

Title	ポリマー材料の流動誘起結晶化を促進する新しい技術
Author(s)	JANCHAI, KHUNANYA
Citation	
Issue Date	2025-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/19933">http://hdl.handle.net/10119/19933</a>
Rights	
Description	Supervisor: 山口 政之, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	JANCHAI, Khunanya		
学位の種類	博士 (マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 597 号		
学位授与年月日	令和 7 年 3 月 21 日		
論文題目	Novel technologies to accelerate flow-induced crystallization of polymer materials		
論文審査委員	山口 政之	北陸先端科学技術大学院大学	教授
	谷池 俊明	同	教授
	上田 純平	同	准教授
	桶葺 興資	同	准教授
	井上 正志	大阪大学	教授

### 論文の内容の要旨

The crystallization behavior of a crystalline polymer during/after flow is significantly important. Depending on the conditions including temperature, shear rate, and residence time, the growing structures varied from spherulite to orientation structures such as row-nucleated and shish-kebab structures. As known, precise morphology control is essential to the properties of final products. Shear flow influences crystallization, which significantly enhances the crystallization rate and generates orientated crystallites. The present study focused on polypropylene (PP), which is one of the most popular materials and proposes a technology to promote the flow-induced crystallization of PP. The enhanced crystallization rate and molecular orientation of PP have been achieved by the addition of a fibrous nucleating agent or long-chain branched polymers even an immiscible blend system with an applied shear history. Additionally, the crystallization behavior of bio-based polymers, such as poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (PHBH), produced from renewable resources and used in various applications, was also investigated. The

investigation results are shown in the details.

Keywords: Polypropylene, Low-density polyethylene,

Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate), Fibrous nucleating agent, Flow-induced crystallization

### 論文審査の結果の要旨

本論文は結晶性高分子の流動誘起結晶化について研究した内容である。流動誘起結晶化に関する研究はこれまでにポリオレフィンを中心に研究が進められてきたが、異種物質をブレンドした系を対象とした研究はほとんど行われていなかった。本研究では、新しい装置を設計し、流動場での結晶化を光学的に観測できる手法を確立すると共に、当該装置を用いて、結晶核剤が添加されたポリプロピレン (PP)、長鎖分岐ポリエチレン (LDPE) がブレンドされた PP、さらにはバイオマス高分子であるポリヒドロキシ酪酸系共重合体 (PHBHH) の流動誘起結晶化挙動を調べている。

PP に関する研究では、繊維形状の結晶核剤は流動誘起結晶化を促進させることに有利であることを実験的に示した。これは流動方向に繊維状結晶核剤が配列することに起因する。極めて低いせん断速度でも結晶核剤は容易に配向することから、そこからエピタキシャル成長する PP 結晶の分子鎖も高度な配向状態となり、高剛性な材料が得られる。低いせん断速度で高い配向度を得る手法として工業的な応用も期待される。

LDPE をブレンドした PP では、連続相が PP、分散相が少し粘度の低い LDPE となる系を対象とした。PP が連続相であるにもかかわらず、LDPE をブレンドすることで PP の流動誘起結晶化が著しく速くなることが初めて判明した。LDPE はせん断場で温度を下げると、急激にせん断応力が高くなり変形を生じにくくなる。その結果、連続相である PP に過剰の変形が生じ、流動誘起結晶化が生じやすくなることを明らかにした。PP と LDPE のブレンドはマテリアルリサイクルの観点からも近年、大量に使用されており、本現象を利用した材料設計が期待できる。

PHBHH の流動誘起結晶化では、一旦、結晶が融解しても、結晶の“記憶”が残る「メルトメモリー効果」が冷却時の結晶化過程でとても重要な役割を果たすことが明らかになった。特に、流動場で形成された結晶は、一旦融解した後も分子配向の緩和に要する時間が著しく長く、その結果、冷却過程において結晶化が迅速に進む。海洋分解性を示す PHBHH の最大の問題点は結晶化速度が遅すぎることであり、その問題を解決するための大きな知見となる。

以上、本研究では、ブレンド材料の流動誘起結晶化に関する学術的な知見を得るにとどまらず、流動誘起結晶化によって得られた結晶のメルトメモリー効果に関しても考察を進め、実用化に直結するような研究成果を得ている。

以上のことから博士 (マテリアルサイエンス) の学位論文として十分価値あるものと認めた。