NMR イメージング法の固体材料への応用

齋 藤 公 児*

Application of NMR Imaging to Solid State Materials

Koji SAITO (Nippon Steel Corporation Advanced Technology Research Labo. 20-1 Shintomi Futtsu City, Chiba, 293-8511, JAPAN)

NMR imaging is most widely known, where the method has become an invaluable tool complementing X-ray tomography. But in the first reports of NMR imaging, both medical and materials applications were considered. Though the achievable spatial resolution is limited practically in fluids and soft solids, it was known already that NMR provides image contrast is fundamentally different from that of other methods. The contrast is determined not only by the density of observed nuclear, but also by the numerous other parameters, which are measured in NMR spectroscopy to investigate the molecular characteristics of condensed matter. These parameters include relaxation parameters which depend on the physical properties of the sample. In solids, also the size and orientation dependence of different spin interactions can be analyzed for contrast parameters. In this report, a basic principle of NMR imaging and a industrial application of NMR imaging (solvents ingress to rubber) are shown. And also, NMR-MOUSE, which is typical simple technique, has many applications in order to clarify properties at outside. By mapping suitable NMR parameters over the sample volume, structures invisible to other methods may be determined. Within the limits imposed by the probe and magnet dimensions the method is nondestructive to the sample.

Key Words : NMR, NMR imaging, contrast parameters, solid state materials, NMR-MOUSE(outside NMR)

1. は じ め に

NMR (Nuclear Magnetic Resonance : 核磁気共鳴) 法はその名の通り, N (Nuclear 核), M (Magnetic 磁気/磁場) R (Resonance 共鳴) で説明できる. ほとんどの元素には核スピンの存在し, それらは幸運なことにほとんどが NMR 測定の対象(感度の善し悪しはあるが)となる. NMR 法は簡単には, N(核)を M(磁場)中に置くと, エネルギー分裂が生じ, その分裂の大きさに合わせて, R(共鳴: そのエネルギーに合わせてラジオ波で共鳴)を起こさせる方法である. 得られる情報は, 化学シフトと呼ばれる化学構造情報に敏感な数値で, 隣にどのような元素があるかに強く依存して, その共鳴位置が異なる. X線と比較すると, 化学構造の短距離情報に敏感であることから, ゴム産業や高分子化学や有機材料科学の分野で広く利用されている. 日本に NMR 実験の装置は非常に多く導入されており, 製造業に携わる企業では, 各社 1 台程度は保有している場合が多い. しかし 10 年くらい前までは, 高分子以外の分野に関する実用固体材料解析に NMR が非常に有効であった

という報告例はあまり多くなく, 固化する前の塗料の化学構造解析等が主であった¹⁾. これは, この手法が高分子以外の産業に関わる実用固体材料に対してあまり有効な情報を与えない, あるいは与えることができないと考えられていた結果と思われる. その原因は化学シフトのみが固体 NMR の重要な情報と考えられていたためであろう. しかし先に説明した化学シフト以外に, NMR 法から得られる特筆すべき情報には, 核磁気緩和(relaxation)時間がある. 緩和現象は他の分光法(IRやラマン)でも観測されるが, 核磁気緩和の特徴は「その時間(緩和時間)が簡単に測定できるくらいに十分遅い」ことが特徴である²⁾. つまり, こ

*新日本製鐵(株)先端技術研究所(〒293-8511 富津市新富20-1)主幹研究員. 理博. 昭和59年, 名古屋工業大学大学院化学系修士課程修了. 同年, 新日本製鐵(株)入社, 現在に至る. 専門は, 物理化学, 核磁気共鳴(固体NMR及びNMRイメージング)とその実用材料への応用. (社)高分子学会NMR研究会運営委員長. (社)日本分析化学会理事. 日本核磁気共鳴学会理事. 他

の緩和時間は μs 程度以上に遅く且つ化学構造やその存在状態に敏感で、様々な物質や材料の特性と良く相関している場合が多い。例えば高分子での架橋密度や劣化状態等はその緩和時間に顕著な差を与える場合が多い。その緩和時間をコントラストのベースに利用したNMRイメージング法³⁾は、今や脳ドック、血流計測を含めて医療での臨床分野では欠かすことの出来ない非破壊検査法となっている。最近になって、高い磁場勾配の実現等のハード面の進歩によって、NMRイメージング法は実用材料への応用が広がって来ている⁴⁾。本手法は、緩和時間が劣化等の材料内部構造の情報を反映したり、加熱等による経時的な変化と敏感に関係していることから、それらをコントラストとして非破壊で観測できるため、今後の発展が強く期待されている。特に鉄鋼プロセスや周辺材料系は不均一な材料が多く、分布や化学変化等の情報が必要な場合も多い。筆者らは様々な鉄鋼プロセス及びその周辺材料に関して、NMRでの化学シフトとは別の特徴である緩和時間を基本原理として利用されているNMRイメージング法の応用を実施している。本稿はゴムに近い材料を意識し、それらに関する応用例を中心に解説する。

2. NMR イメージング法の概要

NMRイメージングの原理を図1に示す。基本的にNMRで使用される静磁場中に試料を置いた場合、試料が感じる磁場強度は同じであるため、図1中での■と●の区別はできない。しかし、外部から傾斜磁場が与えられた場合、■と●の感じる磁場強度がわずかに異なるため、その違いを位置情報に転換することで、画像化が可能となる。画像化には、信号強度以外にもNMRの持つ緩和時間をコントラストパラメータとして利用し、濃淡をつけることができる。本手法の特徴は、①非破壊3次元内部計測手法であること、②様々なコントラストが利用できること、③変化や流れの測定ができることにある。基本となる磁石や分光計という通常のNMRに必須な装置以外には、図2に示したように磁場勾配を発生する電源と磁場勾配コイル、および検出するためのプローブである。特にプローブは対象

材料に応じて、様々な形態が存在している。測定後はフーリエ変換等により、画像を構築する。基本的にNMRの原理から、検出感度は高いとは言えない。また検出核は ^1H で、空間分解能も $1\mu\text{m}$ 以下にならない。しかしながら、コントラストパラメータが多様であり、条件の最適化ができれば、非破壊性を活かした応用が可能である。実用材料への応用は歴史もせいぜい10年程度であるが、ゴムや柔らかい高分子材料の非破壊内部解析への試みは、線幅が狭く技術的にも比較的容易なため多くの実施例がある。また最近では新たな装置開発や手法開発が進み、固い材料への応用や材料中の流体流れ解析等、様々な分野への適用が拡大している。特に実用材料には、不均一材料が多く存在し、その非破壊計測法を利用した解析の果たす役割は大きい。具体的な例として図3に、オイルガスケットへのオイルの膨潤による変化の場合を示す⁴⁾。このような技術を利用して、破壊前の内部情報を検出することができる。本手法を利用して様々な変化過程の解析や連続定点観測・解析等で、実用材料の新しい知見を得ることができる。

3. コントラストパラメータ⁵⁾

NMRイメージングには緩和時間がコントラストパラメー

図2 NMRイメージング法に必須となる磁場勾配電源及び磁場勾配コイルと検出プローブ

図1 NMRイメージング法の原理

図3 オイルガスケットでのNMRイメージング結果

Interface in Unfilled NR/SBR Co-Vulcanizate

図4 ゴムにおけるコントラストパラメータの寄与

図5 架橋度の異なるゴム材料での測定法と得られるコントラストの差違

タとして重要な役割を果たしていることを先に説明した。ここではゴム系の材料で、具体的に解説する。図4に、典型的な天然ゴムと合成のスチレンブタジエンゴム（以下NR, SBRと呼ぶ）を貼り合わせた試料のNMRイメージングの結果を示した。NMRイメージングでの標準的な手法であるスピネコー法では、両者の界面部分が非常に差違が明確である。一方NRとSBRの差違は明確ではない。スピネコーでのコントラストパラメータであるエコー時間の比をとると明確になるが、逆に界面部分はあまり明確ではなくなる。このようにコントラストパラメータの選択が非常に重要で、緩和時間 T_1 と T_2 に依存していることが図4を見ると一目瞭然である。

コントラストパラメータは緩和時間だけでなく、他にも色々ある。図5にポリイソプレン製で3種類の架橋密度

の異なるゴムのNMRイメージングの結果を示した。普通のスピネコー法、双極子相互作用を強調したdipolar-filter法、更に2量子、3量子を利用した各qunatum-filter法の4種類の測定結果は3種類の架橋度の異なる試料によって、そのコントラストが変化することがご理解いただけと思う。このようにコントラストが異なる原因は、利用している測定法がどのコントラストパラメータに強く依存しているかである。図5の左側に示したグラフがその挙動をよく説明している。その他ゴムに外部から圧力を掛けたときの内部の状況変化や加熱したときの挙動等、様々な状況でもコントラストパラメータを選ぶことで、多くの情報を得ることができるため、ゴム系材料へのNMRイメージング法の応用例は非常に多い⁴⁾。

4. ゴムベルト材料への溶液の浸透過程解析⁶⁾

製鉄所では原燃料の搬送に多くのゴムベルトが利用されている。実際には図6に示したようにゴムベルトが膨潤し、搬送不能に陥るトラブルが多々あった。その主原因は、ゴムベルトへのタールの浸透と考えられるが、そのメカニズムは不明な点が多かった。そこでゴムベルトにタールがどのように浸透し且つそのメカニズムを検討するために、タールのモデルとして、ピリジンとアセトンを用いた。このモデルと実際のタールを使用して浸透過程をイメージング法で非破壊追跡した。

ゴム搬送ベルトはポリブタジエン系で張力強化の意味で、ナイロン繊維での強化が施されている。測定は9.4TのWB-SCMで58T/mの磁場勾配下で、Chemagnetics (VARIAN) CMX-400 Infinity 及び自製のプローブで行った。1次元のイメージング測定を共鳴周波数は236.82 MHz、パルスシーケンスはquadrature echo sequenceを使用し、 τ 時間は60 μ sで実施した。代表的な積算回数は

図6 ベルトへのタール浸透の概念図

図7 NMR一次元イメージングの測定結果

32回程度で、約0.5時間毎に測定を実施し、in-situで浸透過程を追跡した。磁場勾配量が一定であるため、試料を機械的に動かす事で位置情報を得た。図7に典型的なNMRイメージングの一次元の測定結果を示した。ひと固まりの測定結果の中はFID信号の集団であることが容易にわかり、それぞれが測定に際して試料位置を動かした結果に対応している。つまり横軸は位置情報を反映している。この各FID信号に、例えばdouble-exponential曲線をfitさせ、 T_2 のlong成分とshort成分を得て、各位置における T_2 値や成分比をつなぎあわせる事でイメージングprofileを作り出すことができる。アセトンとピリジン溶媒の浸透現象追跡をイメージング法で追跡した結果を図8に示した。時間経過につれて、溶媒がゴムベルト中に浸透し、徐々に信号が増加していることが明らかにわかる。また興味深いことに、ナイロンコード以降への溶媒の浸透は観測されず、張力強化のためのナイロンコードが溶媒による膨潤も防いでいたことがわかった。この結果を利用して $Y=AX^B$ (Levenburg-Marquardt)の回帰でフィッティングした場合⁵⁾、A、Bが浸透過程の性質を表すパラメータとなる。一般にBの値が0.5程度でFickian型拡散、1.0程度でCase II型拡散と考えられる⁶⁾。解析の結果、ピリジンはCase II型拡散、アセトンはFickian型拡散と帰属された。上式を解くとアセトンでは($A=0.39$, $B=0.42$, $D=2.11 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{sec}$)、ピリジンでは($A=0.48$, $B=0.93$, $D=2.54 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{sec}$)と拡散係数を得ることで、コンベアベルトの膨潤のメカニ

図8 ベルトへのアセトンとピリジンの浸透過程の差異

図9 ベルトへのタールの浸透過程のベルト自身の膨潤の変化挙動

ズム等を検討する上で貴重な情報を得た。実際の現場で上記の知見を利用して、タールでの浸透過程実験を実施した。タールはピリジンやアセトン以外に様々な溶媒が混在しており、その浸透過程のメカニズムは非常に複雑で、図9に示すようにタールの浸透パターンとゴムの膨潤パターンが異なることがわかった。観測は先に説明したように、タールにコントラストを合わせる実験とゴムにコントラストを合わせる実験を併用することで、両者の挙動を知ることができた。その結果、タール揮発成分の挙動が表面側でfluxが強く作用しているためと考えられる。また他の溶媒成分がFickian型拡散とCase II型拡散でベルトに浸透していく現象が混ざり合った挙動となっていると考えられる。2つの混合溶媒の系で同様の実験を繰り返すと、表面でのfluxが減少するにつれてFickianからCase IIに移行することがわかっている⁵⁾。この場合も同様の解釈となると考えている。実際の現場のようにタール中の揮発成分が多く存在している場合には、まずタール中のアセトン等の成分がFickian型拡散で浸透し、その後揮発成分が表面近傍でなくなるにつれて、ピリジン成分等によるCase II型拡散に変わっていくと推定できる。またその結果、膨潤挙動は時間遅れが生じてゆっくりと起こっている。このように、NMRイメージング法は材料に液体等が浸透する過程を非破壊で解析し有効な知見を与える方法であることがわかる。液体の浸透を観察できることは、逆に液体の乾燥を見ることも可能であり、我々は本手法を利用して材料の乾燥過程の解析も行っている⁷⁾。

5. 屋外でのNMRイメージングの概念を利用する例⁸⁻⁹⁾

最近実際に現場で使用されている材料をその場で診断したいというニーズが出てきている。つまり、従来実験室を中心とした分析研究者もフィールドワークをする必要があり、屋外で活用できる分析・診断法の確立が急務となりつつある。従来NMR法は実験室レベルでは高分子皮膜の劣化解析に有効であったが、屋外での使用は不可能であった。最近 Bluemich らによってNMR-MOUSE (MO bile Universal Surface Explorer) 法¹⁰⁾が開発され、屋外でのゴムタイヤ等の実材料の測定・解析が可能であることがわかってきた。その概要図を図10に示した。従来の超電導磁石の代わりに天然磁石を組合わせて、NMRイメージングで説明した磁場勾配機能を磁石自体に付与しており、全体のシステム構成も非常にコンパクトになっている。100 Vの電源さえあれば、屋外でもイメージングの測定が可能となる。屋外での自動車用タイヤの劣化挙動等への応用を、今回筆者らは鉄板上にコートされた高分子皮膜の劣化解析にNMR-MOUSE法を適用してみた。

鉄板上(1.5 mm厚)に500 μ m厚のpolyvinylchloride (PVC)がコートされているものを試料とし、それらをS

Schematic drawing of the NMR-MOUSE

図10 NMR-MOUSEでの磁石構造

図11 NMR-MOUSEの装置概要

WOM (Sunshine Weather Of Meter) 装置にて、紫外線照射 (280~450nm, 370W/m², 約2時間) と水滴噴霧 (約20分) を1サイクルとする劣化処理をそれぞれ0, 100, 300, 500, 1000, 2000, 3000時間行った。

測定は自作のNMR-MOUSE装置²⁾で行い、 T_2 の測定は改良型steady-state CPMGシーケンスで行った。共鳴周波数は、約21.4MHzであった。基本となる装置構成を図11に示した。鉄板の有無による影響の比較のために行った T_2 測定は、上記試料を鉄板から引き剥がした後、NMR-MOUSEで行い、同時にChemagnetic社のCMX-300でも行った。NMR-MOUSEでの測定時間は、約15分であった。

測定結果は緩和時間が2種類存在するので、double-exponentialで緩和時間を算出すべきであるが、鉄板が存在する場合、slow成分の磁化の減衰状況がノイズが高いため明確ではないことから、mono-exponential関数での処理を行った。図12に鉄板上の皮膜の測定の様子と劣化処理0時間(未処理)と3000時間の試料のNMR-MOUSE法で測定した結果を示した。明らかにNMR-MOUSE法で、鉄板上のPVCの T_2 を測定できていることがわかる。また3000時間の劣化処理試料の T_2 が、未処理

図12 NMR-MOUSEでの測定結果

図13 NMR-MOUSEでの測定結果

の試料のそれと比較して短くなったことがわかった。図13に各劣化処理をした試料について、NMR-MOUSE法で鉄板有りと無しの場合、及び鉄板から剥がし通常の固体NMRで測定結果を併せて示した。 T_2 の絶対値は異なるが、様々な高分子の劣化について既に報告されているように、 T_2 が減少する傾向は一致している。また、劣化処理が初期の頃に対しても、非常に鋭敏に T_2 が変化していることがわかり、本法はPVCの初期劣化に対する感度が高いと考えられる。このPVCの T_2 の減少の理由として、紫外線照射に伴うラジカル濃度の向上、それに伴う化学結合の切断、紫外線照射に伴う試料温度の上昇による揮発分の減少等が考えられ、結果としてPVCのmobilityが失われ、dipolar-coupling強調されたためと推定される。

以上のようにNMR-MOUSE法で、鉄板上にコートされたPVC皮膜の劣化程度を簡易的に判定できることがわかった。SWOMでの劣化処理は、自然の天候をモデルに作られており、鉄板上の高分子皮膜の劣化試験として広く使用されている。我々はポリエステル系の高分子皮膜でも同様の結果を得ており、今後本手法が屋外での鉄板上の高分子皮膜の劣化判定に活用できると考えられている。また

最近問題となっている屋外でのコンクリート内部劣化診断にも応用可能と言えよう。また、原理がNMRイメージングであるので、先述したような溶媒の浸透過程の解析も可能である。

6. ま と め

最近のNMRイメージング手法に関して、ゴム材料や鉄鋼関係周辺材料への応用例や屋外利用への展開を中心に解説した。臨床分野では汎用であるNMRイメージング法も、その材料への応用はまだ始まったばかりと言っても過言でない。しかしNMRイメージング法は、従来の他の手法にない、化学構造やその状態に敏感であり、様々な物質や材料の特性と良く相関している緩和時間をコントラストのベースに利用している。同時に非破壊で材料内部構造の情報が得られ且つ経時的な変化を観測できるため、今後の材料への応用発展が強く期待される。本総説では割愛したが、筆者らは600℃まで加熱しながら材料内部を観測できる装置を開発して、石炭の軟化溶融過程の観測に成功している¹¹⁻¹³⁾。材料の開発には、必ずそれを観測・解析する手法が必須であり、NMRイメージング法の特徴を活かした応用が益々進み、新たなプロセス・材料創出へと繋がることを期待する。

References

- 1) Mamezuka, H.: *Tetsu-to-Hagane*, **77**, 2179 (1991)
- 2) Saito, K.: *Feramu*, **8**, 43 (2003)
- 3) Lauterbur, P.C.: *Nature*, **242**, 190 (1973)
- 4) Bluemich, B., Bluemler, P., Saito, K.: Ando, I., Asakura, T. Ed 'Solid State NMR of Polymers', Elsevier, 123 (1998)
- 5) Bluemich, B.: "NMR imaging of materials", Clarendon Press, Oxford, 2000
- 6) Saito, K.: *Bouseikanri*, **48**, 1 (2003)
- 7) Saito, K., Kanehashi, K., Saito, Y., Godward, J.: *App. Magn. Reson.*, **22**, 257 (2002)
- 8) Saito, K., Zimmer, G., Bluemler, P., Bluemich, B.: *Adv. Mater.* **9**, 987 (1997)
- 9) Bluemich, B., Bluemler, P., Eidmann, G., Guthausen, A., Saito, K., Zimmer, G.: *Magn. Reson. Imaging*, **16**, 479 (1998)
- 10) Eidmann, G., Bluemler, P., Bluemich, B.: *J. Magn. Reson.*, **16**, 479 (1996)
- 11) Saito, K., Kanehashi, K., Komaki, I.: *Annu. Report. on NMR Spectroscopy*, **44**, 23 (2001)
- 12) Saito, K.: *Materia*, **41**, 878 (2002)
- 13) Saito, K., Hatakeyama, M., Komaki, I., Katoh, K.: *J. Mol. Struct.*, **602**, 89 (2002)

日本語表記参考文献

- 1) 豆塚廣章：鉄と鋼，**77**，2179 (1991)
- 2) 齋藤公児：ふえらむ，**8**，43 (2003)
- 6) 齋藤公児：防錆管理，**48**，1 (2003)
- 12) 齋藤公児：まてりあ，**41**，878 (2002)