
パルスNMRによる材料評価技術

Material Evaluation Technology with Pulse NMR

熊井 未央*

Mio KUMAI

要 旨

分子運動性が評価可能なパルスNMR法を利用し、樹脂材料の評価技術を開発した。第一に、樹脂中の低温溶融成分は分子運動性が高いことに着目し、トナー用樹脂の熱に対する保存安定性の評価を行った。本法はDSC（示差走査熱量測定）法に比べ簡便かつ高感度に評価できることを示した。第二に、硬度の低いものは分子運動性が高いことに着目し、樹脂の硬度の評価を行った。本法は測定サンプルの形状を選ばず、結果を数値化できる点が優れており、鉛筆硬度試験法を補うような硬度評価法となることを示した。

ABSTRACT

Technology for evaluating resin materials using pulse NMR, which can measure the molecular mobility, were developed. One technique was evaluating the storage stability to heat, which was developed by focusing on the high molecular mobility of the low-temperature melting component of the resin for toner. Compared to the DSC, this technique can be evaluated simply with high sensitivity. Another technique was evaluating the resin hardness, which was developed by noting that the molecular mobility of low hardness resin was high. This technique can measure the sample in any form and obtain numerical information. And it was shown to be a suitable hardness evaluation method to supplement the pencil hardness test.

* 画像エンジン開発本部 機能材料開発センター

Functional Material Development Center, Imaging Engine Development Division

1. はじめに¹⁾

1-1 パルスNMRとは

NMR（核磁気共鳴吸収法）は、一般的に化学シフトから分子の構造解析を行う手法として有名であるが、緩和時間から「分子運動性」を評価することも可能である²⁻⁵⁾。後者に特化した手法がパルスNMR法であり、物性評価を目的としている点が特徴である。構造解析用のNMRのプロトン共鳴周波数は数百MHz程度であるのに対し、パルスNMRでは数十MHz程度の周波数を使用する。

パルスNMRの長所の1つとして、幅広い形態のサンプルを測定できる点が挙げられる。10 mm径の試料管に数mgのサンプルを入れて測定を行うため、樹脂を細かく砕いたり、測定用に成形することなく使用できる。また、測定時間は5～20分間程度と短く、測定操作も簡便である。

1-2 緩和時間とは

本レポートでは、樹脂材料の持つスピンスピン緩和時間（以下、緩和時間）に着目して評価を行う。サンプルに磁場をパルスとして与えると、サンプル中のプロトンの核スピンは、向きの揃った励起状態となる。これが元のランダムな基底状態に戻るまでの過程を緩和と呼び（Fig. 1）、この過程に要する時間を緩和時間と呼ぶ。磁化強度の減衰曲線は緩和時間の関数で表される（Fig. 2, (1)式）。

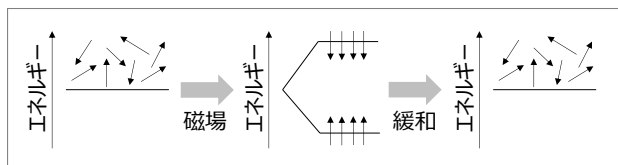


Fig. 1 Excitation and relaxation of nuclear spin.

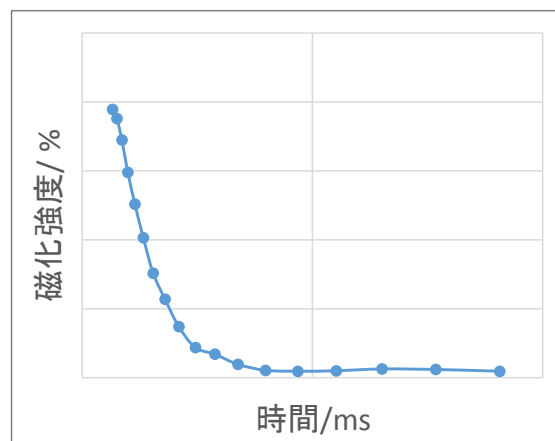


Fig. 2 Attenuation curve of magnetization intensity.

$$y = y_0 + A * \exp(-t/T) \quad (1)$$

(A: 定数 T: スピンスピン緩和時間)

1-3 緩和時間と分子運動性

緩和時間は磁場中に置かれたサンプル内のプロトン-プロトン間の相互作用の大きさにより決まる。分子運動性が高い場合、近接するプロトンの影響が小さくなるため、相互作用は小さくなり、緩和に時間がかかる。つまり、分子運動性が高いサンプルの緩和時間は長く現れる。

分子運動性は、分子構造により決まる。例えば架橋の多い樹脂は、少ない樹脂に比べて分子運動性が低いいため、短い緩和時間を示す（Fig. 3, Fig. 4）。このことを利用し、サンプルの物性評価を行う。

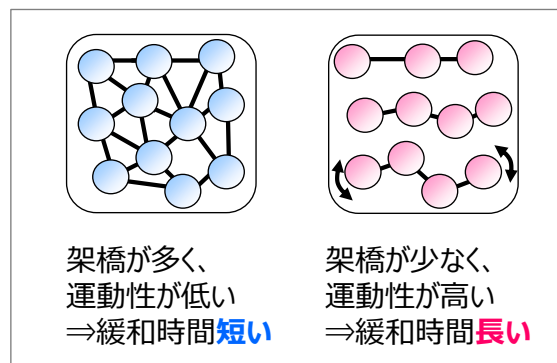


Fig. 3 Molecular structure and molecular mobility.

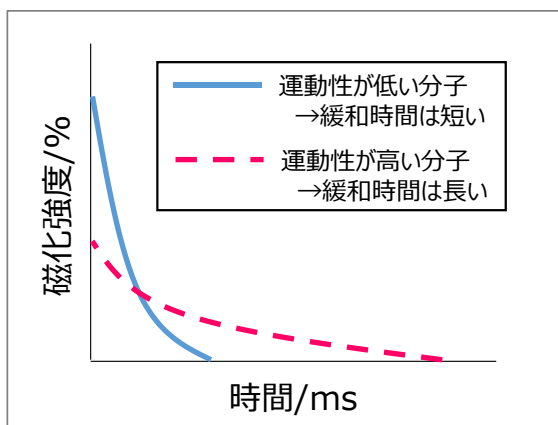


Fig. 4 Molecular mobility and relaxation time.

1-4 パルスNMRの測定条件

本レポートに記載するパルスNMR測定は、いずれも以下の条件で測定を行った。

- ・ 装置：Bruker社製 Minispec mq
- ・ 観測核： ^1H NMR
- ・ パルス系列：Solid-Echo法
- ・ First 90° Pulse Separation：0.01 ms
- ・ Final Pulse Separation：2.0 ms
- ・ Number of Data Point for Fitting：20
- ・ Scans：16
- ・ Temperature：40°C

2. 熱に対する保存安定性の評価

2-1 背景と目的

樹脂製品を扱うにあたり、樹脂の熱に対する保存安定性（以下、保存安定性）は信頼性の観点から重要である。特にトナー用樹脂の保存安定性を直接的に評価する方法として、針入度法が挙げられる。針入度法は石油ワックスなどの硬さ評価に使われるのが一般的であるが⁹⁾、樹脂粉体に熱を付与し、一定時間保存したサンプルに対し、垂直に落下させた針がどの程度樹脂に進入するかを計測することで、トナー用樹脂の保存安定性を評価できる。保存安定性の低い樹脂は、熱により樹脂同士が融着するため、

針は深く進入できない。本方法は非常に簡便である一方、測定サンプルが粉体でなければならない点に課題がある。

樹脂は分子量の分布を持っており、熱を付与することで低分子成分から順に熔融する。よって、保管温度より低温で熔融するような低分子成分（以下、低温熔融成分）がある樹脂は、保存安定性が低いと言える。トナー用樹脂の熱特性を評価する手法としては、DSC（示差走査熱量測定）法が挙げられる。DSCを用いた吸熱量測定により、低温熔融成分の定量は可能であるが、低温熔融成分は樹脂全体に対して微量であるため、保存安定性のわずかな違いを識別することは困難である。温度変調DSCの使用により、測定感度は向上するが、一方で測定時間が長くなる点が課題である。そこで今回は、パルスNMR法を用いて熱特性ではなく、緩和時間からトナー用樹脂中の低温熔融成分を定量することとした。サンプルを粉体にしなくても測定が可能であり、従来法よりも感度が高く、短時間で簡便な保存安定性評価法の開発を目的とする。保存安定性の低い樹脂ほど低温熔融成分が多く、分子運動性が高いため、緩和時間は長くなるという考えに基づき、パルスNMR法による評価を試みた。

2-2 パルスNMR法の妥当性検証

2-2-1 モデルサンプルの作成

パルスNMR法による低温熔融成分の定量性を検証するため、初めにモデルサンプルを作成した。結晶性ポリエステルのうち、酢酸エチルに可溶な成分と不溶な成分とに分離し、分子量の小さな前者を低温熔融成分、分子量の大きな後者を非低温熔融成分とした。分子量の確認にはゲル浸透クロマトグラフィーを用いた（Fig. 5）。測定条件は以下の通りである。

- ・ 装置：東ソー社製 HLC-8220GPC
- ・ カラム：TSKgel super HZM-H (10) 4.6*150
- ・ 移動相：THF
- ・ 流速：0.35 ml/min

- ・ 温度：40℃
- ・ 検出器：RI
- ・ サンプル濃度：0.15 wt%
- ・ サンプル量：10 ul

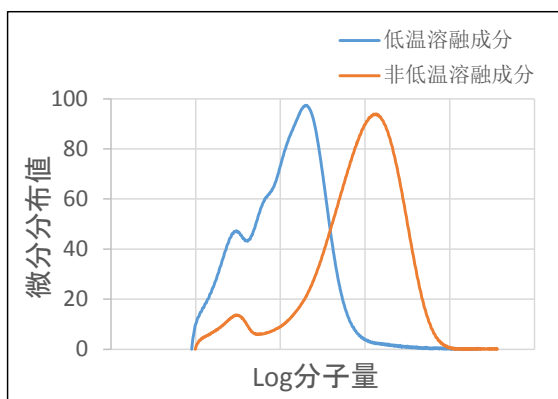


Fig. 5 Molecular weight distribution of high temperature melting component and low temperature melting component.

このように得られた低温溶融成分と非低温溶融成分を様々な割合で混合し、パルスNMR法の妥当性検証のためのモデルサンプルとした。

2-2-2 測定方法

前項で作成したモデルサンプルについて、それぞれパルスNMR測定を行った。得られた減衰曲線を2成分に分離し、解析した(2式)。分子運動性が低く、緩和時間が短い成分をハード成分、分子運動性が高く、緩和時間が長い成分をソフト成分とし、それぞれの成分比および緩和時間で評価を行った。

$$y = y_0 + A_1 \cdot \exp(-t/T_1) + A_2 \cdot \exp(-t/T_2) \quad (2)$$

(A_1 , A_2 : 各成分比を示す定数)

T_1 , T_2 : 各成分のスピン-スピン緩和時間)

2-2-3 結果・考察

分離した2成分のうちのソフト成分（分子量が小さく、分子運動性の高い成分）の割合を縦軸に、低温溶融成分の割合を横軸に取り評価したところ、これらに相関は得られなかった (Fig. 6)。その理由と

して、今回行った2成分分離では、GPCで得られる低温溶融成分のみをソフト成分として分離することができていないことが考えられる。一方、ソフト成分の緩和時間を縦軸に、低温溶融成分の割合を横軸に取り評価したところ、これらには高い相関が得られ、低温溶融成分が多いサンプルほど緩和時間は長くなることが確認できた (Fig. 7)。ソフト成分を構成する要素が全て低温溶融成分でなくても、その分子運動性には違いがあるためだと考えられる。パルスNMR測定により得られた磁化強度の減衰曲線を2成分分離し、ソフト成分の緩和時間に注目することで低温溶融成分の定量が可能であることが示唆された。

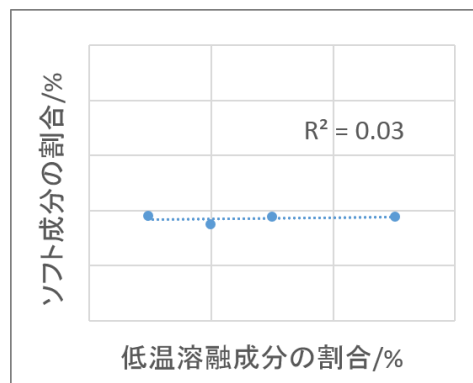


Fig. 6 Relation of quantity of low temperature melting component and ratio of the soft component.

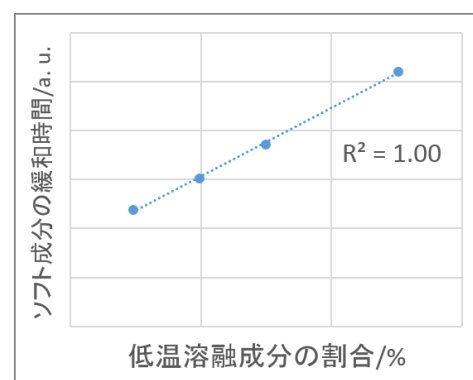


Fig. 7 Relation of quantity of low temperature melting component and relaxation time.

2-3 低温溶融成分の定量

2-3-1 測定方法

4種の結晶性ポリエステル樹脂（サンプルA-D）について、従来法であるDSC法（温度変調DSC）を用いて評価を行った。測定条件は以下の通りである。

- ・ 装置：TA Instruments社製 DSC Q200
- ・ パンの種類：Tzero Aluminum
- ・ 測定開始速度：-60℃
- ・ 変調温度：0.5℃/min
- ・ 1st scan：3℃/min to 150℃，20℃/min to -60℃
- ・ 2nd scan：3℃/min to 150℃

解析は2ndスキンの0-50℃における吸熱ピーク面積を用いて行った。

続いて新規法であるパルスNMR法を用いて同サンプルの評価を行った。解析方法は2-2-2と同様である。

サンプルの保存安定性試験については2-1で示した針入度で評価を行った。測定条件は以下の通りである。

- ・ 装置：安田精機製作所社製 No.515
- ・ タッピング回数：150回
- ・ サンプル保管条件：50℃ 24h
- ・ サンプル量：10 g
- ・ サンプル瓶容量：30 ml

2-3-2 結果

サンプルA～Dの保存安定性の評価はFig. 8, Fig. 9中に記号で示した。

- ◎：低温溶融成分量の規格下限
- ：保存安定性はより良い
- △：保存安定性は良い
- ×：低温溶融成分量の規格上限

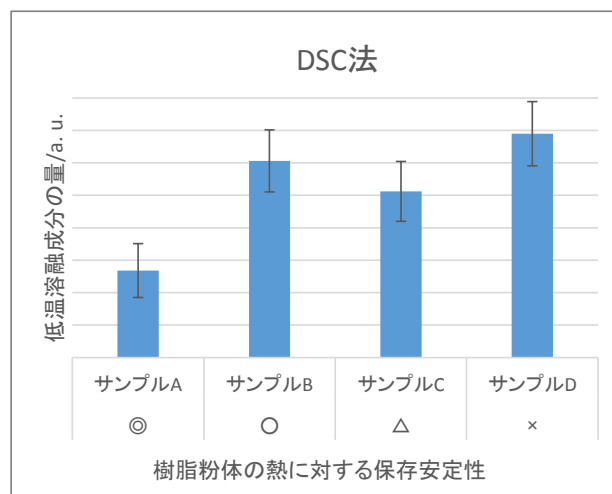


Fig. 8 Amount of low temperature melting component with DSC and storage stability to heat.

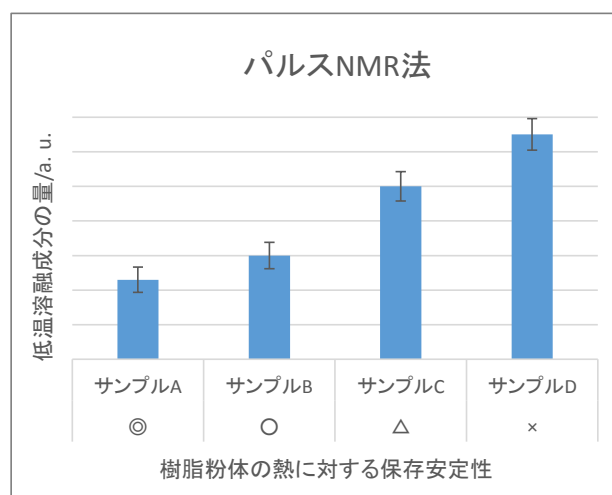


Fig. 9 Amount of low temperature melting component with pulse-NMR and storage stability to heat.

DSCで得られた2ndスキンの0-50℃における吸熱ピーク面積から、これらのサンプルの低温溶融成分を定量した。その結果、サンプルBとCの低温溶融成分量はサンプルAとDの中間に位置することが分かった (Fig. 8)。サンプルCに比べ、サンプルBの方が保存安定性が良好であるという結果が得られたが、DSC法で得られた低温溶融成分量については、2つのサンプルに違いが見られなかった。DSC法のバラツキを考慮するとサンプルBとCは識別できていないと言える (Fig. 8中に標準偏差σをバーで表示)。

次にパルスNMR法を用いて、同サンプルの低温溶融成分を定量したところ、DSC法と同様、サンプルBとCの低温溶融成分量はサンプルAとDの中間に位置することが分かった (Fig. 9)。パルスNMR法による定量では、サンプルCに比べ、サンプルBの低温溶融成分が少なく、保存安定性の評価結果とも一致した。パルスNMR法ではバラツキまで考慮してもサンプルBとCは識別できていると言える (Fig. 9中に標準偏差 σ をバーで表示)。

2-3-3 考察

測定精度の高い温度変調DSCを用いたが、サンプルBとCの低温溶融成分量の微小な違いの識別には至らなかった。DSC法で微量な低温溶融成分を定量するためには、解析時に手動でベースラインを引く必要がある。今回の測定では、樹脂中の低温溶融成分含有量は数%未満と少なく、ベースラインの引き方により定量値は大きく影響を受けたと考えられる⁷⁾。

パルスNMR法は人による操作のバラツキが少ないため、2つのサンプルの微小な差までを識別できたと考えられる。

2-3-4 結論

パルスNMR法を用いることで、サンプルを粉体にすることなく、従来法よりも精度良く、短時間で簡便に保存安定性を評価できることが示された。

3. 樹脂硬度の評価

3-1 背景と目的

樹脂の硬度評価の1つとして鉛筆硬度試験法がある。鉛筆の芯を平滑な樹脂プレート表面に押し付けて動かし、傷つきの有無により引っかかり硬度を評価する手法である。簡便に評価できるため、本法は広く利用されているが、目視による評価であるため、わずかな差の識別が難しく、またランク評価であるため定量性の点で課題がある。さらに、平滑な樹脂プレートを作成するのが困難であるという理由から、新しい評価手法が求められている⁸⁾。ここでは上記の弱点を補うような硬度の評価技術の開発を目的とする。硬度が低いほど分子運動性が高く、緩和時間が長くなるという考えに基づき、パルスNMR法による評価を試みた。

3-2 パルスNMR法の妥当性検証

3-2-1 モデルサンプルの選定

パルスNMR法による硬度評価の妥当性を検証するため、硬度の異なるシャープペンシルの芯を測定した。シャープペンシルの芯を選択した理由として、観測核であるプロトンを含む樹脂が含有されていること、同一銘柄の芯については硬度記号の順に従い、硬さの逆転がないこと⁹⁾、サンプルの前処理が容易であることなどが挙げられる。使用したシャープペンシルの芯は三菱鉛筆株式会社製 uni 0.5-202NDである。

3-2-2 測定方法

前項で選定したモデルサンプルについて、それぞれパルスNMR測定を行った。解析は1-2に示した(1)式を用いて、サンプル全体の緩和時間で評価した。

3-2-3 結果・考察

サンプル全体の緩和時間を用いて評価を行ったところ、硬度が低いほど緩和時間は長くなる傾向が確認された。さらに、シャープペンシルの芯の硬度記号と緩和時間の順列は全て一致した (Fig. 10)。パルスNMR測定により得られた磁化強度の減衰曲線からサンプル全体の緩和時間に注目することで、硬度の評価が可能であることが示唆された。

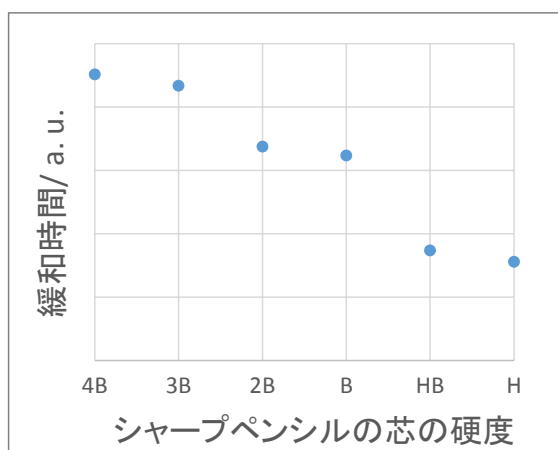


Fig. 10 Relation between hardness of mechanical pencil lead and relaxation time.

3-3 各種樹脂の評価

3-3-1 測定方法

構造の異なる7種のウレタン樹脂サンプルについて、鉛筆硬度試験を行った。JIS K 5600-5-4 引っかかり硬度 (鉛筆法)¹⁰⁾ に記載された方法で測定した。

続いて新規法であるパルスNMR法を用いて同サンプルの評価を行った。解析方法は3-2-2と同様である。

3-3-2 結果

鉛筆硬度試験の結果を横軸に、パルスNMR法により得られたサンプル全体の緩和時間を縦軸に取り評価をしたところ、硬度が低いほど緩和時間は長くなることが確認された (Fig. 11)。

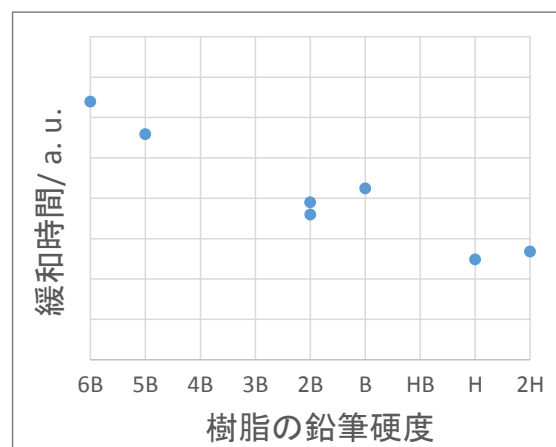


Fig. 11 Relation between pencil hardness of resin and relaxation time.

3-3-3 考察

鉛筆硬度法による評価の順列と、得られた緩和時間の順列が一部逆転している個所が存在する。理由はいくつか考えられるが、その1つとしてそれぞれが検出している「硬さ」の範囲が異なることが考えられる。鉛筆硬度で検出する硬さとは主に引っかかり硬度である。一方パルスNMR法で検出する硬さとは、それに加え分子構造の剛直性なども寄与してくる。今回のように構造の異なるサンプルを比較した場合、後者の影響が現れると考えられる。しかしながらグラフ全体で見ると硬度が低いほど緩和時間は長い傾向が見られ、これまでできなかった硬度の数値化が行える点で優れている。

3-3-4 結論

パルスNMR法を利用した緩和時間の測定により、樹脂の硬度を間接的に評価できることを示した。鉛筆硬度試験法に比べ、パルスNMR法は結果を数値化できる点、平滑な樹脂プレートを作成することなく評価できる点が優れており、鉛筆硬度試験を補うような樹脂の硬度評価法の1つになる可能性が示された。

4. 最後に

4-1 結論

樹脂の保存安定性と引っかかり硬度という2つの物性について、パルスNMR法による分子運動性測定を用いた評価法の開発に成功した。測定条件、解析法を工夫することにより、本法は更なる物性・特性評価への展開が見込まれる。

4-2 今後の展開

本法を樹脂単体の評価から、トナー・感光体・インクなどの各種高機能材料評価に展開する。

参考文献

- 1) 大塚英幸ほか: 架橋の反応・構造制御と分析 事例集, pp. 315-319, (株)技術情報協会 (2014).
- 2) 安藤勲編: 高分子の固体NMR, 講談社サイエンスフィック (1994).
- 3) 斉藤肇, 森島績編: 高分解能NMR, 東京化学同人 (1987).
- 4) 安藤勲ほか編: NMRの応用 実験科学講座8, 第5版, 丸善 (2006).
- 5) M. Mehring: *High Resolution NMR in Solid*, Springer (1983).
- 6) JIS K 2207-1996 石油アスファルト.
- 7) 浜野智子, 重松宏志: 示差走査熱量計 (DSC) の高感度化に関する研究, 東京都立産業技術研究センター研究報告, 第3号, pp. 78-79 (2008).
- 8) 荻野重人, 廣瀬正一: インライン型超微小硬さ測定器の開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告書, 第4巻 (2006).
- 9) JIS S-6500 シャープペンシル用しん.
- 10) JIS K 5600-5-4 引っかかり硬度 (鉛筆法).