

# 高分子材料への時間領域核磁気共鳴 (TDNMR) 法の活用

原 英 之

## 1 はじめに

核磁気共鳴 (NMR, nuclear magnetic resonance) 法は、強い磁場の中に試料を置き、核スピンの向きを揃えた分子にパルス状のラジオ波を照射し、核磁気共鳴させた後、分子が元の安定状態に戻る際に発生する信号を検知して、分子構造などを解析する手法である。化学、物理学、生物学、医学、農業、食品、バイオテクノロジー、医薬品、高分子など、さまざまな分野で使用されている。NMRには、高分解能NMRと低分解能(低磁場)NMRの2種類がある。高分解能NMRは、小さな分子からタンパク質や核酸などの大きな分子までの構造決定やダイナミクスの解析に威力を発揮する。装置には大きくて重い高磁場の超伝導マグネットが使われており、高価で、制御された環境に設置しなければならない。一方、低磁場NMRは、時間領域核磁気共鳴(TDNMR, time domain NMR)とも呼ばれ、構造解析の用途には使われないが、運動性の違いから、試料中の分子の物理的性質を評価するために用いられる。装置は小型で、低磁場(0.4 T以上)のため永久磁石をベースにしており、高分解能NMRシステムに比べてはるかに安価で、設置環境の要求も少ないため、研究所だけでなく工場でも使用できる。TDNMR法の主な利点は、測定の簡便さと速さ、最小限の試料準備、無溶媒・無化学廃棄物、非破壊、分析者への依存度の低さなどである。これらの利点を活かして、TDNMR法は時間と労力のかかる湿式化学法の代替法として、産業界の品質管理に利用され注目を集めている。高分解能NMRとTDNMRの違いを表

表 1 高分解能 NMR と TDNMR の違い

	NMR	TDNMR
周波数	例) 500 MHz	例) 20 MHz
磁 場	11.7 T (超電動磁石)	0.47 T (永久磁石)
データ処理	FT	緩和曲線
観測対象	核 $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{15}\text{N}$ , $^{19}\text{F}$ ...	核 $^1\text{H}$ , $^{19}\text{F}$
試料の形状	溶液 (固体)	気体以外
試料管	例) $\phi$ 5 mm	例) $\phi$ 10 mm
用 途	構造解析	物性評価

1 に示す。

## 2 TDNMRの基礎<sup>1)</sup>

NMRは主にプロトン(水素原子)を観測する。観測対象であるプロトンは正の電荷を持ち、回転運動をしている。荷電粒子が回転すると核スピン(磁気モーメント)が発生し、その大きさは角運動量と磁気回転比の積で表される。磁気回転比は、核種について一定の値をとる。簡単のために、プロトンを小さな磁石、あるいはコンパスに見立てて考えてみよう。地磁気のない場所、すなわち外部磁場のない場所にコンパスを置いた場合、コンパスは一定の方向(北)を指さず、ランダムな方向を指す。一方、外部磁場のある場所、すなわち地磁気のある場所に置いたコンパスは、一定の方向(北)を指し示す。この状態を平衡状態という。平衡状態から向きを変えるには、外部からエネルギーを加える必要がある。これが共鳴による励起に相当する。受け取ったエネルギーは周囲に放出され、元の状態(北向き)、すなわち平衡状態に戻ろうとする。これを緩和機構と定義している。つまり、緩和機構では、まず磁場中にある試料に電波を照射して、核スピンを反転させる。反転したスピンは元の安定な状態に戻ろうとするが、この戻る時間を緩和時間と呼ぶ。

次に、水素原子に戻って、NMR信号が実際にどのように観測されるかを見てみる。水素原子には磁気モーメントがある。この磁気モーメントを持つ原子核を外部磁場に置くと、ラーモアの歳差運動と呼ばれるコマ回しのような動きをする。このとき、磁気モーメントの方向は外部磁場と平行か反平行になる。つまり、磁気モーメントには上向き回転と下向き回転の2種類がある。磁気モーメントが外部磁場と平行な回転はエネルギー的に安定で、 $\alpha$ 状態と呼ばれる。逆向きに平行な方は $\beta$ 状態と呼ばれる。エネルギー的に不安定な反平行状態が存在する理由は、私たちの住む世界には熱エネルギーが存在するからである。絶対零度の世界では、すべてのスピンは $\alpha$ 状態であるが、熱エネルギーが存在すると、反平行状態も存在することになる。このときの存在比は、ボルツマン分布に依存する。TDNMRに用いられる

NMRは約20 MHzのラジオ波を用い、この周波数に対応する磁場は約0.47 Tである。図1Aは、水素原子の振る舞いをベクトル化したものである。例えば、上向きスピンは図1Bのように座標軸のラーモア歳差運動として表すことができる。実際には、核スピンは一つではなく、多数観測される(図1C)。そこで、それらをベクトルの和として考えると、図1Dに示すように、外部磁場中のスピンはz軸に沿った磁気モーメントを持つモデルとして考えることができる。したがって、外部磁場中に置かれた試料の水素原子は、z軸方向を起点とした磁気モーメントを持つことになる。外部磁場中に置かれた試料は、熱的に平行であり、z軸に沿った配向を持つ。この試料にパルス状のラジオ波を照射すると、スピンを反転させることができる。スピンを反転させることで、磁気モーメントの向きを任意の方向に変化させることが可能である。この方向はラジオ波のパルス照射時間に依存する。パルスラジオ波の照射が終了すると、磁気モー

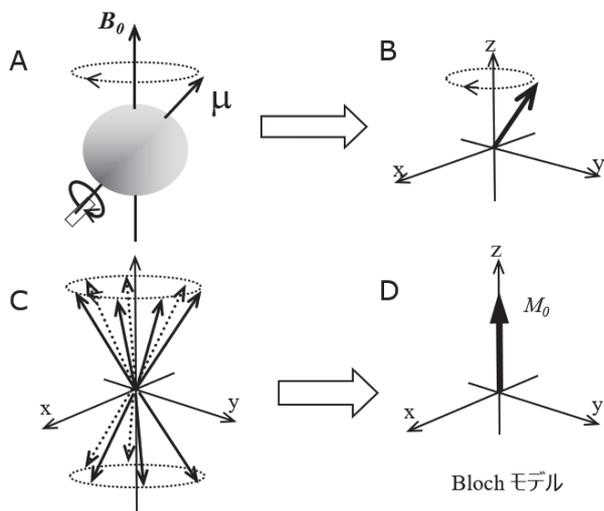


図1 核スピンのベクトル表示  
自転している核スピンは磁気モーメントをもつ。静磁場中では磁気モーメントの集まりはz軸方向のベクトルとして表される

メントは初期状態、すなわちz軸方向に戻る。この戻る機構を緩和といい、戻る時間を緩和時間という。

緩和機構には2種類あり、一つ目は横方向緩和またはスピンスピン緩和と呼ばれるものである(図2A)。これは核スピンのxy平面上で拡散していく様子を表す現象である。x軸から90度のパルスを加えると、磁気モーメントはy軸方向に向きを変える。90度倒されたスピンはスピン間の相互作用あるいは、磁場の不均一性などの影響により、xy平面上で拡散していく。y方向の磁気モーメントの大きさをモニターすると、信号強度が徐々に減少していく様子が観察される。この減衰を自由誘導減衰(FID)と呼ぶ。一般に、この減少は指数関数で表され、この時の時定数を $T_2$ と定義する。

二つ目は、パルスラジオ波によって90度倒れたスピンのz軸上にベクトルを回復する、縦緩和あるいはスピン-格子緩和と呼ばれる緩和メカニズムである(図2B)。x軸方向から90度のパルスを印加すると、90度反転したスピンは前述のスピン緩和によりxy平面上で緩和するが、同時にスピンは元の状態、すなわちz軸上のベクトルを回復する。90度パルスを再度印加することで、この回復の度合いを観察することができる。この回復の様子は指数関数を反転させた関数で表される。この時の時定数を $T_1$ とし、 $T_1$ と $T_2$ は常に $T_1 \geq T_2$ であり、溶液系では $T_1 \sim T_2$ 、固体系では $T_1 \gg T_2$ となることが多い。

この様にして求められる緩和時間から何が解るのであろうか? 緩和時間は磁場中に置かれた試料のプロトン同士の相互作用の大きさにより決まる。溶液など分子運動性が高い場合、プロトン間の相互作用の影響が小さくなるため、緩和に時間がかかる。つまり緩和時間は長く観測される。逆に固体など分子運動性が低い場合、プロトン間の相互作用の影響は大きくなるため、速やかに緩和がおこる。つまり緩和時間は短く観測される。このように緩和時間は分子のブラウン運動や結合の回転などを反映する。つまり緩和時間から試料の状態(堅さ、柔らか

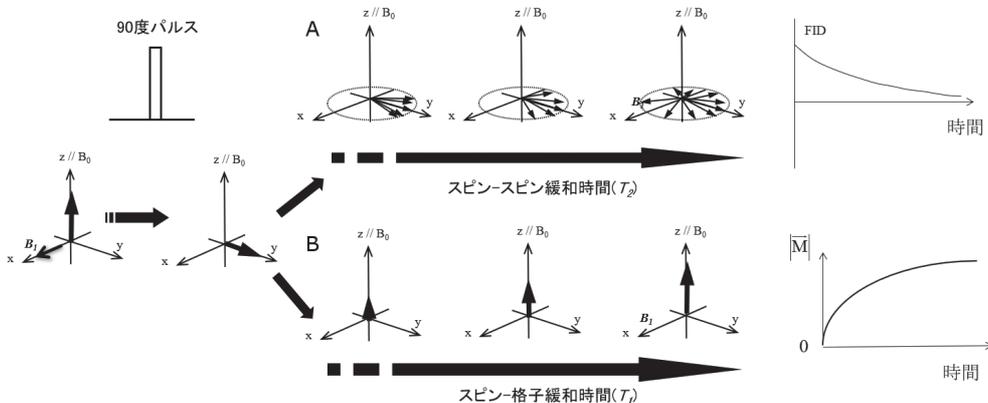


図2 緩和機構 ( $T_2$ と $T_1$ )

スピンスピン緩和時間 ( $T_2$ )は90度パルス印加後xy平面上でのスピンの広がりを示し、減衰する信号が観測される。スピン-格子緩和 ( $T_1$ )は90度パルス印加後z軸上にスピンの回復を示し、信号強度の回復が観測される。

さ) や状態変化を観測することが可能となる。

多くの TDNMR の実験では時間と共に信号強度が減衰する T2 緩和曲線と呼ばれるデータを観測する。得られた緩和時間を 2 成分あるいは 3 成分に分けることで、測定試料中の運動性の異なる成分を抽出し評価する。

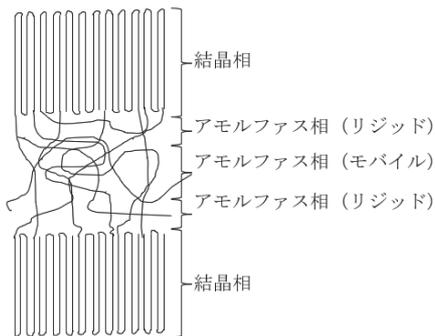
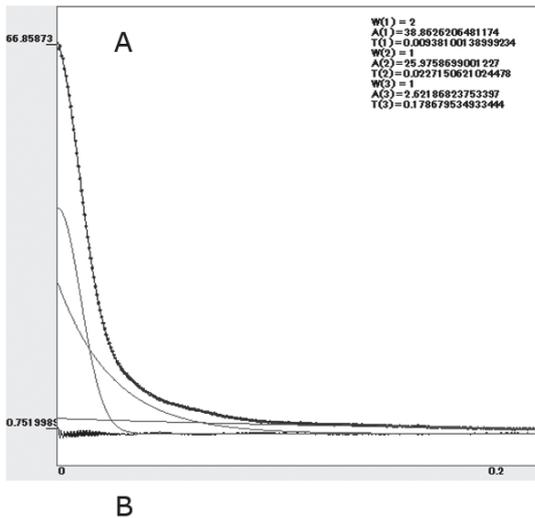


図 3 Solid echo 法による高分子の T<sub>2</sub> 観測例

例えば高分子に図 B に示すような結晶相、アモルファス相 (リジッド、モバイル) がある場合、緩和時間は 3 成分で示される。結晶相は一般にガウシアンで表され、アモルファス相は指数減衰で観測される。

図 3A はポリマー試料を Solid echo 法で観測した例である。Solid echo 法は FID 法で問題となるパルス照射直後の不感時間 (dead time) の影響を取り除くことができるため固体測定で多く用いられる。基本的には FID と同様の情報が得られる。固体ポリマーの場合、分子量も大きく、運動性も制限されるため緩和時間は短く観測される。ポリマーの中でも構造は一様ではなく結晶相、アモルファス相が含まれるものが存在する (図 3B)。そのような場合、結晶相では緩和時間がより短く、また、双極子相互作用のため指数減衰ではなく、ガウシアン減衰がみられる。アモルファス相でもモバイル成分は緩和時間がより長く観測される。緩和曲線の複数成分解析を行うことでそれぞれの比率や、緩和時間を求めることができる。

### 3 TDNMR の高分子材料への活用例

TDNMR は試料調製、測定 of 簡便さから産業分野での QA/QC (quality assurance/quality control) 用途に用いられることが多い。ここでは高分子材料への TDNMR の応用例について紹介する。

#### 3-1 ポリプロピレンのキシレン可溶化成分の定量<sup>2)</sup>

従来ポリプロピレンの非重合成分の定量は、低分子量のものをキシレンで抽出して定量している。この方法では、測定に数時間を要し、また有害な有機溶媒を使用する。さらに、分析には熟練を要する。一方、TDNMR を用いた手法では、余熱時間を含めても測定はおよそ 20 分で完了する。溶媒は使用せず、また熟練も要しないため、結果はオペレータに依存しない。ポリプロピレンの緩和曲線を測定すると、図 4A の様に運動性の低い硬い成分は T<sub>2</sub> 緩和時間が短く、運動性の高い部分は緩和時間が長くなる。サンプルの FID の 2 箇所を測定し、比を計算して、キシレン可溶成分との相関を取ると非常に良好な検量線 (図 4B) が得られる。

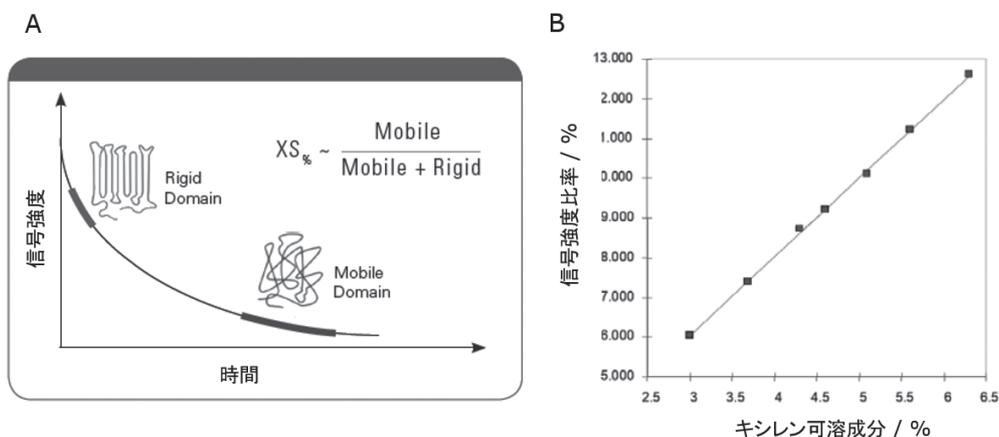


図 4 キシレン可溶化成分の決定

(A) 観測される緩和曲線。速い成分と遅い成分が観測され、遅い成分がキシレン可溶化成分と相関する。(B) キシレン可溶化成分と緩和曲線の遅い成分との相関

### 3-2 ポリマー中の添加剤 (HALS) の定量

ポリマーには機能向上のため様々な添加剤が加えられている。添加剤が加えられることでポリマーの運動性に変化が生じる。図 5A はポリスチレンに添加剤として HALS (ヒンダードアミン系光安定剤) を加えたときの緩和時間を 3 成分にフィッティングした図である。HALS が加えられると緩和時間の長い成分に影響があると思われる。そこで緩和時間の最も長い成分の成分比を HALS の添加量に対してプロットしたのが図 5B のグラフとなる。HALS の添加量に比例して緩和時間の長い成分が増加していることが分かる。0.99 以上の相関係数が得られた。このように TDNMR を用いると、ポリマー中の添加剤の定量を簡単に行うことができる。

### 3-3 架橋の評価

$T_2$  緩和時間からポリマーの架橋密度の評価が可能である。ポリマーの  $T_2$  緩和時間を測定して、複数成分で解析し、緩和時間の最も短い成分に注目する。緩和時間が短いのは運動性が低い、つまり架橋部分に反映される成分と思われる。図 6A はポリスチレンの最も短い緩和

成分の強度比をプロットしたグラフである。横軸は架橋剤 DCP (Dicumyl Peroxide) の濃度を示す。200 度で架橋時間を 0, 10 分, 20 分反応させた 3 種類の試料を準備した。ポリスチレン試料 (A) では架橋時間が長くなるにつれて緩和時間の短い成分の増加が見られた。さらに架橋剤の量にも比例していることが観測された。一方、PMMA (poly methyl methacrylate) 試料では緩和成分にほとんど変化はなく、架橋反応が進んでいないことが分かる。

### 3-4 劣化評価

ポリマーが劣化すると物性的にはもろく、硬くなる。この変化は  $T_2$  緩和時間によって観測可能であり、固い物性を示す緩和時間の短い成分が増えると思われる。ポリマーの経年劣化を洗濯ばさみを用いて評価した例を図 7 に示す。劣化品の緩和時間 (図 7A) の短い成分が新品に比べて増加していることが分かる。また温度による緩和時間の変化をモニターすることで、劣化によるポリマーの融点降下の現象をとらえることも可能である。図 7B は温度を 20 度から 200 度まで変化させたときの緩和

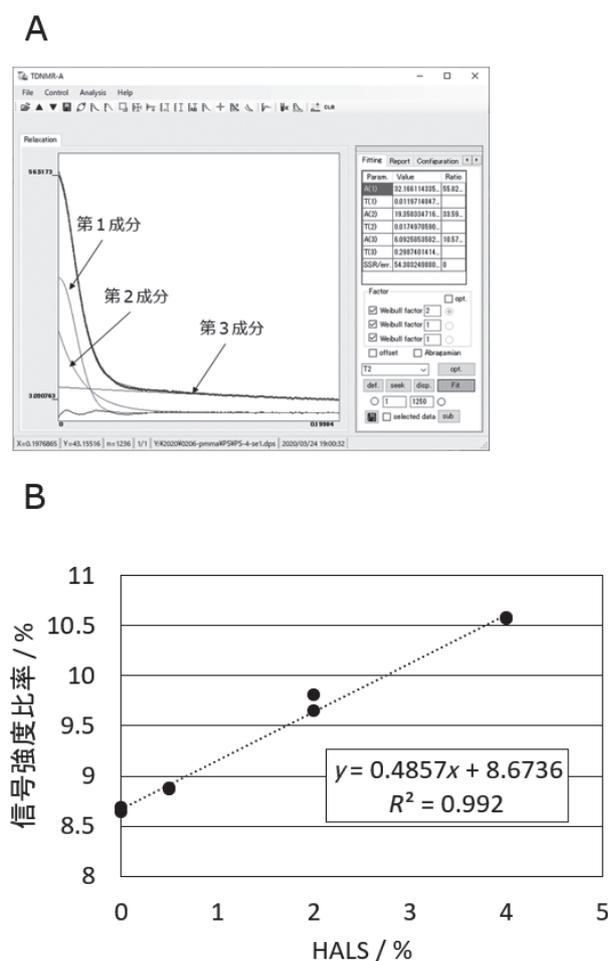


図 5 HALS 添加量の決定

(A) HALS の入ったポリスチレンの Solid Echo 信号 (B) 緩和時間を 3 成分分離したときの最も長い成分の成分比と HALS 量の関係

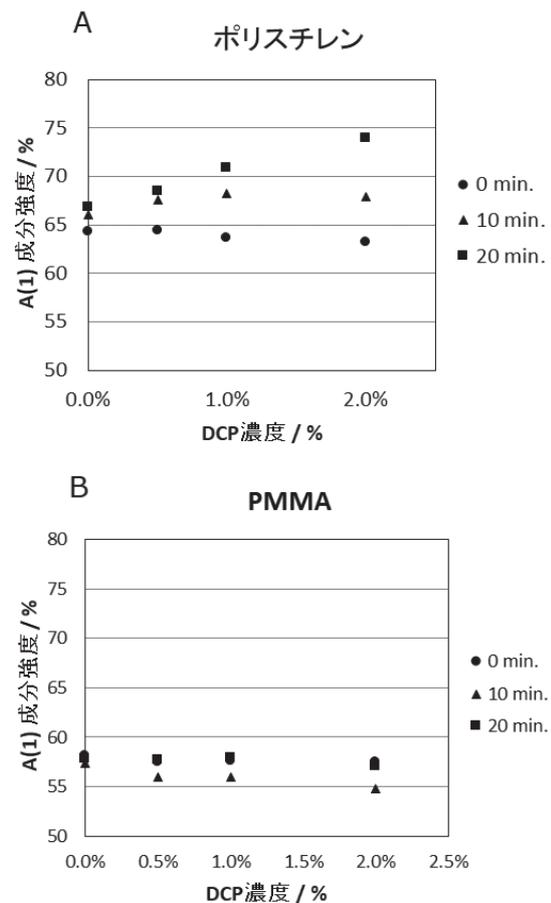


図 6 ポリスチレンと PMMA の架橋剤濃度による第一緩和成分の比率

(A) ポリスチレンに架橋剤 DCP を 0,0.5,1,2% 加えて架橋反応を 0,10 分および 20 分反応させた後の第一緩和成分 (短い緩和成分) の比率。(B) PMMA で同様の実験を行ったときのグラフ

和時間の短い成分の比率を示す。劣化品は新品に比べて融点が下がっており、180度で融解することがわかった。

### 3・5 接着剤の硬化過程の観測

TDNMRは長時間にわたって安定したデータを得ることが可能なため、ゆっくりとした硬化過程の変化の追跡にも用いることができる。図8Aは接着剤の硬化過程を観測した例である。見た目約20時間ほどでメインの硬化は終わるが、その後もゆっくりと硬化が進んでく。図8Bは緩和曲線の2成分分析を行い、その短い緩和時間の成分比をプロットしたものである。140時間にわたって観測している。接着剤が数日にわたってゆっくり硬化する過程が観測された。このように長時間の測定においてもTDNMRでは精度よくモニターすることが可能である。

### 3・6 スチレン及びアクリルモノマーの硬化過程の評価

緩和時間の連続的な観測を行うことで、ポリマーの硬化過程の評価を行うことができる。図9Aはスチレンモノ

マーを60度でポリマー化させたとき、図9Bはアクリルモノマーを60度でポリマー化させたときの $T_2$ 緩和曲線の時間変化を示す。短い緩和成分の比率が時間と共に増加し、硬化が進んでいることが分かる。スチレンでは約10時間、アクリルモノマーでは約2時間で硬化している。しかしながら長い緩和成分の挙動には違いがみられる。スチレンでは長い緩和時間成分の緩和時間自体が時間と共に短くなっているが、アクリルモノマーでは長い緩和時間成分の緩和時間自体はあまり変化がないことが分かる。このことはスチレンでは硬化とともに緩和時間が短くなり、全体的にポリマー鎖の成長が起こっていると考えられる。一方アクリルモノマーでは緩和時間の変化は少なく、成分比が主に変化している。つまり部分的に硬化が始まり、最終的に全体が硬化すると考えられる。このように、緩和時間の挙動を追跡することで、ポリマーの硬化時間だけでなく、その硬化の挙動についても評価することが可能である。

### 3・7 放射線照射によるポリマーの物性評価

図10はアクリル(PMMA)およびポリエチレン

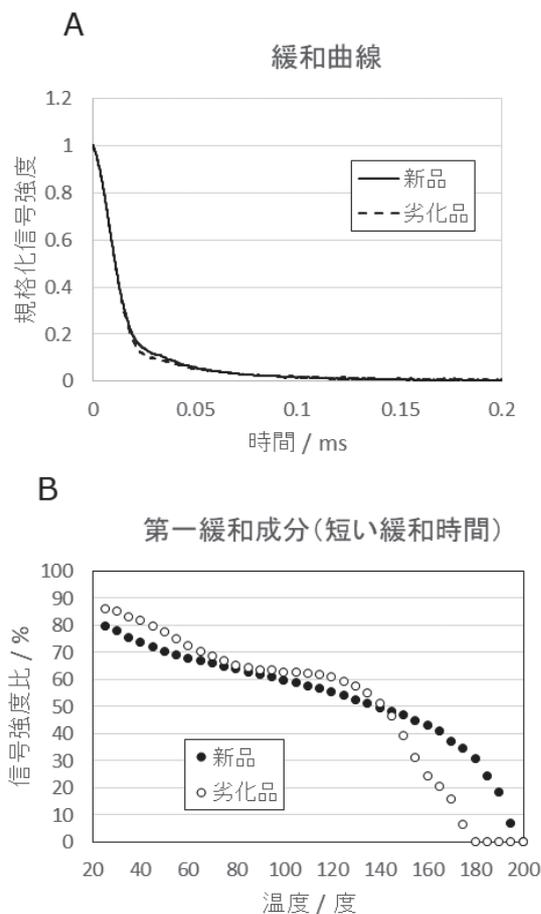


図7 新品、劣化品の洗濯ばさみの緩和時間とその温度変化 (A) 新品、劣化品の洗濯ばさみの緩和曲線。(B) 緩和曲線第一成分(短い緩和時間)の温度変化(20度から200度まで昇温して測定)

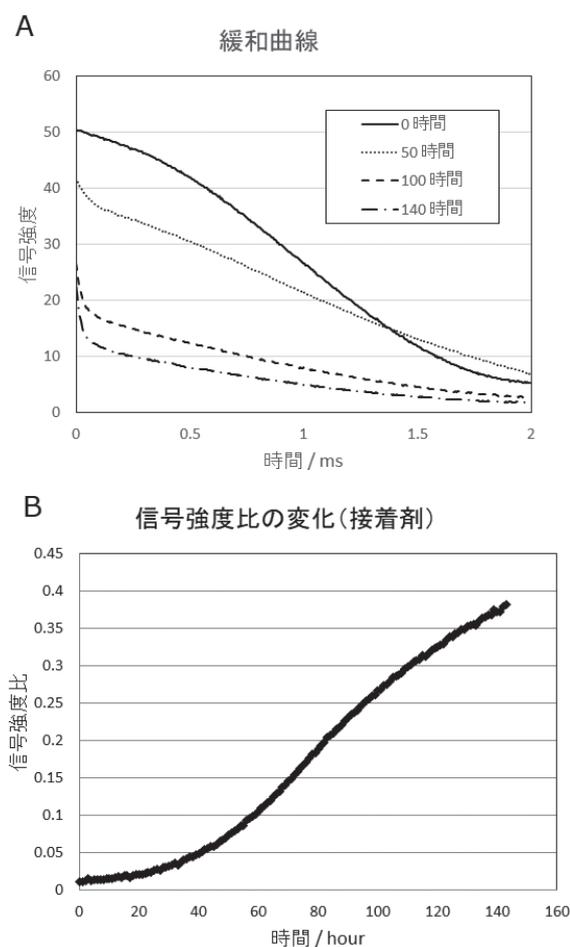


図8 接着剤の緩和時間の時間変化 (A) 接着剤開封後0,50,100,140時間後の緩和曲線。(B) 緩和時間の第一成分(短い緩和時間)の比率の時間変化

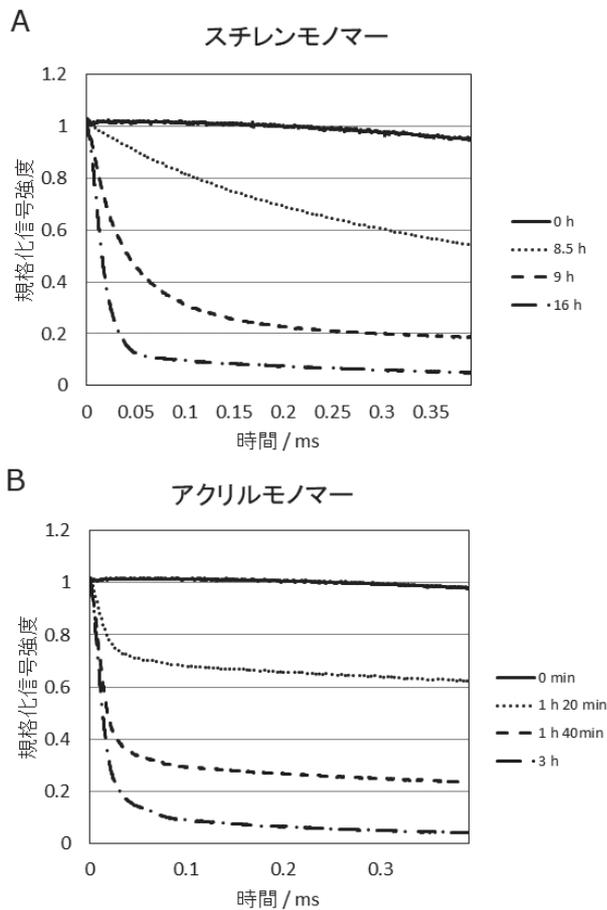


図9 スチレンとアクリルモノマーの緩和時間の時間変化 (A) スチレンモノマーを60度で硬化させたときの緩和時間の時間変化。(B) アクリルモノマーを60度で硬化させたときの緩和時間の時間変化。

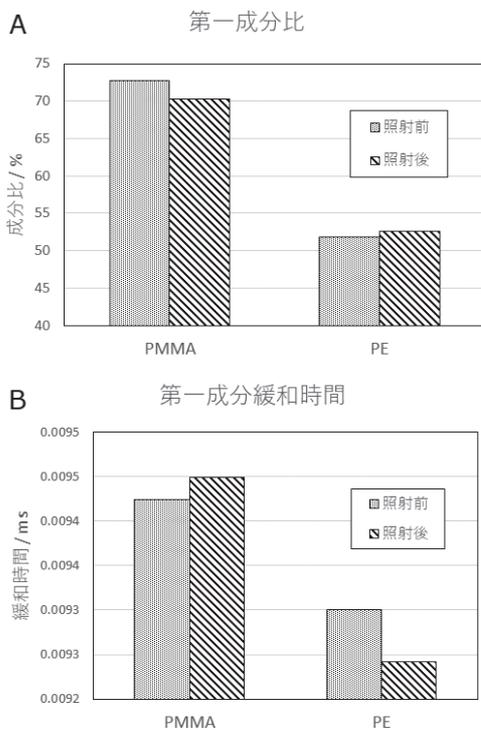


図10 放射線(ガンマ線)照射前後のPMMAおよびPEの緩和時間の第一成分比と緩和時間 (A) 照射前後の緩和時間の第一成分比。(B) 照射前後の第一成分の緩和時間

(PE)に、ガンマ線を照射したときの効果を示したものである。 $T_2$ 緩和曲線を2成分で分析し、その緩和時間の短い成分の割合(第1成分、図10A)および緩和時間(図10B)を示す。PMMAではガンマ線照射により緩和時間の短い成分が減少し、その成分の緩和時間が長くなる現象が観測された。一方PEでは全く逆の現象が観測された。これはPMMAではポリマーの分解が、PEではポリマーの架橋が進んで硬化が進んだのではないと思われる。ポリマーにガンマ線を照射すると、まずポリマーのラジカル化が起こる。ラジカル化が起こった後、ポリマーによって、そのラジカルを発端として、架橋を起こしたり、分解反応を起こしたり、あるいはその両方を起こすものがあると考えられる。今回測定したPEは架橋型のポリマー、PMMAは崩壊型のポリマーとして知られており、TDNMRの結果はそれを反映したものとなった。

### 3・8 ゴムの引張による緩和時間の変化

輪ゴムを用いてゴムを延伸させたときの $T_2$ 緩和時間の挙動を評価した。テフロン製の治具を輪ゴムの円周の半分の大きさに用意し、引っかけることで等倍(延伸なし)の状態を測定し、その後、輪ゴムの半分を折り曲げ2倍延伸させ、テフロンに固定し測定した。その後、今度は輪ゴムの2回折り曲げて伸ばし、4倍延伸の状態を測定した。図11Aが2成分分析を行った時の第1成分(短い緩和時間)の緩和成分の比率、図11Bがその成分の緩和時間である。延伸するほど緩和時間の短い成分が

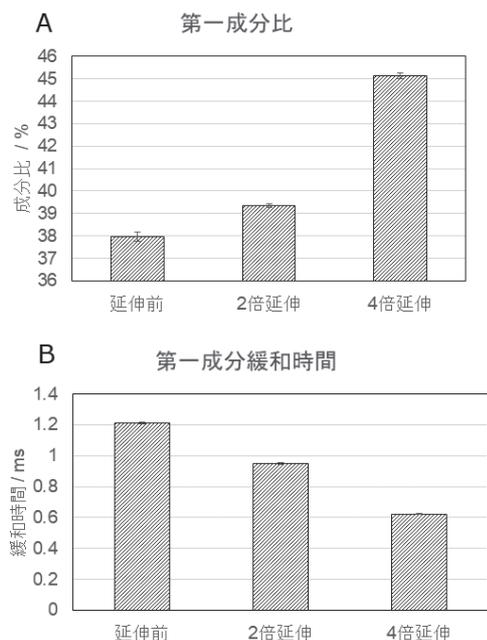


図11 ゴムの引っ張りによる緩和時間の変化 (A) ゴムを延伸前、2倍延伸、4倍延伸したときの緩和時間の第一成分(短い緩和時間)比。(B) 第一成分の緩和時間

増え、緩和時間は短くなった。これは延伸することで運動性が制限されたためと思われる。

## 4 応用測定

TDNMRは緩和時間から主に物性評価を行う分析手法であるが、パルス系列を工夫することで構造情報や拡散情報を得ることが可能である。この章では応用測定の例としてMQ法、およびスピン拡散測定について紹介する。

### 4.1 MQ (multi quantum) 法による架橋密度の評価<sup>3)</sup>

緩和時間からも架橋密度の評価は可能であるが、緩和時間の評価は物性評価のため、例えばゴムの中の添加剤の比率が変わったり、架橋以外に物性に寄与する部分があった場合、正確に判断できない恐れがある。残余双極子相互作用 (RDC) を検出するMQ法を適用することで、架橋密度に依存した情報を選択的に得ることができ架橋密度をより正確に評価することが可能である。緩和時間測定は核スピンを反転させ、それが元に戻る時間に対応するが、もし二つのプロトンが空間的に近傍に存在するとそれぞれのスピン間に双極子相互作用が働く。高

分子中で早いセグメントの運動は双極子相互作用の平均化を起こすが、架橋などによる運動の制限は双極子相互作用の平均化を妨げ、残余双極子相互作用が観測される。この残余双極子相互作用は架橋密度に依存した作用として観測される。図12AがMQ測定を行った、未架橋と架橋のEPDM (ethylene propylene diene monomer) の結果である。MQ測定では $I_{ref}$ と呼ばれるsingle coherenceを中心とした信号および、 $I_{DQ}$ と呼ばれるdouble coherenceの遷移を中心とした信号が観測される。架橋密度が大きいと、double coherenceの遷移が多くなるため $I_{DQ}$ が大きくなる。図12BがMQ測定によって得られたRDCをまとめたものになる。架橋密度と共に、RDCの値が増加していることが分かる。このように一般にTDNMRは物性評価を行う分析手法であるが、MQ測定のような、構造情報を引き出すような測定も可能である。

### 4.2 スピン拡散<sup>4)</sup>

ポリマー内に比較的運動性の高いドメインAと運動性の低いドメインBがある場合を考える。これはコポリマーの様な2種類のポリマーの共重合体の様な場合に相当する。このポリマーの緩和時間を測定するとドメインAの運動性の高い成分は、長い緩和時間を持つ成分として観測され、ドメインBの運動性の低い成分は短い緩和時間を持つ成分として同時に観測される。この時、フィルターパルスを用いて、例えば運動性の低い緩和時間の成分のみを励起させる。その直後に緩和時間を観測すると、運動性の高いドメインAの緩和成分のみが観測される。しかしながら、ある一定時間経過後 (spin diffusion time) に緩和時間を観測すると、ドメインBの磁化が拡散され、両方のドメインの信号が観測される。

これはドメインBのスピンの影響がドメインAのスピんに拡散し、平衡状態に近くなっていくために起こる現象である。これをスピン拡散と呼ぶ。十分長い時間が経過すると、ドメインAの緩和成分とドメインBの緩和成分が同等に観測される。このスピン拡散を起こす時間は、ドメインA、Bのドメインサイズや、均一性などに依存するため、コポリマーや、半結晶性の材料の評価に重要な情報を与える。観測には運動性の低い成分を観測するDQ (double quantum) filtered MSE (magic sandwich echo) パルス系列や、運動性の高い成分を観測するMAPE (magic and polarization echo) filtered MSE パルス系列を用いる。

図13Aはポリエチレンに運動性の低い成分を観測するDQ filtered MSEで測定した結果を示す。半結晶ポリマーのポリエチレンでは $t_{diff}$ を変化させてもスピンの平衡化はあまり起こらない (緩和曲線の形が変わらない) が、図13Bのコポリマーの場合、 $t_{diff}=2$  msの間にスピ

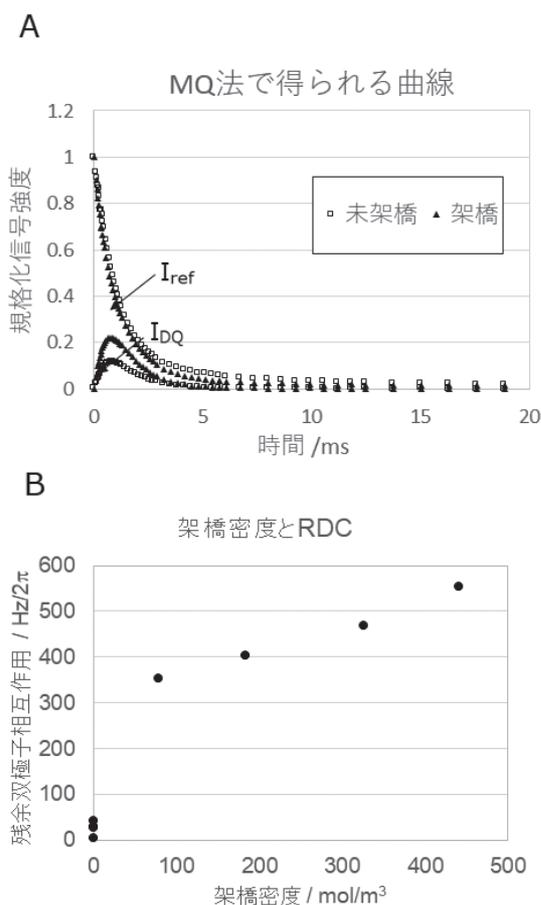


図12 MQ法によるEPDMゴムの観測 (A) MQ法によって得られる曲線、 $I_{ref}$ 及び $I_{DQ}$ の量曲線が得られる。(B) 架橋密度と残余双極子相互作用 (RDC) の関係

ンの平衡化が起こり、緩和曲線が変化していく様子が観測されている。

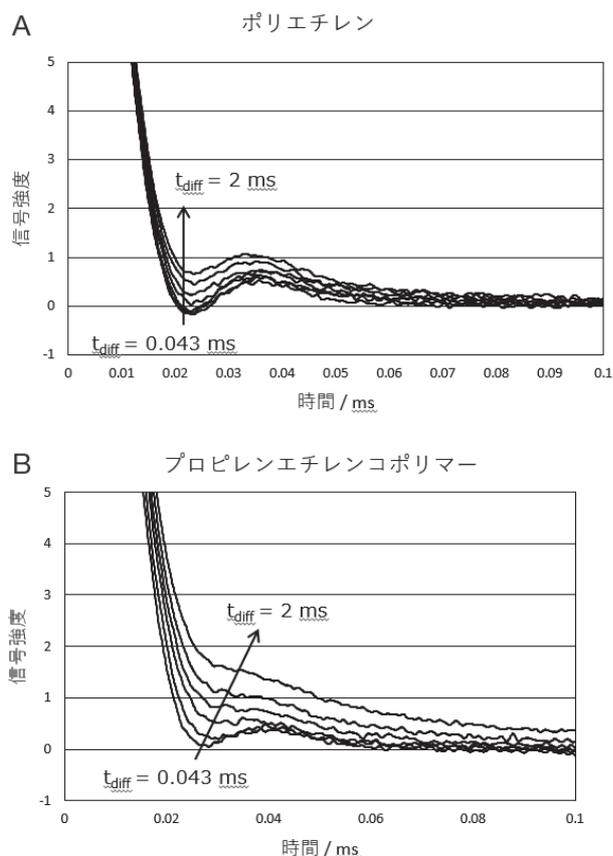


図 13 ポリエチレンとプロピレンエチレンコポリマーのスピン拡散

(A) DQ filtered MSE 法で得られたポリエチレンのスピン拡散時間を  $t_{diff}=0.043$  ms から  $t_{diff}=2$  ms まで変化させたときの緩和曲線。(B) DQ filtered MSE 法で得られたプロピレンエチレンコポリマーの緩和曲線

## 5 さいごに

TDNMR は試料の前処理の必要がなく、非破壊で、簡便に測定できる分析手法である。食品分野では固体脂肪比の決定や、水分・油分量の定量に用いられている。材料分野では、試料の物性評価をもとに添加物、混合物などの定量評価や、分子の運動性などの評価が可能である。また、最近は架橋密度の評価や、体組成分析などにも広く用いられるようになってきている。装置も卓上型であり、専用のユーティリティ等の必要がなく設置環境を選ばずに設置可能である。今後ますます TDNMR が様々な場面で活用されることを期待する。

### 文 献

- 1) E. Fukushima, S. Röder : “*Experimental Pulse NMR, A Nuts and Bolts Approach*”, (1981), (Addison-Wesley Publishing Company).
- 2) Bruker Applications : information flyer No.2, “*Xylene Soluble Content in Polypropylene & further Polymer*”, (2003).
- 3) K. Saalwächter, M. Gottlieb, Liu, W. Oppermann : *Macromolecules*, **40** (5), 1555 (2007).
- 4) K. Schäler, M. Roos, P. Micke, Y. Golitsyn, A. Seidlitz, T.Thurn-Albrecht, H. Schneider, G. Hempel, K. Saalwächter : *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **72**, 50 (2015).



原 英之 (Hideyuki HARA)

ブルカージャパン株式会社 (〒221-0022 神奈川県横浜市神奈川区守屋町 3-9)。《現在の研究テーマ》磁気共鳴法を用いたポリマーの評価。《趣味》ガーデニング・DIY。

E-mail: Hideyuki.hara@bruker.com

会社ホームページ URL :

[www.Bruker.com](http://www.Bruker.com)

関連製品ページ URL :

<https://www.bruker.com/ja/products-and-solutions/mr/td-nmr-industrial-solutions/minispec-mq-series.html>