



## Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl17>

## Imagerie Par Resonance Magnetique Nucleaire Dans Les Materiaux Composites

Andre Briguet <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Resonance Magnétique Nucléaire, Université Claude Bernard Lyon I, Villeurbanne, France

Version of record first published: 13 Dec 2006.

To cite this article: Andre Briguet (1988): Imagerie Par Resonance Magnetique Nucleaire Dans Les Materiaux Composites, Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics, 161:1, 413-422

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948808070266>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should

be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## IMAGERIE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DANS LES MATERIAUX COMPOSITES

ANDRE BRIGUET

Laboratoire de Résonance Magnétique Nucléaire

Université Claude Bernard Lyon I, Villeurbanne, France

Abstract After a brief survey of the principles of nuclear magnetic resonance imaging, some potentially non medical applications are considered in this report. Presently magnetic resonance imaging is mainly performed in the liquid state. Spin density, spin relaxation and chemical shifts can serve as contrast parameters. Unsaturated water flow within porous materials, fluid absorption by polymer composites, imaging of oil and water in sandstone rocks and wood moisture imaging are the best known applications. New potentialities, such as n.m.r. microscopy and imaging of solids, are also mentioned.

### INTRODUCTION

Le succès actuel de la résonance magnétique nucléaire en Biologie et en Médecine est tel que l'on a tendance à oublier d'autres applications. Le but de cet exposé est d'attirer l'attention sur quelques utilisations de la résonance magnétique comme moyen de contrôle non destructif, permettant d'obtenir des informations spatialement localisées. Dans un premier temps nous donnerons quelques indications sur le principe de l'imagerie. Nous insisterons sur les paramètres qui déterminent le contraste de l'image, et plus particulièrement sur les temps de relaxation magnétique nucléaire. En effet ces derniers dépendent de l'état

physicochimique des fluides qui pénètrent dans des milieux composites. Par suite un bon signal est souvent l'indication d'une mobilité élevée parce que les temps de relaxation sont longs. Nous verrons qu'actuellement le nombre d'applications reste encore limité (diffusivité dans les milieux poreux, attaque de résines époxy par la vapeur d'eau, eau et huile dans certaines roches, images de l'humidité dans le bois). En fait la technique d'imagerie par résonance magnétique s'avère très riche grâce aux possibilités d'imagerie spectroscopique, grâce à la microimagerie et enfin grâce aux perspectives de l'imagerie des solides.

#### IMAGERIE EN MILIEU LIQUIDE

Cette technique s'applique essentiellement à des milieux dont les constituants sont formés de molécules mobiles, possédant des noyaux doués de paramagnétisme<sup>1</sup>. Pour des raisons de sensibilité l'abondance des noyaux doit être élevée et leur paramagnétisme doit être suffisamment marqué. La présence de protons dans les molécules d'eau correspond à ces critères et explique en grande partie le succès de l'imagerie par résonance magnétique dans les tissus vivants. D'autres noyaux comme le fluor et dans une moindre mesure le sodium, peuvent présenter un intérêt et ont déjà servi à la réalisation d'images médicales<sup>2</sup>. La mobilité moléculaire autorise l'observation d'une raie de résonance très étroite, raie qui est volontairement élargie par superposition au champ magnétique directeur d'un gradient de champ magnétique<sup>2</sup>. La distribution des résonances ainsi créée, représente la projection de l'échantillon sur la direction du gradient ; C'est le

principe fondamental de l'imagerie de résonance magnétique qui consiste à coder l'espace par la fréquence de résonance. L'obtention d'images vues en coupe est également possible grâce à des séquences combinant l'action du champ radiofréquence, qui sert à exciter la résonance, et de trois gradients orthogonaux qui codent l'espace<sup>4</sup>. L'orientation des coupes est choisie à volonté. La résolution atteinte dépend de l'uniformité du champ statique et de la linéarité des gradients. Elle est habituellement de l'ordre du millimètre dans les applications médicales. Cependant, avec les techniques de microimagerie on peut distinguer des détails de quelques dizaines de micromètres.

#### Les facteurs de contraste

Quelle que soit l'application visée, il est essentiel de parfaire le contraste des images. En premier lieu le contraste va différencier les régions visualisées parce que ces dernières n'ont pas la même concentration en noyaux résonnants. Mais comme les échantillons sont hétérogènes, c'est également la mobilité moléculaire, différente d'un point à un autre, qui va jouer le rôle d'agent contrastant, même si les concentrations sont voisines ou égales. Les temps de relaxation magnétique nucléaire reflètent très bien cette mobilité. Ils sont les plus longs (de l'ordre de la seconde) si les mouvements sont les plus libres (temps de corrélation dans la gamme  $10^{-10}$  à  $10^{-12}$  s). On sait qu'il existe deux processus de relaxation<sup>6</sup>, la relaxation spin-milieu qui correspond à l'alignement progressif des moments dans la direction du champ statique, et la relaxation spin-spin qui traduit la perte de cohérence des mouvements de précession des

moments magnétiques autour de ce même champ. Chaque processus peut être mis à profit dans la recherche du contraste<sup>7</sup>. La relaxation spin-spin intervient très naturellement lors de la formation du signal nécessaire à l'image. Aussi nous nous en tiendrons à ce seul processus. Le procédé le plus couramment utilisé en imagerie consiste à recueillir un signal d'écho de spins en présence de gradient. Ainsi en retardant à volonté la date de formation de l'écho au cours de la saisie des mesures, il devient possible d'accentuer le contraste tout en tirant parti de la relaxation spin-spin. Il existe d'autres paramètres du contraste, en particulier la différence de fréquence liée au déplacement chimique<sup>8</sup>. Cette propriété peut être exploitée dans l'examen de substances dont l'hétérogénéité spatiale se caractérise par des différences de fonctions chimiques.

#### Instrumentation et performances

Toutes les possibilités de modification du contraste sont habituellement permises sur les installations expérimentales, grâce au choix extrêmement varié des séquences d'observation. La structure de ces installations reste donc très proche de celle des spectromètres modernes de résonance magnétique nucléaire. C'est la raison pour laquelle les constructeurs de spectromètres peuvent proposer une extension spécifique à l'imagerie d'objets inertes. Toutefois il est nécessaire de prévoir un ensemble de gradients intenses commutables aussi rapidement que possible et ceci représente un problème technique sérieux. En effet la sensibilité, caractérisée par le rapport signal sur bruit dans l'image, est approximativement proportionnelle à la valeur du champ

magnétique directeur, d'où l'intérêt des champs élevés, supérieurs à 4,7 T. Or, à ces champs, la susceptibilité magnétique des éléments formant la tête de mesure, et de l'échantillon lui-même, crée de fortes inhomogénéités du champ statique. On ne sait effacer leur influence que par l'emploi de gradients à valeurs très fortes. C'est l'une des principales limitations de la microimagerie, limitations qui se répercutent sur la durée des expériences. Il ne faut donc pas s'attendre à réaliser des images en des temps aussi brefs que ceux qui sont atteints en imagerie médicale, c'est à dire de l'ordre de la seconde. De plus, la performance en durée dépend étroitement de la teneur de l'échantillon en noyaux résonnants. On peut raisonnablement estimer la concentration des produits observables comme étant d'un ordre décimolaire. Mais comme nous le constaterons lors des applications aux polymères et aux composites, cette faculté dépendra de l'état physicochimique dans lequel se trouvent les produits que l'on cherche à visualiser.

#### EXPERIENCES D'IMAGERIE DANS LES MATERIAUX COMPOSITES

##### Diffusivité de l'eau en milieu insaturé

Les processus de pénétration ou de retrait de l'eau dans les milieux poreux intéressent les chimistes, les géologues ainsi que les techniciens du bâtiment. Habituellement le dosage de l'eau dans ces milieux s'effectue par rayons  $\gamma$ , méthode nettement plus sensible que la résonance magnétique nucléaire. Cette dernière, en dépit de sa faible sensibilité présente l'avantage de fournir des informations à caractère dynamique. C'est ainsi que les variations de la diffusivité hydraulique en

milieu insaturé ont pu être enregistrées en fonction de la concentration en eau dans plusieurs matériaux classiques de construction<sup>9</sup>. Pour cette étude il a fallu imperméabiliser les parois des échantillons afin de supprimer le phénomène d'évaporation. L'échantillon est au contact avec le réservoir d'eau selon une seule face, et cette configuration permet de traiter le problème par un modèle unidimensionnel.

Tous les matériaux de construction ne se prêtent pas aussi facilement à cette analyse par RMN. Lorsque le milieu présente un réseau de cavités alvéolaires ou capillaires, on a parfois beaucoup de difficultés à observer le signal de l'eau car cette eau est fortement liée aux parois qu'elle tapisse. La structure alvéolaire du milieu crée, également, de fortes anisotropies de susceptibilité magnétique. Le comportement de l'huile est différent car les molécules lipidiques ne se lient pas aux parois.

#### Images d'eau et images d'huile dans des roches poreuses

Cette application mérite d'être citée car elle fait intervenir des techniques d'imagerie spectroscopique<sup>4</sup>. On sait que les groupements méthyléniques caractéristiques des corps gras donnent une résonance séparée de celle de l'eau par une distance relative de 3,5 ppm environ. Dans un champ magnétique très homogène, les images de la répartition d'eau et de la répartition d'huile peuvent être discriminées grâce à des séquences particulières<sup>8</sup>. Ces distributions peuvent également être distinguées par le jeu de la relaxation spin-milieu. L'emploi de méthodes tridimensionnelles évite alors les difficultés posées par la sélection de coupe en présence de déplacement chimique<sup>10</sup>. Cet exemple a son importance car ce type d'imagerie



sélective de deux groupements fonctionnels différents peut être étendu à plusieurs fonctions chimiques caractérisées par leurs déplacements chimiques particuliers. Ceci permettrait notamment l'analyse de l'hétérogénéité des matériaux réalisés par émulsion de deux ou plusieurs polymères.

#### Cas des polymères et des composites

Un laboratoire de recherche de la Compagnie Shell a développé un matériel réservé à ces applications<sup>11</sup>. Des résultats ont d'abord été obtenus dans un champ relativement modeste (0,85 Tesla environ), créé par aimant ferromagnétique. Les dimensions de l'objet sont de quelques centimètres de même que l'épaisseur des coupes. Un dispositif à aimant supra conducteur de 4,7 Tesla a été installé par la suite, sans doute pour des questions de sensibilité puisque les épaisseurs de coupe sont ramenées à quelques millimètres pour des objets cylindriques de diamètre inférieur à trois centimètres.

La première étude rapportée dans la littérature avait trait à l'action durable de la vapeur d'eau à 92°C sur des résines époxy à base de phénol, résines ayant subi différents traitements préalables<sup>12</sup>. Les images ont permis de comparer la distribution d'eau absorbée par les échantillons. Les auteurs ont également montré qu'il était possible de visualiser l'eau résiduelle restant sous forme de traces (1 % en volume) après dessiccation. La relaxation spin-spin a été mise à profit pour déterminer l'état physicochimique du liquide imprégnant la matrice de polymère au cours d'expériences sur la diffusion du toluène dans un polystyrène<sup>11</sup>. Les images en proton visualisent la distribution du toluène. Les échos tardifs

mettent bien en évidence la mobilité d'un liquide interstitiel qui s'est formé à la suite d'une exposition prolongée (une centaine d'heures) du polystyrène au toluène. Dans les premières heures de l'exposition, seul le premier écho donne un signal appréciable, indiquant par là que les mouvements moléculaires sont limités, sans doute par un phénomène d'adsorption.

Les mêmes auteurs présentent également des expériences d'imagerie directement effectuées sur des empilements de polymères dont les températures de transition vitreux sont distinctes<sup>11</sup>. Lorsque la matrice perd sa rigidité et que les mouvements moléculaires s'accroissent, le temps de relaxation spin-spin peut devenir suffisamment long. On se trouve alors dans de bonnes conditions, pour enregistrer les signaux créés par l'aimantation transversale des noyaux résonnants. Une telle méthode de température variable, pourrait s'employer dans l'analyse de la structure interne d'un milieu très hétérogène fourni par plusieurs types de polymères dont les températures de transition vitreuse seraient différentes.

#### PERSPECTIVES

Un milieu composite naturel, le bois, a récemment fait l'objet d'investigations<sup>13</sup>. On entre à nouveau dans le domaine de la matière vivante qui est le siège de phénomènes de transports de matière. Ces phénomènes sont soit cohérents (flux liquidiens), soit incohérents (diffusion) et pour chaque catégorie il existe déjà des méthodes appropriées d'imagerie<sup>14</sup>. Ces méthodes pourront être parfaitement utilisées dans l'étude rhéologique de matériaux inertes. De plus, pour l'analyse par imagerie de

la structure macroscopique de matériaux hétérogènes, on aura recours à l'imagerie de déplacement chimique homonucléaire, technique qu'il faut distinguer de l'imagerie multinoyaux utilisant des sondes autres que le proton. Le sodium et le fluor possèdent une sensibilité acceptable pour ce genre d'investigation. Avec l'avènement des aimants à haut champ (4 à 7 Tesla) et large accès (40 cm à 15 cm respectivement) utiles pour la biologie, l'examen d'échantillons de dimensions importantes est désormais autorisé. Au lieu d'opérer sur des épreuves de petite taille on pourra directement travailler sur des pièces de fabrication et les techniques de localisation spatiale se prêteront bien à cette approche. A l'opposé, la microimagerie avec une limite de résolution actuelle de 10 micromètres se place comme un sérieux concurrent de la microscopie conventionnelle. Elle n'impose pas de préparation particulière des échantillons si ce n'est qu'ils soient amagnétiques et quasi liquides. Justement il est encore beaucoup trop tôt pour que l'on puisse envisager une imagerie par résonance magnétique nucléaire dans les solides comme technique de contrôle non destructif. Des expériences ont été tentées avec succès<sup>15</sup> mais la technique n'existe pas encore. En effet dans les matrices rigides, les interactions dipôle-dipôle directes entre noyaux, les anisotropies de déplacement chimique, font que les raies sont beaucoup trop larges pour que l'on puisse reprendre le principe qui a tant de bonheur avec les liquides, c'est à dire coder l'espace par la fréquence.

En résumé, l'imagerie par résonance magnétique nucléaire s'applique bien au milieu liquide. C'est une technique peu

sensible mais qui est totalement non agressive vis à vis de l'échantillon. Le contraste de l'image est multi-paramétrique, c'est à dire qu'un nombre élevé d'informations peut être traduit par le signal image : densité de matière, mobilité, flux de matière, propriétés chimiques. Les applications à l'étude de matériaux composites sont actuellement en voie de développement. Les capacités de l'imagerie à fournir des renseignements sur ces milieux seront décuplées le jour où naîtra l'imagerie des milieux solides.

#### REFERENCES

1. P. Mansfield and P.G. Morris, NMR Imaging in Biomedicine (Academic Press, New York, 1982).
2. S.K. Hilal and coll., Magnetic Resonance in Medicine, 1, 165 (1984).
3. P.C. Lauterbur, Nature, 242, 190 (1973).
4. T.F. Budinger and P.C. Lauterbur, Science, 226, 288 (1984).
5. C.D. Eccles and P.T. Callaghan, Journal of Magnetic Resonance, 68, 393 (1986).
6. A. Abragam, Les Principes du magnétisme Nucléaire, (Presses Universitaires de France, Paris, 1961).
7. W.A. Edelstein and coll., Journal of Computer Assisted Tomographie, 7, 391 (1983).
8. A. Briguet and E. Hiltbrand, Comptes Rendus Acad. Sc. Paris, 302, 533, (1986).
9. R.J. Gummerson and coll., Nature, 281, 56 (1979).
10. L.D. Hall and V. Rajanayagam, Journal of Magnetic Resonance, 74, 139 (1987).
11. W.P. Rothwell and P.G. Bontempo, Bruker Report, 1/85, 46 (1985).
12. W.P. Rothwell and coll., Journal of Polymer Science: PLE, 22, 241 (1984).
13. L.J. Kucera and coll., Bruker Report, 1/86, 30 (1986).
14. L. Axel, Abstracts of the 6<sup>th</sup> Meeting SMRM, New York (1987) page 50.
15. P.J. Mc Donald and coll., Journal of Magnetic Resonance, 72, 224 (1987).