

## 【装置紹介】TD-NMR

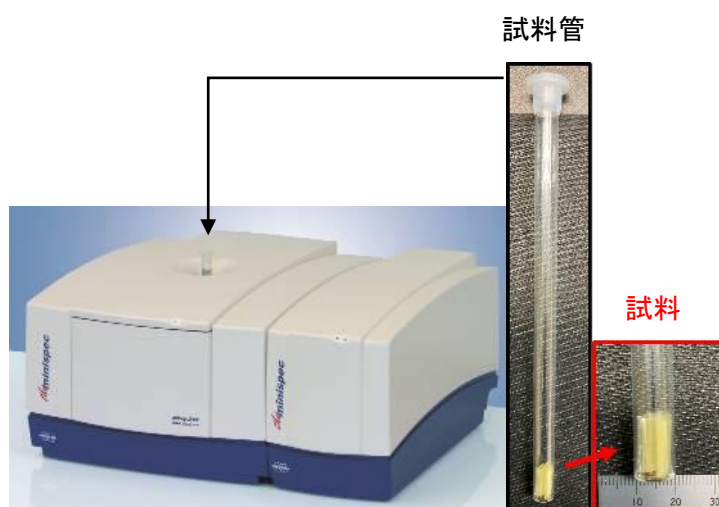
### 概要

TD-NMR (Time Domain NMR、パルス NMR) を導入しました。材料の分子運動性を観測することが可能です。ポリマーの高次構造や架橋度の解析、分散溶液の分散性評価などを行うことができます。

### 装置

【表 1】 TD-NMR 装置仕様・性能

装置	ブルカージャパン製 Minispec mq20
共鳴周波数	20MHz
観測対象	$^1\text{H}$ 核, $^{19}\text{F}$ 核
温度範囲	-100~200°C
試料形態	固体、液体
$T_1$ 測定モード	インバージョン・リカバリー サチュレーション・リカバリー
$T_2$ 測定モード	CPMG ハーンエコー ソリッドエコー



【図 1】装置外観

TD-NMR はパルス NMR とも呼ばれ、 $^1\text{H}$  核や  $^{19}\text{F}$  核を検出し、材料の分子運動性を非破壊で観測することが可能です。-100°Cから 200°Cまでの温度可変測定に対応しています。

さらに、測定時間が短いことから、熱硬化樹脂等の硬化挙動を *in-situ* で追跡することも可能です。

試料は 10mm φ 試料管に入るものであれば、液体・固体等無機物を含有していてもその形状を問いません。

### 分析事例

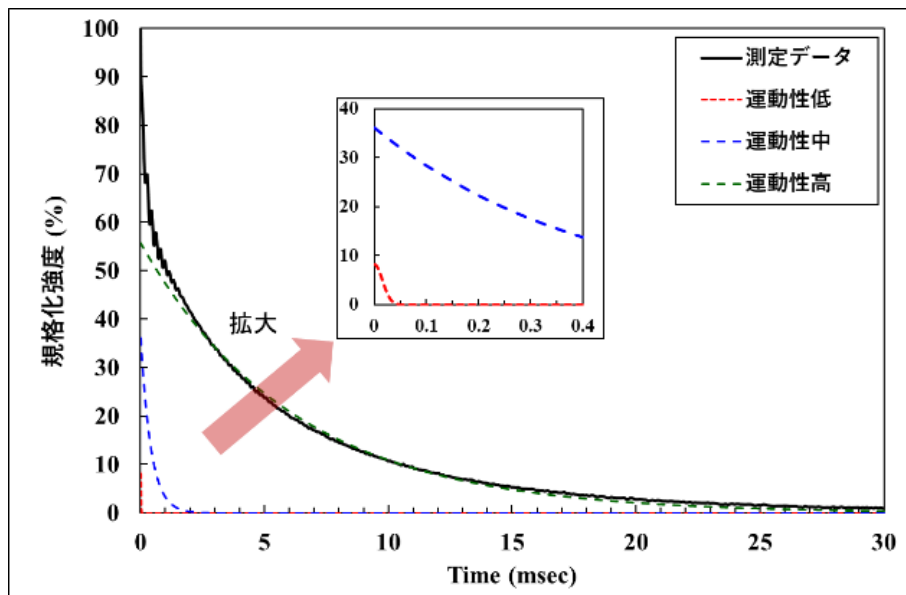
#### 熱可塑性ポリウレタンエラストマー(TPU)の解析

ソリッドエコー法と CPMG 法のデータを結合し系全体の状態を反映した NMR 信号から TPU の高次構造解析を行った事例を紹介します。

TPU のパルス NMR 測定より得られた減衰曲線の波形分離解析を行った結果、緩和時間の異なる 3 つの成分が確認されました【図 2】。【表 2】に各成分の比率および緩和時間を示します。運動性が非常に低い成分が存在することが分かります。

TPU はウレタン結合を有するハードセグメントとソフトセグメントからなるブロック共重合体です。ハードセグメント中のウレタン基は分子間相互作用により、強固な物理架橋構造や結晶相を形成していると言われています。

運動性が低い成分はハードセグメント中のウレタン基同士が形成する結晶相と思われます。このようにパルス NMR 測定を応用することで系全体の詳細な高次構造の推定が可能です。



【図 2】 TPU のパルス NMR 測定 (60°C)

【表 2】 各成分の比率および緩和時間

成分	比率 / %	$T_2 / \mu\text{sec}$
運動性低	8.1	15.6
運動性中	36.1	415
運動性高	55.8	6,140

## アプリケーション

紹介した分析事例以外にも TD-NMR による分子運動性評価から、次に示すような解析が可能です。

- ・ 架橋領域と非架橋領域      ゴム材料の架橋反応、熱硬化樹脂の硬化反応の *in-situ* 解析  
硬化条件の違いによる熱硬化性樹脂の硬化度比較
- ・ 高次構造の解析              結晶状態の比較、ブロックポリマー、ブレンドポリマーの相構造
- ・ 温度特性の評価              結晶、非晶比率の温度依存性、熔融状態の分子鎖運動性
- ・ 液体の挙動・状態            粒子分散溶液の粒子分散性評価

適用分野：プラスチック、加硫ゴム、熱可塑性ゴム、ブロックポリマー、ブレンドポリマー、ポリウレタン材料

キーワード：パルス NMR、分子運動性、緩和時間、高次構造解析、架橋構造解析、硬化反応の *in-situ* 解析