状微細構造（写真2）を反映したものであると考えている。

BCを含む手漉き紙表面の走査型電子顕微鏡写真を写真8に示す。BCの微細繊維が網状に存在し、填料（炭カル）を包み込んでいる処が観察される。

Fig.3 Filler retention in Dinamic Drainage Jar; comparison of BC from agitated culture with that from static one

(2) 填料歩留まり；製造方法の影響

静置培養BCと攪拌培養BCの填料歩留まりを比べると、同一の添加量では攪拌培養BCの方が高い傾向が認められた（図3）。

濾水度（CSF）に対して填料歩留まりをプロットしたところ（図4）、同一の濾水度で比較しても攪拌培養BCの方が填料歩留まりが高い。また、図4に示すグラフ中の数値はBCの添加量を表すが、攪拌培養BCの方がより少ない添加量で、より高い填料歩留まり効果が得られることが分った。

Photo. 8 Scanning electron micrograph of the surface of the handsheet containing BC and PCC

Fig.4 Filler retention versus CSF; comparison of BC from agitated culture with that from static one

Fig. 5 Reinforcing effect of BC

図4に示すように、静置培養BCと攪拌培養BCでは、ウェットエンド添加剤としての特性が基本的に異なっている。この差異が何に起因しているかについては、まだ明らかではなく、現在研究を進めている最中である。

(3) 引っ張り強度

図5に示す通り、BC添加量の増加に伴って裂断長が直線的に増加しており、紙力増強効果が認められた。

また、静置培養BCと攪拌培養BCではほぼ同等の効果であった。

4. ま と め

特徴をもった素材であるバクテリアセルロースをウ

ェットエンド添加薬品として用いることを検討した結果、填料歩留まり向上剤としての機能が特に優れることが分った。

現在、更に詳細な検討を進めているが、本研究で明らかになったバクテリアセルロースの機能を十分に活かすことによって、特殊な填料定着方法を用いず、比較的簡便に高填料紙を製造できる方法が開発できるものと考えている。

攪拌培養は、工業生産に適した製造方法である上に、得られるバクテリアセルロースの填料歩留まり機能が優れていることから、将来バクテリアセルロースの実用化の可能性のあるものと期待している。

謝 辞

実験をするに当たり御協力を頂いた三菱製紙(株)中央研究所の野村秀樹氏に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 三橋重信, 山中茂, 西美緒: 紙バ技術タイムス, 1988年3月
- 2) S. Yamanaka, et al: J. Material Science, 24, 3141 (1989)
- 3) 渡部乙比古, 山中茂: バイオサイエンスとインダストリー, 50(6), 534 (1992)
- 4) 福井克任: 機能紙研究会誌, 24, 5 (1985)
- 5) 特開昭 64-14399 号公報, 特開昭 64-14400 号公報
- 6) US PAT. 4, 919, 753
- 7) 特開昭 61-281800 号公報
- 8) 渡部乙比古, 他: 第一回セルロース研究会 Proceedings (印刷中)
- 9) 特開平 5-284990
- 10) オーケ・シェランダー: 月刊アルファ, 1991年1月

(受理: '94.7.21)