

TD-NMRによる運動性の評価

—身近な物質の違いを簡便に数値化—

池田 純子, 山根 衣寿美

1 はじめに

NMR（核磁気共鳴分光法）は主にケミカルシフトを計測し有機化合物の構造解析を行う評価装置として広く知られている。一般的には構造解析を行う NMR は、超電導磁石を用いており周波数域は数百 MHz である。大型で冷媒を必要とする。しかし、本稿では永久磁石を用いた卓上型で緩和時間を測定する TD-NMR の評価例を紹介する。評価対象はゲルやエラストマーなどが多く、運動性の違い（硬さの違い）の不均一性を数値化することが得意である。図 1 に TD-NMR Spin Track の外観図を示す。TD-NMR は日本語では時間領域核磁気共鳴分光法（=time domain NMR）であり、パルス NMR、低磁場 NMR と呼ばれたりもする。

2 測定原理

簡単に言うと緩和とは一旦吸収されたエネルギーが減衰していく過程のことである¹⁾。その時間を T1（縦緩和時間、スピン-格子緩和時間）、T2（横緩和時間、スピン-スピン緩和時間）として計測する。計測された緩和時間から分子の運動性に関する情報を得ることが可能である²⁾。特に T2 は材料の分子運動性と相関関係があり、溶液などの分子運動性が高い場合、緩和時間は長く、反対に固体などの分子運動性が低い場合は緩和時間が短く観測される³⁾。また分子運動が不均一である場合

には分子運動性が異なる成分の存在割合も比較可能である²⁾。測定対象や目的によりパルスシーケンスを設定する。固体の様に緩和時間 T2 が短い場合は Solid Echo 法、エラストマーのように人が指で押し変形する物質の場合は Spin Echo 法（Hahn Echo 法）、液体など分子の拡散が想定される試料の測定には CPMG（Carr-Purcell-Meiboom-Gill）法が用いられることが多い²⁾。本稿では CPMG 法による結果を紹介する。周波数域は数十 MHz であり、また低磁場であることから最も存在量の多い水素原子核を観測対象とすることが一般的である。試料管は 10 mm φ のものを用いることが多く、試料を細かく粉砕することや試料管に合わせて成形する必要がなくそのまま測定対象を試料管に入れ測定可能であることも大きなメリットであると考えられる。

3 測定事例

3-1 ゼラチン濃度の異なるゲルの運動性評価

市販のゼラチンを 1%、2.5%、5%、10%、20% の濃度で 60℃ 程に加温した水に溶解し、冷蔵庫にて約 4℃ で 30 分冷却しゲル化させた冷蔵庫から取り出し 10 mm φ の試料管に分取し直ちに測定に用いた。得られた緩和曲線から下記式を用いて緩和時間を算出した。

$$y = y_0 + \sum (A_n \exp(-t/T_2n)) \dots\dots\dots (1)$$

y: t 時間後の信号強度； A: 最初の信号強度； t: エコー時間（減衰に費やす時間）； T: スピン-スピン緩和時間； n: 成分の数

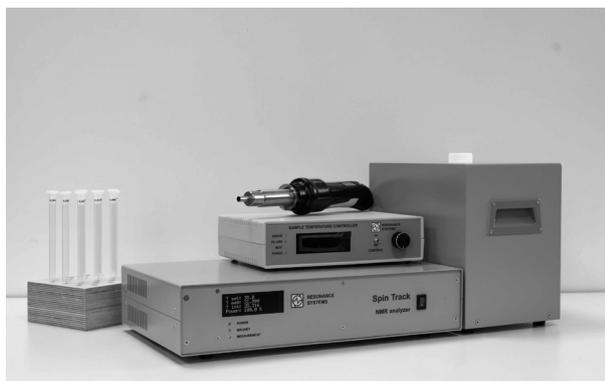


図 1 卓上型 TD-NMR（ドイツ Resonance Systems 社製 Spin Track）

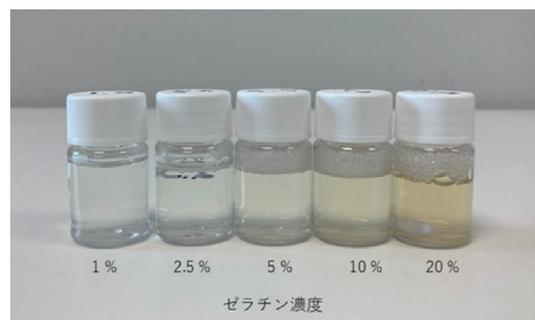


図 2 ゼラチン濃度を変えゲル化した試料外観

ゲル化後の試料外観を図2に示す。ゼラチン濃度が高くなるほどやや褐色であることが分かる。測定した緩和曲線を図3に示す。図3の緩和曲線より、ゼラチン濃度が高くなるにつれ緩和時間が短くなり1成分で得られた。つまりゼラチン濃度が高くなることで運動性が小さくなることが分かり、ゼラチン濃度が高くなることでネットワーク構造が密になることが示唆された。また、ゼラチン濃度1~20%の範囲においては加温した水に均一に溶解することが示唆され、均等な食感を有するゼリーが作成可能なゼラチンであることが予測される。

3.2 食パンの柔らかさを比較

スーパーで販売されている食パンを2種購入し柔らかさの比較が可能であるか確認を行った。2種の食パンの違いは図4に示す通りである。製造会社が異なるため、組成や製造方法が大きく異なるものの食パンAは分銅を乗せると食パンBより沈まないことが分かった。食パンはゴムと同じようなネットワーク構造を有しているが⁴⁾潰れやすく状態が変化しやすいため、ピンセット

を用いて剥がすように10mmφの試料管に分取した。測定に用いた食パンを分取した試料管を図5に示す。得られた緩和曲線から式(1)を用いて緩和時間を算出した。

測定した緩和曲線の結果を図6に示す。緩和時間は分銅を乗せると深く沈んだBの方が長く得られた。また緩和時間は表1に示す通り3成分で示された。式(1)

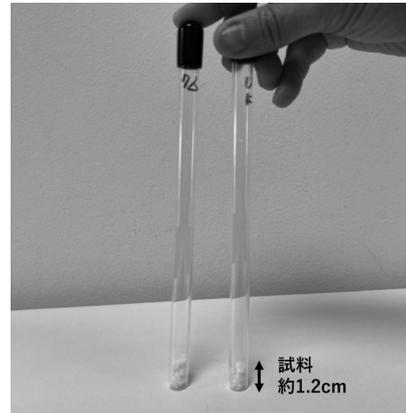


図5 測定に用いた食パンを分取した試料管

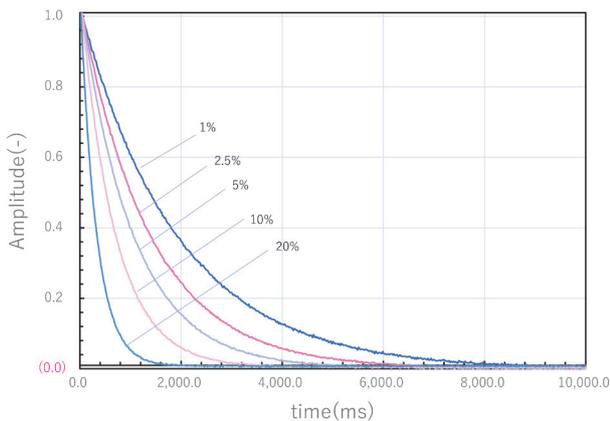


図3 ゼラチン濃度が異なるゲルの緩和曲線

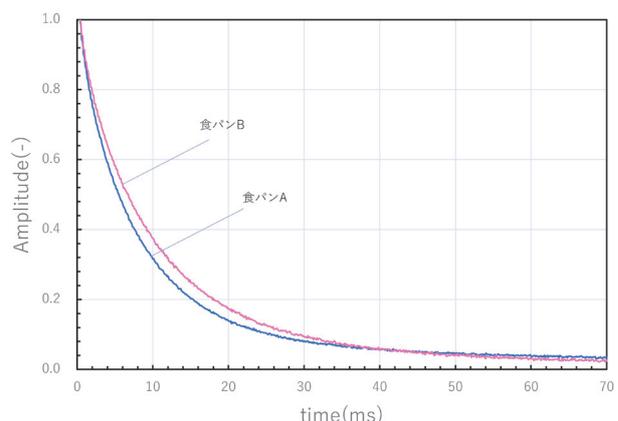


図6 2種の食パンの緩和曲線

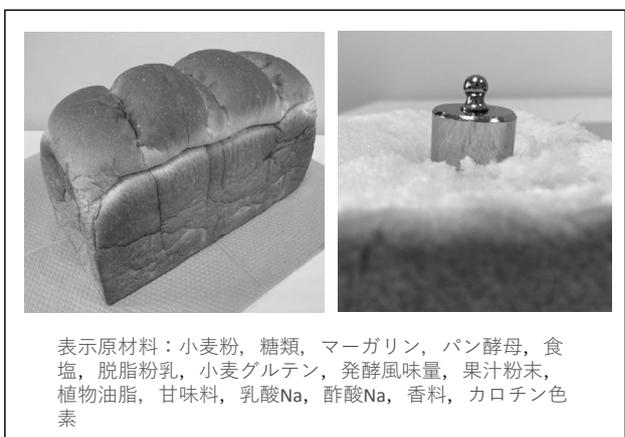
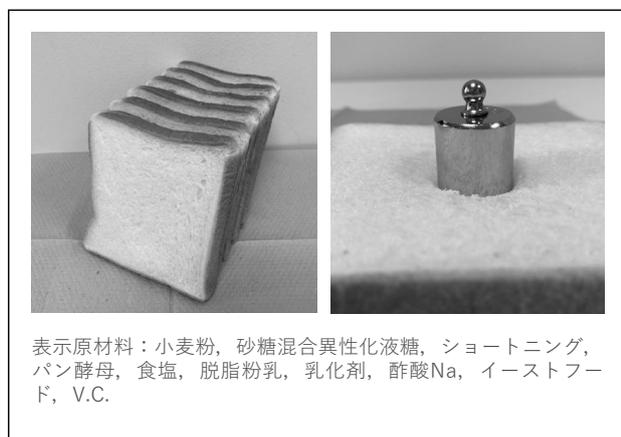


図4 2種の食パンの外観と表示原材料の違い
(左)食パンA (右)食パンB

の n が 1 および 2 であっても緩和時間を算出可能であるが、緩和曲線は $n=3$ の場合に最もフィッティングエラーが小さく得られたため、食パンは運動性が異なる 3 成分からなることが分かった。緩和時間と各成分の存在割合を表 1 に示す。食パン B の方が乗せた分銅が大きく沈み、ふんわりとした食感を有する理由は緩和時間が長い成分の存在割合が大きいことが原因であることが示唆された。市販されている食パンの場合、組成が複雑であり焼き方も異なるが、組成や焼き方の違いが既知であればどういった理由で異なる成分が存在したか考察することも可能であると考えられる。

表 1 2種の食パンの緩和時間測定結果

試料		長成分	中成分	短成分
パン A	緩和時間 [ms]	31.3	7.6	1.1
	存在割合 %	9.4	75.0	15.6
パン B	緩和時間 [ms]	24.3	8.8	1.1
	存在割合 %	16.0	70.1	13.9



図 7 Thermo Scientific™ HAAKE™ CaBER1

3.3 とうもろこしの比較

とうもろこしはデキストリンやでんぷん^{えんぷん}を主原料とし食品粘度を上げることで嚥下^{えんげ}困難者に摂取しやすい特性を持たせることが可能である。しかし、とうもろこしにはダマになりやすく嚥下がしにくい製品（とうもろこし A）、嚥下がしやすく利用者からも評判の良い製品（とうもろこし B）が存在する。そこで違いを数値化する為、TD-NMR による緩和時間および伸張粘度計を用いての計測を行った。伸張粘度計の計測にはキャピラリー破断方式レオメーター Thermo Scientific™ HAAKE™ CaBER1（図 7）を用いた。10 mL の蒸留水にとろみ剤 0.1 g、0.2 g、0.3 g をそれぞれ加え、スパチュラにて攪拌し、10 mm φ の試料管に分取し測定を行った。測定温度は 30 °C である。伸張粘度測定結果を図 8 に示す。とうもろこし A はひずみ増加により伸張粘度が高い傾向が得られ、二つあるいは三つのコブのような波形が見受けられた。とうもろこし B はひずみ量や濃度が変化しても伸張粘度の変化は小さく得られた。TD-NMR による測定結果を図 9 に示す。また濃度と緩和時間の変化を図 10 に示す。緩和時間はとうもろこし A はとうもろこし B よりいずれの濃度においても短く得られた。濃度による緩和時間変化はとうもろこし A の

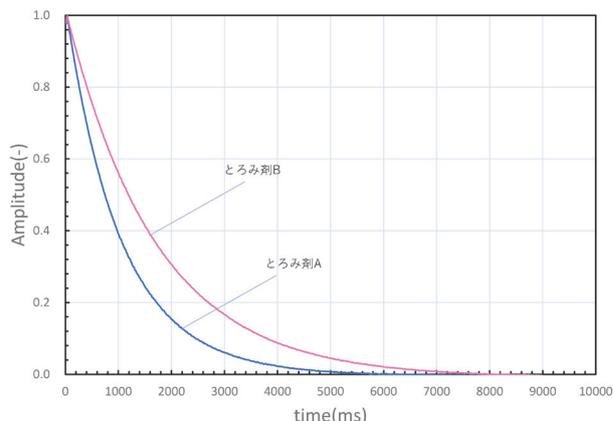


図 9 とうもろこし 1% の緩和曲線

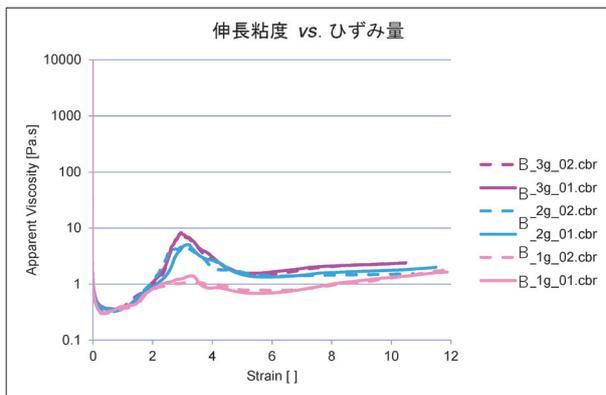
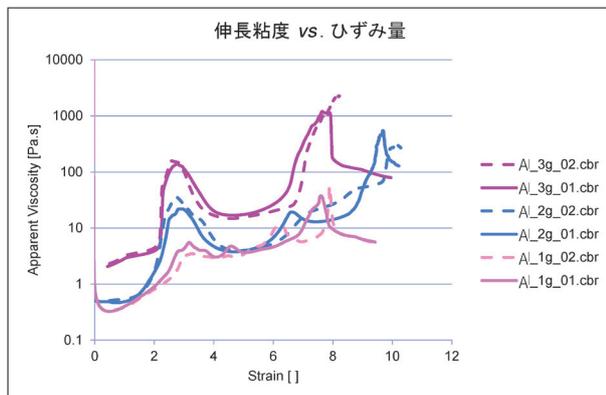


図 8 とうもろこしの伸張粘度測定結果
(左) とうもろこし A (右) とうもろこし B

方が大きかった。

とろみ剤 A は伸長粘度の結果から、ひずみ増加に伴い増粘していることより、嚥下時に飲料が引き伸ばされるに従いまとわりつくひっかかるなどの感触の要因となり、摂取のしにくさにつながっていると考えられた。更に粘度曲線のコブの数だけ緩和構造の存在が示唆され、サンプルの白濁物や、ダマの起因となっている可能性が考えられる。TD-NMR の結果からはゲルの構造化によるネットワークが多く存在することで嚥下しにくく且つダマを作りやすいとろみ剤であることが考えられた。とろみ剤 B は伸長粘度の結果からひずみ硬化が起きにくく、ニュートン流動に近いことを意味して得るため、嚥下時に飲料がまとわりつくひっかかるなどの感触が生じることが少なく飲みやすさにつながっていると考える。また伸長粘度においても緩和時間の測定結果においても、濃度による変化は小さく、目視にて粉体を溶解させる現場において調製濃度による人為差が小さくなることも原因ではないかと予測された。伸張・延伸によるイメージを図 11 に示す。伸長粘度および緩和時間測定結

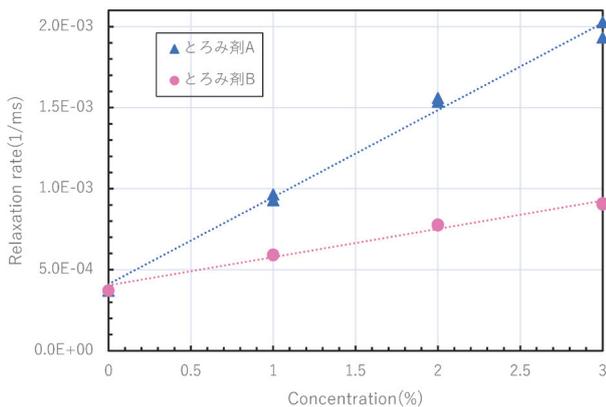


図 10 とろみ剤の濃度と緩和時間との関係

果とで相関関係が得られ、製品の違いを数値化し嚥下のしやすさが異なる原因を予測することが出来たと考える。

3・4 水の運動性を隠し持ったゲル

固体の様に手のひらに乗せることも可能であるが、僅かな力を加えると液状になる特性を有した化粧品材料として使用されるゲル状物質の緩和時間測定を行った。10 mm φ の試料管に分取し測定を行った。測定温度は 30 °C である。またレオメーター (MCR302 Anton-Paar 社製) を用いて粘度のせん断速度依存性測定を行った。せん断速度は 0.0001~2000 (1/s) である。比較対象としてグリセリン (富士フィルム和光純薬(株)製、一級、97.0 %) および蒸留水の測定も行った。ゲルの特徴を理解しやすいよう図 12 の QR コード (<https://www.youtube.com/watch?v=cJBSUeOvJM8>) よりゲルおよびグリセリンをスパチュラで攪拌した動画を見ることが出来る。ゲルはスパチュラでかき混ぜるようなせん断では塊のような物質が生じている様子が分かる。グリセリンにはこのような挙動はみられない。得られた緩和曲線を図 13 に、緩和時間を表 2 に示す。ゲルの緩和時間は極端に異なる 2 成分にて得られ、約 12 % の短成分と約 88 % の長成分からなることが分かった。長成分は蒸留水の緩和時間に近い値であった。グリセリンはゲルの短成分よりも緩和時間は短かった。レオメーターによるゲ



図 12 ゲルおよびグリセリンを攪拌した動画の QR コード

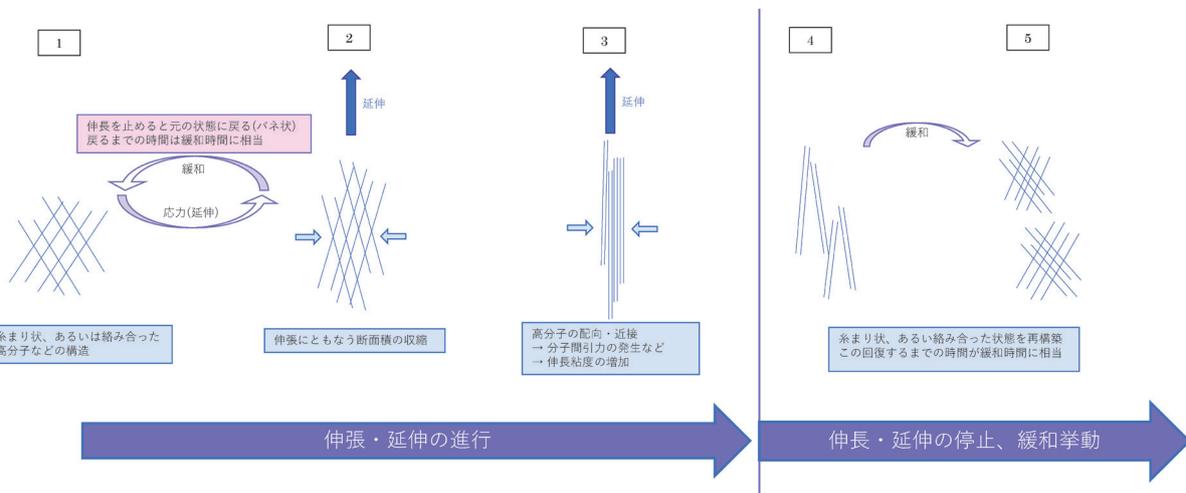


図 11 伸張・延伸によるイメージ図

表2 グリセリン，化粧品材料ゲル，蒸留水の緩和時間測定結果

	緩和時間 [ms]	
	短成分(存在割合 %)	長成分(存在割合 %)
蒸留水	2515.4 (100)	
グリセリン	27.7 (100)	
化粧品材料ゲル	109.8 (11.8)	2230.7 (88.2)

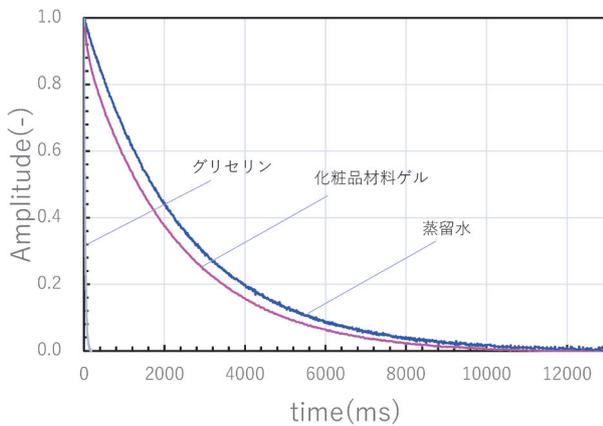


図13 グリセリン，化粧品材料ゲル，蒸留水の緩和曲線

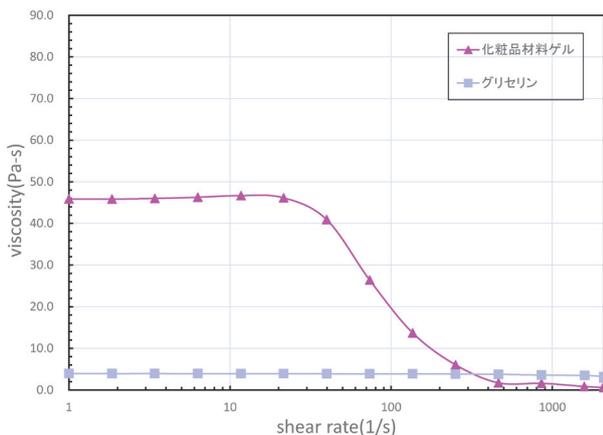


図14 グリセリン，化粧品材料ゲルのせん断粘度測定結果

ルとグリセリンのせん断粘度測定結果を図14に示す。低せん断域ではゲル粘度が高く、50 (1/s) 以上のせん断を加えることで極端な粘度の低下が見られた。その後、500 (1/s) 以降では約 1 mPa-s になり水とほぼ同一の粘度を有していることが分かった。グリセリンは約 4mPa-s でありせん断速度依存性は見られなかった。低せん断域で手に乗せることが出来るほどの粘度を有している理由は、12% ほど存在した短成分の存在によるものと推測されつまり短成分はネットワーク構造を示しているだろう。せん断による極端な粘度の低下はネットワーク構造の破壊と考えられる。ネットワーク構造を有したまま、ほぼ水と同様の運動性を保持することが可能な本物質は、液体にハンドリングしやすい性質を持たせ

かつ、僅かな力により液体の特性も生じさせることが出来る。TD-NMR を用いた緩和時間測定により、せん断により極端に粘度が変化するゲルのメカニズムを数値化できたと考える。

3.5 セメントの凝結遅延剤の評価

セメントは水と混合し水和により凝結することが知られており⁵⁾、凝結の際に水和熱が発生するため、凝結時間をカロリメーターにて測定する方法が知られている⁶⁾。TD-NMR にて簡便に凝結時間の比較が可能か実験を行った。セメントが 50 wt % になる様に水を加えたもの、およびセメントの凝結遅延調整剤として用いられるセルロースエーテル (メトローズ 90SH-15000/信越化学工業(株)製) を加えた分散体の緩和時間 T_1 を測定した。 T_1 は飽和回復法を用いて測定し、下記式より緩和時間を算出した。

$$y = y_0 [1 - \exp(-t/T_1)] \dots\dots\dots (2)$$

y : t 時間後の縦磁化； y_0 : 100% 回復時の縦磁化；
 t : 繰り返し時間 (縦磁化の回復に費やす時間)； T : スピン-格子緩和時間

測定温度は 60℃ にて行った。またメトローズの添加有無により初期粘度が大きく異なったため、粘度の測定を行った。粘度の測定にはレオメーター (ONRH 型共軸二重円筒形/株大業技研製) を用いた。図15に粘度とせん断速度の関係を示す。緩和時間 T_1 と経過時間の関係は図16に示す。60℃ での水の T_1 はおよそ 7200 ms である⁷⁾。水にセメントおよびセメントとメトローズを加えた両分散体の緩和時間は 70 ms 以下であり水よりもかなり短い。これはセメント表面に水が拘束されていることを示唆している。せん断速度と粘度の関係よりセメントと水のみ分散体よりもメトローズを添加した分散体のほうが低せん断域での初期粘度が 10 倍ほど大きいことが分かる。しかし初期の緩和時間はセメ

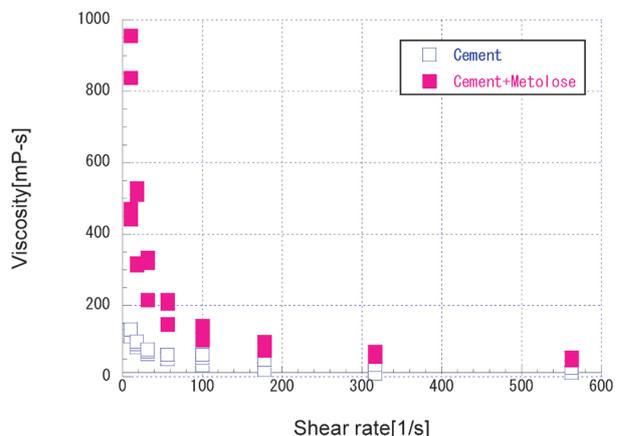


図15 セメントの初期粘度とせん断速度との関係

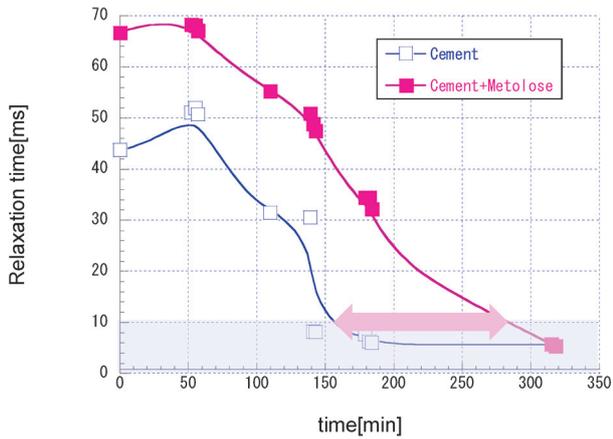


図 16 緩和時間と経過時間



図 17 硬化開始判断したセメント外観

ントと水のみ分散体のほうが短く得られた。粒子が含まれないゲル状の物質を測定した場合、ゲル強度が強いほど緩和時間は短く得られる。T₁とT₂では分子運動性に対する挙動が異なるため注意が必要ではあるが、今回測定した試料の領域ではT₁、T₂ともに分子運動性が小さくなると緩和時間が短く得られる⁸⁾。しかし粘度の低いメトローズを加えていないセメントと水のみ分散体のほうが緩和時間は短く得られた。これはセメントが多く水を拘束し緩和時間が短いことが考えられる。一方メトローズを添加した分散体はセメント粒子表面にメトローズが吸着し水が拘束されにくい状態にあると考えられる。この粒子が溶液中に存在する際に緩和時間が短くなる現象は運動性の比較時とは異なる。詳細は過去に本誌に寄稿した“パルスNMRによる粒子界面特性評価”を参照頂きたい。両分散体の緩和時間は継時とともに短くなった。セメントの凝結により水の分子運動性が小さくなったためと考えられる。緩和時間10ms以下では硬化開始と判断する硬さになった。セメントと水の場合は160分、メトローズを加えた分散体は280分から硬化が開始したといえるだろう。シンプルな実験によりメトローズによるセメントの硬化遅延のメカニズムと60℃における硬化遅延時間を予測することが出来た。

4 おわりに

本稿ではTD-NMRによる運動性評価の基礎を紹介した。セメントの評価に関しては当社の強みであるパルスNMRによる粒子界面評価を組み合わせた実験を行った。運動性の評価と分散体の評価を同一に考えると難しいと思われる方も多い様子だが、例えば粒子と溶媒、ポリマーなどが混在する場合、最初に溶媒のみを測定しどのような緩和曲線が得られるのか確認後、ポリマーを添加、更に粒子を加えてどのように曲線が変化していくか、ポリマー濃度を変える場合や硬化させた際、どのように変化していくか等シンプルな構成から実験することを勧める。特にレオロジーの評価を組み合わせることで緩和時間から得られた結果を裏付けることが可能になり考察が深まると考える。本評価法は非常に簡便で再現性も高く人為差もない。また緩和時間が変化する理由をきちんと把握したうえで利用することが出来れば応用性はかなり高い。本手法が多くの人々に認知され科学技術や産業の発展に僅かでも役に立てることを心から願っている。

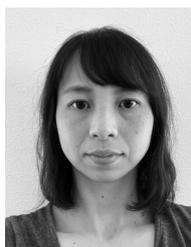
謝辞 本技術を紹介するにあたり、とろみ剤の伸長粘度測定および考察くださった小坂耕平氏、植村夕夏氏 (Surfgauge INSTRUMENTS)、セメントの凝結遅延評価において多大なるご助言をくださった早川和久博士 (早川ラボ) に心から感謝申し上げます。

文献

- 1) 安藤喬志, 宗宮 創: “これならわかるNMR”, p.3, 45 (1997), (化学同人).
- 2) 岩路 仁: 日本ゴム協会誌, **87**, 195 (2014).
- 3) 原 英之: ぶんせき (*Bunseki*), **2021**, 737.
- 4) G. M. Bosmans, J. A. Delcour: *Modern Magnetic Resonance*, 1431 (2018).
- 5) 峰岸敬一: セメントの水和と熱, **22**, 5 (1984).
- 6) 早川和久: *Polymer Prepreprints, Japan*, **38**, 3705 (1989).
- 7) 中沢文子: 調理科学, **27**, 214 (1994).
- 8) C. L. Cooper, T. Cosgrove, J. S. van Duijneveldt, M. M. S. W. Prescott: *Soft matter*, **9**, 7211 (2013).



池田 純子 (IKEDA Junko)
 マジェリカ・ジャパン株式会社 (〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 5-4-6 東葛テクノプラザ 512), 東北大学多元物質科学研究所 (〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1), 新潟大学博士後期課程, 博士 (工学). 《現在の研究テーマ》パルス NMR による粉体の濡れ性評価. 《主な著書》“NMR による有機材料分析とその試料前処理 データ解釈”, (共著), (技術情報協会). 《趣味》家庭菜園.
 E-mail : j.ikeda@mageleka-japan.com



山根 衣寿美 (YAMANE Izumi)
 マジェリカ・ジャパン株式会社 (〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 5-4-6 東葛テクノプラザ 512), 横浜国立大学大学院修士課程. 《現在の研究テーマ》パルス NMR による分散性や運動性の評価. 《趣味》旅行, キャンプ, 水泳.
 E-mail : i.yamane@mageleka-japan.com

会社ホームページ URL :

<https://www.mageleka-japan.com/>

関連製品ページ URL :

<https://www.mageleka-japan.com/cont8/23.html>

原稿募集

「技術紹介」の原稿を募集しています

対象：以下のような分析機器、分析手法に関する紹介・解説記事

- 1) 分析機器の特徴や性能および機器開発に関わる技術, 2) 分析手法の特徴および手法開発に関わる技術, 3) 分析機器および分析手法の応用例, 4) 分析に必要な試薬や水および雰囲気などに関する情報・解説, 5) 前処理や試料の取扱い等に関する情報・解説・注意事項, 6) その他, 分析機器の性能を十分に引き出すために有用な情報など

報など

新規性：本記事の内容に関しては、新規性は一切問いません。新規の装置や技術である必要はなく、既存の装置や技術に関わるもので構いません。また、社会的要求が高いテーマや関連技術については、データや知見の追加などにより繰り返し紹介していただいても構いません。

お問い合わせ先：

日本分析化学会『ぶんせき』編集委員会

[E-mail : bunseki@jsac.or.jp]