

## 核磁気共鳴スキャナーによる高分子製品の計測システムの開発 —原位置・非破壊での品質評価にむけて—

産業技術総合研究所 正会員 中島 善人

### 1. はじめに

ゴムや接着剤などの高分子製品は、土木現場で多用されている。紫外線・酸素・高温などによる高分子の経年劣化は強度などの機能を損なう恐れがあるので、原位置かつ非破壊で品質管理のための計測を行いたいというニーズがある。低磁場時間領域型のプロトン核磁気共鳴法は、高分子ネットワークの運動性の変化（たとえば経年劣化による架橋の切断）をプロトン緩和時間の長短で識別できる可能性があるため、そのニーズにこたえることができるかもしれない。センサーユニットに片側開放型というユニークな磁気回路 [1-2] を採用すれば、原位置で非破壊計測できるポータブルな計測システムを構築できるであろう。その品質評価用の計測システム製作の現状と展望を発表したい。

### 2. 片側開放型 NMR によるゴムの計測システム

開発したプロトタイプを図 1 にしめす。計測原理はプロトン NMR であり、磁石がつくる静磁場のもとで歳差運動している高分子中の軽水素の原子核（プロトン）を高周波コイルで励起し、その直後に起こるプロトン緩和過程を波形データとして同じコイルでファラデーの電磁誘導の原理で検出する。図 1 の分光器本体は、高周波パルスの生成・増幅、および緩和波形信号のフィルタリング、検波、増幅などを行う。分光器本体からケーブルを介してつながっているセンサーユニットはネオジム永久磁石と平面型のコイルから構成されている。特筆すべきは片側開放型といわれる磁石であり、通常の磁石と異なり、強く均一な漏洩磁場を端面から離れた空間に意図的に醸しだすようにデザインされている。図 1 の磁石の構造と特性は別文献 [3] に記述してある。平面型のコイルは、磁石の作る磁力線に直交するように銅線が巻き込んであり、結果としてこのセンサーユニットを建造物のような大きな物体に聴診器のように当てた場合、物体表面から約 6mm 深部までの部位のプロトンの物理化学的状態を計測できることになる。センサーを当てる箇所をずらしてスキャンを繰り返すことで、たとえば広い壁全体の状況を原位置・非破壊でマッピングできる。

このプロトタイプの動作確認のため、以下のような室内テストを実施した。シリコンゴムとクロロプレンゴ

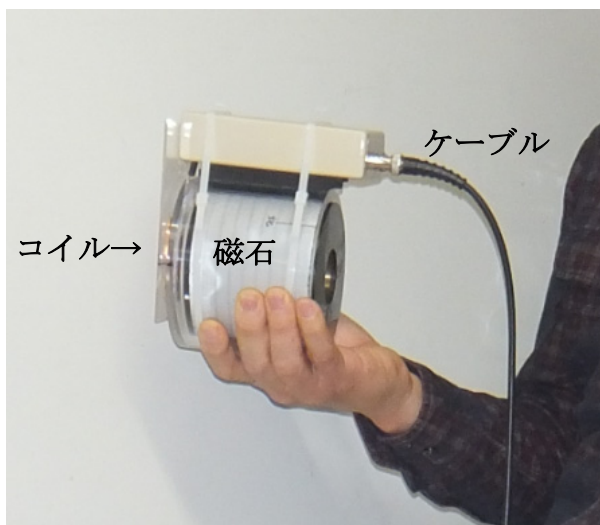


図 1

左：核磁気共鳴スキャナーのセンサーユニット（コイルと磁石から構成されている）。

右：スキャナーシステムの本体（高さ約 1m の分光器）。センサーユニットから延びる BNC ケーブルが接続される。

キーワード： 高分子、原位置計測、非破壊計測、核磁気共鳴

連絡先： 〒305-8567 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 7 産業技術総合研究所 地圏資源環境研究部門

URL: <http://staff.aist.go.jp/nakashima.yoshito/myhome.htm>

ムのシート（劣化させていない新品）を、コイルに順次載せてプロトン横緩和過程を位相サイクリング付きの Carr Purcell Meiboom Gill (CPMG) 法[1-2]で観測した。プロトンラーモア周波数は4.5 MHz、高周波パルス幅は80マイクロ秒、エコー間隔（図2のデータ点の時間間隔）は300マイクロ秒、計測所要時間は1試料あたり64秒であった。

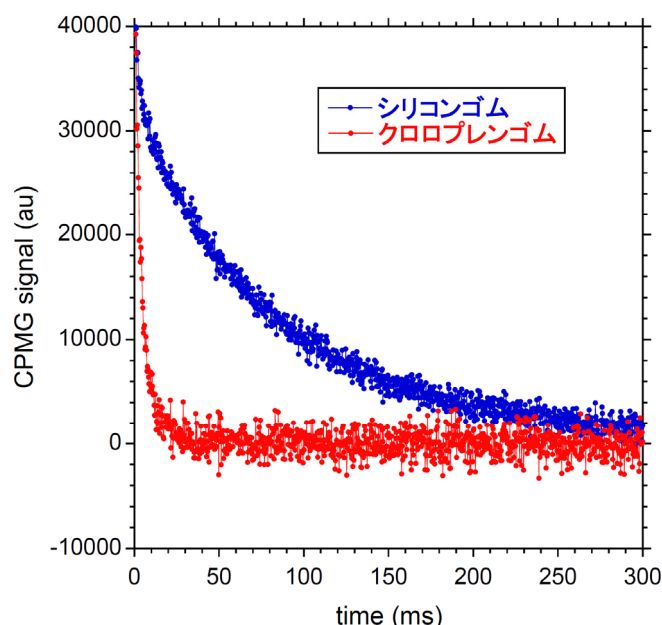


図2  
シリコンゴムとクロロプレンゴム試料についての CPMG 信号波形。指数関数的な減衰の時定数（いわゆる、プロトンの T2 値）はそれぞれ 86 ms と 4 ms であった。

### 3. 結果と考察

ゴム試料のプロトン横緩和波形の時系列データを図2に示す。2試料ともに、指数関数的に減衰する典型的な核磁化の消失過程が確認できており、装置は正常に動作していると思われる。片側開放型のセンサーは外界に対して解放されていることもあって、図2でも外部由来と思われる電波ノイズのレベルが高いが、これは電波シールド布の使用[1]、磁石やコイルのデザインの工夫などで対処できるであろう。なお、シリコンゴムにくらべてクロロプレンゴムの緩和時間が桁違いに短いのは、添加されたカーボンブラック粒子中のラジカルによるプロトン緩和の促進メカニズムによるものと思われる。

図2の室内テストによって、図1のプロトタイプが高分子の計測能力を有することが確認できた。将来展開として、以下の2つを計画・実施中である。(i) 高分子製品の経年劣化による硬化あるいは軟化は、分子運動性の変化としてプロトン緩和時間に反映されると思われる（硬くなると緩和時間は短くなる傾向がある）。よって、劣化の進行度と

プロトン緩和時間の変化の関係を定量的に確認するための物性計測実験を行う。(ii) 今回のセンサーユニット（図1）は、コイル表面から0-6mm程度離れた位置に感度があるように設計されているので、0-6mm程度の部位の平均的なプロトン計測といえる。いっぽう、高分子製品は酸素や日光に暴露される表面から劣化が進行するケースがしばしばあるので、「劣化の浸透具合を知るために、表面から1mmごとの深度方向変化を計測したい」というニーズもある。この depth profiling のニーズに合わせるため、磁石構造の変更[3]を行うことも検討している。

### 引用文献

- [1] Nakashima, Y. (2019) Non-Destructive Quantification of Lipid and Water in Fresh Tuna Meat by a Single-Sided Nuclear Magnetic Resonance Scanner. Journal of Aquatic Food Product Technology 28, 241-252. <https://doi.org/10.1080/10498850.2019.1569742>
- [2] Nakashima, Y. et al. (2020) Nondestructive quantification of moisture in powdered low-rank coal by a unilateral nuclear magnetic resonance scanner. International Journal of Coal Preparation and Utilization (in press) <https://doi.org/10.1080/19392699.2020.1722656>
- [3] Utsuzawa, S., & Fukushima, E. (2017) Unilateral NMR with a barrel magnet. Journal of Magnetic Resonance, 282, 104-113. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2017.07.006>