

# Structure-Property Relationship of Bacterial Cellulose Nanofiber Networks Leading to Precise Material Design

高山, 剛

<https://hdl.handle.net/2324/7157391>

---

出版情報 : Kyushu University, 2023, 博士 (農学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :

氏名	高山 剛			
論文名	Structure-Property Relationship of Bacterial Cellulose Nanofiber Networks Leading to Precise Material Design (精密材料設計につながるバクテリアセルロースナノ繊維ネットワークの構造-物性相関解明)			
論文調査委員	主査	九州大学	准教授	巽 大輔
	副査	東京大学	教授	五十嵐 圭日子
	副査	九州大学	教授	北岡 卓也
	副査	東京農工大学	客員教授	近藤 哲男

## 論文審査の結果の要旨

生物材料の利活用は、持続可能社会の実現のための重要なアプローチのひとつである。微生物の酢酸菌は、液体培地の表面に純粋なセルロースのゲル状膜（Bacterial cellulose hydrogel、BC ヒドロゲル）を形成することが知られている。液体培地中で培養するだけで優れた機械特性を示すセルロースナノ繊維のネットワーク構造体が得られるという利点から、BC ヒドロゲルは生物由来の素材として高いポテンシャルを有する。このため、医用材料を中心に、様々な応用展開のための研究開発が行われている。このような材料応用は精密な材料設計を必要とするが、酢酸菌によって作られる BC ヒドロゲルの物性は大きなばらつきを示すこともあり、その構造-物性相関の体系的な理解は十分でない。特に、高分子のゴム弾性理論をナノ繊維ネットワークである BC ヒドロゲルに適用できるかについては慎重に検討する必要がある。さらに、BC ヒドロゲルの構造は、しばしば繊維ネットワークという言葉で定性的に表現され、定量的な評価基準がないという問題がある。

本論文では、BC ヒドロゲルの精密材料設計を目指し、酢酸菌が織りなすセルロースナノ繊維ネットワーク構造と物性との相関解明を試みている。そのために、繊維ネットワーク材料の特性が顕著に現れる引張機械特性について、ナノ繊維ネットワークの微視的な挙動の可視化に基づき、変形機構を精密にモデル化している。そして、繊維ネットワーク構造を定量的に評価する手法を確立して、引張物性との相関を実験的に示している。最後に、微生物による BC ヒドロゲルの構造形成プロセスを詳細に解析することで、新奇材料設計につながる手がかりを示している。

第1章では、繊維ネットワークの特性が顕著に現れる引張機械特性について、その物性発現機構の基礎を明らかにしている。微視的な変形機構を解明するため、引張変形中の繊維ネットワークのその場蛍光顕微観察を行っている。その結果、ひずみの進展に伴い、繊維セグメントがパーコレーションしながら再配列していく様子を可視化することに成功している。また、BC ヒドロゲルの変形は、繊維全体が不均一に変形するノンアフィン変形であり、高分子ゴム弾性理論の前提であるアフィン変形の前提が成り立たないことを示している。さらに、引張変形の緩和時間測定を行い、早い緩和（1 秒）が起こった後、二次的な緩和が長時間に渡って続くことを明らかにしている。これらの結果を踏まえて、架橋点への応力集中とその開裂を伴う再配列という微視的な機構に基づいた新たな BC ヒドロゲルの引張変形モデルを提唱している。

第2章では、繊維ネットワーク構造が異なる種々の BC ヒドロゲルについて、そのネットワーク構造を定量的に解析する手法を確立し、その構造が物性に及ぼす影響の評価を行っている。性状の異なる BC ヒドロゲルを7種調製して、その引張特性とネットワーク構造との相関を検証してい

る。一般に予想されるように、ネットワークの架橋点密度が高いほど強度は向上することを示している。特筆すべきことに、架橋点密度は強度と線形関係にあるだけでなく、ひずみが小さい領域からひずみが大きい大変形領域にいたるまでの広範囲にわたる非線形的なひずみ硬化挙動をよく説明している。この知見は、BC ヒドロゲルの物性予測や、品質保証などの応用につながると期待される。

第3章では、新奇材料設計につながるユニークなナノ繊維集積構造と、酢酸菌による構造形成プロセスの解析を行っている。BC ヒドロゲルは、一般に2次元繊維ネットワークの積層構造をもつが、一方で、これとは明らかに異なるキラルネマチック構造や、数十  $\mu\text{m}$  サイズの渦構造が形成される場合も見出している。このような特殊なパターンの自発的形成を誘導することにより、複合材料化や化学修飾を経ずに BC ヒドロゲルの物性を改変できることが期待される。そのための基礎として、BC ヒドロゲルの構造形成過程における酢酸菌の集団の動態解析を行い、その運動性の制御による構造制御の可能性を示している。

以上要するに、本論文は、酢酸菌が織りなす繊維ネットワーク材料の精密設計を目指して、ナノ繊維ネットワーク材料に特有の物性発現機構の基礎を明らかにするとともに、材料利用につながる実践的な材料評価手法を構築したものである。さらに、酢酸菌による構造形成プロセスの解析を行うことで将来の新規材料設計につながる知見を明らかにしている。これらの知見は、微生物を用いた材料設計学に貢献するものと期待され、生物材料設計学のみならず、サステナブル資源科学の発展に寄与する価値ある業績と認める。

よって、本研究者は博士（農学）の学位を得る資格を有するものと認める。