

基于核磁共振CPMG方法比较3D打印体模材料的吸水性

张昊兆¹, 杨雪倩¹, 王丹利², 邱建峰¹

1. 泰山医学院医学工程技术研究中心, 山东 泰安 271016; 2. 苏州纽迈分析仪器股份有限公司, 江苏 苏州 215163

【摘要】核磁共振体模是用于磁共振成像(MRI)测试的重要组件,由MRI中表现为无信号的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)材料外壳内装PMMA材料制作的测试组件以及体模测试液(纯水、硫酸铜和氯化钠)组成。近年来,越来越多的磁共振体模通过3D打印的方式制作,来满足体模个性化设计和快速成型需求,然而对于3D打印制作的体模是否能像PMMA材料那样有效防水这一问题尚无相关研究,本研究基于核磁共振PQ001核磁共振分析仪,利用CPMG(Carr Purcell Meiboom Gill)硬脉冲序列测试6种材料(包括3D打印材料:ABS树脂、SLA光敏树脂和DLP光敏树脂;常用体模制备材料:硅胶、水凝胶和PMMA)饱水前后的 T_2 弛豫时间,以此比较6种不同性质材料的孔隙大小。同时结合6种材料饱水前后 T_2 信号量的变化率,综合比较材料的吸水情况。结果表明PMMA和光敏树脂、ABS等3D打印材料的孔隙大小明显低于常规体模材料硅胶和水凝胶,而在吸水性上3D打印材料ABS和SLA光敏树脂接近PMMA材料。综合孔隙大小和吸水性两方面比较,ABS和SLA光敏树脂材料在防水防渗透方面与常规磁共振体模外壳材料PMMA相近,可以有效替代PMMA材料用于磁共振体模外壳和插件。

【关键词】孔隙度;磁共振体模;吸水性;聚甲基丙烯酸甲酯;3D打印材料;CPMG

【中图分类号】R-331;O482.53

【文献标志码】A

【文章编号】1005-202X(2018)07-0833-06

Comparison of water absorbability of 3D printed phantom materials based on MR CPMG method

ZHANG Haozhao¹, YANG Xueqian¹, WANG Danli², QIU Jianfeng¹

1. Medical Engineering and Technology Research Center, Taishan Medical University, Tai'an 271016, China; 2. Suzhou Niumag Corporation, Suzhou 215163, China

Abstract: Magnetic resonance (MR) phantom, an important component for MR imaging test, was composed of polymethylmethacrylate (PMMA) material shell, PMMA material test components and test solution (pure water, copper sulfate and sodium chloride). In recent years, more and more MR phantoms were produced by three-dimensional (3D) printing technique in order to meet the requirements for phantom personalized design and rapid prototyping. However, there was no relevant research on whether 3D printed phantom could be effectively waterproof like PMMA materials. Six kinds of materials were investigated in this study, including 3 kinds of 3D printed materials (ABS resin, SLA photosensitive resin and DLP photosensitive resin) and 3 kinds of commonly used phantom materials (silica gel, hydrogels and PMMA). Based on PQ001 MR analyzer, we used CPMG (Carr Purcell Meiboom Gill) hard pulse sequence to test the T_2 relaxation time of 6 kinds of materials before and after saturation for comparing their pore sizes. Meanwhile, the water absorbability of different materials was comprehensively compared with the consideration of T_2 relaxation time and the change rate of T_2 semaphore before and after saturation. The results revealed that the pore size of PMMA, photosensitive resin, ABS and other 3D printed materials were significantly lower than that of silica and hydrogel, but the water absorbability of ABS and SLA photosensitive resin were similar to PMMA. Considering both pore size and water absorbability, ABS and SLA photosensitive resin materials which have a similar performance with PMMA of conventional MR phantom shell material in waterproof and anti-seepage could be an effective alternative to PMMA for phantoms and inserts.

Keywords: porosity; magnetic resonance phantom; water absorbability; polymethylmethacrylate; three-dimensional printed material; Carr Purcell Meiboom Gill

【收稿日期】2018-01-22

【基金项目】国家重点研发计划(2016YFC0103400)

【作者简介】张昊兆,研究方向:医学成像,E-mail: haozhao111@foxmail.com

【通信作者】邱建峰,博士,教授,研究方向:医学成像,E-mail: jfqi100@163.com

前言

核磁共振体模是用于磁共振成像测试的重要工具,由PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)外壳内装PMMA测试组件和测试液组成。测试液由纯净水、无水硫酸铜、氯化钠(或氯化镍)构成,用于产生磁共振信号。测试组件则是规则几何形状的PMMA块,用于测试磁共振系统的分辨率、对比度等。体模测试组件和外壳必须具有低吸水性 and 低渗透性,保证图像的标准^[1-2]。

随着增材制造技术的出现,越来越多的磁共振体模制作技术选用3D打印来进行,能够满足体模的个性化设计和快速成行需求。然而在充满测试溶液的情况下,3D打印材料制作的体模外壳和组件能否有效防水且低渗透并保持体模的正常状态,尚没有研究对此进行探讨。

一定温度下,物质在水中浸泡一定时间后增重的百分率称为吸水率,是物质吸水性的量度^[3]。但是在测量材料饱水后的质量时存在较大的误差,因此一般不选择称量的方法证明材料的吸水性。对于同种材料,天然材料如岩石的吸水性主要取决于孔隙度的大小。样品中所有孔隙空间体积之和与该样品体积之比称为总孔隙度^[4-5],以百分比表示。孔隙度反映了介质孔隙之间能容纳多少流体,可以很好地代表材料渗水性。相同的材料可以通过孔隙度反映基质的孔隙状况,总孔隙度大(例如,岩棉和蛭石的总孔隙度高于95%)^[6-8],表明基质更轻、更松散,可容纳空气和水的量大。

针对以上问题,我们使用磁共振CPMG(Carr Purcell Meiboom Gill)序列测试6种常用体模材料的 T_2 弛豫时间,通过信号强度的大小和饱水前后信号量的变化率,分析材料的孔隙大小和吸水能力,以此研究3D打印材料是否可以用于磁共振体模制作。

1 材料与方法

1.1 材料

选用常见的3种3D打印材料:ABS样块(ABS-P430TM XL Model, Ivory)、SLA光敏树脂样块(MDT-WHITE)、DLP光敏树脂样块(光敏树脂8100)。将其分别制成1 cm×1 cm×1 cm的测试样块,用于测试。同时制备同等尺寸PMMA样块(常见磁共振体模材料)、硅胶样块(磁共振形态学体模材料)和水凝胶样块(人体组织仿真材料)。

1.2 方法

(1)本实验所用的6种材料,每种样块均有同质的两个测试块,用以进行2次重复测试避免误差,如图1所示。



图1 样品测试块

Fig.1 Sample test blocks

(2)使用PQ001核磁共振分析仪(纽迈电子科技有限公司,中国),共振频率21.29 MHz,磁体强度0.5 T,线圈直径为25 mm,磁体温度为32℃,如图2所示。



图2 PQ001核磁共振分析仪

Fig.2 PQ001 magnetic resonance analyzer

采用硬脉冲CPMG序列: $P_1(\mu s)=5.8$, $P_2(\mu s)=11.8$, $T_E(ms)=0.2$, $RG1=20$, $DRG1=3$, $PRG=3$, $NS=32$ 。饱水前: $T_w(ms)=800$, $NECH=2\ 000$;饱水后: $T_w(ms)=2\ 000$, $NECH=4\ 000$ (回波个数)。序列在自旋回波脉冲序列基础上多次施加 180° 脉冲,从而得到多个回波信号的回波脉冲序列,其序列结构和回波情况如图3所示。硬脉冲CPMG可以用来测量物质的 T_2 值,在 90° 脉冲之后,分别在 $t=\tau, 3\tau, 5\tau, L, (2n-1)\tau$ 时在Y轴上施加 180° RF脉冲,就会分别在 $t=2\tau, 4\tau, 6\tau, L, 2n\tau$ 时得到相应的回波信号,从而得到一个回波波列,由每个回波峰值 $|M_y(t)|=e^{-2n\tau/T_2}$ 形成的指数衰减曲线就是 T_2 衰减曲线,因此可以利用这个峰值衰减规律来测得样品的 T_2 ^[9]序列时的序图如图3所示。

多孔介质中的横向弛豫 T_2 包括3种机制:表面弛豫,体松弛和扩散弛豫,可以用下式描述:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2B}} + \frac{1}{T_{2S}} + \frac{1}{T_{2D}} \quad (1)$$

式中,右边第一项中 T_{2B} 为体弛豫时间,因 $T_{2B} > T_2$,这

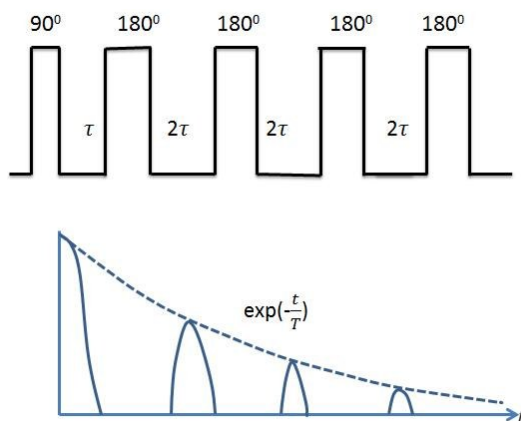


图3 CPMG 序列示意图

Fig.3 Sequence diagram of Carr Purcell Meiboom Gill (CPMG)

一项通常被忽略;在第二项中, T_{2s} 为材料浸水后孔隙中的液体的表面弛豫时间;第三项中, T_{2D} 是扩散弛豫时间,低场条件下 $\frac{1}{T_{2D}} \approx 0^{[10]}$ 。

$$\frac{1}{T_2} \approx \frac{1}{T_{2s}} = \rho_2 \frac{1}{T_{2D}} \quad (2)$$

介质中不同形状和尺寸的孔对应于不同的 T_{2s} , ρ_2 为固液表面的横向弛豫率; S 为孔隙表面积; V 为材料孔隙体积。

若以孔隙直径代表孔隙大小,记为 d_{pore} ,则此时孔隙大小可表示为:

$$d_{\text{pore}} = \frac{V}{S} \quad (3)$$

则(3)式可化简为:

$$T_2 \approx \frac{d_{\text{pore}}}{\rho_2} \quad (4)$$

当材料确定时,其横向表面弛豫强度 (ρ_2) 就确定,就可通过材料的 T_2 分布近似反映孔径的大小^[10-12]。

(3)将备好的样块依次称重,置于常压下分别进行饱水(4 h),随后测定饱水后样块的 T_2 弛豫。采用 CPMG 序列测定样块的 T_2 弛豫信号^[3],测试如图4所示。

弛豫峰面积代表核磁的信号量,信号量与含氢量成正比。 T_2 弛豫时间与氢质子的自由度及其所受的束缚力,它反映质子所处的化学环境,而氢质子的自由度又与样品的内部孔隙结构大小有密不可分的关系^[13]。样品孔隙度越大,自由水比例越高, T_2 弛豫时间越长,在 T_2 谱上峰位置较靠右;反之,样品孔隙度越小,自由水比例越低, T_2 弛豫时间越短,在 T_2 谱上峰位置较靠左。

2 结果

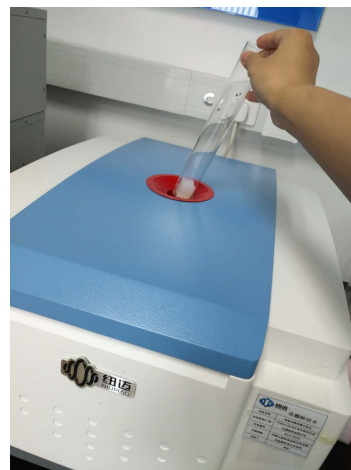


图4 饱水后的样块放入磁共振测试仪

Fig.4 Putting the water-saturated sample into magnetic resonance tester

2.1 弛豫结果

6种材料的弛豫时间分布如图5~图8所示。

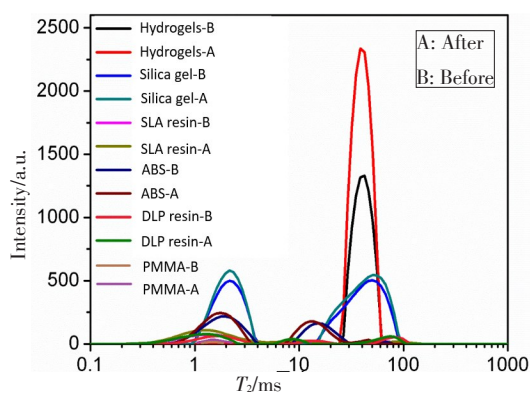


图5 6种材料饱水前后弛豫强度分布图

Fig.5 Relaxation intensity distribution of 6 kinds of materials before and after saturation

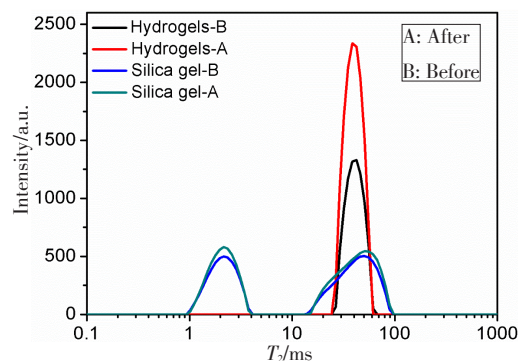


图6 水凝胶与硅胶饱水前后弛豫强度分布图

Fig.6 Relaxation intensity distribution of hydrogel and silica gel before and after saturation

由图可知,水凝胶饱水前后信号强度大幅增加,弛豫谱中只含有一个峰,说明水凝胶吸水性较强,孔

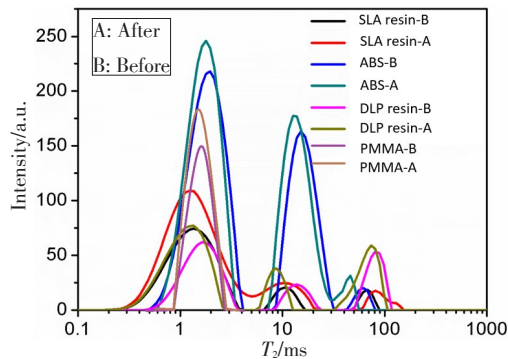


图7 ABS、DLP光敏树脂、SLA光敏树脂和PMMA 饱水前后弛豫强度分布图

Fig.7 Relaxation intensity distribution of ABS, DLP photosensitive resin, SLA photosensitive resin, and polymethylmethacrylate (PMMA) before and after saturation

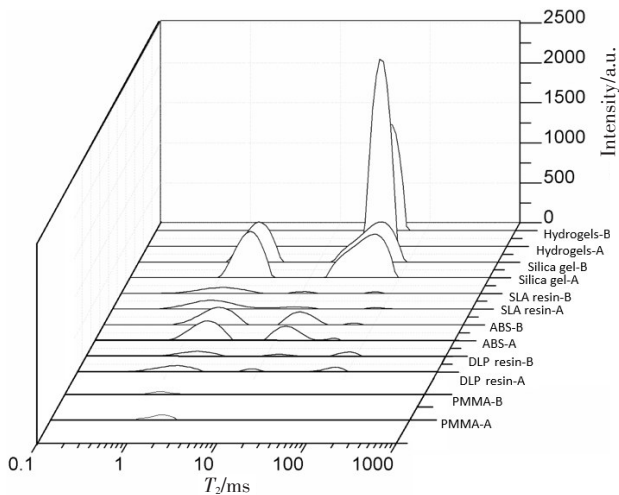


图8 6种材料饱水前后3D弛豫分布图

Fig.8 Three-dimensional relaxation distribution of 6 kinds of materials before and after saturation

隙大小均一。硅胶饱水前后含有两个弛豫峰,峰面积基本相同,说明含有两种大小的孔隙,且两种孔隙量持平;峰强度变化较小,说明吸水性稍差。DLP光敏材料饱水前后信号强度变化较大,吸水性好;含有3种不同大小的孔隙,小孔隙所占比例较高,中孔隙比例较小。与DLP光敏材料类似,SLA光敏树脂也含3种大小的孔隙,但小孔隙所占比例极高,饱水前后峰面积变化不大,说明其吸水性不好。ABS材料也含3种大小的孔隙,小孔隙比重较高,吸水性较差。PMMA饱水前后含有两个弛豫峰,说明其具有一种孔隙,饱水前后峰面积不大,但前后变化较大,说明其具有一定的吸水性。具体各种材料饱水前后信号幅值如表1所示,信号对比如图9所示。

通过上述分析可得,PMMA、SLA光敏树脂和DLP光敏树脂的孔隙较小,ABS材料的孔隙大小居中,硅胶和水凝胶的孔隙最大。

由结果可知,水凝胶和硅胶本身含水量较大,吸水后信号量变化也大,说明吸水性良好,几种材料具有不同的吸水性,其中,水凝胶>DLP光敏树脂>PMMA>硅胶>SLA光敏树脂>ABS,它们的饱水前后吸水率分别为:74.95%、38.56%、17.66%、12.53%、9.09%、6.81%。

3 讨论

在制作医学成像设备的质量控制和剂量验证体模的过程中,往往需要根据不同设备的成像特点选择不同种类的模体材料和加工方式,以使最终制成的体模达到相应的检测要求。以制作对MRI系统进行质控的体模为例,壳体常采用在MRI中表现为无

表1 饱水前后各种材料的具体弛豫信号幅值

Tab.1 Specific relaxation information for various materials

	Hydrogels	Silica gel	SLA resin	ABS resin	DLP resin	PMMA
Full water before the quality(g)	5.961	2.713	1.160	0.890	1.188	1.092
Normalized semaphore before water absorption	8 054.324	10 589.922	1 875.499	3 869.362	1 144.133	156.652
Normalized semaphore after water absorption	14 091.137	11 917.133	2 046.034	4 132.708	1 585.258	184.327
Semaphore variation	6 036.813	1 327.211	170.535	263.346	441.125	27.675

信号的PMMA材料,它在常温下不与标准的体模检测溶液(纯水、硫酸铜和氯化钠)反应。但由于材料硬度较高,需要用激光切割和激光雕刻对亚克力板进行再加工,最后将切割完的样品用防水胶进行粘合,内部灌入检测溶液。这一过程不仅繁琐而且势必会因拼接不精密而导致各部分结构组合出现尺寸

不合、漏水渗水的问题。且随着时间的推移,已制作好的MRI质控体模也会因为粘合部位出现的缝隙而渗漏出检测液,致使体模无法再继续使用。3D打印体模具有物理稳定性,各模块和外壳可以一体打印,粘接面积大大减小,且制作方法快速灵活^[14-15]。

考虑到探测岩石内水的含量是利用磁共振信号

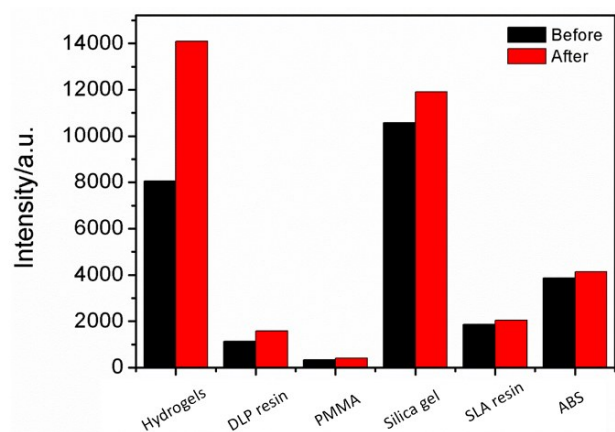


图9 6种材料饱水前后信号对比

Fig.9 Comparison of semaphores of 6 kinds of materials before and after saturation

反应孔隙度^[16-18],我们使用CPMG硬脉冲序列,在低场条件下对6种待测材料分别进行饱水前后弛豫时间的测量,通过在限定条件下的推导以 T_2 信号量的大小反应材料的孔隙大小,并结合材料饱水前后信号量的变化率比较不同材料的吸水性。通过重复实验发现,ABS、SLA光敏树脂和PMMA这3种常用的体模制作材料,具有孔隙小、吸水率低的特点,综合比较后可发现,可支持3D打印的ABS和SLA光敏树脂的吸水性接近PMMA。

本研究验证3D打印材料中ABS和光敏树脂,可以同PMMA材料一样具有有效防水的能力。同时采用3D打印的数字建模、整体成型的制作方式可解决上述采用PMMA材料制作体模过程中出现的系列问题。本文使用测井和录井中常用的岩石孔隙度、吸水率等概念,采用磁共振成像仪中的硬脉冲CPMG序列对6种常见的模体制作材料进行检测,结合饱水试验前后的信号强度分析和吸水性的强弱,相比于实验室显微切片观察材料孔隙的方法^[19],更加快速、简便,且数据结果定量、可重复。

在低磁场中,CPMG是一个有用的序列^[19],通过有效测定样品中的 T_2 弛豫时间常数,可以连续地研究高活度水在肌肉中的扩散,并展示肉的持水能力。使用核磁共振分析软件和CPMG序列采集样品饱水前后的 T_2 弛豫分布^[20]。由于CPMG序列可以描述出材料中固体和液体的结合情况,因此它被广泛应用于食品测试^[19]。

综上所述,我们利用硬脉冲CPMG序列,测试材料饱水前后的信号强度并加以综合分析,证实了可支持3D打印的ABS和SLA光敏树脂与PMMA具有相近大小的孔隙且在吸水率上低于PMMA,并具有较低的吸水性,因此可以作为磁共振体模制作材料。

致谢:感谢国家重点研发计划项目(2016YFC0103400)“医学成像和放射治疗中的质量控制体模研发”资助。

【参考文献】

- [1] QIU J, WANG G, MIN J, et al. Testing the quality of images for permanent magnet desktop MRI systems using specially designed phantoms[J]. Phys Med Biol, 2013, 58(24): 8677-8687.
- [2] 邱建峰,王鹏程,王国柱,等. 磁共振综合测试体模的设计[J]. 中国医学影像技术, 2012, 28(5): 997-1000.
QIU J F, WANG P C, WANG G Z, et al. Design of multi-function MR test phantom[J]. Chinese Journal of Medical Imaging Technology, 2012, 28(5): 997-1000.
- [3] 邵维志,庄升,丁娱娇. 一种新型核磁共振测井仪--MREx[J]. 石油管材与仪器, 2004, 18(2): 36-39.
SHAO W Z, ZHUANG S, DING Y J. A new type of nuclear magnetic resonance logging tools-MREx[J]. Petroleum Instruments, 2004, 18(2): 36-39.
- [4] 李善梅,刘之葵,牟春梅,等. 论红黏土有效孔隙比的确定方法[J]. 桂林理工大学学报, 2017, 37(3): 429-436.
LI S M, LIU Z K, MOU C M, et al. Determination method of effective void ratio for lateritic soil [J]. Journal of Guilin University of Technology, 2017, 37(3): 429-436.
- [5] 国庆忠. 影响核磁共振测井孔隙度的因素分析[J]. 油气田地面工程, 2003, 22(3): 47.
GUO Q Z. Analysis of reasons leading smaller nuclear magnetic resonance logging porosity [J]. Oil-Gasfield Surface Engineering, 2003, 22(3): 47.
- [6] 柴肇云,郭卫卫,陈维毅,等. 泥岩孔裂隙分布特征及其对吸水性的影响[J]. 煤炭学报, 2012, 37(S1): 75-80.
CHAI Z Y, GUO W W, CHEN W Y, et al. Distribution characteristics of mudstone pore-fracture and its influence on absorption[J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(S1): 75-80.
- [7] ERGULER Z A, ULUSAY R. Water-induced variations in mechanical properties of clay-bearing rocks[J]. Int J Rock Mech Min Sci, 2009, 46(2): 355-370.
- [8] 时向东,孙军伟,谢晓波,等. 烟草漂浮育苗基质研究进展[J]. 中国烟草科学, 2008, 29(5): 64-68.
SHI X D, SUN J W, XIE X B, et al. Research advance on medium of tobacco floating system [J]. Chinese Tobacco Science, 2008, 29(5): 64-68.
- [9] 高明哲,邹长春,彭诚,等. 页岩储层岩石磁共振实验参数选取方法研究[J]. 工程地球物理学报, 2016, 13(3): 263-270.
GAO M Z, ZOU C C, PENG C, et al. Study on selection method of core nuclear magnetic resonance experiment parameters for shale reservoir[J]. Chinese Journal of Engineering Geophysics, 2016, 13(3): 263-270.
- [10] 周宇,魏国齐,郭和坤. 核磁共振孔隙度影响因素分析与校准[J]. 测井技术, 2011, 35(3): 210-214.
ZHOU Y, WEI G Q, GUO H K. Impact factors analysis and decision tree correction of NMR porosity measurements [J]. Well Logging Technology, 2011, 35(3): 210-214.
- [11] CARR H Y, PURCELL E M. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments[J]. Phys Rev, 1954, 94(3): 630-638.
- [12] 鲜德清,傅少庆,谢然红. 核磁共振测井束缚水模型研究[J]. 核电子学与探测技术, 2007, 27(3): 157-161.
SHI D Q, FU S Q, XIE R H. Study on NMR logging bulk volume of

- irreducible water model [J]. Nuclear Electronics and Detection Technology, 2007, 27(3): 157-161.
- [13] 热依拉·阿布都瓦依提, 马凤云, 张翔, 等. 低场核磁共振技术在煤炭岩相孔隙结构中的应用[J]. 核技术, 2017, 40(12): 43-48.
- RAHILA A, MA F Y, ZHANG X, et al. Application of low-field nuclear magnetic resonance technology in coal petrographic pore structure[J]. Nuclear Techniques, 2017, 40(12): 43-48.
- [14] 张秀萍, 梁杰. 3D打印技术及应用趋势[J]. 现代制造技术与装备, 2015, 35(3): 85-87.
- ZHANG X P, LIANG J. 3D printing technology and its application trend [J]. Modern Manufacturing Technology and Equipment, 2015, 35(3): 85-87.
- [15] 张玮航, 张虎, 李英姿, 等. 3D打印激光快速成型牙种植体的制备及其机械性能分析[J]. 吉林大学学报(医学版), 2017, 43(1): 52-56.
- ZHANG W H, ZHANG H, LI Y Z, et al. Preparation of 3D printing laser rapid prototyping dental implants and analysis on their mechanical properties [J]. Journal of Jilin University (Medicine Edition), 2017, 43(1): 52-56.
- [16] 慧芳. 核磁共振地下水探测信号分层多指数反演方法研究[D]. 长春: 吉林大学, 2013.
- HUI F. Hierarchical multi-exponential inversion method for NMR detection of groundwater signals[D]. Changchun: Jilin University, 2013.
- [17] 王志战, 翟慎德, 周立发, 等. 核磁共振录井技术在岩石物性分析方面的应用研究[J]. 石油实验地质, 2005, 27(6): 619-623.
- WANG Z Z, ZHAI S D, ZHOU L F, et al. Application of nuclear magnetic resonance logging technology in physical property analysis of rock[J]. Petroleum Geology and Experiment, 2005, 27(6): 619-623.
- [18] 曹帅, 赵改平, 颜文涛. 松质骨移植材料孔隙率的显微CT和组织切片测试方法比较[J]. 北京生物医学工程, 2012(5): 478-481.
- CAO S, ZHAO G P, YAN W T. The cancellous bone graft substitute porosity tested by the micro CT image method and the biopsy image method[J]. Beijing Biomedical Engineering, 2012(5): 478-481.
- [19] 谢然红, 肖立志, 王忠东, 等. 复杂流体储层核磁共振测井孔隙度影响因素[J]. 中国科学: 地球科学, 2008, 38(Suppl I): 191-196.
- XIE R H, XIAO X Z, WANG Z D, et al. Influencing factors of porosity in nuclear magnetic resonance logging of complicated fluids reservoir [J]. Scientia Sinica Terrae, 2008, 38 (Suppl I): 191-196.
- [20] BERTRAM H C, KARLSSON A H, ANDERSEN H J. The significance of cooling rate on water dynamics in porcine muscle from heterozygote carriers and non-carriers of the halothane gene: a low-field NMR relaxation study[J]. Meat Sci, 2003, 65(4): 1281-1291.
- [21] 王娜, 陈卫江, 林向阳, 等. 核磁共振及成像技术中的基本序列在食品中的应用[J]. 农产品加工·学刊, 2006(6): 11-14.
- WANG N, CHEN W J, LIN X Y, et al. Application of some basic sequence about NMR and MRI techniques in food[J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2006(6): 11-14.

(编辑:陈丽霞)