

京都大学若手人材海外派遣事業 ジョン万プログラム  
研究者派遣プログラム

成果報告書

提出日：平成 30 年 4 月 10 日

【基本情報】

○申請者

採 択 年 度：平成 29 年度  
部 局 名 等：人間・環境学研究科関連環境学専攻  
職 名：助教  
氏 名：小西 隆士  
研究課題名：固体 NMR を用いた結晶性高分子における中間相の同定

○渡航先

国 名：アメリカ合衆国  
研究機関名：アクロン大学  
研究室名等：[研究室名] Department of Polymer Science  
[職名等・氏名] Associate Professor・三好利一  
渡 航 期 間：平成 29 年 7 月 1 日～平成 30 年 2 月 5 日 (219 日)

○渡航期間中の出張

出 張 先：Stony Brook University, Koga Laboratory  
目 的：研究相談・打合せ  
期 間：平成 29 年 8 月 1 日～8 月 3 日  
  
出 張 先：ルターシュタット・ヴィッテンベルク (ドイツ)  
目 的：国際学会 IDMPC2017 参加および発表  
期 間：平成 29 年 9 月 16 日～9 月 21 日

## 京都大学若手人材海外派遣事業 ジョン万プログラム 研究者派遣プログラム

### 〔成果〕

#### ○プロジェクトの成果及び今後の展開

##### ・研究概要

これまで申請者は高分子の結晶化に関する研究を行ってきた。結晶成長過程について、熱力学的に準安定な中間相を考慮することで理解することに成功したが、その中間相を直接観測するには至らなかった。この結晶化モデルは高分子系に限らず、準安定相が存在すればどのような系でも観測することが可能である。そこで、あらかじめ液晶相が熱力学的に準安定な状態として存在することがわかっている低分子液晶を用いて、その中間相を経由する結晶転移について明らかにすることを試みた。その目的のために結晶状態の分子の特徴を同定するのに非常に強力な固体 NMR 法を用いることにより、結晶固体のダイナミクスを測定することで中間相の役割および結晶化機構との関連を明らかにするために研究を進めた。また、それ以外のテーマについても積極的に議論しながら研究を進めた。

物質は今回のモデル分子である液晶性低分子の一つである 30CB を用いた。その結果、30CB の結晶構造における炭素分子を同定するために CPMAS 法および INADEQUATE 法により、それぞれの炭素分子に対する化学シフトを明らかにした。また、温度変化させた 30CB の CPMAS スペクトルを調べることにより、結晶構造の変化を調べると、高温になるとベンゼン環の化学シフトがブロードになることが明らかになった。また、高温で長時間アニールすると、結晶相 (Form I) から別の結晶相 (Form III) へ転移することを NMR により確認をした。また、CODEX 法により、Form III の結晶構造のローダイナミクスを測定すると、Form III を構成する一部のフェニル基が運動していること、およびその取りうるサイト数が 3 つであることがわかった。さらにその運動は単一指数関数で減少し、その温度依存性がアレニウス型であることなどを明らかにするにいたった。このように高温で結晶転移を起こすこと、その転移した結晶構造の一部のフェニル基が運動をすることはこれまであまり報告されていない非常に興味深い現象である。このような結晶構造と転移の関係を明らかにすることは、当初の目的でもある中間相から安定相への結晶転移を明らかにする可能性があるため今後研究を進める。

##### ・国際共同研究の立上げ・ネットワークの構築

今回の研究成果は上記のものであるが、人環に戻った後も、別の測定手段を用いて上記の液晶の結晶化の研究を続けることを取り決めた。上記内容で科研費も申請し、お互いに知見を共有しながら研究を進めることを約束した。上記内容以外にも高分子の結晶化についての研究相談も行った。今後の研究において、三好研究室から高分子物質のひとつであるポリ乳酸の提供を受け、ポリ乳酸の研究を進めることを約束した。それ以外の研究だけでなく様々な面での今後の協力を相談した。

渡航中に参加した学会では、海外で活躍する研究者と議論を行うことができた。また、滞在中に著名な研究者が研究室を訪問されたが、その中でも、高分子結晶学の権威である Lotz 博士との議論において中間相を経由する結晶化の今ある問題点について指摘していただき、今後の研究にとって非常に有益な議論であったと思っている。

##### ・国際共著論文の投稿・発表等の状況、国際学会等での発表状況 [予定を含む]

### 〔論文〕

投稿済み

1. “Characterization of the Slow Molecular Dynamics of Poly(L-Lactic Acid) in  $\alpha$  and  $\alpha'$  Phases, in a Glassy State, and in a Complex with Poly(D-Lactic Acid) by Solid-State NMR”

京都大学若手人材海外派遣事業 ジョン万プログラム  
研究者派遣プログラム

Wei Chen, Wenxuan Zhou, Yuta Makita, Shijun Wang, Shichen Yuan, Takashi Konishi, and Toshikazu Miyoshi  
Macromolecular Chemistry and Physics, **2018**, vol. 219, p. 1700451(1-11).

準備中

2. 「液晶における結晶構造」についての論文を共著で執筆中
3. 「高分子の立体規則性に対する結晶構造の違い」についての論文を共著で執筆中

[学会発表]

準備中

1. 「液晶における結晶構造」についての発表
2. 「高分子の立体規則性に対する結晶構造の違い」についての発表

・在外研究経験によって習得した能力等

これまで行うことのできなかった固体 NMR 測定を実際に行い使用することで、NMR の解析が身近になった。また、そのレクチャーも受けることができたので、理論面からも基礎から学ぶことができた。

今回の訪問の担当教員である三好先生からアメリカでの科研費に当たる National Science Funding (NSF) についての現状や実際に自分が獲得したときに気をつけていることなどを、自分が実際に獲得した提案書を見せていただきながら詳しく教えてもらった。また、そこからどのように博士課程の学生を雇って、どのように卒業させ、どのように就職させたかを短い訪問であったが、非常に詳しく教えていただいた。また、実際に博士を取って卒業する学生も在籍していたので、アメリカにおける教育・研究の一連の流れがよくわかった。

また、この大学は他の研究室とも非常に近いので、他の教員や学生からも生の声を聞くことができ、アメリカの研究・教育システムをよく理解できたと思っている。

感じた率直な意見は、日本のシステムと似ているようで非常に異なるというもので、今回の経験がすぐに日本のシステムに適用はできないが、これから取り入れられる部分はじっくりと考えていきたい。

・在外研究経験を活かした今後の展開

今回の訪問によって、初めて行った固体 NMR 法を用いた研究、また、受入研究者の三好先生との研究相談を通じて、新たな研究スキルの獲得だけでなく、研究の幅が確実に広がった。また、今後も研究だけでなく様々な面での協力を約束した。具体的にはサンプルの提供を受け、それぞれ得意とする研究手段を用いて、共同で研究を進めていくことをきめた。さらに今回の長期滞在中に三好先生だけでなく、アメリカでのコネクションができた。今後、研究の研究活動に生かしていきたい。また、教育に関しては上記のとおり、すぐには変化を起こすことは難しいが、積極的に今回の経験を取り入れていきたい。

京都大学若手人材海外派遣事業 ジョン万プログラム  
研究者派遣プログラム

英文成果報告書

○申請者情報

部 局 名 : Graduate School of Human and Environment Studies

職 名 : Assistant Professor

氏 名 : Takashi Konishi

研究課題名 : Characterization of Mesophase in Semicrystalline Polymer Using Solid State NMR Spectroscopy

渡 航 期 間 : Sep. 1, 2017 - Feb. 5, 2018

○渡航先情報

国 名 : The United States of America

研究機関名 : The University of Akron

研究室名等 : Department of Polymer Science

受入研究者名 : Toshikazu Miyoshi

○渡航報告

1. Environment of my visit destination

I had visited Dr. Miyoshi and studied at Miyoshi Laboratory, College of Polymer Science and Polymer Engineering, The University of Akron, for seven months from July 2017 to February 2018. College of Polymer Science and Polymer Engineering is famous for polymer science research, and has a large number of famous laboratories specialized in macromolecular and soft matter. Dr. Miyoshi is conducting experiments on the crystallization of polymers using the solid state NMR method. He is one of the top young researchers in the field of polymer crystallization and I believe that he will become a leader for the future polymer research.

Miyoshi Lab consists of Dr. Miyoshi, four PhD students, three Master course students and the other visiting professor from Chinese university. During my visiting period, a master course student got a job, a PhD student got a doctorate, the other visiting professor returned. In this way, Miyoshi Lab is an active laboratory. Most of the members are international students from China. Everyone in the lab immediately accepted me, and I was able to enjoy a research life. All of faculties and students in this college is intimate and know each other well. Of course, the faculties often not only discuss but also collaborate with each other. Lending and borrowing of equipments are done very frequently, and interactions between researchers are active. I seemed that they get along well not only in their research but also in their life. I used to have lunch with some faculty members.

In this department, there is PAM Lecture which calls one researcher every week and gives a lecture about 1 hour to the students and teachers to which they belong. This will bring students to the opportunity of new research, and at the same time, discuss with the invited researchers and exchange with faculty members belonging to and develop research after that (through collaboration and joint holding etc.) There is an intention. In this way, I thought that it was a well thought-out program how to excel study in Department as a whole.

京都大学若手人材海外派遣事業 ジョン万プログラム  
研究者派遣プログラム

The department has PAM Lecture program. The program asks a famous researcher for each field give his/her lecture about 1 hour to the students and faculties every week. The program makes the students touch new research fields, and at the same time, makes the faculties discuss or exchange with the invited researchers (including collaborations). In this way, I think that the program is a well thought-out program how to excel studies in the department as a whole.

One of the most surprising things in this visit is that there are many Chinese students. They comes to The university of Akron not only as PhD sturdents but also as master's course students of the graduate school using the program called "3 + 2 program".

## 2. Studies

A purpose of this visit was to get many knowledge about new research fields, especially a solid-state NMR method that I have not done. In this study, crystal transitions in liquid crystal material, 3OCB, have been investigated by NMR method. I have investigated the characterization and slow dynamics of the crystals using four kinds of solid-state NMR techniques, CP/MAS, INADEQUATE and Dipole Dephasing and CODEX methods. First, in order to identify the chemical shift of the stable crystal, it was carried out by the CP/MAS, INADEQUATE and Dipole Dephasing method. When the stable crystal annealed just below the melting point, the stable crystal transforms into another crystalline phase. The transformation was revealed by the CP/MAS method. In order to identify the newly formed crystal structure, INADEQUATE and Dipole Dephasing methods were performed. The CODEX method shows that some phenyl groups in the new crystal structure transferred at high temperature have slow dynamics. This phenomenon has never been observed so far and is a very interesting phenomenon.

## 3. Presentation (Attachment: slides1, slide2, slide3, slide4)

During this visit, we did two research presentations and one conference report at the group meeting in Miyoshi Lab and one poster presentation at the international conference. One of two research presentation (slide1) is the polymer crystallization using X-ray scattering method which have been studied before this visit. In this presentation I presented the basic explanation on X-ray technique, the brief results of the X-ray studies and the purpose of my study during this visit. In the second research presentation (slide2), we discussed the research results during the 7 month stay. The conference report (slide3) is the reviews of the conference in which I participated. In the report, I reviewed all oral presentations in the conference and reported from my perspective to the students who did not participate in the conference. At the group meeting, other students also do research reports four times a year and literature reviews four times a year.

During this trip, I did a poster presentation (slide4) at the international conference in Germany as mentioned above. This meeting is not so large, and thus good exchanges were attempted.

京都大学若手人材海外派遣事業 ジョン万プログラム  
研究者派遣プログラム

4. Interaction with researchers (Attachment: photo1)

I actively discussed with the students and faculties. Due to Mr. Miyoshi's consideration, I was able to participate in a small research group in which volunteer faculties in the department discuss with each other. I got a very meaningful discussion.

During this visit, I visited the laboratory of Dr. Koga of Stony Brook University. I could discuss the current research. I was able to spend a very good time.

As mentioned above, during this trip I gave a poster presentation at the international conference in Germany, but it was not a big conference and I could have a good exchange with others.