

III-150

粘土のシキソトロピー現象に関するNMR測定装置の応用

早稲田大学理工学部 正員 赤木 寛一

1. まえがき

粘土は練り返すと強度が減少し軟化するが、これを含水量不変のまま静置すると時間とともに強度の一部が回復し硬化する現象が生じる。このような現象はシキソトロピー現象と呼ばれるが、その軟化現象は土粒子の骨格構造の破壊とそれに伴う吸着水の自由水化により生じ硬化現象は土粒子の再配列と自由水の非自由化に起因すると考えられている。一方、NMR(核磁気共鳴)測定装置は化学物質の結合状態の違いによる原子核の電磁氣的性質の変化を利用して化学構造を調査する装置であって、近年は化学のみならず生物学、医学等の幅広い分野で利用され成果をおさめている。

本報告は、高塑性の粘土のシキソトロピー現象に伴う試料に含まれる吸着水中の水分子の構造状態の経時的な変化状況を調査することを目的として、特に水分子中のプロトン(^1H)を対象としてNMR現象を測定した結果を取りまとめたものである。

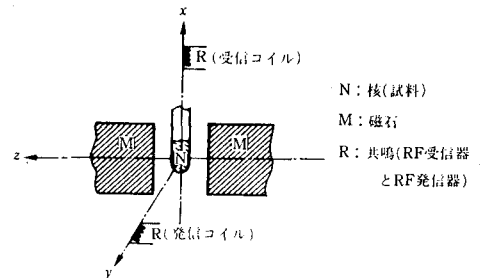
2. NMR現象及び測定装置について

(NMR現象)

核のスピンの伴う磁気モーメントを持つ原子核(Nuclear)を磁場(Magnetic)においたとき核はラーモア歳差運動(周波数 ν)をし、エネルギー準位の分裂がおこる。この核に電磁波(周波数 ν)を照射すると $\nu = \nu$ のときエネルギーの共鳴(Resonance)が生じる。このような現象がNMR現象と呼ばれ、この共鳴周波数 ν は核の化学的環境の違いによって異なるのでNMR測定により原子核の化学的環境の変化を調査することができる。¹⁾

(NMR測定装置)

NMR測定装置の基本構成は図1に示すとおりである。今回の実験で用いた装置はNMR分光器GWX400(JEOL社)であり、共鳴周波数の基準となる標準物質としてはテトラメチルシランを用いた。また、試料を溶解させる純水(比抵抗 $10\text{M}\Omega\text{cm}$)中に重量百分率で20%の重水を加えた。



3. 高塑性粘土のシキソトロピー特性

実験に用いた粘土試料はNMR測定を行なう関係で不純物を含まず、かつ顕著なシキソトロピー現象を示すものとしてスメクタイト系の合成無機高分子材料を用いた。試料の物理的性質は、真比重 $G_s = 2.5$ 、液性限界 $w_L = 1103.9(\%)$ 、塑性限界 $w_P = 79.1(\%)$ であった。

図2は重量百分率で濃度を1.5, 3.0, 4.0%とした粘土スラリーについて、4枚羽根($\phi 60 \times 120$ または $\phi 120 \times 240$)のベンゼン断試験装置によりCadlingの式を用いて計算したベンゼン断強度 τ_v の経時的な変化を示したものである。

図1 NMR測定装置の基本構成¹⁾

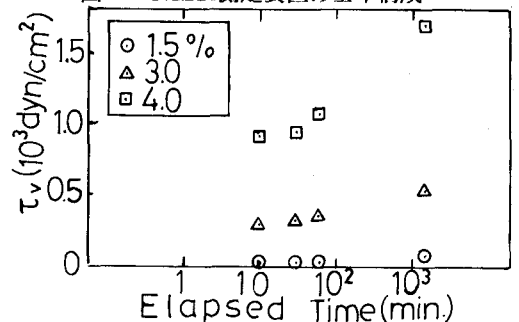


図2 粘土試料のシキソトロピー特性

濃度が高くなるほどベンゼンせん断強度 τ_v は時間の経過とともに著しく増加し、実験で用いた粘土試料が顕著なシキソトロピー現象を示す材料であることがわかる。

4. 粘土試料のNMR分析

図3は実験に用いた20%の重水を含む純水と濃度1.5%の粘土スラリーを練り返し後1日静置した時のプロトン(^1H)のNMRスペクトルをあわせて示したものである。共鳴周波数の化学シフト δ は同じであるがスペクトルのピークの幅が粘土スラリーの方が大きい。なお、化学シフト $\delta = (\nu - \nu_{ref.}) / \nu$ 。(ν : 測定核のラーモア周波数、 $\nu_{ref.}$: 基準物質のラーモア周波数、 ν : NMR分光器のラーモア周波数)である。

図4は濃度1.5%の粘土スラリーの練り返し後の静置時間が10分と1日の時のNMRスペクトルを比較したものである。1日静置したものの方が10分のものに比べてスペクトルの幅が大きくなっており、図2のシキソトロピー現象によるベンゼンせん断強度の増大と対応した結果となっている。しかしながら、ここで観測されたスペクトル幅の増加は試料の粘性の増大に伴うNMR測定用の試料管内の試料の不均一性により生じたものといえる。

換言すると、NMR測定装置によってシキソトロピー現象に伴う吸着水中の水分子の構造変化を調査することは、不適切と考えられる。すなわち、吸着水中の水分子の結合状態は水素結合のみで他の核との結合は生じないし、また測定されるプロトン(^1H)は吸着水のみならず自由水中にも存在するので吸着水中の水分子のみの構造変化を測定することは困難と思われる。

5. まとめ

本報告は粘土のシキソトロピー現象を取り上げて、NMR測定装置の粘土物性分析の可能性について試験的に調査したものである。今回の結果を見るかぎり、NMR測定装置により粘土中のプロトンの化学的環境の変化を調査することは困難であると思われる。しかし、非破壊、非侵襲というNMR測定の利点は生体試料の測定のみならず粘土試料についても有用であると思われるので、さらに適用性についての検討が必要である。

最後に、本研究を行なうにあたって文部省科学研究費補助金(奨励研究(A))の補助を受けたことを記し、謝意を表す。また、NMR測定にあたって便宜をはかっていた関係各位及び実験を担当した学生の中畑、宇野両君に感謝する。

(参考文献)

- 1) 通・竹内・吉川：実用NMR-CW・FT NMRの使い方、講談社サイエンティフィク(1984)

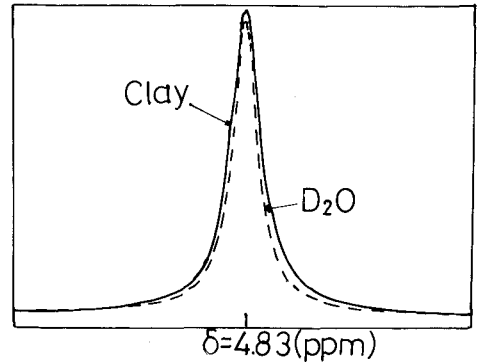


図3 プロトンのNMRスペクトルの比較
(純水と粘土スラリーの場合)

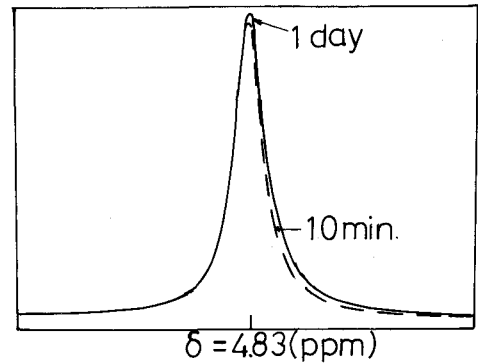


図4 プロトンのNMRスペクトルの比較
(静置時間：10分と1日の場合)