

**福井大学大学院  
工学研究科  
研究報告**

**Vol.57** 2009 MARCH

目 次

インバートガラスの永久高密度化に伴う構造変化 —分子動力学法による特異な高密度化現象の解明— .....	田中 正人 玉井 良則	1
Developing Critical Thinking Skills for Effective Communication — Citizenship Education and an Experimental English Lesson — .....	Yuko KATO	11
1つの通信ラインを使った接触通信システム.....	平田 隆幸 大場 公隆	21
ユーザの挙動に基づく個人認証におけるファジィ測度評価手法 —Schonlau データによる手法の評価— .....	白井 治彦 黒岩 丈介 小高 知宏 小倉 久和	27
デジタル写真からの 3D 室内モデル再構築支援システムの検討 —ユーザとのインタラクションを介して— .....	高嶋 順也 黒岩 丈介 小倉 久和 小高 知宏 白井 治彦	35
日本の国民年金制度とその課題.....	野村 康則	41
エンドユーザのセキュリティ意識向上を目指したパケットヘッダ可視化システム .....	王 亮 白井 治彦 黒岩 丈介 小高 知宏 小倉 久和	47
Enhancement of Soil Moisture Preservation by Date-Palm Mulch .....	Chao HE, Teruyuki FUKUHARA, Jie SUN, Weimin FENG	53
乾燥地における土壌中の水分および塩移動特性 .....	何 超 福原 輝幸 寺崎 寛章 孫 杰 馮 為民	57
公的賃貸住宅の分布実態に関する研究.....	清水 成俊 菊地 吉信 桜井 康宏	65
金沢の広見の空間的特徴—コミュニティ形成の視点からの考察—.....	葉袋 奈美子 石原 周太郎	71
The Succession of Style in Viollet-Le-Duc's Architectural Thought .....	PeiJian LIU, Ai ZHAO, Hidekazu SHIRAI	81
構造合理主義建築理論家の「グーGoût」論 —ヴィオレ=ル=デュクを中心に— .....	趙 瓊, 劉 培建, 白井 秀和	87
エチレンアミン鎖を有するポリ(ジフェニルアセチレン)の合成と気体透過性 .....	亀岡 浩二 阪口 壽一 橋本 保	93
Excess Reversing Heat Capacity during Quasi-isothermal Crystallization in Poly(L-lactide) Melt .....	Takashi SASAKI, Hikaru SAKURAI	101
Liquid-liquid Extraction of Copper(II), Cadmium(II), Lead(II) and Zinc(II) from Perchlorate and Tartrate Media by Di-2-methylnonylphosphoric Acid into Heptane .....	Min XUE, Chunling ZHENG, Yukio NAGAOSA	111
Liquid-liquid Extraction of Lanthanide Ions with bis-2-Ethylhexylphosphinic Acid into Heptane .....	Wataru OHMORI, Chunling ZHENG, Yukio NAGAOSA	117

**Memoir of Graduate School of Engineering, University of Fukui**  
**Vol. 57, March 2009**

**CONTENTS**

<b>Structural Change in Process of Permanent Densification of an Invert Glass</b> —A Molecular Dynamics Simulation— .....	Masato TANAKA, Yoshinori TAMAI	1
<b>Developing Critical Thinking Skills for Effective Communication</b> —Citizenship Education and an Experimental English Lesson— .....	Yuko KATO	11
<b>The Communication System using One Communication Line during a Physical Contact</b> .....	Takayuki HIRATA, Masataka OHBA	21
<b>Evaluation of the Fuzzy Measure Authentication Method based on the User Behavior</b> —Schonlau's data case— .....	Haruhiko SHIRAI, Jousuke KUROIWA, Tomohiro ODAKA, Hisakazu OGURA	27
<b>The Examination of Reconstruct Support System Based on Digital Picture of Interior</b> —Through the Interaction with User— .....	Junya TAKASHIMA, Jousuke KUROIWA, Hisakazu OGURA, Tomohiro ODAKA, Haruhiko SHIRAI	35
<b>The national pension system of Japan and the issues</b> .....	Yasunori NOMURA	41
<b>A packet header visualization system for the end-user security education</b> .....	Liang WANG, Haruhiko SHIRAI, Jousuke KUROIWA, Tomohiro ODAKA, Hisakazu OGURA	47
<b>Enhancement of Soil Moisture Preservation by Date-Palm Mulch</b> .....	Chao HE, Teruyuki FUKUHARA, Jie SUN, Weimin FENG	53
<b>Characteristics of Moisture and Salt Movement in a Soil in an Arid Region</b> .....	Chao HE, Teruyuki FUKUHARA, Hiroaki TERASAKI, Jie SUN, Weimin FENG	57
<b>The Study on The Actual State of Public Rental Housing's Distribution</b> .....	Shigetoshi SHIMIZU, Yoshinobu KIKUCHI, Yasuhiro SAKURAI.	65
<b>Physical Characteristics of "Hiromi" Square in Kanazawa</b> —Study for Community Building— .....	Namiko MINAI, Shutaro ISHIHARA	71
<b>The Succession of Style in Viollet-Le-Duc's Architectural Thought</b> .....	PeiJian LIU, Ai ZHAO and Hidekazu SHIRAI	81
<b>On the Theory of Goût stated by the Architectural Theorists of Structural Rationality</b> —Focused on Viollet-le-Duc— .....	Ai ZHAO, PeiJian LIU, Hidekazu SHIRAI	87
<b>Synthesis and Gas Permeability of Poly(diphenylacetylene)s Having Ethylene Amine Moieties</b> .....	Koji KAMEOKA, Toshikazu SAKAGUCHI, Tamotsu HASHIMOTO	93
<b>Excess Reversing Heat Capacity during Quasi-isothermal Crystallization in Poly(L-lactide) Melt</b> .....	Takashi SASAKI, Hikaru SAKURAI	101
<b>Liquid-liquid Extraction of Copper(II), Cadmium(II), Lead(II) and Zinc(II) from Perchlorate and Tartrate Media by Di-2-methylnonylphosphoric Acid into Heptane</b> .....	Min XUE, Chunling ZHENG, Yukio NAGAOSA	111
<b>Liquid-liquid Extraction of Lanthanide Ions with bis-2-Ethylhexylphosphinic Acid into Heptane</b> .....	Wataru OHMORI, Chunling ZHENG, Yukio NAGAOSA	117

# インバートガラスの永久高密度化に伴う構造変化 — 分子動力学法による特異な高密度化現象の解明 —

田中正人\* 玉井良則\*\*

## Structural Change in Process of Permanent Densification of an Invert Glass — A Molecular Dynamics Simulation —

Masato TANAKA\* and Yoshinori TAMAI\*\*

(Received February 3, 2009)

A molecular dynamics simulation was carried out in order to investigate a peculiar permanent densification phenomenon for  $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot\text{SrO}$  glasses of an invert composition, i.e., the fraction of  $\text{SiO}_2$  lower than 50 mol %. The phenomenon was previously observed by an experiment by high pressure treatment: the densities of permanently densified glasses exhibit a maximum value at 3 GPa (Kawamoto *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **284**, 128 (2001)). In our simulation, the density profile was qualitatively reproduced: the density after decompression exhibits a maximum at treatment pressure 12 GPa. After decompression, the five- and six-coordinated Si species, which promote a network at high pressure, remain mostly at treatment pressure of 12 GPa, where the density exhibits a maximum.

**Key words** : Molecular Dynamics Simulation, Invert Glass, Permanent Densification, Cluster, Network Connectivity

### 1. 緒言

ガラス構造に関する理論は種々提案されている。例えば連続不規則三次元網目構造説<sup>[1]</sup>が提唱され、この説を立証したとする実験的研究<sup>[2]</sup>が報告されている。また、分子動力学 (MD) 法を用いたガラス構造研究<sup>[3]</sup>が、その後のシミュレーション手法による研究分野をきりひろいた。Bridgman ら<sup>[4]</sup>は、室温で高圧処理された  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , シリケートガラスが、圧力解放後も高密度を保持する現象 (永久高密度化現象) を発見した。その後、圧力を印加することによる密度変化の研究<sup>[5]</sup>, アモルファスシリカ ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ) が非可逆的に高密度化されることを明らかにした研究<sup>[6]</sup>がなされた。

さてガラスには用途によって、網目を形成する酸化物

\*大学院工学研究科物質工学専攻

\*\*大学院工学研究科物理工学専攻

\*Materials Engineering Course, Graduate School of Engineering

\*\*Applied Physics Course, Graduate School of Engineering

(網目形成酸化物, Networkformer, NWF) と、網目を切断するとされる酸化物 (網目修飾酸化物, Network modifier, NWM) が成分として含まれる。Trap ら<sup>[7]</sup>は、NWM の組成量が、NWF の組成量よりも多いガラスをインバートガラスとなす。従来ガラスとは異なり、安定化は NWF によるよりも、むしろ NWM によってもたらされるとした。  $\text{SiO}_2$  系ガラスは  $\text{SiO}_4$  四面体が架橋酸素 (Bridging Oxygen, BO) によって他の  $\text{SiO}_4$  と結合し、次々と網目を形成する。一つの  $\text{SiO}_4$  四面体当りの BO の平均数を表す  $Y (= 6 - 200/p, p$  は  $\text{SiO}_2$  の mol %) は、ネットワークに関するパラメータとなり、 $Y < 2$  の場合インバート組成となる。Kawamoto ら<sup>[8]</sup>は、インバートシリケートガラスについて、ガラス転移温度の  $3/4$  の温度で、圧力解放後における密度の処理圧力 (印加されていた圧力) 依存性を調べるなかで、ある処理圧力での試料の密度が極大になる特異な永久高密度化現象を発見した。Sakida ら<sup>[9]</sup>は、上記インバートシリケートガラスについて実験的研究を行って NWM のカチオンが果す役割を論じた。

本研究では、 $45\text{SiO}_2\cdot 22\text{K}_2\text{O}\cdot 22\text{CaO}\cdot 11\text{SrO}$  ( $Y = 1.5$ ) ガラスを対象にして分子動力学シミュレーションを行



い, Si と O により形成される基礎構造単位  $\text{SiO}_n$  に注目して, 圧力下および圧力解放後について, ケイ素の酸素配位数, 酸素のケイ素配位数, BO の割合, 非架橋酸素 (Nonbridging Oxygen, NBO) の割合,  $\text{SiO}_n$  内の O-O 間距離, Si-O 結合距離, 隣接する二つの基礎構造単位間の Si-O-Si 結合角,  $\text{SiO}_n$  ( $n=4, 5, 6$ ) 相互の結合形態,  $\text{SiO}_n$  内の O-Si-O 角度,  $\text{SiO}_4$  四面体の体積, クラスターのサイズ分布等の圧力依存性を求め, それらから高密度化機構を考え, 特異な永久高密度化現象の解明を試みた。

## 2. シミュレーション

河村によって開発された MXDORTO<sup>[10]</sup>を用いシミュレーションを行い, 解析は自作のプログラムを用いて行った. イオン間の相互作用には次式に示すように, 近接反発相互作用 (Born-Mayer-Huggins 二体ポテンシャル), 静電相互作用, 分散力ポテンシャルを用いた.

$$U_{ij}(r_{ij}) = f_0(b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) + \frac{z_i z_j}{r_{ij}} - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} \quad (1)$$

ここで,  $r_{ij}$  はイオン  $i, j$  間の距離,  $a_i, b_i$  は, それぞれイオン  $i$  のサイズ, 硬さを規定するパラメータ,  $z_i$  はイオン  $i$  の電荷,  $c_i$  は分散力パラメータである. 立方体の基本セルに表 1 に示す数のイオンを入れ, 周期境界条件下で MD シミュレーションを実行した. 温度制御は能勢の方法<sup>[11]</sup>, 圧力制御は Andersen<sup>[12]</sup>の方法を用いた. 運動方程式は差分法の一つである Verlet 法<sup>[13]</sup>を用い, 時間間隔 1 fs で数値積分をした.

各圧力における平衡構造は以下のようにして得た. 図 1 に示すように, まず高温 (6000 K) において圧力 (0.0001~50 GPa の 10 点) を段階的に上げ, それぞれの圧力で平衡状態を得た. 次に図 1 に示す過程をとった. 各圧力に印加した状態でそれぞれ温度を段階的に 400 K まで下げた. そのなかで温度がガラス転移温度  $T_g$  より少し低い 1400 K から 400 K までの 6 点の試料について, 圧力下で 1 ns のシミュレーション (Anneal) を行った.

表 1: 粒子数およびポテンシャルパラメーター

ion	$N$	$z$ (e)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c^a$
O	556	-2.0	1.629	0.085	20.0
Si	186	4.0	1.012	0.080	0.0
Sr	37	2.0	1.632	0.080	15.0
Ca	74	2.0	1.440	0.080	10.0
K	148	1.0	1.595	0.080	15.0

<sup>a)</sup> in unit of  $(\text{kcal/mol})^{1/2} \text{Å}^3$

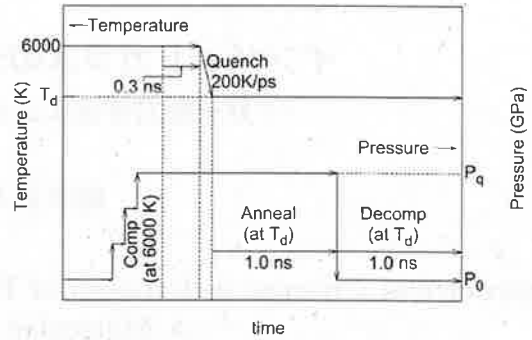


図 1: シミュレーション過程

それが終了後, それぞれの圧力を一気に大気圧 (0.0001 GPa) に下げた状態で 1 ns のシミュレーション (Decomp) を行った. 500 ステップ毎に各粒子の座標をファイルとして出力し, 各 1800 組の座標から, 構造諸量の平均値を求め, それら諸量の関連について考察し解析を行った. そのなかで対象とする現象が最も明確に現れる 1400 K における解析結果を報告する. なお, 比較のために  $\text{SiO}_2$  ガラスについても 999 個の系で, 同じ条件でシミュレーションを行った.

## 3. 結果および考察

### 3.1 密度の圧力依存性

対象のガラスと, 比較のため  $\text{SiO}_2$  ガラスの両方について密度の圧力依存性を調べた. 20 GPa に加圧した場合, 大気圧における値から共に約 20% 密度が増加したことが図 2 からわかる. しかし曲線の形状はかなり異なっている. 対象のガラスでは加圧を始めると密度があるところまでは速やかに増加する. 曲線は上に凸の形状である. なお,  $\text{B}_2\text{O}_3$  ガラス<sup>[4]</sup>, 加圧処理された  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  系,  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  系ガラス<sup>[5]</sup> の密度の処理圧力依存性の曲線も上に凸である. 対象のガラスは, NWM を多く含んでいるので, 常圧では小さなクラスターや遊離イオンがあり加圧されると容易に空隙を埋めると考えられる. さらに圧力を高めると次第に密度は飽和してくる. これは, 空隙が少なくなるとともに大きなクラスターが形成され圧縮されにくくなるからと考えられる.

圧力解放後, 二つのガラスは異なる緩和をした.  $\text{SiO}_2$  ガラスは, 処理圧力 12 GPa 以下では直線的であたかも構造が相似的な変化をしているかのようである. それに対し対象のガラスは, 曲線は上に凸の形状で処理圧力 12 GPa で密度が極大になっている. 即ち, 処理圧力が 12 GPa より高い試料の構造が, 12 GPa のそれよりも不安定で, 圧力解放による緩和がより速いと考えられる.

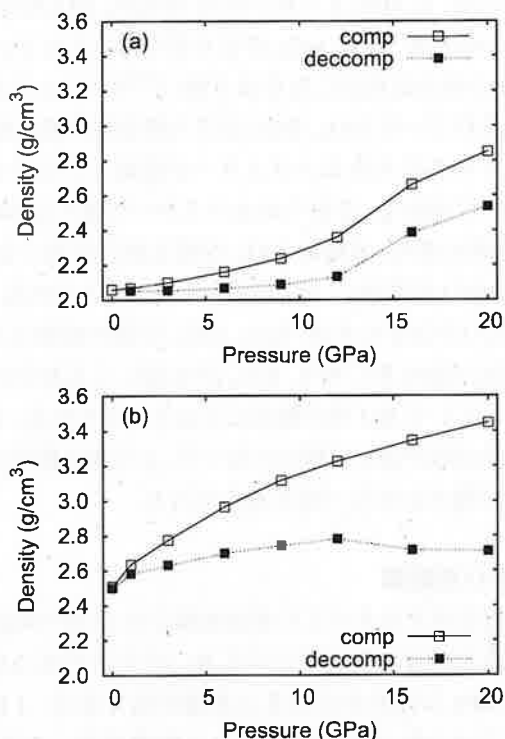


図2: 密度の処理圧力依存性。□は圧力下、■は圧力解放後。(a)  $\text{SiO}_2$ , (b)  $45\text{SiO}_2 \cdot 22\text{K}_2\text{O} \cdot 22\text{CaO} \cdot 11\text{SrO}$

### 3.2 ケイ素の酸素配位数

$\text{SiO}_2$  系ガラスとアルカリシリケートガラスは、Si と O が結合して基礎構造単位としての  $\text{SiO}_n$  多面体が形成される。 $n$  は Si の O 配位数でありその平均値を  $N_c$  と表す。隣接する多面体が相互に O を共有して次々に結合し三次元網目構造を形成する。この様に  $N_c$  が網目形成度に密接に関係する。図3は  $N_c$  の処理圧力依存性を示す。ここで、 $\text{SiO}_n (n=2\sim6)$  は  $n$  個の O と結合する Si を示す。最も多いのは4配位で、0 GPa で75%であったのが圧力と共に漸減し、20 GPa で61%になる。一方、5配位は漸増し、20 GPa では12%になる。6配位は9 GPa から現れ20 GPa では2%になる。

図4は平均配位数  $N_c$  の圧力依存性、および圧力解放後における処理圧力依存性を表す。本研究と組成は異なるが、アルカリシリケートガラスの  $N_c$  を求めた実験的研究<sup>[14]</sup>がされて、 $N_c$  を3.9と算出している。

さて図4の圧力下での  $N_c$  の変化を詳細に見る。圧力を3 GPa へ高めるにつれ減少し、それをこえて20 GPa に高めるにしたがって増加している。この変化を図3を参照しながら以下のように解釈する。圧力を3 GPa へ高めるにつれ配位数が4のケイ素が減少し、配位数が2のケイ素が増加している。これは、大気圧におけるガラス中の近接する二つのクラスターが圧力の高まりに伴って再配置するときに、剪断力が働いて<sup>[45]</sup>互いを切断し

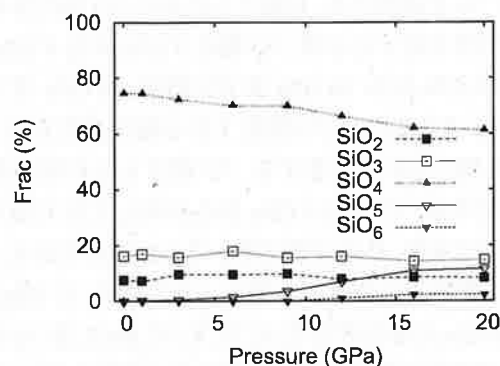


図3: ケイ素の酸素配位数による分類 (圧力下)

て一部の  $\text{SiO}_4$  四面体が壊れ酸素が離脱するという現象がおきていると考えられる。さらに圧力を高めると、ケイ素と酸素間の結合が促され、酸素と5,6個結合するケイ素が出現し、20 GPa では合せて14%に増加する。以上のように図4の変化を  $\text{SiO}_5$ ,  $\text{SiO}_6$  の存在を前提に解釈したが、それらの存在に関して実験的研究<sup>[15]~[21], [30]</sup> およびシミュレーションによる研究<sup>[22]~[28]</sup>が行われている。

本研究においては圧力解放後、処理圧力12 GPa (圧力解放後の密度が極大になる) において  $N_c$  が極大になっている (図4)。これは高圧力をかけた時に出現する  $\text{SiO}_5$ ,  $\text{SiO}_6$  が処理圧力16 GPa, 20 GPa におけるよりも多く残る為である (処理圧力が12 GPa, 16 GPa, 20 GPa のときにおける  $\text{SiO}_5$  の個数の圧力下との比はそれぞれ、30%, 15%, 7%。  $\text{SiO}_6$  の場合、40%, 0%, 0%)。

### 3.3 酸素のケイ素配位数

Si と O による多面体は O を共有して次々結合して網目を形成する。このように一個の O が結合する Si の個数は、網目形成促進度と関連がある。 $n$  個の Si と結合す

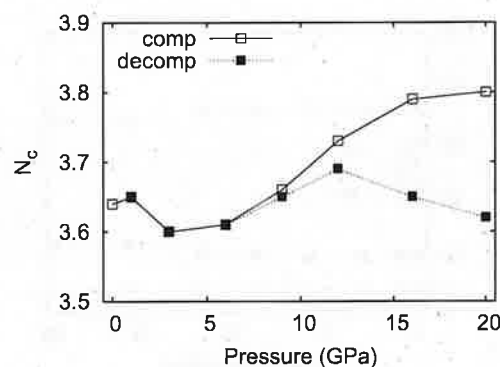


図4: 配位数  $N_c$  の処理圧力依存性。□は圧力下、■は圧力解放後

る O を  ${}^n\text{O}$  と表現する. 対象とした系の  ${}^n\text{O}$  種の分率の圧力依存性を図 5 に示す.  ${}^1\text{O}$  種は 0 GPa から 6 GPa まで微増, 9 GPa から 16 GPa までは微減, 20 GPa までは微増する. その間 70 % の間を 5 % の幅で変化する.  ${}^2\text{O}$  種は  ${}^1\text{O}$  種と逆の変化をする.  ${}^0\text{O}$  種は 8 % の間で僅かな変化をする.  ${}^3\text{O}$  種は 9 GPa から出現して圧力増大につれ増加するが, その分率は僅かで 0.2 % 弱である.  ${}^2\text{O}$  種の圧力解放後における O 種に占める率は, 12 GPa, 16 GPa, 20 GPa のそれぞれで, 92 %, 82 %, 80 % で, 12 GPa において高压における状態を最も多く保持している.

Wolf ら<sup>[29]</sup>は, 実験的研究を通して  ${}^3\text{O}$  種の存在を提唱している. 即ち, 圧力下におけるアルカリシリケートガラスのラマンスペクトルを解析し,  ${}^3\text{O}$  種が現れるとした. また,  ${}^3\text{O}$  種が果す機能について研究<sup>[20]</sup>がなされた.  $\text{SiO}_2$  ガラスの加圧過程で, 架橋  ${}^3\text{O}$  種が網目形成を促進する働きをし, 高密度化に重要な働きをするとし, さらに酸素を 5 個, 6 個配位するケイ素の形成に繋がっていくとした.

### 3.4 架橋酸素 (BO) と非架橋酸素 (NBO)

本研究対象のガラスにおいて  $\text{SiO}_4$  四面体当りの BO の平均数を表すパラメータ  $Y^{[7]}$  の値は 1.5 である. これに対応する本研究値は圧力依存性があり 1.37~1.51 であり, 印加圧力が高くなるにつれ大きくなる.  $\text{SiO}_4$  内の O でそれが BO である率の圧力依存性を, 圧力下および圧力解放後について図 6 に示す. 印加圧力を 6 GPa に増加するにつれ, BO の割合が減少している. この理由は前述したように大気圧におけるガラス中のクラスターが圧力の増加に伴う再配置中に, より小さいクラスターに別れる. この為クラスターの末端にある  $\text{SiO}_4$  四面体が増加し, その結果 NBO が増加し BO が減少すると考えられる. 一方, 圧力解放後の処理圧力依存性では, 12 GPa において極大になっている. これは次のように

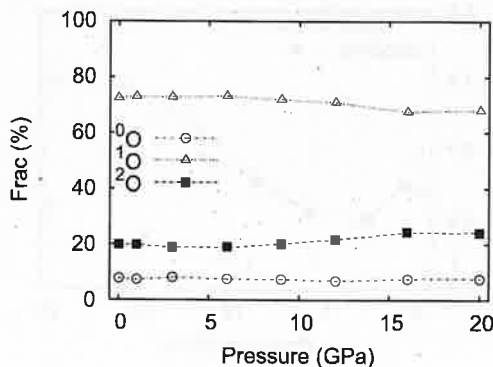


図 5: 結合するケイ素の個数による酸素原子の分類. 上から順に  ${}^1\text{O}$ ,  ${}^2\text{O}$ ,  ${}^0\text{O}$

考えられる. 12 GPa より高い圧力 16 GPa, 20 GPa がかかっているとき,  $\text{SiO}_5$ ,  $\text{SiO}_6$  がより多く形成されている. Si と O の結合は高压になるほど弱い<sup>[30]</sup>ので, より高压で形成されていた  $\text{SiO}_5$ ,  $\text{SiO}_6$  が圧力解放時に壊れ易く, そのこともあり大きなクラスターが崩壊して小さなクラスターに別れる. それらのクラスターの多くは  $\text{SiO}_5$ ,  $\text{SiO}_6$  が剥れ落ち, 末端に  $\text{SiO}_4$  が残る割合が高くなり, その為 NBO が増加し, BO が減少すると考えられる. 処理圧力が 12 GPa のとき,  $\text{SiO}_5$ ,  $\text{SiO}_6$  が他の処理圧力の場合と比べ最も多く残り,  $\text{SiO}_4$  が末端にくる割合が少なくなっていて BO 率が極大になると考えられる. 従って網目生成度が謂わば極大になって, より密な構造が多く密度が極大になる一因と考えられる.

### 3.5 O-O 間距離

網目を形成するすべての多面体種の O-O 間平均距離の処理圧力依存性を図 7 に示した. 圧力下では, 0 GPa から 3 GPa に圧力を高めると距離が短くなる. 3 GPa をこえて 9 GPa まではゆっくりと距離が長くなる. 9 GPa から 16 GPa までは急激に長くなっていく. 16 GPa から 20 GPa まではゆっくりと増加しやがて飽和する. 次のようにこの変化を説明できる. Si と O によって形成される多面体として  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{SiO}_5$ ,  $\text{SiO}_6$  があるが, その各々の内部の O-O 間距離は 2.62~2.63 Å, 2.72~2.74 Å, 2.76~2.81 Å の範囲で圧力とともに短くなる. 3 GPa までは極めて少量の  $\text{SiO}_5$  が存在するが, 殆んど  $\text{SiO}_4$  である. 5 GPa をこえると  $\text{SiO}_5$  の量が徐々に増え, 9 GPa をこえるころから  $\text{SiO}_6$  が増加してくる. O-O 間距離が長い  $\text{SiO}_5$ ,  $\text{SiO}_6$  の割合がふえて, O-O 平均距離が長くなっていく.

圧力解放後では, 図 7 から O-O 間距離は, 処理圧力 12 GPa で極大である. こうなる理由を結論から先に述べれば, この処理圧力において前述したように  $\text{SiO}_5$ ,  $\text{SiO}_6$

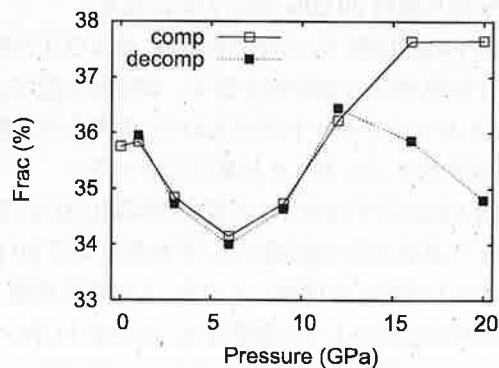


図 6:  $\text{SiO}_4$  内の O が BO である割合. □ は圧力下, ■ は圧力解放後

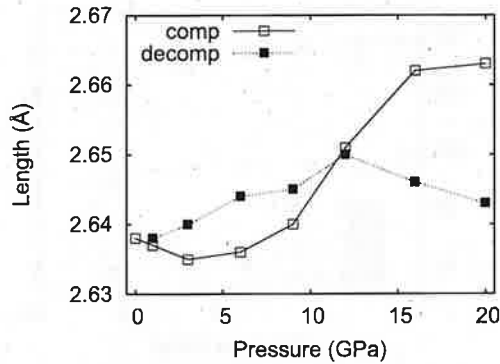


図 7: O-O 間平均距離の処理圧力依存性. □は圧力下, ■は圧力解放後

が最も多く残存するからである。SiO<sub>n</sub> (n = 4, 5, 6) 内の O-O 間距離は, SiO<sub>6</sub> が最も長く以下 SiO<sub>5</sub>, SiO<sub>4</sub> の順に短くなる。SiO<sub>4</sub> は圧力下のときより増加し, その増加率は処理圧力 12 GPa, 16 GPa, 20 GPa の順に 10 %, 30 %, 20 % である。このように処理圧力 12 GPa の場合, 距離が短い SiO<sub>4</sub> 種がより少なく, 距離が長い SiO<sub>5</sub>, SiO<sub>6</sub> 種がより多い。その結果, 処理圧力 12 GPa で O-O 間距離が極大になると考えられる。

O-O 間距離について研究がされていて, アルカリシリケートガラスの方がシリカガラスより長い結果<sup>[14]</sup>, シリカガラスについて 圧力解放後の方が圧力下におけるより長い結果<sup>[31]</sup>, MD 法によりシリカガラスの圧力下と解放後でそれぞれ 2.682 Å<sup>[25]</sup>, 2.714 Å<sup>[25]</sup> が得られている。また, MD 法と Car Parrinello 法を併用して, アルカリシリケートガラスにおける値として 2.66 Å<sup>[41]</sup> が得られている。これに対し本研究では図 7 から, 処理圧力が 12 GPa より大きいときには, むしろ圧力解放後の方が圧力下におけるより短い。この理由として, 本研究対象ガラスでは高压において, シリカガラスよりも SiO<sub>5</sub>, SiO<sub>6</sub> が多く存在し, O-O 間距離をより長くしているからと考えられる。

### 3.6 Si-O 結合距離

図 8 の圧力下における変化は, 3 種類の基礎構造単位 SiO<sub>4</sub>, SiO<sub>5</sub>, SiO<sub>6</sub> 内の Si-O 結合距離が異なることと, 圧力によって出現個数が異なることによる。まず大気圧から 20 GPa と高くするときの SiO<sub>4</sub>, SiO<sub>5</sub>, SiO<sub>6</sub> 内の Si-O 結合距離を順に記述する。1.616 Å から 1.623 Å, 1.755 Å から 1.747 Å, 1.830 Å から 1.815 Å の範囲で圧力と共に変化する。SiO<sub>4</sub> の変化は複雑で 0 GPa から 3 GPa まで減少し, それ以降増加する。SiO<sub>5</sub> と SiO<sub>6</sub> では単調減少する。SiO<sub>4</sub>, SiO<sub>5</sub>, SiO<sub>6</sub> 内の全ての Si-O 結合距離の平均値は, 圧力を高めていくとき 3 GPa までは SiO<sub>4</sub>

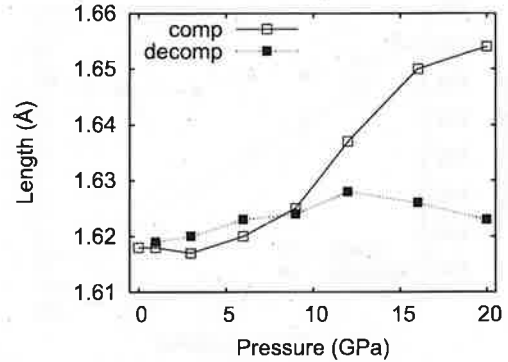


図 8: Si-O 結合距離. □は圧力下, ■は圧力解放後

の変化に支配され僅かに距離が短くなり, 3 GPa をこえるあたりから Si-O 結合距離が長い SiO<sub>5</sub> が多くなっていき, 約 9 GPa で SiO<sub>6</sub> が出現し始め, さらに圧力が高くなるとその量が多くなって, 結合距離がさらに長くなっていく。

一方圧力解放後では特異な永久高密度化が見出された処理圧力 12 GPa で極大になっている。これは, この処理圧力の試料で, SiO<sub>5</sub> が最も多く残るからである。

Si-O 結合距離は基礎構造単位の特性を知る重要な量として多くの研究がなされている。大気圧において実験では 1.59 Å<sup>[2]</sup>, 1.613 Å<sup>[14]</sup>, 1.618 Å<sup>[32]</sup>, シミュレーションでは, 1.60 Å<sup>[22]</sup>, 1.609 Å<sup>[24]</sup>, 1.61 Å<sup>[25]</sup>, 1.631 Å<sup>[33]</sup>, 1.648 Å<sup>[34]</sup> と報告されている。アルカリシリケートガラスでは Si-O 結合距離はシリカガラスのそれよりも長いと報告されている<sup>[14]</sup>。圧力下でのシリカガラスの Si-O 結合距離は長くなると報告<sup>[30]</sup>されている。本研究でも印加圧力を高くすると Si-O 結合距離が長くなる結果が得られているが, Si-O 結合距離がより長い SiO<sub>5</sub>, SiO<sub>6</sub> が増加する為である。従って報告されている実験結果は, SiO<sub>5</sub>, SiO<sub>6</sub> による可能性が考えられる。

### 3.7 Si-O-Si 角

シリカガラスとアルカリシリケートガラスでは, 隣接する基礎構造単位 SiO<sub>n</sub> (n = 4, 5, 6) が O を共有して互いに Si-O を提供し, その大きさが圧力に敏感な Si-O-Si 角をなして結合し, 網目構造が形成される。図 9 を見る。圧力下において, 圧力の増大と共に単調減少している。大気圧から 20 GPa までに角度は SiO<sub>5</sub>, SiO<sub>6</sub> の出現もあり約 11.5° 減少する。その結果, 隣接して結合している二つの多面体 SiO<sub>n</sub> (n = 4, 5, 6) の間の空隙が減少する。圧力を解放すると緩和が生じる, 処理圧力が 20 GPa における状態の緩和が最も大きく, ついで 16 GPa, 12 GPa となっているが, 12 GPa における緩和の割合が他と比べ低いのは, SiO<sub>5</sub>, SiO<sub>6</sub> が多く残っているためである。

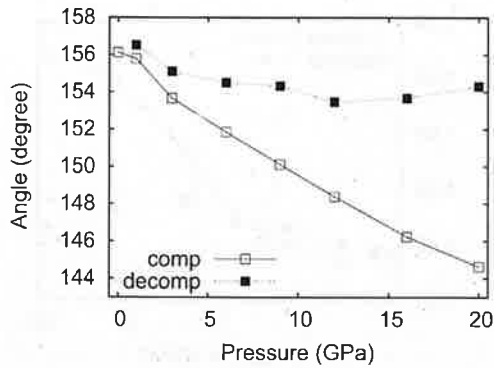


図9: Si-O-Si角の処理圧力依存性. □は圧力下, ■は圧力解放後

大気圧におけるシリカガラスのSi-O-Si角について研究がされている. 実験<sup>[20], [36]</sup>の結果として平均値144°が得られている. シミュレーションによる結果は使用した手法, 採用したポテンシャルにより平均値に相違がある. 134.8°<sup>[37]</sup>, 141°<sup>[31]</sup>, 142.0°<sup>[38]</sup>, 147.4°<sup>[35]</sup>, 147.8°<sup>[25]</sup>, 152°<sup>[39]</sup>, 159.3°<sup>[34]</sup>の結果が得られている. 一方, 本研究では約156°で前述したシリカガラスの値より大きい. 対象ガラスは多くのNWMを含み小さなクラスターが多く, シリカガラスよりも構造が密ではないと考えられる. その為, 二つの基礎構造単位が結合してできるSi-O-Si角が大きくなると考えられる.

### 3.8 多面体SiO<sub>n</sub>間の結合形態

シリカガラス, アルカリシリケートガラスの大気圧及び印加圧力が低い時, 基礎構造単位はSiO<sub>4</sub>であるが, 印加圧力を高めるにつれSiO<sub>5</sub>が形成され, さらに高压になるとSiO<sub>6</sub>が形成される事を見てきた. 多面体種のSi-O-Si角分布から, それらの互いの結合形態の知見が得られる. まずSiO<sub>5</sub>相互では, 頂点共有が主であるが稜共有も約14%存在する. SiO<sub>5</sub>とSiO<sub>6</sub>とでは頂点共有, 稜共有, 面共有がそれぞれ約28%, 64%, 8%になっている. SiO<sub>6</sub>相互では頂点共有, 稜共有がそれぞれ約4%, 96%で殆ど稜共有である. 一方, SiO<sub>4</sub>とSiO<sub>5</sub>, 及びSiO<sub>4</sub>とSiO<sub>6</sub>との結合形態はともに殆ど頂点共有である.

表2: O-Si-O角分布のピーク位置と平均値

構造単位	ピーク位置		平均値	
	12 GPa	20 GPa	12 GPa	20 GPa
SiO <sub>4</sub>	108°	106°	109.1°	108.5°
SiO <sub>5</sub>	88°	88°	98.7°	97.2°
SiO <sub>6</sub>	90°	90°	89.9°	89.8°

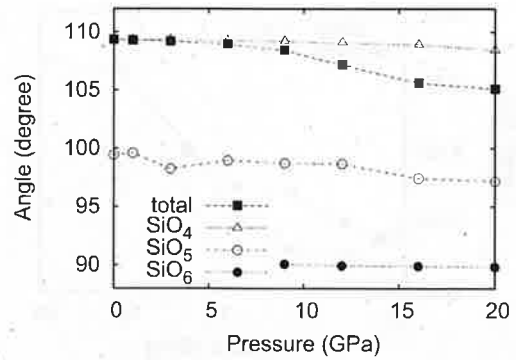


図10: O-Si-O角平均値. 上から順にSiO<sub>4</sub>, 全て, SiO<sub>5</sub>, SiO<sub>6</sub>

### 3.9 O-Si-O角

基礎構造単位SiO<sub>n</sub> ( $n=4, 5, 6$ )内のO-Si-O角の大きさ, 分布, それらの圧力依存性を求めた. 数値的に補足しながら, 図10からO-Si-O角の圧力依存性を概観する. SiO<sub>4</sub>は0 GPaと20 GPaにおいてそれぞれ109.4°, 108.5°. SiO<sub>5</sub>は1 GPa(最初に出現する圧力), 20 GPaにおいてそれぞれ99.6°, 97.2°. SiO<sub>6</sub>は9 GPa(最初に出現する圧力), 20 GPaにおいてそれぞれ90.0°, 89.8°. 全てにおいて圧力の増大と共にそれぞれ0.9°, 2.4°, 0.2°減少する. 全体の平均値は0 GPa, 20 GPaにおいてそれぞれ109.4°, 105.1°である.

さて, 印加圧力を0 GPaから20 GPaに高める間に, Si-O-Si角は11.5°減少するが, O-Si-O角の減少は前者よりかなり少なく4.3°である. 個別にみると, SiO<sub>4</sub>, SiO<sub>5</sub>, SiO<sub>6</sub>の減少量はそれぞれ0.9°, 2.4°, 0.2°である.

図11はSiO<sub>4</sub>, SiO<sub>5</sub>, SiO<sub>6</sub>のO-Si-O角分布の圧力による変化を示している. 基礎構造単位毎に12 GPa, 20 GPaにおけるピーク位置と平均値を表2に記す. この表から平均値とピーク値の差を20 GPaの場合について求めるとSiO<sub>4</sub>では, 2.5°, SiO<sub>5</sub>では, 9.2°, SiO<sub>6</sub>では, 0.2°となる. SiO<sub>4</sub>の分布の裾は大きな値の方に伸びている. SiO<sub>5</sub>では平均値とピーク値の差が最も大きく, 分布は大きな値の方に長い裾をひいていて, 他の構造種より圧力により歪みやすく, 多様な形状があると考えられる. SiO<sub>6</sub>では平均値とピーク値の差は非常に小さく, より分布は対称に近い. なおSiO<sub>4</sub>のO-Si-O角は, 圧力の高まりによって分布範囲が広がる. シリカガラスについて実験的研究<sup>[2], [14]</sup>とシミュレーションによる研究<sup>[25], [33]~[35], [38], [42], [43]</sup>がなされている. これらの研究では角度の大きさ, 分布, 圧力による影響等が報告されていて, SiO<sub>4</sub>のO-Si-O角については本研究はこれらの研究結果に近い値が得られている.

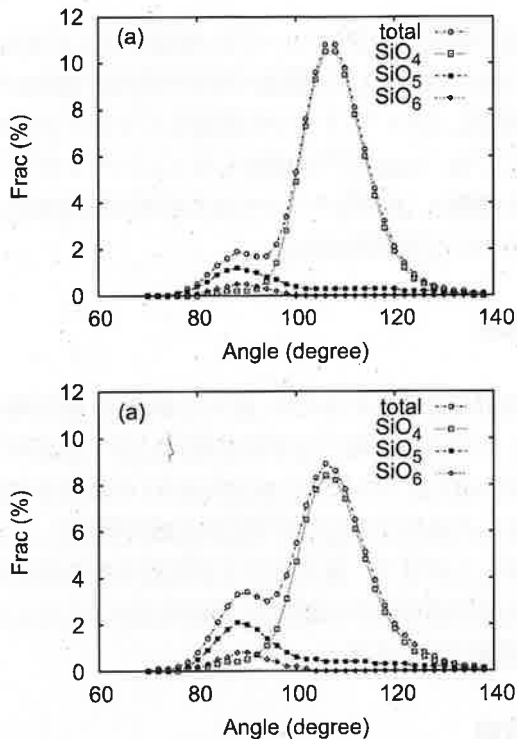


図 11: 加圧下における O-Si-O 角分布. (a) 圧力 12 GPa, (b) 圧力 20 GPa

### 3.10 クラスター

NWM を成分として含むアルカリシリケートガラスでは, Si-O 結合が随所で切断され<sup>[40]</sup>大きさが多種のクラスターが空間に分布し, 本研究のテーマである密度の処理圧力依存性における特異性の一因になっていると考えられる. そこで, クラスターサイズの圧力依存性を調べた. その結果, 圧力下において 20 GPa では 12 GPa の場合より, 大きいクラスターが増加している事がわかった. これは, 印加圧力を大きくするに伴い, 基礎構造単位内の O の内, BO の割合が高い SiO<sub>5</sub>, SiO<sub>6</sub> が増加するためと考えられる. なお, 20 GPa における SiO<sub>4</sub>, SiO<sub>5</sub>, SiO<sub>6</sub> の BO 率はそれぞれ, 37.7 %, 48.3 %, 67.0 % である.

圧力解放後, 図 12 に示すように, 処理圧力が 12 GPa の方が処理圧力 20 GPa の場合より, サイズの大きいクラスターが多数残存している結果が得られた. しかも 12 GPa の場合, 圧力下におけるよりも大きいクラスターが多くなっている. その理由は次のように考えられる. BO 率が圧力解放後高くなる SiO<sub>5</sub>, SiO<sub>6</sub> が他の処理圧力の場合より多く残っているためである. 圧力解放前との個数の比は, SiO<sub>5</sub> では 12 GPa, 16 GPa, 20 GPa のそれぞれで, 30 %, 15 %, 7 %, SiO<sub>6</sub> では 12 GPa, 16 GPa, 20 GPa のそれぞれで, 40 %, 0 %, 0% である. また, 圧力解放後での SiO<sub>4</sub> の個数そのものも, 処理圧力 20 GPa

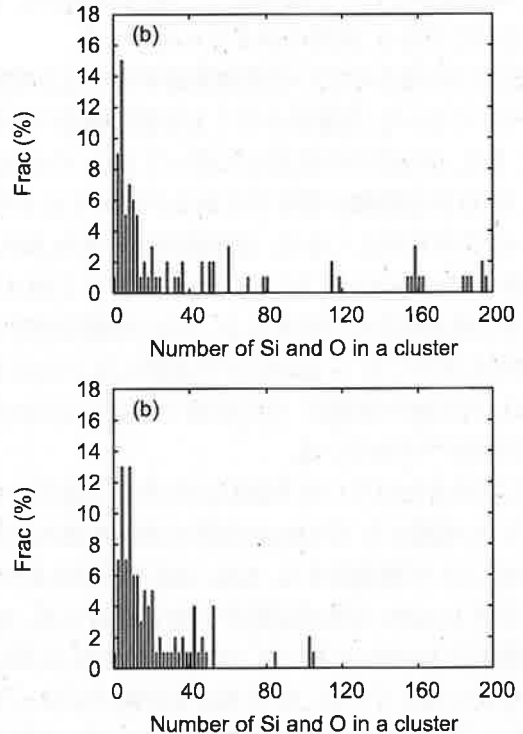


図 12: 圧力解放後のクラスターサイズ分布. (a) 処理圧力 12 GPa, (b) 処理圧力 20 GPa

における個数の 2.2 倍多い. また個数として最も多い SiO<sub>4</sub> の圧力解放後の BO 率が処理圧力 12 GPa において極大になっている事も, BO の個数を極大にするにあずかっている.

### 3.11 高密度化機構

圧力印加による高密度化機構について, 以下に考察する. 大気圧において, 基礎構造単位の SiO<sub>4</sub> 四面体が頂点の O を共有して繋がる, サイズが異なるクラスターが分布している. 印加圧力を高めるにつれ隣接して結合するときの Si-O-Si 角が小さくなって, 二つの基礎構造単位間の空隙が少なくなる.

高圧における SiO<sub>5</sub>, SiO<sub>6</sub> の結合形態による高密度化への寄与について考察する. 印加圧力を高めるにつれ, SiO<sub>5</sub> は 3 GPa あたりから出現し, 20 GPa においては SiO<sub>n</sub> (n = 4, 5, 6) の総数に占める率は 12 % になる. 一方 SiO<sub>6</sub> は 9 GPa あたりから出現し, 20 GPa においては 2 % になる. SiO<sub>6</sub> の個数は SiO<sub>5</sub> のそれより少ないが, それぞれ一個だけの寄与の割合は SiO<sub>6</sub> の方が大きい. その理由は SiO<sub>6</sub> のそれ自身とのあるいは SiO<sub>5</sub> との結合形態が, 二つの間の空間が小さい稜共有結合, または面結合が殆どである. とはいえ SiO<sub>5</sub> と自身との結合形態の中で, 稜共有結合は 20 % 程度あり結合形態に起因する高密度化に寄与している. また, SiO<sub>5</sub>, SiO<sub>6</sub> は

SiO<sub>4</sub> 多面体がそれぞれ隙間なく 2 個, 4 個接合しているのと同じであり, 密度の高まりに寄与する。

印加圧力の高まりにつれ基礎構造単位が歪み空隙に入りやすくなって, 空隙が小さくより密な構造へと変化する。また, 印加圧力の高まりに伴って SiO<sub>4</sub> の O-O 間距離, Si-O 結合距離が僅かではあるが減少すると共に, O-Si-O 角分布が広くなり, 正四面体から歪み SiO<sub>4</sub> の体積が 0 GPa での 2.15 Å<sup>3</sup> から 20 GPa での 2.08 Å<sup>3</sup> へと減少し高密度化の一因となる。なお, 実験的研究では 15 GPa に加圧した α-quartz が非晶質になったときでは SiO<sub>4</sub> 四面体の体積が, その前後で一定 (~2.14±0.02 Å<sup>3</sup>) と報告<sup>[44]</sup>されている。

次に圧力をかけていた各試料の圧力を大気圧にもどしたとき, 処理圧力 12 GPa の試料の密度が極大になった理由について推論をする。SiO<sub>6</sub> は圧力解放により, 処理圧力が 12 GPa 以外の試料から殆ど消滅する。SiO<sub>5</sub> は処理圧力 12 GPa において 16 GPa, 20 GPa におけるよりも多く残っていて, かつ BO 率が極大になっている。また, SiO<sub>4</sub> の BO 率が処理圧力 12 GPa で極大である。これは次のように考えられる。SiO<sub>6</sub> 内の Si-O 結合は圧力が高いほど弱い<sup>[17]</sup>とされている。圧力解放によって処理圧力がより高い 16 GPa, 20 GPa の試料から SiO<sub>6</sub> は殆ど消滅する。それらを多く含んでいた 16 GPa, 20 GPa の試料内のクラスターの多くが, 圧力を一気に大気圧に解放したとき壊れてクラスター分布が変化する。その時, SiO<sub>4</sub> と他の基礎構造単位との結合が破壊され, NBO が多く発生する。これらの影響が最も少ないのが 12 GPa における試料と考えられる。このようにして, SiO<sub>4</sub> の BO 率が処理圧力 12 GPa で極大になる。また, SiO<sub>5</sub> の BO 率が圧力解放によって, 圧力下におけるより高く, しかも極大である。これらの結果, 処理圧力 12 GPa の試料の BO 率が極大であり, むしろ圧力下時より大きいクラスターをより多く含んでいる。また, 処理圧力 12 GPa の試料で SiO<sub>4</sub> の体積が極小であることや, Si-O-Si 角が極小になっているため結合する基礎構造単位間の空隙が極小になる。これらの結果として, 密度が極大になると考えられる。

#### 4. 結語

特異な高密度化現象を MD 法によって, 定性的に再現できた。この現象は基本的には, 基礎構造単位が作る空間構造の疎密によって生じていると考えられる。SiO<sub>n</sub> (n = 4, 5, 6) のなかで SiO<sub>4</sub> の量が多いので, これと基礎構造単位 (それ自身も含める) との結合形態がおおきな要因であるが, SiO<sub>5</sub>, SiO<sub>6</sub> の存在が圧力解放後で, 網目構造のあり方に非常に重要な役割を果たしていると考えら

れる。

構造の時系列変化については, 推論を行ってきた。そこで今後の課題として, 構造の時系列変化の観察の可能性を検討したい。もう一つの課題として以下の事を計画している。Trap ら<sup>[7]</sup>が提唱したインバートガラスの安定化機構と, 本研究テーマである特異な高密度化との関連について解明を試みる。

#### 5. 謝辞

本研究を進めるにあたり, 様々な御助言, 御指導を頂きました河本洋二神戸大学名誉教授に深く感謝申し上げます。MD 法プログラム MXDORTO の使用を快諾して下さいた東京工業大学大学院河村雄行教授に, 心から感謝申し上げます。福井大学大学院葛生伸教授をはじめ研究室の皆様方から御助言, 激励を頂きましたことに深く感謝いたします。

#### 参考文献

- [1] W. H. Zachariasen: J. Am. Chem. Soc., **54**, 3841 (1932).
- [2] R. L. Mozzi and B. E. Warren: J. Appl. Cryst., **2**, 164 (1969).
- [3] L. V. Woodcock, C. A. Angell, and, P. Cheeseman: J. Chem. Phys., **65**, 1565 (1976).
- [4] P. W. Bridgman and I. Simon: J. Appl. Phys., **24**, 405 (1953).
- [5] D. R. Uhlmann: J. Non-Cryst. Solids, **13**, 89 (1973).
- [6] A. Polian and M. Grimsditch: Phys. Rev., **B 41**, 6086 (1990).
- [7] H. J. L. Trap and J. M. Stevels: Glastechn. Ber., **32K. VI**, 31 (1959).
- [8] Y. Kawamoto, K. Miyauchi, M. Shojiya, S. Sakida, and N. Kitamura: J. Non-Cryst. Solids, **284**, 128 (2001).
- [9] S. Sakida, K. Miyauchi, Y. Kawamoto, and N. Kitamura: J. Non-Cryst. Solids, **271**, 64 (2000).
- [10] 河村雄行: パソコン分子シミュレーション—分子動力学実験入門—, 海文堂 (1990).
- [11] S. Nose: J. Chem. Phys., **81**, 511 (1984).
- [12] H. C. Andersen: J. Chem. Phys., **72**, 2384 (1980).



- [13] L. Verlet: *Phys. Rev.*, 59, 98 (1967).
- [14] M. Misawa, D. L. Price, and K. Suzuki: *J. Non-Cryst. Solids*, 37, 85 (1980).
- [15] J. F. Stebbins: *Nature*, 351, 638 (1991).
- [16] R. J. Angel, N. L. Ross, F. Seifert, and T. F. Fliervoet: *Nature*, 384, 441 (1996).
- [17] Q. Williams and R. Jeanloz: *Science*, 239, 902 (1988).
- [18] R. Jeanloz: *Nature*, 332, 207 (1988).
- [19] R. J. Angel: *Am. Mineral.*, 82, 836 (1997).
- [20] C. H. Polsky, K. H. Smith, and G. H. Wolf: *J. Non-Cryst. Solids*, 248, 159 (1999).
- [21] X. Xue, J. F. Stebbins, M. Kanzaki, P. F. McMillan, and B. Poe: *Am. Mineral.*, 76, 8 (1991).
- [22] W. Jin, R. Kalia, P. Vashishta, and J. P. Rino: *Phys. Rev.*, B 50, 118 (1994).
- [23] S. N. Luo, L. Zheng, and O. Tschauer: *Solid State Commun.*, 136, 71 (2005).
- [24] J. S. Tse, D. D. Klug, and Y. L. Page: *Phys. Rev.*, B46, 5933 (1992).
- [25] R. G. D. Valle and E. Venuti: *Phys. Rev.*, B 54, 3809 (1996).
- [26] Y. Liang, C. R. Miranda, and S. Scandolo: *Phys. Rev.*, B 75, 024205 (2007).
- [27] J. Badro, D. M. Teter, R. T. Downs, P. Gillet, R. J. Hemley, and J.L.Barrat: *Phys. Rev.*, B 56, 5797 (1997).
- [28] M. C. Warren, S. A. T. Redfern, and R. Angel: *Phys. Rev.*, B 59, 9149 (1999).
- [29] G. H. Wolf, D. J. Durben, and P. F. McMillan: *J. Chem. Phys.*, 93, 2280 (1990).
- [30] C. Meade and R. Jeanloz: *Science*, 241, 1072 (1988).
- [31] S. Susman, K. j. Volin, D. L. Price, M. Grimsditch, J. P. Rino, R. K. Kalia, P. Vashishta, G. Gwanmesia, Y. Wang, and R. C. Liebermann: *Phys. Rev.*, B 43, 1194 (1991).
- [32] R. A. B. Devine and J. Arndt: *Phys.*, B 35, 9376 (1987).
- [33] R. M. V. Ginhoven, H. Jonsson, and L. R. Corrales: *Phys. Rev.*, B 71, 024208 (2005).
- [34] J. D. Kubicki and A. C. Lasaga: *Am. Mineral.*, 73, 941 (1988).
- [35] R. A. Murray and W. Y. Ching: *Phys. Rev.*, B 39, 1320 (1989).
- [36] T. M. Clark, P. J. Grandinetti, P. Florian, and J. F. Stebbins: *Phys. Rev.*, B 70, 064202-1 (2004).
- [37] L. Stixrude and M. S. T. Bukowinski: *Phys. Rev.*, B 44, 2523 (1991).
- [38] P. Vashishta, R. K. Kalia, J. P. Rino, and I. Ebbsjo: *Phys. Rev.*, B 41, 12197 (1990).
- [39] X. Yuan and A. N. Cormack: *J. Non-Cryst. Solids*, 319, 31 (2003).
- [40] L. Cormier, D. Ghaleb, D. R. Neuville, J. M. Delaye, and G. Calas: *J. Non-Cryst. Solids*, 332, 255 (2003).
- [41] S. Ispas, M. Benoit, P. Jund, and R. Jullien: *J. Non-Cryst. Solids*, 307-310, 946 (2002).
- [42] A. Tilocca, N. H. Leeuw, and A. Cormack: *Phys. Rev.*, B 73, 104209 (2006).
- [43] T. Taniguchi and S. Ito: *Reports Res. Lab. Asahi Glass Co. Ltd.*, 53, 1 (2003).
- [44] B. M. Hazen, L. W. Finger, R. J. Hemley, and H. K. Mao: *Solid State Commun.*, 72, 507 (1989).
- [45] J. D. Mackenzie: *Am. Cer. Soc.*, 46, 461 (1963).



## Developing Critical Thinking Skills for Effective Communication — Citizenship Education and an Experimental English Lesson —

Yuko KATO\*

(Received February 3, 2009)

Promoting critical thinking skills is one of several important learning skills necessary for effective communication in English. These abilities are crucial in developing the students' wider views of the world, working with others, and finding out better ideas and solutions. This study describes some key characteristics of these skills and how they are introduced in Citizenship Education in England and in Scandinavian countries. In addition, an experimental English lesson aiming at developing critical thinking skills will be described briefly, followed by arguments for further development.

**Key Words :** Critical Thinking Skills, Effective Communication Skills, Citizenship Education, England, Scandinavian Countries, English Language Education

### 1. The Aim of Critical Thinking Skills

#### 1.1 Critical Thinking and Its Background

Critical thinking is often used in a problem-solving process. It employs curious, skeptical, rational, logical, open-minded, fair, and intellectually flexible thinking<sup>[1]</sup>. It helps us to look at various aspects of issues more objectively. The following table shows a model of critical thinking based on the idea of Suzuki<sup>[2]</sup> :

Table 1 Critical thinking model

Steps	Contents
Step 1	Assessment: Finding and examining a problem
Step 2	Diagnosis: Collecting qualitative and quantitative data for problem-solving
Step 3	Planning: Considering solutions by brainstorming, discussion, critical observation. Sufficient reasoning and examples should be given.
Step 4:	Implementation: Implementing the plan developed in step 3
Step 5:	Evaluation: Examining step 4 and correcting it if needed.

\* Human and Artificial Intelligent Systems Course, Graduate School of Engineering

Nowadays studies for developing critical thinking skills have become increasingly popular. Since critical thinking covers academic and non-academic areas such as personal, social, political and economic issues, critical thinking skills are broadly studied because of emerging world-wide issues such as war and peace, poverty and development, population growth and environmental issues. These issues should be considered beyond the concerns of nation states because if we are to solve these problems which affect the entire planet, international cooperation is needed. An increase of people moving around the world is creating a more multicultural society. Those current situations require us to look at various aspects of issues by putting ourselves in others' places.

In the following sub-sections, critical thinking skills in education are described in detail.

#### 1.2 Education for Developing Critical Thinking Skills

One of the origins of critical thinking skills education is stated by American educator, J. Dewey (1859-1952). According to the philosophy of Dewey, known as "instrumentalism" or "pragmatism", the truth is used as a tool to solve problems. This concept had great influence amongst philosophers, psychologists and educationists at that time. In his educational theory, he emphasized the significance of a close relationship between schools and democratic

society<sup>[3]</sup>. He stated that teachers should provide with experiences preparing students for a better contribution to society<sup>[4]</sup>.

He also stressed problem-solving-learning rather than traditional route-learning. In his learning style, teachers do not teach certain issues written in textbooks. Instead, they provide issues which pupils learn by themselves actively through various activities. Within those activities, pupils follow some steps: defining the problem; making a hypothesis; and selecting the best solution. This learning style is one of the origins of critical thinking skills. His experiential education, which became the basis of progressive education movement at that time, always stressed the need for preparing pupils to live in society.

Education which aims at developing critical thinking skills and promoting students to participate in social issues is also started in England in 2002. In the following sub-section the new Citizenship Education in England will be described briefly.

### 1.3 Citizenship Education

What pupils learn in elementary and secondary school education is not so different between England and Japan, but there are significant differences in teaching and learning styles. First, teachers can freely select teaching materials in England. Secondly, teaching styles are basically student-centered. Instead of traditional route-learning, studies through discussion, debate, group works are popular in most lessons. Students are always encouraged to express their opinions and participate in various activities. As a logical consequence, students' critical thinking skills are always employed and developed in the process of learning.

For instance, in the new subject of Citizenship Education, three main aims are noted in the National Curriculum guidance<sup>[5]</sup> as shown in the following table:

Table 2 Aims of citizenship education

<b>Developing students' knowledge and understanding about becoming informed citizens</b>
Pupils should be taught about a number of areas including social, political and community issues.

#### **Developing skills of enquiry and communication**

Pupils should be taught to:

- think about topical political, spiritual, moral, social and cultural issues, problems and events by analysing information and its sources, including ICT based sources
- justify orally and in writing a personal opinion about such issues, problems or events
- contribute to group and to exploratory class discussions, and take part in debates

#### **Developing skills of participation and responsible action**

Pupils should be taught to:

- use their imagination to consider other people's experiences and be able to think about, express and explain views that are not their own
- negotiate, decide and take part responsibly in both school and community based activities
- reflect on the process of participating.

In order to follow the above aims, Citizenship Education highlights some key skills concerning critical thinking:

- Communication*, through researching, discussing and sharing information and ideas about a wide variety of social, political and community issues
- Problem solving*, through becoming involved in political and community issues
- Thinking skills*, through helping pupils to engage in social issues that require the use of reasoning, understanding and action through enquiry and evaluation<sup>[6]</sup>

As shown in the above table, pupils' critical thinking skills are promoted throughout Citizenship Education in England. Currently Citizenship Education is introduced in schools with three approaches: 1) as a whole school approach, in which the entire school participates in events with local community; 2) with partial introduction in core subjects, such as Geography and English, and 3) as an independent subject.

There is another point worth noting that English and Citizenship Education are felt to have strong links. Since Citizenship Education believes there are strong

connection between power and language, a very close link in the learning skills between them is always found<sup>[7]</sup>. Thus in practice of effective communication, both English and Citizenship Education emphasize developing critical thinking skills.

#### 1.4 Education in Scandinavian Countries

Promoting critical thinking skills is also emphasized in education in Scandinavian countries. Education in these countries is currently researched by many educators, since they mark the higher scores in the Programme for International Student Assessment (PISA).

In Finland, where students' mark are the highest scores in PISA, developing critical thinking as one of the key skills is implemented and it is now called the "Finland Method"<sup>[8]</sup>. In this method, each pupil tries to summarize their opinions through communication with teachers. Teachers always promote pupils reasoning by encouraging them to express their opinions by questioning, thus it helps to expose the pupils' to wider ideas, logical thinking, expressions, critical thinking skills and effective communication skills in writing and speaking.

In Sweden, citizenship education is taught through developing knowledge about democracy; collecting and analyzing data; and evaluating the data comprehensively. Lessons employ a student-centered learning style, so pupils are always asked to have and show their opinions critically, and deepen their thoughts through discussion<sup>[9]</sup>.

Denmark implements lifelong learning aiming at understanding and living together with different people through more effective communication. They emphasize that more effective communication needs more critical thinking skills<sup>[10]</sup>.

Lastly, Consumer Education in Nordic countries also emphasizes developing critical thinking skills through collecting data, research through interviews, observation, and analyzing data and making a reports<sup>[11]</sup>. As we can see here, participation in social issues is promoted through developing critical thinking skills in those countries.

We have looked at Citizenship Education in England and Scandinavian countries, and found that developing critical thinking skills is one of the key priorities. Since critical thinking skills can be found in many areas as already mentioned in the above, it is

easy to assume that it can be applied to English lessons as well. In fact, as already mentioned, English and Citizenship Education are felt to have strong links. In the following sections, the aims of English language education and a relationship between critical thinking and effective communication skills are described.

## 2 English Language Education and Critical Thinking

### 2.1 What Are Effective Communication Skills?

One of the most predominant aims of English education is to develop effective communication skills. In general, the aim of communication is an exchange of information, thoughts, feelings and inferences. Effective communication skills refer to a good communication with others delivered smoothly, skillfully, and confidently. They basically embrace all four skills necessary for competence in the English language: writing; speaking; reading and listening.

However, in effective communication, there are other important benefits besides merely acquiring the above four skills that allow us to communicate with other people. In terms of global communication, one preferable goal of effective communication is to discuss world-wide issues with people from other cultures in order to live together peacefully. Effective communication should greatly help us to understand each other more, and consequently avoid conflicts, especially with those who have different social, political and cultural backgrounds.

In terms of communication styles, there are mainly two styles: verbal and non-verbal communication styles. For those who have all good four skills of English language, there shouldn't be a problem in oral communication. However, it is said that around 66 to 93% of communication is delivered through non-verbal communication style<sup>[12]</sup>. Non-verbal communication style varies in different languages, and it has a close link to cultural backgrounds<sup>[13]</sup>. This suggests that profound cultural understanding of different communication styles and cultural backgrounds is surely beneficial in effective communication. For example, the way one moves their hand can mean good-bye in one country and hello in another country. In some countries, it is rude to burp in public, in others it is a

sign of contentment after a fine meal. However, it is quite difficult to always have sufficient knowledge of different countries since most people have few opportunities to know these different cultures deeply. This causes a communication gap, which can result in problems in communication with people of different cultural backgrounds, even though they have mastered all four of the skills, necessary for oral communication.

**2.2 A Communication Gap among Different Cultures**

As already mentioned, we should note that there exists a communication gap is concerned with understanding of differences in communication styles and the cultural background of the language in student learning. In various ways to divide communication styles, there is a method to categorize them according to each country or culture. The definition of high- and low- context cultures will be interesting to note.

Table 3 Characteristics of high- and low-context cultures<sup>[14]</sup>

<b>High-Context</b>
Less verbally explicit communication, less written/formal information
More internalized understandings of what is communicated
Multiple cross-cutting ties and intersections with others
Long term relationships
Strong boundaries- who is accepted as belonging vs who is considered an "outsider"
Knowledge is situational, relational.
Decisions and activities focus around personal face-to-face relationships, often around a central person who has authority.
<b>Low-Context</b>
Rule oriented. More knowledge is codified, public, external, and accessible.
Sequencing, separation--of time, of space, of activities, of relationships
More interpersonal connections of shorter duration
Knowledge is more often transferable
Decisions and activities focus around what needs to be done, division of responsibilities.

As shown in table 3, communication is centered on the receiver of the message in high-context cultures. In communication, the sender of message does not send a lot of information, so the receiver has to presume and imagine the content of message they are interpreting. Since there is a lack of information being sent, the receiver needs to observe tiny difference in facial expression, tones of voice, and the intervals in the conversation. In this style, people must have a lot of knowledge of the manner of communication and the meaning of ulterior expressions other than words and their grammatical expressions. On the other hand, in low-context cultures, people send messages directly as much as possible. Receivers do not need to presume the content of messages, since enough information is delivered verbally and non-verbally. Some researchers try to categorize nations and ethnic groups according to the above theory, as shown in table 4.

Table 4 High-and low-context cultures<sup>[15]</sup>

<b>Ranking of Context Cultures from High to Low</b>
Japan
Arab Countries
Greece
Spain
Italy
England
France
North America
Scandinavian Countries
German-speaking Countries

In the case of Japan, the communication style ranks among the highest of context cultures. According to this table, it is assumed that there is a high risk of a communication gap when Japanese communicate with Germanic-speaking countries.

Due to the prevalence of interpretative communications styles among different cultures, the consideration of effective communication skills, not only all four skills of language but also differences in communication styles should be understood in language education.

### 2.3 Critical Thinking Skills for Effective Communication

Nevertheless, it is important that the definition cited in the above is not always applied to every person. The hypothesis of high- and low-context cultures is based on a comparative and relative concept; and it does not always represent each person in each culture. It is possible that they are Japanese people who lack of internal understanding, and Germans who respect long term relationships. Believing that “Japanese are less talkative” is not a real understanding of each personality, but a prejudice.

When we talk with different people having different cultural backgrounds, cultural knowledge might be helpful in effective communication. However, we should observe and analyze each person critically in individual cases. Each person has a different personality, even though it might to a degree be influenced by cultural background.

In order to live together in a multicultural society, effective communication skills are important. Although we have some tips to overcome communication gaps as shown in the previous section, they are just a shallow reflection of one's personality. For effective communication, therefore, critical thinking skills will be greatly helpful to understand each other more objectively and accurately.

In summary, effective communication skills require proficiency not only in all four language skills. They allow us to imagine ourselves in other people's places and to understand different opinions. Moreover, critical analysis of the situation and skills to reach compromises and new agreements are required. Therefore, critical thinking skills are a prerequisite in language learning.

## 3 An Experimental Lesson for Developing Critical Thinking Skills

### 3.1 Aims and Methodology of an Experimental Lesson

Critical thinking skills are studied in many academic and non-academic areas. They are already introduced in English learning in higher education in Japan. There is a research society called Critical Thinking Across the Curriculum, and various experimental lessons are reported<sup>[17]</sup>. In this section, an experimental lesson by the researcher will be

described and analyzed briefly.

The researcher teaches English to graduate students at the University of Fukui, and the aim of lesson is basically to develop students' speaking skills. Students read engineering studies. Normally, they do not have a good opportunity to speak English in their daily lives. Nevertheless, their academic command of good English skills is quite high, since they have to go abroad and present their studies at international academic conferences. At the conferences, they need to speak fluently and answer questions skillfully.

However, speaking about their research topics in a lesson seems to be not within the capacity of most of the students. Since they are doing specialized research make a special study in various areas of engineering and use technical terms, the students in class cannot understand very well what the other students study. Therefore, in this lesson, a critical debate on general topics is promoted.

There are various textbooks aiming at developing speaking skills with debate. In this lesson, *Taking Sides*<sup>[18]</sup> is chosen as a teaching material. It highlights sensitive but important issue in each unit, and readers can learn opposite opinions at the same time. In the lesson, students read background information of the topic, do some comprehensive exercises, and debate with partners by putting themselves in favor of or against an issue. In a debate, students often need to take a stand on the position which can be against their own opinion. This is a good opportunity to develop their critical thinking skills, since they must collect and understand opinions of which they are unaware.

For additional materials, the researcher provided three types of materials. First, lists of useful phrases to allow a deliver debate to run smoothly and tips for effective presentations of their opinions are prepared (see table 5). Secondly, additional reading materials on each topic are provided for a more effective debate. Those materials are obtained mainly from the Internet in order to supply the latest events about the topic (see table 6). Third, a practice paper for debate is distributed, as shown in table 7. This is to let students have some time for the preparation of the debate and summarizing their own opinions.

Table 5 Additional material 1:  
useful expressions (Extracts)



**討論の言い回し第1回・自分の主張を明確にする**

討論の際、最初に重要なのは「自分の主張は何なのか」ということです。ある議題について、自分はこう思う、としっかりとした意見を持った上で、英語の言い回しを身に付けましょう。

☆自分の主張に関する言い回し

**I think ...**

**In my opinion, ...**

**I suppose**

**I believe**

**I would say, ...**

**討論の言い回し第3回・質問する・聞き返す**

相手の主張に対して賛否を述べる前に、相手の言っていることがわからなければ文字通り話になりません。今回は、相手の言っている内容を確認するための言い回しを紹介しましょう。

☆理解できなかった時

**I am sorry, but I can't follow you.**

**Excuse me, I don't understand.**

**I don't understand what you mean by ~.**

**討論の言い回し第5回・新しい意見の提案をする**

相手の主張の弱点を追究し、自分の主張を通すことは、討論の勝敗に重要なことです。しかし討論の本来の目的は、相反する意見を出し合うことによって議題について深く考察し、新たな案を導き出すことにあるといつてよいでしょう。議論の後、提案を示すための言い回しは以下の通りです。

☆提案を出す

**What about ...**

**I suggest ...**

**May I suggest ...?**

**I say we ...**

Table 6 Additional material 2:  
reading materials for more information (an extract)

**Japan gains key whaling victory**

Pro-whaling nations have won their first vote towards the resumption of commercial whaling for 20 years.

The International Whaling Commission meeting backed a resolution calling for the eventual return of commercial whaling by a majority of just one vote.

Japan said the outcome was "historic", but it does not mean a lifting of the 1986 ban - that would need support from three-quarters of the commission. Anti-whaling countries say they will challenge the decision.

Conservation groups have expressed dismay, with the International Fund for Animal Welfare (Ifaw) saying anti-whaling nations needed to work harder to prevent the ban eventually being overturned. ....

(source: <http://www.bbc.co.uk>)

Table 7 Additional material 3:  
preparation sheet for debate

**<PROS and CONS>**

**Should Criminal Law be applied to juvenile murderers?**

Yes	No

Using the above opinions, practice discussion with your partner.

**Do you think Criminal Law should be applied to juvenile murderers?**

- Yes/No, because...
- Well, I am not convinced by your argument, because ... Besides, what about the question of ...?
- I am afraid but your opinion doesn't make sense to me. The important point is...
- I think you are carrying your argument too far. Don't you think...?

**<YOUR OPINION>**

**Do you think Criminal Law should be applied to juvenile murders? Give two reasons for your opinion, or write your own idea for this issue.**

For assessment, a couple of students are required to debate a topic in front of the researcher. They are asked to debate on a chosen topic from the textbook for 10 minutes, and show their own opinions in 5 minutes. In addition to English speaking skills, students should use English phrases learnt during the lessons and show their critical debating skills. During the debate, the examiner marks an examination sheet which checks students' skills shown in table 8. For the assessment of critical thinking skills, the researcher rates them according to a scale from one to five, as shown in table 8. This rating takes into consideration of how well students express their opinions; how well they can justify their opinion about the issue; how well their opinions refer to quantitative data such as statistics; how well they reach their solutions for problems. However, in terms of validity and reliability of the evaluation, this assessment method can be rather subjective. In order to remove biased evaluation, the researcher rechecks the students' debate performance on recorded video tapes (see figure 1). If needed a script in English of each pair is dictated and their English levels and debating skills are examined.

Table 8 Examination sheet

200×年度 前期試験判定						
200×年×月 ×日・×日						
学科	時間	1	2	3	4	5 6
名前						
points	5	4	3	2	1	
1. 発音						
2. 文法						
3. 語彙						
4. 言いまわしの適切さ						
5. 積極性・意見の内容						
6. サポート	有・回 / 無					

※ポイントを×4で計算。100点満点。  
 ※サポート1回されるごとに4点減点。



Figure 1 Recorded resources

### 3.2 Analysis of Experimental Lesson: Materials

A questionnaire was given to the students asking about their opinion concerning the content of the

lesson. The textbook used for this lesson seemed fine for most students. In addition, additional material shown in figure 3 seemed helpful to them.

For a few students, the English level in the materials seemed to be very easy. However, the researcher personally felt that the content of the topic in each unit requires a lot of knowledge, background information and consideration to argue even in native tongue. If the students level in English is not high enough, it will be difficult for them to deliver a debate because of a lack in speaking skills and vocabulary. Moreover, the gap between each student's English levels is quite large. Some students learnt English abroad; others came from technical high schools where they had less time for learning English. For some students to debate is easy, for others it is not. In this sense, it will be helpful for a teacher if he / she has some time to evaluate each person's English level carefully before choosing a textbook. According to the level of the class, teacher may choose the reading material from either the Internet or the textbook.

### 3.3 Evaluation

First of all, a double check by watching a video-recording of the lesson and reading an examination sheet should greatly support the validity and reliability of the evaluation. The first aim of this lesson is to develop speaking skills, so basically there should be no problem for this assessment method.

However, it is true that it is difficult to evaluate critical thinking skills with such an assessment method. For example, in the trial lesson, as students were told about their debating topic in advance, there were some who tried to make a script of the debate and memorize all the sentences. Although preparing a good debating script would be a good practice for developing critical thinking skills, the researcher feels the assessment method of such skills done in this manner needs more revision.

In a debate, the participant is meant to spontaneously create an argument and win the debate by force of reasoning and logic. Therefore, the scripts prepared by the students lack this essential element. Furthermore, such scripts fail to take into account of what their opponent might say, and consequently cannot counter attack their opponent's logic.

In order to evaluate students' critical thinking

skills, there should be more effective assessment methods. For instance, distributing a questionnaire about the topic in every lesson, the evaluation by a portfolio, the result from project work will be useful.

There is an example of assessment methods and what is being assessed in the following table 9. Since the aim of this lesson is to develop students' English speaking skills, all of the following assessment methods would not be used. There should be more arrangement for assessment methods for a more effective evaluation.

Table 9 Assessment examples of critical thinking in Citizenship Education in England<sup>[18]</sup>

Assessment opportunities
<p><b>Peer-assessment</b></p> <p>Pupils take the role of 'critical friend', observing and recording contributions to a group activity</p>
<p><b>Self-assessment</b></p> <p>Pupils reflect on what they have learnt</p>
<p><b>Teacher assessment</b></p> <p>The teacher uses a written task to assess pupils' knowledge and understanding</p>
<p><b>Teacher observations</b></p> <p>The teacher can observe small group discussions.</p>
<p><b>Assessment activities aim to assess:</b></p> <p>Pupils' knowledge and understanding of the basic aspects of the issue</p> <p>Pupils' skills of:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- using information to think critically about a topical issue</li> <li>- considering a range of opinions about the issue</li> <li>- expressing and explaining views about the issue</li> <li>- justifying their opinions about the issue, orally and in writing</li> <li>- working together in activities to make decisions and resolve disagreements</li> <li>- evaluating their participation and learning from activities.</li> </ul>

In summary, teaching and learning styles based on developing critical thinking skills should be introduced more often in English language education. It is especially important to develop effective communication skills for young people who are going

to live in a multicultural society. In order to overcome the communication gap caused by different cultural backgrounds our students must have critical thinking skills. Nonetheless, the findings from this experimental lesson indicate that the teaching and assessment methods for developing critical thinking and speaking skills at the same time need more consideration.

#### 4. Conclusion

In this paper, the background information of critical thinking skills and their implementation in Citizenship Education in England and Scandinavia countries are briefly shown. Introducing critical thinking for English education is significant because it could be the basis for effective communication in English. Nevertheless, an experimental English lesson shows there should be more consideration to assess speaking and critical thinking skills at the same time. For further study, I would like to consider a more effective assessment method in order to develop the students' critical thinking skills within English lessons.

#### References

- [1] Suzuki, K. et al: *Critical Thinking to Kyouiku*, Sekaishiso-sha, 7 (2006).
- [2] Suzuki, K. et al: *Critical Thinking to Kyouiku*, Sekaishiso-sha, 17-18 (2006).
- [3] Dewey, J: *Democracy and Education*, Dover (2004).
- [4] Dewey, J: *Experience and Education*, Touchstone (1997).
- [5] Davies, I: *Citizenship Education in England*, *Sagami Eibei Bungaku*, 23, 35 (2005).
- [6] The National Curriculum for England: *Citizenship*, DfEE and QCA, 7 (1999).
- [7] Davies, I: *100 ideas for Teaching Citizenship*, Continuum (2005).
- [8] Kitagawa, T: *Zusetu Finland Method Nyuumon*, Keizaikai (2006).
- [9] Arne Lindquist och Jan Wester: *Ditt Eget samhälle SAMS2*, Stockholm, Almqvist & Wiksell (1991).
- [10] Shimiz, M: *School for Life: Sei no tameno Gakko*, Shinhyoron (2002).
- [11] Kaija Kärpjoki: *The Objectives and Contents of and the Working Methods in Consumer Education for Teacher Training*, Nordic Council of Ministers, (2000).

- [12] Mehrabian, A: *Silent Messages*, Wadsworth (1971).
- [13] Lewis, R: *When Cultures Collide*, Nicholas Brealey International, (2006).
- [14] Culture at Work: *Communicating across Cultures: High and Low Context*: [http:// www. culture- at-work.com/highlow.html](http://www.culture-at-work.com/highlow.html), (2008)
- [15] Charles, P: Evidence-based Intercultural Communication, *Nakanishiya*, 56 (2006).
- [16] Suzuki, K. et al: *Critical Thinking to Kyouiku*, Sekaishiso-sha, (2006).
- [17] Motegi, H. et al: *Taking Sides: Critical Thinking for Speech, Discussion and Debate*, Kinsedo (2007).
- [18] Qualifications and Curriculum Authority: *Assessing Citizenship*, QCA, 44 (2006).



## 1つの通信ラインを使った接触通信システム

平田 隆幸\* 大場 公隆\*

### The Communication System using One Communication Line during a Physical Contact

Takayuki HIRATA\* and Masataka OHBA\*

(Received February 6, 2009)

The communication system during a physical contact for swarm robots was modified. An algorithm for the contact communication system using one communication line was proposed. Although we don't aim to make the perfect communication system free from a miss in data transmission, the success rate of communication is an important factor for the design of communication system. We tested the performance of our modified communication system. The success rate of communication was considerably improved.

**Key Words** : Communication system, physical contact, swarm robots, serial communication, bio-inspired robot.

#### 1. はじめに

自律分散システムとしての群知能 (Swarm Intelligence)の研究が注目をあつめている<sup>[1]</sup>. 群知能の研究とは, 要素間の相互作用によって創発 (emergence) 現象が発生し, より高度な知的システムが現われることに注目したものである. コンピュータ・シミュレーションにおいてはさまざまな相互作用を試すことができるので, 群知能の研究ではコンピュータ・シミュレーションによるものが多い. しかし, 現実の系を理想化および単純化したコンピュータ・シミュレーションによる研究だけでは不完全といえる. そこで, 実機をもちいた群ロボットの研究がなされるようになってきた<sup>[2]</sup>.

群ロボットとしては, 相互作用する小型ロボットがもちいられる. 個々の小型ロボットの性能は一般的に高くないが, 相互作用し協調行動をとることにより, 単独のロボットではできないような仕事を達成させるというのが群ロボットの特徴である. 個々

のロボットに高度な能力を要求しない群ロボットには, 次のような特徴がある. 1) ロボットを安価に製作できる. 2) 安価ゆえに, 多数のロボットを製作できる. 3) 多数のロボットが協調行動をおこない複雑な仕事を達成する. 4) 数台のロボットが故障しても群ロボット全体の仕事は影響を受けない (robustness). 5) 用途を限定し特殊化したロボットではないので, プログラム変更で, さまざまな作業 (task) をこなせるといった柔軟性がある (flexibility).

さて, 群ロボットの設計は, どのようにすればよいのだろうか? 例えば, ロボットにどれだけの機能を持たせればよいのだろうか? 個々のロボットを高機能化すればさまざまなことができるようになるが, 同時に前述の群ロボットとしての長所が失われてしまう. 一般的に, 群ロボットを含めた群知能の設計には大きな自由度がある. それゆえ, かえって設計が難しい. そこで, 蟻や蜂などの社会性昆虫 (social insect) の行動をヒントにして, 群知能の設計をおこなうという研究がなされている<sup>[3]</sup>.

生物界は, 創発現象の宝庫である. 特に, 社会性昆虫の群れとしての行動は, 創発現象の典型例と言える. 創発現象のキーポイントは, 相互作用による

\* 知能システム工学専攻

\* Dept. of Human and Artificial Intelligent Systems

協調行動である。例えば、蟻コロニーによる餌場探索では、フェロモンを介しての情報伝達がおこなわれている。蟻のフェロモンを介してのコミュニケーションによる巣と餌場間の運搬路形成は、ACO(Ant Colony Optimization)として、最適化問題へと応用されている<sup>[4][5]</sup>。ところで、蟻の情報伝達を考えると、フェロモン場による情報伝達だけではなく、各個体が直接に出会ったときに、触覚などによって情報を伝達していることが知られている<sup>[6]</sup>。

我々は、群ロボットにおける情報伝達手段の一つとして、ロボットが実際に接触したときにデータの交換をおこなえる接触通信システム的设计・製作をおこなってきた<sup>[7]</sup>。そして、接触通信をもちいることにより群ロボットの可能性が広がることを示してきた<sup>[8]</sup>。しかし、接触通信システムの通信成功率はあまり高いものではなかった。ここでは、通信アルゴリズムの改良により、通信成功率を高める試みをおこなったので報告する。

## 2. 通信ラインが2つの接触通信システム

### 2.1 複数ロボット間での通信

最初に、接触通信システムの概要を説明しよう。接触通信システムは、接触したときにロボット間で情報交換をおこなえるようにするのが目的である。さて、2台のロボット(ロボットA、ロボットB)の場合、一方のロボットを送信、もう一方のロボットを受信に設定しておくことができる(図1を参照)。なお、双方向の通信は、一方からのデータ送信が終了した後に、送信・受信を切り替えることによって実現できる。

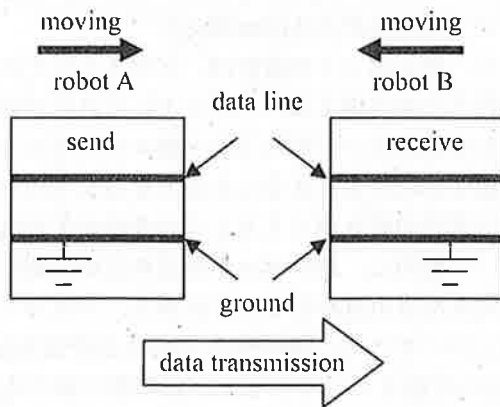


図1 2台のロボットが接触したときにデータ通信するシステムの模式図 ([7]からの引用)。

しかし、3台以上のロボットの場合、送信するロ

ボット(type Sとする)、受信するロボット(type Rとする)という設定はできない。例えば、type Sのロボットが2台、type Rのロボットが1台、計3台のロボット間の通信を考える。Type Sとtype Rのロボットが出くわした場合には、通信が成立する。しかし、type Sのロボット同士が出くわした場合は、通信は成立しないという問題が生じる(図2を参照)。このように3台以上のロボット間では、ロボットの通信状態を、最初から送信あるいは受信と決めておくことはできない。ロボットが接触したときに、データを送信するロボットと受信するロボットを動的に決める必要がある。

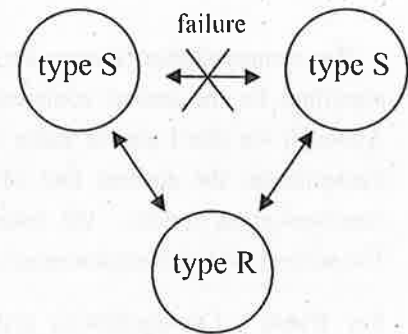


図2 3台のロボット間での通信 ([7]からの引用)。

接触したときに動的に送信側と受信側が決まる通信システムは、電気回路とマイコンをもちいて実現ができる。図3に、マイコンの2つのI/Oポート(input portとoutput port)に保護回路の役割を果たす電気回路を接続した接触通信システムのハードウェアを示す。

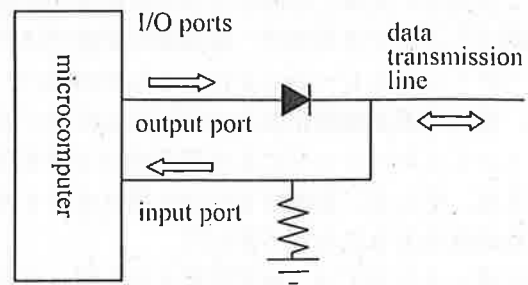


図3 マイコンと保護回路をもちいた通信システム ([7]からの引用)。

### 2.2 2つの通信ラインを使った双方向通信

通信ラインが2つある場合の接触通信を考える(図4参照)。この場合は、ロボットが接触すると2台のロボット間で送受信が同時に行える<sup>[7]</sup>。通信ラ



インは、マイコンにより、一定の周期で送信・受信が切り替わっているのに、2台のロボットの送受信の切り替えタイミングが完全に一致している場合を除き、一方の通信ラインが送信、もう一方の通信ラインが受信となる。図5に、2台のロボットの一つの通信ラインの送受信の状態が切り替わる様子をタイムチャートとして示す。

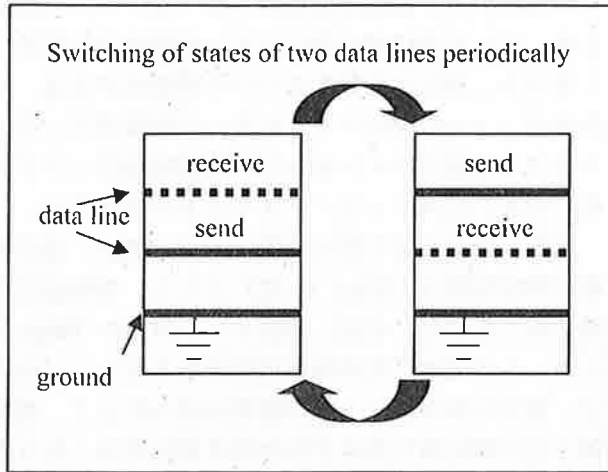


図4 2つの通信ラインがある場合、一方の通信ラインが送信のとき他方のラインは受信となる。そして、送信・受信の状態は一定周期で入れ替わる。

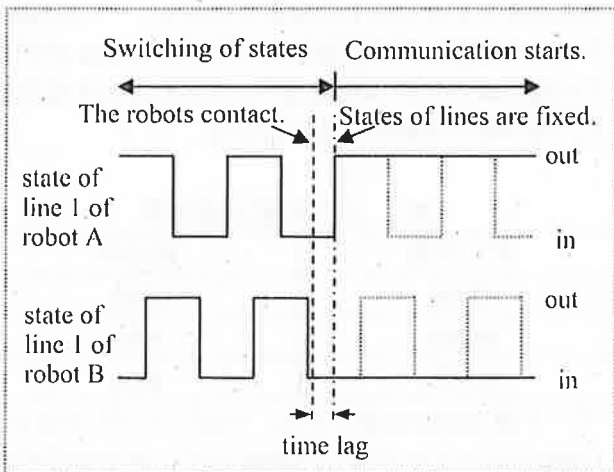


図5 通信ラインの状態の変化のタイムチャート。

通信ラインの一つに注目すると、ロボットが接触したときの通信ラインの状態は、3つのパターンに分類される。1) 一方のロボットの通信ラインが出力、もう一方のロボットの通信ラインが出力の場合。2) 2台のロボットの通信ラインが両方とも出力の場合。3) 2台のロボットの通信ラインが両方とも入力の場合である。1) の場合は、接触するとすぐに通信をはじめることができる。2) あるいは3) の場合は、通

信をはじめると、図5に示されているようにtime lagが生じる。

### 3. 一つの通信ラインによる接触通信システム

#### 3.1 通信ラインが一つのとときの困難さ

通信ラインが2つの場合、ロボット間で接触通信がおこなえることはすでに示すことができた<sup>[7]</sup>。しかし、2つの通信ラインを使った接触通信システムは、グラウンドラインを含めて3つのラインが同時に接触しないと、通信が成功しない。それゆえ、通信の成功確率が低くなってしまふ可能性がある。ここでは、通信ラインを1つにした接触通信システムを考える。

1つの通信ラインのみを使用した場合と2つの通信ラインを使用した時の接触通信システムの大きな違いは何であろうか？ 1つの通信ラインの場合、受信状態にあるロボットは、送信状態にあるロボットとの接触を感知することは容易である。しかし、送信状態にあるロボットが、受信状態にあるロボットと接触したことを認識するためには、アルゴリズムの改良が必要となる。なお、2つの通信ラインを使った場合は、1つの通信ラインが送信状態の場合、もう一方の通信ラインは受信状態となっているので、このような問題は生じない(図4参照)。

#### 3.2 改良したアルゴリズム

受信状態のロボットは、送信状態のロボットとの接触を感知できるという点に注目する。最初に接触を感知したロボットは、相手の送信状態の継続時間を計測する(なお、計測した送信状態の継続時間を $t_{span}$ とする)。接触通信システムでは、通信ラインの状態を一定の周期 $T$ で送信・受信を切り替えている。それゆえ、計測した送信状態の継続時間 $t_{span}$ が周期 $T$ よりも短い場合( $t_{span} < T$ )は、相手のロボットは、こちらのロボットの接触を感知していないことが分かる。その直後に、通信ラインを送信状態へとスイッチし、送信状態を $2T$ 時間以上保持することにする。そのときの相手のロボットの通信ラインの状態は、受信状態であるので、接触を感知しており、送信状態の継続時間を計測している。そして、計測した相手のロボットの送信状態の継続時間 $t_{span}$ が $T$ より長いことから、相手のロボットはすでに接触を感知していると判断できる。フローチャートを図6に示す。このようなアルゴリズムにすることによって、お互いの接触を感知し、どちらが送信側あるいは受信側になるかを定めることができるようになる。

上記のようなアルゴリズムが必要な理由を補足し

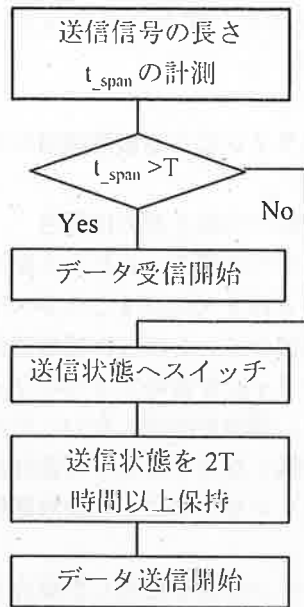


図6 受信状態で送信信号を感知した時のフローチャート。

ておく。上記のようなアルゴリズムをもちいなくても、送信状態にあるロボットが、受信状態にあるロボットと接触したことを認識するは簡単に思えるだろう。というのは、接触通信では、送信・受信状態を切り替えるので、時間が経てば、送信状態にあるロボットは受信状態に、受信状態にあるロボットは送信状態になるので、相手のロボットを認識できるようになる。しかし、認識はできるが、どちらのロボットが最初にデータを送信してよいかはわからない。言い換えると、図6に示したアルゴリズムは、最初にデータを送信するロボットとデータを受信するロボットを決めるためのものであると言える。この場合は、先に相手のロボットを見つけたロボットが最初にデータの送信をおこなうというアルゴリズムである。

### 3.3 通信実験

1つの通信ラインをもちいた接触通信システムの通信実験をおこなった。マイコンには、Renesas Technology社のマイクロコンピュータ H8ファミリの16bit CPUである H8/3069をもちいた。なお、保護回路の抵抗には、10kΩのものをもちいた(文献[7]と同じ回路である)。保護回路は、H8/3069のI/Oポートに接続されている。

2つの通信ラインをもちいた接触通信システムと比べたときの1つの通信ラインをもちいた接触通信システムの特徴は、1) 物理的な接触の維持が容易である、2) 相互に同じ量のデータを送る場合、通信時間が倍になる。1)については、2つの通信ラインを

もつ接触通信システムでは、グラウンドを含めた3本の通信ラインが通信中に接触を維持していないと、通信がおこなえないのに対して、2本の通信ラインが接触を維持しているだけで通信が成立するという利点がある。2)については、通信ラインが安定に接触している時間が倍必要になるという欠点となる。

接触通信システムは、ロボットが衝突しているときのみデータ通信がおこなえる。物理的に接触している間のみ情報交換をおこなうシステムであるため、データ通信中に通信ラインが物理的に離れてしまうと、通信に失敗するという問題点がある。それゆえ、1つの通信ラインをもちいた接触通信システムと2つの通信ラインをもちいた接触通信システムは、お互いにメリット・デメリットが存在する。

送信・受信の切り替え時間を  $T=300\mu\text{s}$ 、送信状態の保持時間を  $1500\mu\text{s} (>2T)$  として、接触通信実験をおこなった。なお、通信レートは  $1/f=300\mu\text{s}$  とした。ここでは、双方向の通信をおこなっているので、決められたビット数の情報が送られると、送信側と受信側を切り替えて引き続き通信をおこなうようにしている。

データ量を変えて、通信ラインが1つの接触通信システムをもちいた実験をおこなった。データ量が32bitsのときは143回、データ量が64bitsのときは146回、データ量が151bitsのときは178回の実験をおこない、通信の成功率を求めた。データ量と通信の成功率をまとめたものを表1に示す。二つの通信ラインを使用した接触通信システムの32bitsのデータの通信成功率が30%程度<sup>[7]</sup>であったことを考えると、成功率の大幅な向上と言える。

表1 データ量\*と成功率

データ量	成功率
32 bits	69%
64 bits	85%
151 bits	85%

\*データ量32bitsの通信とは、ロボットからみると、32bitsのデータを送信し、32bitsのデータを受信する通信を意味する。

### 4. まとめ

群ロボットに搭載する接触通信システムの改良をおこなった。1つの通信ラインを使った双方向通信のアルゴリズムを考案した。1つの通信ラインをつかった接触通信システムでは、通信中の通信ラインの維持が2つの通信ラインをつかった接触通信システムより容易であるという特徴をもっている。それ

ゆえ接触不良が生じると、通信が不完全になり、通信失敗となってしまうという接触通信システムの欠点の改良につながる可能性がある。1つの通信ラインをもった接触通信システムをもちいて実験をおこなった結果、通信成功率の大幅な改善が達成できた。

接触通信システムでは、通信ラインの接触部分が通信の成功率の大きなファクターとなっている。群ロボットの車輪をグラウンドラインにし、かつ走行するフィールドをグラウンドとしてもちいるなどすると、1つの通信ラインによる接触通信システムでは、1点での接触のみで、接触通信が可能となる。この場合は、通信の成功率が非常に高くなる可能性がある。また、通信システムにもちいたプログラミングにも改良の余地がある。それゆえ、今後のさらなる改良によって、通信成功率の改善がきたいできる。

また、接触通信システムを搭載した小型ロボット<sup>[8]</sup>をもちいた群ロボットの研究をおこなっており、接触通信の可能性を示すことができた。今後、接触通信システムの改良とともに、天敵の導入など接触通信システムを搭載した群ロボットの可能性を追求する研究をおこないたいと考えている。

## 謝 辞

田中ダン講師をはじめとする知能システム工学専攻非線形科学研究室のメンバーとの議論は、有益でした。皆様に、感謝いたします。

## 参考文献

- [1] E. Bonabeau, M. Dorigo, G. Theraulaz: Swarm Intelligence, Oxford Univ. Press, New York (1999).
- [2] F. Mondada, L. M. Gambardella, D. Floreano, S. Nolfi, J-L Deneubourg, M. Dorigo: IEEE Robotics & Automation Magazine, 12-2, 21 (2005).
- [3] 川村：生命複雑系からの計算パラダイム，森北出版，pp.1-81(2003).
- [4] M. Dorigo and T. Stützle: Ant Colony Optimization, MIT Press, Cambridge (2004).
- [5] M. Dorigo: Ant Colony Optimization, <http://iridia.ulb.ac.be/~mdorigo/ACO/>
- [6] 例えば, MSN エンカルタ総合大百科.
- [7] 平田隆幸, 川地秀幸: 群ロボットにおける接触通信システムの設計, 福井大学工学研究科研究報告 55, 61-65 (2007).
- [8] 大場公隆: 福井大学大学院工学研究科知能システム工学専攻修士論文(2009).



## ユーザの挙動に基づく個人認証におけるファジィ測度評価手法 - Schonlau データによる手法の評価 -

白井治彦\* 黒岩丈介† 小高知宏‡ 小倉久和†

### Evaluation of the Fuzzy Measure Authentication Method based on the User Behavior - Schonlau's data case -

Haruhiko SHIRAI\* Jousuke KUROIWA† Tomohiro ODAKA‡ and Hisakazu OGURA†

(Received February 9, 2009)

In this paper, we reported the effects of the user authentication method with fuzzy measure evaluation we had proposed. In the method a authentication system checks the current user's behavior by monitoring command chains user inputted in the interactive computer environment. We apply the method to the Schonlau's data set and analyze the detection capability comparing with other methods.

We evaluated performance of the its method with a ROC(Receiver Operating Characteristic) curve. According to the results of several experiments, the method revels ability to check intrusion at the same level as the other methods such as the HMM method.

**Key words** : User Authentication, Fuzzy Measure, Intrusion Detection, User Behavior, Schonlau's data, ROC Curve

#### 1. はじめに

現在のインターネット社会において情報セキュリティ対策は常に重要課題である。外部ネットワークからのセキュリティ侵略行為はファイアウォール技術の向上で多くの場合防御することが可能となった。しかし、内部のネットワークに接続された個々のコンピュータにおけるセキュリティは、未だに従来からのパスワード方式等による個人認証法に委ねられているのが現状である。悪意ある侵入者がネットワークの盗聴やパスワードクラックを用いてコンピュータの個人認証システム

を一度突破してしまうと、正当なユーザ自身の知らぬ間に「なりすまし」行為などで自分のシステムが悪用されてしまう。そのような行為を防ぐためには、個人認証を行った後も絶えずシステムが利用ユーザの監視を続けている必要がある。その監視方法として、侵入や不正使用などを直接検出するのではなく、ユーザの挙動を常に監視し続け、通常と異なった振る舞いがあった場合に不正使用等として扱う異常検出技術法やその有効性がいくつか報告されている<sup>[8],[9],[12]-[14]</sup>。

我々はこれまでにその手法として対話的な計算機環境下において入力コマンド列に見られるユーザの挙動を用いた個人認証法(不正ユーザの検出法)をいくつか提案し、その有効性を報告してきた<sup>[1]-[4]</sup>。その中で、あるコマンドからその直後に入力されるコマンドの条件付き確率に注目し、更にファジィ積分を用いてあるコマンド同士の出現頻度や異なる組み合わせ数をより大きく評価して個人の挙動の特徴を強調した方法が有効であることも報告した<sup>[1]</sup>。

本稿では、ユーザの挙動を用いたコンピュータシス

\*技術部

†知能システム専攻科

‡原子力・エネルギー安全工学専攻

\*Technical Support Division

†Graduate course of Human And Artificial Intelligent Systems

‡Graduate course of Nuclear Power and Energy Safety Eng.

テムの異常検出方法の性能評価に広く用いられている Schonlau らによって提供された入力コマンド列データを対象に、我々が提案したファジィ積分を用いた認証法の性能評価についてその結果と手法の有効性を報告する。認証性能評価は、正当なユーザの入力コマンド列であるにも関わらず異常侵入と判断してしまっただ誤報 (false alarm) と侵入者の入力コマンド列であるにも関わらず異常検出できない欠報 (missing alarm) について双方の比率の関係を ROC (Receiver Operating Characteristic) 曲線を用いて行う。また、学習モデルのための入力コマンド列の長さや検査データ長と本手法との関係についても分析した結果について述べる。

## 2. コマンド連鎖を用いたユーザモデルの生成と異常検出法と性能評価のための Schonlau データ

### 2.1 ファジィ測度によるモデル生成と認証評価

対話的環境における計算機システムのユーザの挙動を用いた異常検出法は図1で示すように2つのフェイズで構成される。ひとつはシステムを利用している正当なユーザからあらかじめ採取した入力コマンド列を学習データとし、その学習データにみられる特徴を抽出してユーザの挙動モデルを構築する。2つ目のフェイズは挙動モデルを基に、現在監視を行っている振る舞いが正当なユーザのモデルと似ているかどうかを判別する認証評価部である。本稿では正当なユーザの学習データの特徴抽出および監視対象の判別にコマンド列の遷移状態に着目し、ファジィ積分による評価法を用いた<sup>[1]</sup>。

以下では、文献<sup>[1]</sup>に示したユーザモデルの構成と、ユーザモデルを用いた認証方法について簡単にまとめる。

あらかじめ、ある期間 (ユーザモデル生成期間) にわたって正当なユーザの入力コマンド列を採取しておき、採取した入力コマンド列より、コマンド連鎖を用いてユーザモデルを生成する。

ひとつのコマンド  $A$  の出現頻度を  $N_A$  とするとその出現確率は  $1/N_A$  である。コマンド  $A$  からコマンド  $B$  へのコマンド連鎖  $S_{AB}$  の出現頻度を  $N_{AB}$  とすると、 $A$  から  $B$  遷移する確率は  $1/N_A \times N_{AB}$  である。出現頻度  $N_{AB}$  のコマンド連鎖  $S_{AB}$  に対する連鎖グレード  $G(S_{AB})$  を、 $\lambda$  ファジィ測度の定義<sup>[5]-[7]</sup>を参考に、次の式 (1) で定義する。

$$G(S_{AB}) = ((1 + \mu/N_A)^{N_{AB}} - 1)/\mu \quad (1)$$

ユーザモデルは、学習データ中に現れるすべてのコマンド連鎖の連鎖グレードの組とする。式 (1) におけ

るファジィ測度パラメータ  $\mu$  の設定値により、コマンド連鎖の出現頻度の大きい連鎖をより高く評価することができる。なおこの  $G(S_{AB})$  は1に規格化されておらず、 $\mu$  により飽和値が異なる。ユーザモデルは、正当なユーザごとに生成し、必要に応じて更新する。

次に、認証の対象となる入力コマンド列が本人のものであるかどうかを、あらかじめ作成された各ユーザのコマンド入力連鎖によるユーザモデルを用いて評価する方法について説明する。認証評価は  $\lambda$  ファジィ測度の式を参考に、文献<sup>[1]</sup>で示した評価方法で認証評価を行う。

いま、あるユーザ  $X'$  があるユーザ名  $X$  でログインし、長さ  $K + 1$  のコマンド列 (検査コマンド列)  $C_0, C_1, \dots, C_K$  を入力したとする。これを利用して、 $X$  の名前を入力している  $X'$  の認証検査をする。 $X'$  が入力したコマンド連鎖  $S_i = S_{C_{i-1}C_i}, i = 1 \sim K$  のうち同じコマンド連鎖を集約し出現頻度の昇順にソートして、それを改めて  $S_k, k = 1 \sim K_s$  とおく。 $K_s$  は異なるコマンド連鎖の数で、コマンド連鎖  $S_k$  の出現頻度を  $n_k$  とする。 $n_1 \leq n_2 \leq \dots \leq n_{K_s}$  で、 $\sum_{k=1}^{K_s} n_k = K$  である。まず、 $k$  番目のコマンド連鎖  $S_k$  に対し、対応する連鎖グレード  $G(S_k; X, X')$  をユーザ  $X$  のユーザモデルから求める。

$$G(S_k; X', X) = G(S)|_{S=S_k} \text{ of User } X \quad (2)$$

$X$  のユーザモデルにないコマンド連鎖の連鎖グレードは  $G(S) = 0$  とする。

$\lambda$  ファジィ測度の式を参考に、組合せグレード  $G_r$  を定義する。 $S_i, i = 1 \sim k$  の組合せグレードを  $G_r(\{S_1, \dots, S_k\}; X', X)$  として、式 (3) とする。

$$G_r(\{S_1, \dots, S_k\}; X', X) = (\prod_{i=1}^k (1 + \lambda G(S_i)) - 1)/\lambda \quad (3)$$

簡単のため  $G(\{S_k\}; X', X)$  を  $G(S_k)$  と表してある。 $\lambda > -1$  は  $\lambda$  ファジィ測度のパラメータで、 $\lambda > 0$  ならば優加法的、 $-1 < \lambda < 0$  ならば劣加法的である。本手法では常に  $\lambda > 0$  として、使用されたコマンド連鎖の種類が多いほど評価を高くする。

次に、 $G_r$  に対して  $\{S_1, S_2, \dots, S_{K_s}\}$  上のシヨケ (Choquet) 積分を援用して、式 (4) に示す  $I(X'; X)$  を求める。

$$I(X'; X) = \sum_{k=1}^{K_s} (n_k - n_{k-1}) \cdot G_r(\{S_k, S_{k+1}, \dots, S_{K_s}\}; X', X) \quad (4)$$

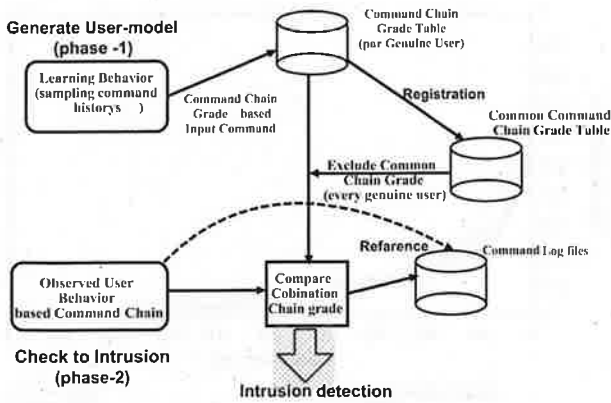


図1: 本手法を用いた認証手法の流れ

ただし,  $n_0 = 0$  である. これを連鎖の数  $K = \sum n_i$  で平均して, 認証評価値  $I_m(X'; X)$  を求める.

$$I_m(X'; X) = I(X'; X)/K \quad (5)$$

この  $I_m$  が大きいほど本人に近いコマンド連鎖であると判断する. なお,  $I_m$  は, 1 に規格化されていない. 認証判定は, それぞれの正当なユーザ  $X$  の過去の認証評価値  $I_m(X; X)$  に基づいた学習を行った結果で認証閾値  $I_{sh}(X; X)$  を定めて, その閾値以上の  $X'$  を  $X$  であると認証し, 閾値未満であれば侵入者として扱う.

$$I_m(X'; X) \geq I_{sh}(X; X) \quad (6)$$

本手法を用いた認証手法の流れを図1に示す.

## 2.2 性能評価に用いる Schonlau データの特徴

ここでいう Schonlau データは, Schonlau らが提供している<sup>[10]</sup>UNIX システムの acct で採取した入力コマンド列群で, web 上でデータセットとして公開されている<sup>[11]</sup>. このデータを用いたユーザ挙動に基づいたシステムの異常検出法の評価結果がいくつか報告されている<sup>[10],[12],[13]</sup>.

入力コマンド列データはテストユーザ 50 人で, 各テストユーザひとりあたり 15,000 ステップの入力コマンドで総コマンド数 750,000 ステップで構成される. また, 各ユーザの入力コマンドについて 100 ステップ単位で 1 セッションのデータとする. つまり, 評価実験対象となるセッションは各ユーザあたり 150 セッションである. また全テストユーザ 50 人の検査データ (5,000 セッション) のうち, 侵入者データとして 231 セッションがランダムに挿入されている.

図2は各テストユーザの検査データについて 1 セッションごとに見られる異なるコマンド連鎖の組み合わせ数の分布を示す. 侵入者データを含めコマンド連鎖の組み合わせ数が比較的広範囲に分布している.

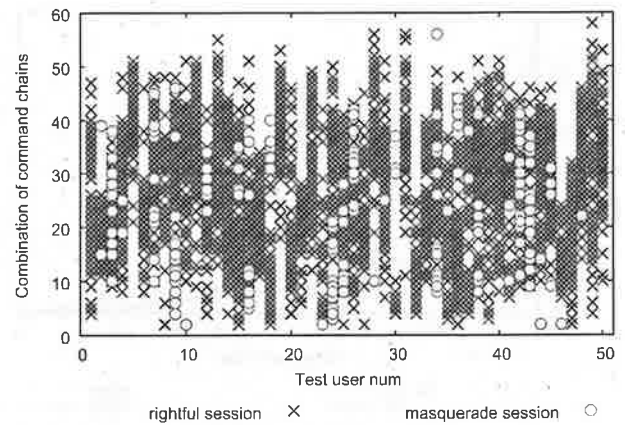


図2: 侵入者データを含んだ各テストユーザの検査データのコマンド連鎖数の分布

## 3. Schonlau データに基づく本手法の評価実験

Schonlau データを用いた本手法の評価実験を参考文献に基づき行った<sup>[10],[12]</sup>. 性能の評価は, 正当なユーザのセッションにも関わらず侵入者と判断した誤報 (false alarm) と侵入者のセッションにも関わらず正当なユーザと判断した欠報 (missing alarm) の関係を ROC (Receiver Operating Characteristic)<sup>[15]</sup> 曲線を用いる. ROC 曲線は, 式(6)で示す本人の認証閾値を変化させて閾値ごとに X 軸に誤報率 (FAR) を Y 軸に欠報率 (MAR) を表して双方の関係を示したものである. この ROC 曲線において認証手法の性能はグラフの軸と ROC 曲線で囲まれた面積が小さい程優れていると判断される<sup>[10],[12],[15]</sup>.

2.2 節で示したように Schonlau データはテストユーザ 50 人で, ひとりあたり 100 コマンドステップを 1 セッションとした 150 セッションで構成される. テストデータは 100 セッション/1 人で計 5,000 セッションのうちランダムに 231 セッション侵入者データが挿入されている. ここで, 評価実験では全テストユーザの正当なセッションデータ 4,769 件と侵入者データの 231 件の認証検査値を用いて, 各認証閾値に対応する FAR および MAR を算出することで ROC 曲線を描く. その他, 学習モデルの長さやモデル更新の効果と認証性能との関係および式(4)等で示される学習モデルと一致する異なるコマンド連鎖の種類数  $K_s$  との関係も実験を通して検討する.

### 3.1 本手法と他の手法との性能比較実験

性能の比較を行うため, 2.2 節で示した条件のもとで, テストユーザひとりあたりの最初の 50 セッション (5,000 ステップ) を正当なユーザの挙動を獲得するため



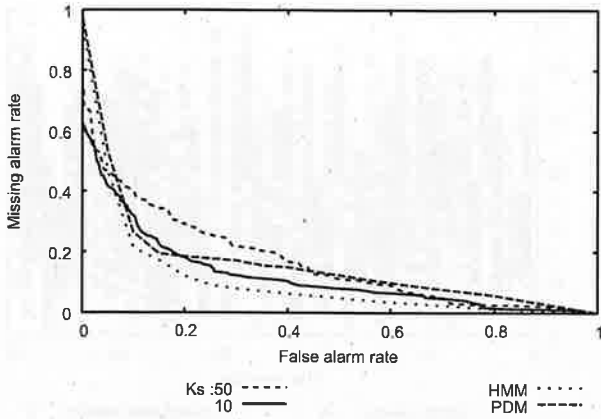


図 3: 本手法と他の確率モデル手法の比較

の学習データに使用し、残りの 100 セッション (10,000 ステップ) を本人認証 (または異常検出) のための検査データとして本手法の評価実験を行った。図 3 にその ROC 曲線を示す。認証評価実験では、一致するコマンド連鎖の種類の数  $K_s$  の違いについても行った。図 3 は  $K_s$  を最大 50 とした場合、すなわち検査コマンド列中で学習モデルと一致したコマンド連鎖の大半を評価した場合と、最大 10 (一致頻度が上位のコマンド連鎖) とした場合についての ROC を示す。但し、検査評価が 0 となる (一致するコマンド連鎖が全くない) セッションについては ROC 曲線の作成からは除外した。また比較のために、HMM (隠れマルコフモデル) を用いた手法や PDM (出現確率分布モデル) を用いた手法など確率を用いた手法<sup>[13],[14]</sup>についても併せて示す。

この結果、本手法による認証性能は  $K_s = 50$  の場合は他の 2 つの手法と比較してあまり良くならないが、 $K_s = 10$  では HMM 手法に近い性能を得ることができる。これは、侵入者の検査コマンド列中に学習モデルと一致するコマンド連鎖の種類が多く含まれ、評価結果も高くなる場合があったためである。それで、一致頻度の低いコマンド連鎖まで強調されてしまうためである。しかし、比較的出現頻度の高いコマンド連鎖に絞って評価することで余分な連鎖を評価対象から除くことができる。

### 3.2 学習モデル生成のための入力コマンド列の長さとの関係についての検討

3.1 節では他手法の条件と同一にするため、学習モデル生成のためのコマンド列長を 5000 ステップ (50 セッション) 固定とした実験結果を示したが、ここでは本手法における学習モデル生成のためのコマンド列の長さに関わる ROC 曲線の変化について検討する。図 4 は  $K_s = 10$ 、ひとつの認証検査コマンド列を 1 セッショ

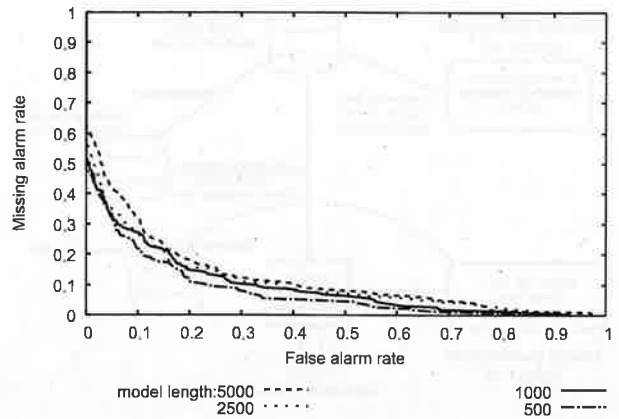


図 4: 学習モデル生成のためのコマンド列の長さとの関係

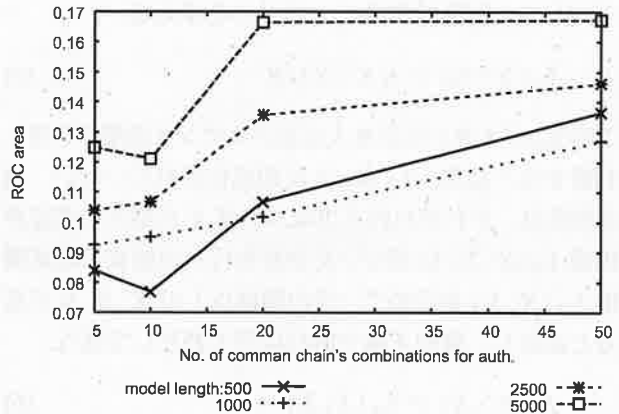


図 5:  $K_s$  と ROC 曲線の面積との関係

ン=100 ステップとして、学習モデル生成のためのコマンド列の長さを 5,000~500 ステップの 4 種類の長さの違う学習モデルを構成した場合の ROC 曲線をそれぞれ示す。

この ROC 曲線より比較的学習期間の長いモデルでは、認証性能が悪くなっている傾向が見られる。これは学習データが大きくなれば学習されたコマンド連鎖の種類も当然多くなるため、侵入者データの認証時にも一致するコマンド連鎖数が増加してしまうためである。反対に学習データが小さくなればコマンド連鎖数が少なくなるが、認証検査値が 0 となるセッションも多くなり評価対象セッション数も多くなるための影響も大きい。

図 5 は本手法における  $K_s$  および学習モデルのための入力コマンド列長と ROC 曲線と X,Y 軸からなる面積との関係を示す。

比較のため、HMM 手法では ROC 曲線の面積は 0.100、PDM 手法では 0.151 である<sup>[12]</sup>。

結果より、今回用いた Schonlau データでは  $K_s$  は 10

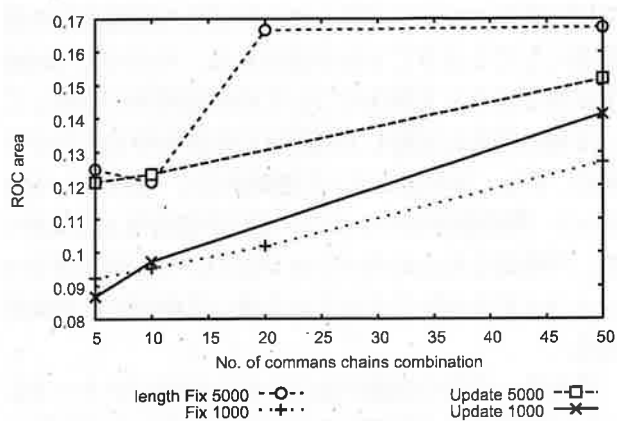


図 6: 学習モデルの更新と認証性能の変化

程度で最小となり、それ以下では反対に増える傾向にある。

学習モデルのための入力コマンド列長は 500~1,000 程度での評価が良かった。但し、この実験では学習データ長が小さくなるとモデルに含まれるコマンド連鎖が減少するため検査値 0 のセッションが増える。そのため、評価から除外されるセッションが増えるため、見掛け上認証性能が良くなる傾向がある。

### 3.3 学習モデルの更新についての検討実験

我々は文献<sup>[1],[2]</sup>で、ユーザの挙動を利用した侵入検出法では学習モデルを定期的に最新のものに更新することがより効果的であると報告した。この実験では学習モデルの更新による効果を検討するため、各ユーザの初期の学習データは他の手法の条件通り最初の 50 セッションで構成する。各テストユーザの各セッションについて認証実験を行い本人のセッションであると認証されれば、50 セッションのうち最初の 1 セッションを除き、代わって認証された 1 セッションを加えて学習モデルを再構成し更新する。侵入者データと判断したらモデルは更新しない。すなわち、入力コマンド列長はモデルの更新如何に関わらず常に 50 セッションである。このような手順で各ユーザの最後のテストセッションの認証実験までモデルを更新して行く。図 6 は 3.1 節で示したようにモデルを更新なしの場合 (Fix) と更新させた場合 (Update) について、評価対象となるコマンド連鎖の種類  $K_s$  を X 軸に、ROC 曲線の面積を Y 軸に表す。

図で示すように学習モデルを 50 セッションで構成した場合は明らかにモデルの更新効果が見られた。しかし、10 セッションで構成した場合は期待した効果は見られなかった。この結果より Schonlau データでは比較的長いコマンド列から構成されるモデル、すなわち多

くの特徴を含むモデルでは更新は有効であるが、小さい場合はモデルの更新は必ずしも有効とは言えない。

## 4. 考察

Schonlau データについて ROC 曲線を用いた本手法の性能評価を行ったが、得られた結果を基に本手法の特徴について考察する。

### 4.1 異なるコマンド連鎖の種類数 $K_s$ と認証評価の関係

まず、認証検査時における学習モデルと認証評価の対象となる一致した異なるコマンド連鎖の種類数  $K_s$  との関係について述べる。本手法を提案した文献<sup>[1]</sup>では一致した異なるコマンド連鎖の種類数が多い方がより個人の特徴を表すのに有効であると報告した。しかし、3.1 節で示した実験では評価時に必ずしも  $K_s$  が大きくても有効とはならないことが解った。この原因として考えられるのは、今回の学習モデルは入力コマンド数を比較的長い 5,000 ステップから構成されるので各テストユーザのモデルには多くのコマンド連鎖が含まれる。そのため、たとえ侵入者セッションの認証検査であっても一致するコマンド連鎖の種類が増える可能性があるので多くの  $K_s$  を評価対象とすれば、認証結果も高くしてしまうからであろう。また提供された入力コマンド列は UNIX システムの acct により採取されているので、コマンドの別名付機能 (alias) は元の UNIX コマンドに展開された形で採取される。そのため、ユーザ挙動の特徴に大きく影響する別名付機能が利用できないことも原因として挙げられる。しかし実験のように、 $K_s$  を評価時に調整することで改善できる可能性があることを示した。

### 4.2 学習モデル構成のための入力コマンド列長と認証評価との関係

3.2 節で示した実験では学習モデルを構成するための入力コマンド列の長さの違いが与える影響について検討した。この実験では 1,000 ステップ程度のコマンド数で本手法の認証効果が得られることを示した。これは学習モデルに含まれるコマンド連鎖のバリエーションがモデルが大きい程多くなるため、認証時には逆に特徴を強調しにくくし、その結果、侵入者コマンド列との識別が出来にくくなるためであると予想される。

本手法ではユーザの特徴にコマンドの連鎖を用いるため、ユーザ独自のコマンド連鎖が学習モデルに多く含まれれば、モデル構成のためのコマンド数が大きくなるほどファジィ測度により個人の特徴が強調されるが、連鎖バリエーションが多い場合は反対に個人

の特徴を弱めてしまう。そのため、あまり長いコマンド数はモデルの構成には適さない。学習モデルのためのコマンド数は検査コマンドとの比が概ね10倍程度で効果的である。実際に本手法によりシステムで運用する場合、ユーザがログオンからログオフまでの1セッションでは数十ステップ~数百ステップ程度であるから10セッション程度で学習モデルを構成すればより効果があると予想できる。

#### 4.3 学習モデルの更新効果

ユーザの挙動を利用した認証法は、ユーザが時間経過とともにシステムの利用目的などが変わる可能性があるため、学習モデルを定期的に更新するのは効果的であると考えられる。そのため、この実験に使用したコマンド列を時系列データであることを前提に、学習モデルの更新による改善効果を検討した。その結果、 $K_s$ を最大50としたようにコマンド連鎖の評価対象を大きくした場合明らかに認証性能の改善が見られた。しかし、 $K_s$ を最大10とした場合には期待したような改善が見られずむしろ僅かに悪くなった。これは学習モデルの更新により正当なユーザの出現頻度の高いコマンド連鎖と侵入者のものが上位に来てしまったことで起きたと予想される。そのため、正当なユーザのテストデータの認証検査値も高くなったが侵入者データについても検査値を上げてしまい、結果的に性能を落とすことになったためであろう。

これらの実験結果より本手法を実際のシステムで運用するためには、評価対象とするコマンド連鎖の種類  $K_s$ 、学習モデルの大きさ、モデルの更新についてバランス良く調整することで認証性能を上げることができる。

#### 5. まとめ

本稿では対話的計算機環境下におけるユーザの挙動を利用した侵入者検出法(なりすまし)のひとつとして、我々がこれまでに提案したファジィ測度に基づく検出手法について、Schonlau データを用いた認証評価を報告した。Schonlau データはUNIXシステムのacctコマンドを元に採取された入力コマンド列である。採取コマンド列にはユーザがシェル上で入力したコマンドの他、プログラム内部で実行されたコマンド、例えばシェルスクリプト内部で実行されるコマンドやXウィンドウマネージャ上で実行されたコマンド、または電子メールの定期的な確認に利用されるバックグラウンドコマンドなどが含まれる。そのため、ユーザが直接入力したコマンド列の間にそれらのコマンドが時系列的にいくつか挿入される場合があるのでコマンド連鎖

の間に他のコマンドが挿入されればある程度認証性能を悪くしてしまうことが予想される。その中でHMM手法などコマンド単体についての出現確率に着目している他の手法と比較して同程度の性能を得ることが出来た。但し、今回はコマンド連鎖が全く一致しないセッション(検査値がゼロ)については評価対象としなかった。今後はこれらのセッションについても侵入者セッションとするのかどうかという扱いを検討する必要がある。

その他、今回の実験ではファジィ測度パラメータについてはほとんど影響しなかったので取り上げなかった。しかし、今後、ファジィ測度パラメータの影響をより深く検討する必要がある。

#### 参考文献

- [1] 白井治彦, 小高知宏, 小倉久和, “コマンド入力連鎖による認証におけるファジィ測度的手法の検討”, 日本知能情報ファジィ学会論文誌, in press.
- [2] 白井治彦, 西野順二, 小高知宏, 小倉久和, “対話的計算機環境におけるコマンド入力連鎖を用いた認証手法の提案”, 信学論(A), Vol.J82-A, No.10, pp.1602-1611, Oct.1999.
- [3] 小高知宏, 白井治彦, 西野順二, 小倉久和, “コマンド利用の周期性に基づく個人認証手法の提案”, 情報処理学会論文誌, Vol.42, No.10, pp.2533-2536, Oct.2001.
- [4] 小高知宏, 白井治彦, 小倉久和, “コマンド入力系列における特徴のGAによる抽出と認証への応用”, 信学論(D), Vol.J85-D-I, No.5, pp.476-478, May.2002.
- [5] 日本ファジィ学会編, “講座ファジィ3 ファジィ測度”, 日刊工業新聞社, 1993.
- [6] 日本ファジィ学会編, “講座ファジィ14 ファジィ理論と人文・社会科学”, 日刊工業新聞社, 1994.
- [7] 高萩栄一郎, “重要度と $\lambda$ によるファジィ測度の同定について”, 日本ファジィ学会誌, Vol.12, No.5, pp.665-676, Oct., 2000.
- [8] S.Upadhyaya and K.Kwiat, “A distributed concurrent intrusion detection scheme based on assertions”, SCS Int.Sysmp. on Pref.Eval. of Comput.and Telecom.Systems, pp.369-376, July 1999.

- [9] Teresa F. Lunt, "A survey of intrusion detection techniques", *Computer & Security*, 12, pp.405-418, 1993.
- [10] M.Schonlau etc., *Computer Intrusion: Detecting Masquerades*, *Statistical Science*, Vol. 16 No.1, pp.58-74, 2001.
- [11] Matthias Schonlau's HomePage,  
<http://www.schonlau.net/>.
- [12] 岡本剛 他, "「なりすまし」ユーザ検知システムの性能評価 —隠れマルコフモデルと他の確率モデルの比較", *システム制御情報学会論文誌*, Vol.16, No.2, pp.61-69, 2003
- [13] T.Lane, *Hidden Markov Models for human / computer interface modeling*, *Proc. the IJCAI-99 Workshop on Learning About Users*, pp.35-44, 1999.
- [14] J.Choi and S. Cho, *Hidden Markov model for sequence recognition in intrusion detection system*, *Proc. the 4th International Conference on Advances in Pattern Recognition and Digital Techniques*, 1999.
- [15] J.P.Egan, *Signal Detection Theory and ROC Analysis*, Academic Press, 1975.



# デジタル写真からの 3D 室内モデル再構築支援システムの検討 - ユーザとのインタラクションを介して -

高嶋 順也\* 黒岩 丈介\* 小倉 久和\* 小高 知宏† 白井 治彦\*\*

## The Examination of Reconstruct Support System

Based on Digital Picture of Interior  
- Through the Interaction with User -

Junya TAKASHIMA\* , Jousuke KUROIWA\* ,  
Hisakazu OGURA\* , Tomohiro ODAKA† and Haruhiko SHIRAI\*\*

(Received February 16, 2009)

In this paper, we investigate the supporting system which restructure the 3D-interior-model through the interaction with user to employ the digital picture. Recently, we have a method that is making 3D-interior-model based on an digital picture of room. However, this method have difficult thing, since we must determine the position and direction of camera to employ the special equipment. Therefore, in this paper, we examine the supporting system that determine the position and direction of camera through the interaction with user taking camera-model. In addition, when we determine the position and direction of camera, we relate the 3D-base-room-model based on the size of interior room and digital picture.

Thus, we can determine the position and the direction easily.

**Key words** : 3D-Interior-Model, Camera-Model, 3D-Base-Room-Model

### 1. はじめに

現在, 3D CAD を用いた 3D モデリングは, 建物を設計する際に有用な手法となっている. 顧客に対し設計案を提示したり, 顧客とインタラクティブに設計案を作成する際には, 実際の建物の外観や室内の様子の 3D モデルを直接提示することが可能となり, 顧客は視覚的に室内の様子を得ることができるため有用である.

3D CAD を用いた室内の 3D モデリングでは, 新築の際は図面をもとに室内の構造を計測し, 3D CAD を

用い 3D 室内モデルを作成していた. 一方改装・改築の際は, 現在の室内の様子 (部屋の広さや高さ, 柱や梁の位置や幅, 窓の位置や大きさ等) を詳細に計測することで, 3D 室内モデルが作成された. しかし, 計測する項目が多岐にわたるため, 前もって業者が家まで訪れて計測する必要がある, これには手間と時間を要してしまうといった問題が生じる. また, レーザ等を用いた 3D 計測手法も用いられるが, 装置が高価であり, カメラ位置や向きなどの設定も容易ではない.

そこで, 本研究では, 部屋の内部を様々な位置と角度から撮影した複数の写真を用いて 3D 室内モデルを作成するという手法に注目した. 具体的には, 前もって部屋の広さ及び高さのみを計測してもらい, そのデータをもとに直方体の 3D 基本部屋モデルを作成する. その 3D 基本部屋モデルに対し部屋内部の写真を張り付ける (以後, テクスチャマッピングと呼ぶ) ことで, 3D

\*工学研究科知能システム工学専攻

†工学研究科原子力・エネルギー安全工学専攻

\*\*工学部技術部

\*Department of Human and Artificial Intelligent System

†Nuclear Power and Energy Safety Engineering Course

\*\*Department of Engineering

の室内モデルが与えられる。この場合、計測する項目は、おおまかな部屋の広さ及び高さのみであり、一般の人でも容易に計測可能である。

このような方法で3Dの室内モデルを作成するには、適切にテクスチャマッピングを実現することが必要である。しかし、テクスチャマッピングを適切に実現するためには、撮影者が室内のどの位置でどのような角度から撮影したのかを知る必要がある。このような情報を、撮影者に前もって計測してもらうことは、労力を要する作業を要求することとなるため望ましくない。そこで本研究では、上記の問題を解決する支援システムの作成を検討する

## 2. 支援システム

### 2.1 システムの作成方針

本研究では、デジタル写真から撮影時のカメラの位置・向きを推定するため各種モデルを用いる手法を提案する。まず室内の縦・横・高さを測定し、それを元に基本となる部屋のモデルである3D基本部屋モデルを作成する。そして3D基本部屋モデルの中に、カメラモデルを作成し、カメラモデルから見た3D基本部屋モデルをワイヤフレーム状で表示する。またこのワイヤフレームはカメラモデルのパラメータに依存しているため、カメラモデルの動きに合わせてワイヤフレームの形状は変化する。そして、ワイヤフレームとデジタル写真を重ねて表示し、デジタル写真における室内の壁と壁との境界線と一致するようにユーザとインタラクションを介してカメラモデルを動かす。この境界線を本研究では抽出直線と呼ぶ。ワイヤフレームと抽出直線が完全に一致した時のカメラモデルのパラメータが、撮影時のカメラモデルの位置・向きであると言える。このようなユーザとインタラクションを介す手法を用いることにより、複雑な幾何学方程式を用いることなく、カメラモデルのパラメータを求めることが可能である。

上記の様な方法で、デジタル写真からの3D室内モデル再構築を支援する。また本研究では、このように各種モデルを用いたカメラの位置・向きの計算を、カメラキャリブレーションと呼ぶ(図1参照)。

### 2.2 システムの作成方法

本項では、支援システムを作成する上で用いる座標系やモデルの定義、及び原理を説明する。

### 2.2.1 座標系の定義

#### 1. モデリング座標系(オブジェクト座標系)

モデリングの形を定義している座標系である。オブジェクト座標系とも言う。本研究では3D基本部屋モデルを定義する際に使用する。

#### 2. 世界座標系

モデルを設置する空間の座標系である。モデリング座標系で定義したモデルを、それぞれ世界座標系の中へ配置する。この作業をモデリング変換と言う。

#### 3. カメラ座標系(視野座標系)<sup>[1]</sup>

カメラを設置した位置を中心とする座標系である。一般にカメラ座標系では、スクリーンを $xy$ 平面に、カメラの向き(奥行き方向)を $z$ 軸にとる。視野面内にウィンドウをとり、視点とウィンドウなどから、ビューボリューム(表示される空間)を定める。

#### 4. 正規化投影座標系

出力装置の画面上の座標 $(x, y)$ と、その法線方向の座標からなる座標系で、大きさが、 $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ となるように正規化したもの。この座標系内にビューポートをとる。

#### 5. 装置座標系

出力装置の画面の座標系である。

### 2.2.2 モデル系の定義

#### 3D基本部屋モデル

3D基本部屋モデルは簡易表現とするため、形状データを直方体のみとする。また、形状データの初期のサイズは縦・横・高さともに1とする。これらはモデリ

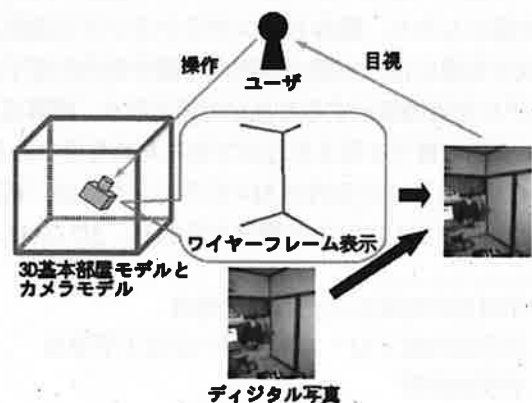


図1: カメラキャリブレーション

ング座標系で定義しており、実測値を入力することにより、初期の形状データのサイズから実際の部屋のサイズに変更となり、世界座標系に定義される。また3D基本部屋モデルのある一点を、世界座標の原点であるように定義する。

### カメラモデル<sup>[2]</sup>

3D基本部屋モデル中に定義するカメラのモデルである。カメラモデルはカメラ座標系を有しており、 $x, y, z$ 軸方向への平行移動3自由度、 $x, y, z$ 軸での回転移動3自由度の計6自由度のパラメータから成る。なおカメラモデルの回転にはロールピッチヨーを用いる<sup>[3]</sup>。カメラモデルの初期位置は部屋の中心とし、向きは $Z$ 軸方向とする。

### 2.3 ワイヤフレームの表示

カメラモデルの平行・回転移動のパラメータを元に、3D基本部屋モデルをカメラ座標系上で定義する。そして投影変換、クリッピング処理を行ないシステム上にワイヤフレームで表示をする。ワイヤフレームで表示することにより、再表示時も容易に計算できリアルタイムで表示することが可能なため、ユーザとインタラクションを介すことにより直感的な位置合わせが可能となる。

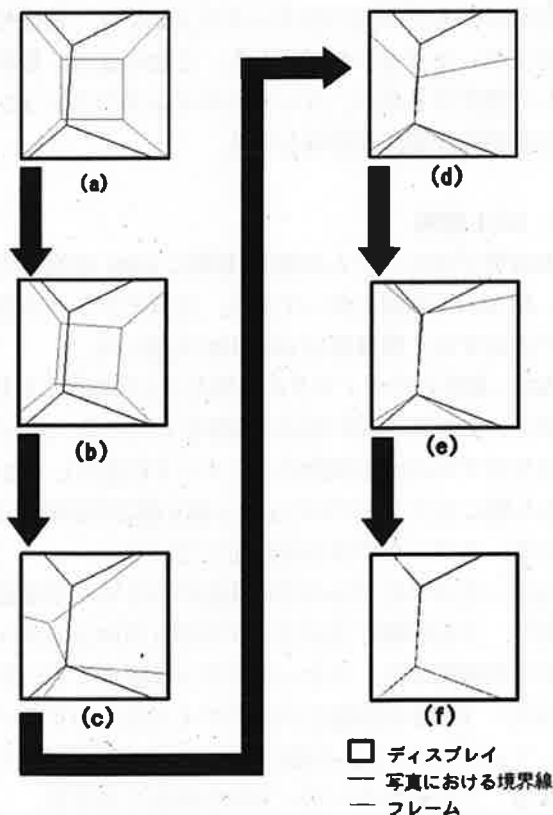


図 2: 位置合わせ既定動作

### 2.3.1 位置合わせ

ユーザとインタラクションを介してカメラキャリブレーションを行なうが、完全にユーザに依存するのは望ましくない。単純なカメラモデルの平行・回転移動を用いての位置合わせは非常に労力を要してしまう。そこで本研究では、カメラモデルの動作を既定とすることによりユーザの負担を軽減させる。まず画像を入力し、部屋のサイズとカメラの焦点距離を入力することによりワイヤフレームを生成する(図2(a)参照)。その後、以下の動作を行なう。

- (1): 定直線の向き合わせ(図2(b)参照)。
- (2): 定点の位置合わせ(図2(c)参照)。
- (3): 定直線の方向合わせ(図2(d)参照)。
- (4): 二つの定点の位置合わせ(図2(e)参照)。

なお(2)と(3)の順番は固定としない。上記のように動作を既定にしても、(図2(f)のようにワイヤフレームと抽出直線を完全に一致させるのは困難である。そこで本研究では、特殊な拘束条件を用いた位置合わせの提案を行なう。

### 2.3.2 円を用いた位置合わせ

(図2(e))の段階までは、ワイヤフレームと抽出直線との一致は見た目上でのものなので、単純な平行・回転移動で位置合わせは可能である。しかし(f)の段階に

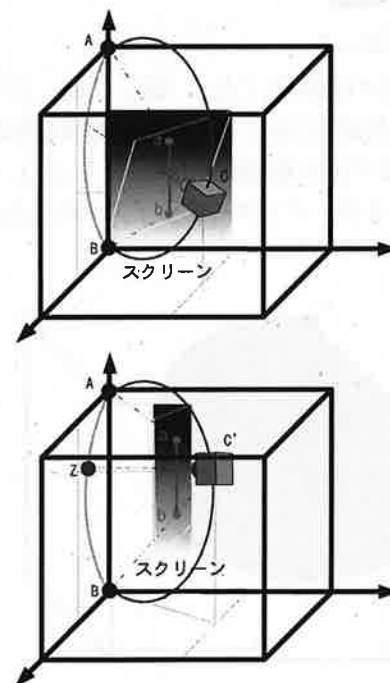


図 3: 拘束曲線を用いた位置合わせ



するためには、奥行きを含めた一致が必要となるため単純な移動では困難となる。やみくもに、カメラモデルを平行・回転移動させると一致させた直線が動いてしまい、結果として完全なる一致が困難となる。つまり、一致させた直線を動かさずにカメラモデルを移動させることができれば、画像の位置合わせが容易になると言える。

そこで本研究では、拘束条件を用いた位置合わせの提案を行なう。まず3D基本部屋モデルの、ある上部の角をAとし、その下部の角をBとする。またワイヤフレームで表示した同角をa, bとする。そしてカメラモデルをCとするとA, B, Cの三点を通る曲線が出来る(図3上図参照)。これが一つの拘束条件で、本研究では拘束曲線と呼ぶ。もう一つの拘束条件としてカメラモデルの光軸の目標を固定する事を挙げる。この二つの拘束条件を用いてカメラモデルのパラメータを変化させることにより、直線abを等しく同じに見ながら、他の直線のみ変化させる事ができる(図3下図参照)。

また、上記で定義した拘束条件は唯一存在する訳ではなく、直線ABの周囲全てに存在するため林檎型のような拘束曲線の集合となる(図4参照)。

本研究ではこれを拘束曲面と呼ぶ。しかし実装には至っていない。

### 3. システムの実装

#### 3.1 データ構造

##### 三次元形状データ

部屋モデルの形状を、「点」、「線」、「面」として分け、それぞれに名前をつけて位置情報や関係性を定義する。また、部屋モデルの初期値は $(x, y, z) = (1, 1, 1)$ の立方体としてあるが、インターフェイスへの入力により変

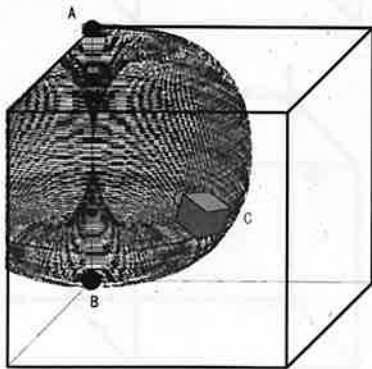


図4: 拘束曲面

更することが出来る。

#### カメラパラメータ

カメラモデルの位置  $x, y, z$ , カメラモデルの向き  $\psi$   $\theta$   $\phi$ , スクリーン距離の変数を設定する。カメラパラメータの初期値はすべて0であるが、インターフェイスへの入力で変更することが出来る。

#### 座標計算

平行移動, 回転移動, 投影変換, クリッピング処理などの各種変換式を関数として定義する。

平行移動・回転移動の値はインターフェイスで入力する。

#### ディスプレイ表示

カメラパラメータより計算したフレーム画像のデータ, 部屋モデル, カメラモデルの位置関係データから画面への表示を行なう。また, カメラパラメータや部屋サイズを変更するたび適時計算を行ない, その結果をリアルタイムに表示する。

Tcl/Tk 自体の仕様により装置座標系が, 画面の左上を原点として下に y 座標, 右に x 座標を取る。

#### GUI

ユーザとインタラクションを介して操作するため, GUI を実装する。一度しか入力しない部屋のサイズや焦点距離は, キーボードにより直接入力できるようにする。またカメラモデルのパラメータの入力には, 利便性を考えスケールボタンを使用した。これにより, 値が連続して変化するため, ユーザとのインタラクションを介し直感的な操作が容易となる。

#### 3.2 GUI 説明

本研究ではシステムの開発環境に tcl/tk を用いている。図5(1): 画面となっており, 写真とフレームを重ねて表示する。解像度は 640x480 を用いる。

図5(2): 撮影したデジタル画像を(1)の画面に入力するボタンであり, GIF形式の画像を入力する。図5(3): カメラモデルの回転移動のパラメータを表わしており, 上から順にカメラモデルの x 軸 y 軸 z 軸での回転となっている。スケールボタンを採用している。

図5(4): カメラモデルの平行移動のパラメータを表わしており, 上から順にカメラモデルの x 方向 y 方向 z 方向に平行移動する。スケールボタンを採用している。

図5(5): 3D基本部屋モデルのサイズを入力するインターフェイスで, 上から順に XYZ 方向のサイズを入力できる。この値はキーボードから直接入力する。

### 3.3 動作例

基本的な動作手順を実際にシステムを動かして説明する。

1：起動(図 6(1) 参照).

システムを起動する。この状態では 3D 基本部屋モデルのサイズは 1 となっているが、仕様によりワイヤフレームは非表示状態にしている。

2：室内の写真を取り込む(図 6 参照)

今回、動作例のために福井大学文京キャンパス総合研究棟 I の 8 階にある知能処理演習室を撮影し使用する。また写真はデジタルカメラを使い JPEG 形式で撮影し、パソコンを用い GIF 形式に変換している。また撮影時に、障害物を排除するなど撮影環境を意図的に変化させた。

3：部屋のサイズ、焦点距離の入力(図 6 参照).

部屋のサイズ、焦点距離をキーボードを用いて入力する。部屋のサイズは、実際に部屋の横・縦・奥行きを計測しておく必要があり、 $(x, y, z) = (700, 250, 800)$  である。焦点距離はデジタルカメラに依存する。撮影に使用したデジタルカメラは Canon 製 IXY DIGITAL 920IS であり、焦点距離は 112 mm である。

4：定直線の向き合わせ(図 6 参照).

カメラモデルの回転により、ワイヤフレームと、画像における壁と壁との境界線(今後、定直線と呼ぶ)の向きを合わせる。なお撮影状況により定直線の傾いて

いる場合もあるため、これも回転により調整する。

この作業により、全 6 自由度中 2 自由度が決定し、4 自由度は不明である。

5：定点の位置合わせ(図 6 参照).

カメラモデルを回転させて、ワイヤフレームの角と、画像における定直線の境界線(今後、定点と呼ぶ)の位置を合わせる。

この作業により、全 6 自由度中 3 自由度が決定し、3 自由度は不明である。

6：二つの定点の位置合わせ(図 6 参照).

5 で一致したワイヤフレームと定直線をずらさないように、カメラモデルの平行移動等を用いて、二つの定点を一致させる。

この作業により、全 6 自由度中 4 自由度が決定し、2 自由度は不明である。

残り 2 自由度を決定するために本研究では、前述した拘束条件を用いた方法を提案する。

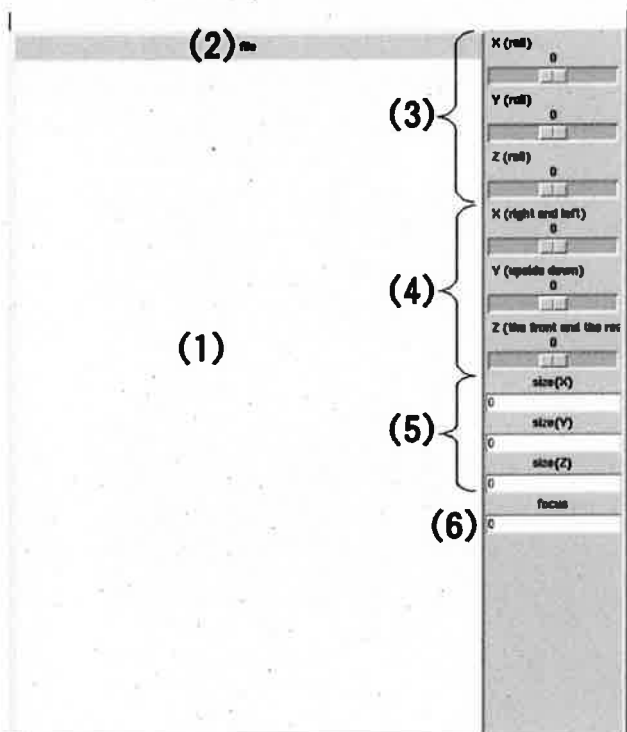


図 5: GUI 説明

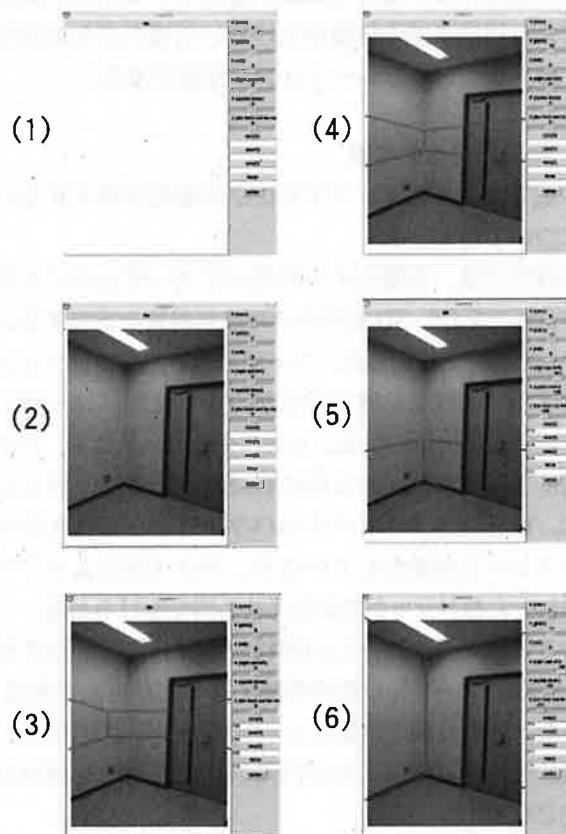


図 6: 動作例

## 4. 考察

### 4.1 支援システムへの考察

本項では、本支援システムを用いることによる意義を考察する。本研究の手法を用いた支援システムを用いることにより、写真から撮影時のカメラの位置・向きの推定が可能となる。これにより写真を元に3D室内モデルを再構築する際の手間が軽減できる。また、システムを使用する際に室内の広さ・高さといった部屋のサイズ情報が必要となるが、これらの測定は素人でも可能である。つまり、改装・改築を依頼する顧客自身が、デジタルカメラ等を用いて室内を撮影し、部屋の広さと高さを測定して業者にこれらのデータを持って行くだけで、3D室内モデルが作成できる。これにより軽い気持ちで3D室内モデルを作成し、室内の改装・改築に前向きな気持ちを持つなどのビジネスチャンスに繋がる。

また業者側も、完成した3D室内モデルから室内の間取りを把握することにより、実際に部屋を訪れなくても様々な提案が可能となる。

またユーザとインタラクションを介すことにより、著しく光源が少ない場合や画質が乱れている場合、障害物により抽出直線の情報が欠けている場合でも応用の利くカメラキャリブレーションが可能である。

### 4.2 半自動化への考察

本項では、本支援システムに半自動化を導入することについて考察する。

本研究では、各種モデルを用いてユーザとのインタラクションを介し3D室内モデルの再構築を支援するシステムについて検討した。ユーザとのインタラクションを介すため曖昧な位置合わせが可能な反面、ユーザに対する負担は決して少ないとは言えない。そこで、半自動化によるユーザへの負担の軽減を提案する。例としては、現在はカメラモデルのパラメータを変化させワイヤフレームを動かしているが、マウス等によりワイヤフレームをドラッグで変化させる等が挙げられる。このようにワイヤフレームの形状から逆計算を行なえば、大幅にユーザの負担を軽減することが可能である。

また、抽出直線の情報をユーザの操作により得たり、画素値等により得ることが出来れば、網羅的な検索も可能となる。

## 5. まとめ

本研究では、デジタル写真から3D室内モデルを再構築する際に必要となる撮影時のカメラの位置・向

きをデジタル写真から求める手法を提案した。各種モデルを用いユーザとのインタラクションを介すことにより、複雑な方程式を解いてカメラの位置・向きを求める必要がなく、曖昧性を含ませた柔軟な位置合わせが可能である。

しかし単純に手動による位置合わせを行なうだけでは、カメラキャリブレーションは困難である。そこで特殊な拘束条件を用いて問題を解決する方法を提案した。実装には至っていないものの、この拘束条件を利用することによりユーザへの負担を減らすことができる。また半自動化を導入したり、網羅的な検索を導入することによりさらに負担を減らす方法も考える必要がある。

## 参考文献

- [1] 岡本 清明: 長方形を利用した正面画像生成, 情報処理学会研究報告, Vol.2004-No.40(20040506), pp. 273-278 (2004).
- [2] 廣瀬 直子: 詳細な形状モデルを用いたオブジェクトの3次元位置・姿勢推定, 第17回データ工学ワークショップ論文集, DEWS2006-4B-i10(2006).
- [3] 徐 剛, 辻 三郎: 3次元ビジョン, 共立出版(1998).

## 日本の国民年金制度とその課題

野村 康則\*

### The national pension system of Japan and the issues.

Yasunori NOMURA \*

(Received February 9, 2009)

This paper aims to suggest to reconsider about the current real problems related to the national pension of Japan which consists of basic pension(Kisonenkin) and welfare pension(Kouseinenkin). Especially, I am going touch on the issues of the former one which is Kisonenkin. We would face the rapid growth of the aging society which stands for the ratio of the 65 and older aged people among the total population would surely be more than 25% in 2025. Also the pension amount to be paid to the aged people grow enormously. Among the insured people, 33.7% of them do not pay the premium due to the change of the life style especially for the younger generation. The current Japanese public pension system might face the serious problems without any counter measures. Prime minister Aso is going to change the financial resources of the basic pension from the current Insurance method to the consumption tax system in about 2011, but I would say that the government should, at first, check if what is the real current problem surrounding the national pension before installing the tax increase system.

**Key Words :** National pension, Consumption tax, Aging society, Insurance method.

#### 1. はじめに

福祉国家とは何であろうか、古くはアダム・スミスの「国富論」から現代に至るまで世界の各国でさまざまな社会福祉論が述べられてきたが、「社会福祉(社会保障)」に関する模範的な例を列挙することは難しい。それは国民が望む公共福祉のレベルとその対価としての税や保険に関する価値観が国民一人一人異なるからである。しかしながら、国民が期待する社会保障とは、国民が負担する税・保険料の見返りとして心身ともに安心・安全・快適な社会生活が送れることに尽きるであろう。日本の社会保障は国民が満足するレベルにあるのかということと残念ながら決してそうではない。現政府与党の抱える最大の眼目は国民年金問題と言っても過言ではない。

近年の少子・高齢化による公的年金財源不足から、若い人達は老後に年金がもらえないのではないかと不安を隠せない。一方では、若者達がまともに働く意欲をなくし、全国に187万人というフリーターを生み出している。こうしたフリーターはじめ、国民年金の未納者は平成18年度で実に33.7%に上り、年金財政を大きく圧迫する要因となっている。若年層が高齢者の年金を負担する、という「世代間扶助の原則」は最早崩壊寸前である。

#### 2. 高齢社会における日本の公的年金

世界一長寿国である日本は先進国中、最も高齢化(全人口に占める65歳以上の占める割合が25%以上に達した状態)の進展が早いため、当然ながら政府財政に占める年金への給付負担比率も年々高くなっている。また年金生活者にとっては、年金だけが唯一生計の糧である。ここでは、年金生活者の実態を調査し、高齢者が年金にどれだけ生活を依存しているかを考えてみたい。そして、日本における現状の公的年金制

\* 大学院工学研究科ファイバー・アメニティ工学専攻  
\* Fiber Amenity Engineering Course, Graduate School of Engineering

度の課題を考察する。本論で取り扱う「年金」とは企業年金や私的年金を除くいわゆる「公的年金」を指す。

## 2.1 公的年金の給付と加入者動向

2006年度における日本の社会保障事業(国民年金、厚生年金、政府管掌健康保険、船員保険及び医療)の給付の規模は44兆2千億円となっており、年々増加の一途を辿っている。医療給付は2002年度とほぼ同水準にあるが、年金給付が11.8%も増加しているのがわかる。また公的年金の受給者数は図表1のように、2002年を100とすると、2006年度では121.7%と5年間で約22%の増加となっており、年金の給付増加を裏付ける要因の一つとなっている。

図表1 社会保障事業規模と高齢年金受給者数

(単位:億円)

年度	年金 給付額	医療 給付額	合計	高齢年金 受給者数 万人
2002	358,713	40,924	399,637	1,796(100.0)
2003	370,927	38,222	409,149	1,889(105.2)
2004	379,541	39,151	418,692	1,982(110.4)
2005	391,753	40,321	432,074	2,083(116.0)
2006	401,198	40,867	442,065	2,186(121.7)

出所: 社会保険庁「平成18年度社会保障事業の概況」1頁表1及び6頁表6より筆者作成

注:( )内は2002年度を100とした指数

一方、公的年金の加入者数では、男子は3,594万人となっており、前年度比6万人(0.2%)の増加、女子は3,445万人で、前年度比12万人(0.4%)増加となっており、受給者の増加に比べ、加入者がほぼ横ばい、であるという事実が、現在の年金財政の歪みを物語っている。

## 2.2 高齢者化社会への急速な進展

日本の社会は典型的な少子高齢社会である。人口高齢化の要因の一つは出生率の低下と死亡率の低下および平均寿命の大幅な伸びである。欧米でも高齢化の波は例外ではなく、それぞれピークに達しつつある。国立社会保障・人口問題研究所が2002年1月に予測した「日本の将来推計人口」によると日本における65歳以上の人口比率は2020年には22.54%に達し、2030年には27.85%となり、4人に1人以上が高齢者という世界に類を見ない急激な高齢社会に突入しつつある。また2008年7月31日厚生労働省の発表によると、日本の平均寿命は1950年代には先進国中、最低だったが、2007年度は男性が79.19歳、女性は85.99歳で世界一の長寿国へと大幅に躍進している。人口高齢化の要因は、一つには出生率の低下であり、

もう一つは死亡率の低下である。人口を保つのに必要とされる特殊出生率は2.1以上であるが、1989年には1.57人、1990年には1.53人と大きく下回り、1.53ショックという言葉が生まれた。1990年国民生活基礎調査(旧厚生省)では子供のいない世帯が全世帯の61.3%に達しているとされている。第二医学・医療技術の進歩によって死亡率は、1947年の14.7/1000から1989年の6.5/1000へと低下した。もちろん、医学・医療技術の進歩は高齢者の長寿に貢献しただけでなく、全体的にとりわけ、乳児死亡率を激減させたことで高齢人口比率(65歳以上の高齢者人口/全人口)を押さえる効果もあった。

## 2.3 高齢者の生活の現状

内閣府の『高齢化白書』(平成19年度版)によると、65歳以上の高齢者のいる世帯は平成15年(2005)年現在1,853万世帯で全世帯(4,704万世帯)の39.4%を占めている。そのうち単独世帯が407万世帯(22.0%)、夫婦のみの世帯が542万世帯(29.2%)で、両者を合わせた高齢者世帯は51.2%となる。65歳以上の高齢者について子供との同居率は1980年にはほぼ7割だったものが1999年には50%を割り、2005年には45.0%まで低下したものである。つまり、高齢者は子供との同居率が年々減少している傾向にある。また厚生労働省の国民生活基礎調査(平成17年)によると、高齢者世帯について、現在の暮らしについて「大変苦しい」という割合が20.9%、「やや苦しい」が33.8%で両者を合計すると54.7%が「苦しい」という状況である。このように生活向きは苦しいと感じる高齢者は生活費の不足にどう対応しているかについてみると、「生活費を節約する」が65.5%と最も高く、高齢者は決して豊かな老後を送っているわけではないことがわかる。

## 2.4 高齢者の所得と年金

厚生労働省の「国民生活基礎調査の概況」(平成18年)によると、「公的年金・恩給を受給している高齢化世帯」のうち、公的年金・恩給に100%依存している世帯が59.9%を占めており、公的年金が高齢者世帯の大きな収入源となっていることが分かる。

収入面では、高齢者世帯の年間総所得の平均値は301.9万円(月額25.2万円)である。そのうち公的年金・恩給が211.9万円(月額17.7万円)で総所得に占める公的年金・恩給の割合は70.2%となっており、いかに高齢者世帯が公的年金にその老後の生活を依存しているかが分かる。同調査によると、平成2年度では、その比率は60.0%であったのに比べ、大幅に年金に依存する生活へと変化している。この結果、国民の

年金に対する関心は大きく高まってきている。年金は高齢者を社会全体で支える「世代間扶養」が原則であり、現役の勤労者が受給者の原資となっているため、世代間を越えた年金制度に対する信頼が不可欠である。そのため、原資を確保する適切な制度設計が求められるとともに、国民の側においても年金に対する正しい理解と信頼が必須であるのに対し、昨今の若者達の年金離れ、不払いは政府の年金財源に大きな危機感をもたらしている。

### 3. 現行の公的年金制度の概要

#### 3.1. 公的年金制度の概要

公的年金の保険者は政府であり、被保険者は第1号被保険者、第2号被保険者、第3号被保険者に区分されている。第1号被保険者は日本国内に住居を定める20歳以上65歳未満で被用者年金各法に基づく老齢給付等を受けることが出来ない者。第2号被保険者は厚生年金・共済年金など被用者年金各法の被保険者、組合員または加入者で企業等で勤労する者。3号被保険者は第2号被保険者の配偶者で主としてその者の収入により生計を維持する者で被扶養配偶者である。また国民年金の給付事由は「老齢・障害・死亡」であり、その事由によって支給される年金が異なっている。

図表2 国民年金の給付の内容

給付の事由	年金名(新法)
老齢	・老齢基礎年金 ・付加年金
障害	・障害基礎年金
死亡	・遺族基礎年金 ・寡婦年金 ・死亡一時金

筆者作成

#### 3.2 国民年金法の改正と基礎年金制度の登場

日本では1959年4月に国民年金法が公布され、同年11月より施行された。施行と同時に当時70歳を超えていた者や身体障害の状態にあった者及び母子状態にあった者に対し福祉年金の支給が開始された。さらに1961年4月1日には拠出制国民年金が実施され、国民皆年金が実現した。その後1985年(昭和60年)の改正は国民皆年金が発足して以来の大改正であった。その最も大きな改正が基礎年金の導入による公的年金制度の一元化である。各職域に応じて制度が存在していた旧制度では、給付と負担の設計が制度別に行われていたために、各制度間で不合理な給付格差や成熟度の違いによる財政基盤の不安定性、

過剰給付の発生という問題が生じていた。そうした問題を解決するために、新制度では、従来自営業者等を対象としてきた国民年金の適用対象を全国民に拡大し、国民共通の基礎年金(老齢基礎年金、障害基礎年金、遺族基礎年金)に改変した。

これに伴い、一般被用者を対象とした厚生年金保険は基礎年金に上乘せする報酬に比例する給付を行う制度となり、2階建ての制度体系に再編成されたほか、船員保険の年金部門は厚生年金に吸収統合された。このため、1986年(昭和61年)3月31日までの国民年金法を旧法、同年4月1日から施行された国民年金法を新法という。こうして導入された基礎年金は財政危機が叫ばれていた国民年金財政を厚生年金、共済年金の拠出金によって維持すると同時に国の財政負担を将来にわたって減少させるための施策でもあった。

### 4. 現行の公的年金制度の問題点

#### 4.1 公的扶助と世代間扶養の理念の崩壊

年金制度は国家の社会保障制度の骨格を成すものであり、その社会保障制度の基本理念は「公的扶助」である。公的扶助は貧困に苦しむ国民に無償で救済してきたことを内容とし、その歴史は古い。また国民は公共サービスが公平に提供され負担の公平を前提として行政機関へ納税するものであり、行政が国民に提供する公共サービスは公平の原則が鉄則である。我が国の国民年金法第1条には「国民年金制度は日本国憲法第25条に規定する理念に基づき、老齢・障害・死亡によって国民生活の安定がそなわれることを国民の共同連帯によって防止し、もって健全な国民生活の維持と向上に寄与することを目的とする。」とある。ここに述べられている「国民の共同連帯」こそが社会保障の基本理念である「公的扶助」精神を反映している。とりわけ年金は若い世代が老齢世代の年金財源となる、いわゆる「世代間扶養」を基本理念として制度化されている。これがいわゆる「賦課方式」と言われる。現在日本で運営されている社会保障は、年金、医療、介護保険いずれも賦課方式となっている。つまり、賦課方式では、被保険者の生涯にわたる給付と負担をマッチさせるのではなく、その時々給付との対応で保険料が徴収されている。不足分は大きな公費負担がなされていることも日本の社会保障の特徴である。

また、日本は世界でも最も早いテンポで少子高齢化が進んでおり、2025年には65歳以上の人口が全体の25%を占める「老齢社会」に入ろうとしている。一方で正規社員として就業しない若者達、いわゆる「フ

リーター」が187万人(同世代人口比10.6%)にも達している。こうしたフリーターの人達は最近の景気悪化から企業による非正規雇用労働者削減の影響を受け社会保険料未納に拍車をかけることとなる。こうした社会情勢から公的年金の「世代間扶養」の理念はまさに崩壊しつつある。

#### 4.2 国民年金の空洞化

日本の公的年金制度は「国民皆保険」を原則としている。しかしながら、近年国民年金拠出金の収納率が低下傾向にあり、事実上国民年金のいわゆる「空洞化」が進行している。そのため、「国民皆保険」体制の維持が実質的に困難な状況を迎えている。その理由として主として次の2点があげられる。第一点目は国民年金拠出免除者の増大である。

第二点目は第三号被保険者である専業主婦の問題である。第三号被保険者については後述する。

##### ①保険料免除制度について

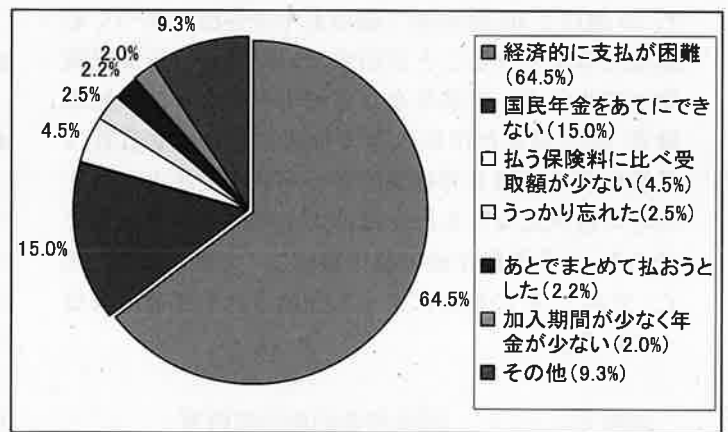
国民年金には、所得の減少や、失業等で経済的に保険料の納付が困難な場合、本人の申請によって国民年金保険料の納付を免除する制度がある。但し任意加入の被保険者には免除制度は適用されない。保険料免除制度には全額免除、一部免除(1/4免除、半額免除、3/4免除)、若年者納付猶予免除制度がある。また学生には本人の所得が一定の場合、在学期間中の保険料納付を猶予する「学生納付特例制度」がある。

社会保険庁の統計資料「平成13年度の国民年金の納付状況」によれば、平成13年度の国民年金全額免除者数(申請免除、若年者納付猶予申請、学生納付特例申請を認められている者)は505万人であり10年前に比べておよそ2倍(250万人増)となっている。さらに平成18年(2006年)度調査では528万人へと拡大している。これは国民年金第一号被保険者(任意加入被保険者を除く)に占める割合はなんと25.3%(社会保険庁編『平成18年度社会保険事業の概況』による)にも当たる。さらに一部免除者が別途56万人存在する。特に、近年の高学歴社会の到来により、10人の内約7人が専門学校以上へ進学する、という現実である。これは国民年金法第5条による「学生納付特例制度」による保険料の支払免除が認められていることと、就労開始年齢が年々遅くなっていることを示唆し、保険料支払いが減少する大きな要因となっている。平成18年度調査によると、同年の学生納付特例適用者は170万人で、528万人に対して実に32.2%にも当たる。つまり、保険料を全額免除されている人の3人に1人が学生という実態である。

#### 4.3 国民年金の納付率

国民年金の納付率は平成17年(2005年)度では67.1%であったが、平成18年(2006年)度には66.3%へと3.4%も急減している。実に33.7%の人が保険料を支払っていないことになる。図表3のように、日本経済新聞の調査によると、国民年金保険料を支払わない最大の理由は、経済的に支払が困難であるという人が約65%であり。次に国民年金をあてに出来ないから支払わない、という人が15%である。両者合計の80%の人は今後も永久に支払う意図はないであろう。こういう現実を日本政府は放置しており、未納率が拡大してゆくの見逃しているのは無政策と言われても仕方ない。

図表3 国民年金保険料を納めない理由について



出所:日本経済新聞2003年7月25日付第14版「進む空洞化進まぬ未納改革」

#### 5. 第3号被保険者

「第3号被保険者」は1985年の年金改正の際に設けられたもので、厚生年金、共済年金加入者に扶養されている20歳以上60歳未満の被扶養配偶者をその対象にしており、その無年金化を避けるために制度化されたものである。

「第3号被保険者」である専業主婦(多くはサラリーマンの妻)は保険料の負担なしで国民年金(基礎年金)の被保険者となることができる。「第1号被保険者」である自営業・パートタイマーなどの女性は月々定額の保険料を払っているにも拘わらず、保険料負担のない専業主婦と同じ基礎年金のみしか受給できないという問題を提起することとなったのである。

二つ目は、「130万円問題」である。専業主婦として130万円以内のパート労働であれば夫の配偶者として「第3号被保険者」であることが出来、しかも一定の要件を満たせば将来基礎年金が自動的に支給さ



れる仕組みが待っている。この「第3号被保険者」の保険料は厚生年金・共済年金及び国庫が一定の比率で負担することとなり、最終的には年金財政に大きな影響を与えることとなっている。

下記図表4によると、平成14年から17年まで、第1号被保険者の女性が第3号被保険者数を上回ってきたが、平成18年度には第3号被保険者の方が、逆転して上回っている。つまり第3号被保険者の数が多いことである。これは今後の年金制度構築の上での課題として取り扱わなければならない。

図表4 国民年金被保険者数の推移  
(年度末現在, 単位: 万人)

平成年度	第1号被保険者 (女性で内数)	第3号被保険者 (女性で内数)
14年	2,237(1,121)	1,124(1,117)
15年	2,240(1,118)	1,109(1,101)
16年	2,217(1,104)	1,099(1,091)
17年	2,190(1,089)	1,092(1,083)
18年	2,123(1,053)	1,079(1,069)

出所: 社会保険庁編

『平成18年度社会保険事業の概況』6頁

## 6 公的年金(基礎年金)の財源としての 社会保険方式

日本の厚生年金、共済年金などの公的年金はその財源は加入者が支払う社会保険料が原資となっている。また老齢基礎年金は現在その給付総額の三分の二は国民年金保険料による収入が原資となっており、残り三分の一は税金による国庫負担(平成21年からは二分の一に引き上げ)である。そこで、基礎年金の財源は一般に「社会保険方式」と呼ばれている。

### 6.1 社会保険方式の課題

社会保険方式は「一定期間にわたり国民が保険料を拠出し、これに応じて年金を給付する」という仕組みであり、保険料を支払わない人には原則として給付が行われない。国民年金は最低限の生活減資であり、広く国民全員が受給すべきナショナルミニマムとして制度化されなくてはならないと思われる。ところが現実的には国民年金すら支払うことが出来なかつたり、支払うことを避ける人達が34%近くいる、という実態である。一般に、近年の少子高齢化の進行が、公的年金制度を考える上で最も重要な問題と考えられているが、それは、日本の公的年金制度の財政方式が実質的には賦課方式をとっており、現役世代の負担が大きくなっている点である。一方「積み立て方式」とは、自らの老後に向けて保険料を事前に積

み立てておき、その積立金を年金給付に充てる財政方式であり、世代間での所得移転は行われない。積み立て方式の長所は少子高齢化のような人口変動の影響を受けにくいことである。しかし、積立金の運用実績に基づいて年金給付額が決定されるため、運用に失敗した人は年金受給額が減少する、という欠点がある。

### 6.2 保険料の高騰

国民年金の保険料は定額制であり、第一号被保険者としての被保険者期間の基礎となる各月について徴収されている。平成19年度は14,100円であり、毎年280円ずつ引き上げられて平成29年度以降は16,900円で固定されることになっている。第二号被保険者と第三号被保険者については、その属する被用者年金制度が拠出金という形で負担しており、個々に国民年金の保険料の負担は直接には要しない。これが社会保険料制度であり、国民年金に頼るしかない第一号被保険者にとって毎年保険料の値上げが確定していること、またその毎年の値上げ率はおおよそ2%(280円/14,100円)であり、現在の日本の経済成長率や賃金の伸び率を大幅に上回るもので、国民の負担は大きいと言わざるを得ない。

### 6.3 国民年金の収支状況

図表5の通り、平成18年(2006年)度決算における国民年金の収支状況は、基礎年金交付金を控除した実質的な収入が3兆9千億円、実質的な支出が4兆3千億円となっており、その収支差引残は約3千9百億円の不足(収入合計の9.8%)となっている。平成17年(2005年)度より赤字幅は減少しているが、10%近い赤字となっており、毎年のように赤字財政という現実である。

図表5 国民年金の実質的収支状況

単位: 兆円( )内は%

平成	保険料収入	国庫負担	運用収入他	収入合計	支出合計	収支差引残
18	1.9 (49)	1.8 (46)	0.2 (5)	3.9 (100)	4.3	△0.4
17	1.9 (51)	1.7 (45)	0.1 (4)	3.7 (100)	4.3	△0.6

出所: 社会保険庁編「平成18年度社会保険事業の概況」10頁表8をもとに筆者作成

注: 上記数字は基礎年金交付金を控除した額で、実質的には第一号被保険者が支払う保険料。



## 7 賦課方式の限界

公的年金制度において、特に問題となっているものが、世代間格差の問題である。それは、現役世代が生涯に受け取る年金の純受給額（年金給付額から保険料負担額を差し引いたもの）と高齢世代が生涯に受け取る年金の純受給額を比較した場合、後者が前者を大きく上回っている、という問題である。高齢世代で現在年金を受給している40年前に保険料を支払った際の標準報酬月額はずか3~7万円程度であるが、現在厚生年金と基礎年金を合わせると月額17万円近く受給している。逆に現役世代の平均月額報酬は約31万円（厚生労働省年金局年金財政ホームページから引用）であるが、年金は17万円程度しかもらえない、というギャップである。それは、日本の公的年金制度の財政方式が実質的には賦課方式をとっているためである。また現役世代である若者たちの年金離れ傾向やライフスタイルの変化などから、最早現役世代が拠出する年金原資では増加する高齢者の年金受給額を賄うことには限界が見えている。

## 8. まとめ

現政府与党は2011年頃に消費税を増税し、これを基礎年金の財源にすべく政策論議を行っているが、先ず現在の国民年金制度の財源としての社会保険方式の問題点を洗い出し整理した上で、代替案の検討を行うべきであろう。欧米各国の大半の国が社会保険方式で運営されており、日本のような未納問題などは問題視されていない。同じような制度でありながら、どうして日本は課題が多いのかを探り、一つずつ解決策を見出す必要がある。第3号被保険者問題ですら大変な課題を抱えているはずである。そして社会保険庁の出先機関である全国の社会保険事務所の職員の事務処理の杜撰さを早く解消するにはどうしたらいいのか、こういう課題には全く触れずに、全てに蓋をし、根本的にやり方を変えてしまおう、という政府与党のやり方には国民は納得がゆかないであろう。消費税を増税すれば全て国民に負担がのしかかってしまう反面、消費税の逆進性（消費税は一定率であるため、所得の多い人ほど支払う税率は相対的に低くなる）も問題になるであろう。また全額税方式となると、保険料の支払事務もなくなるが、ではこれまで納めた保険料はどうなるのか、移行措置も複雑な問題が発生することは明白である。年金問題は国民全員に係る一番大事な課題であり、慎重な対応が必要である。そのため敢えて本稿では、国民年金制度の現状とその課題に触れることとした。

## 参考文献

- [1] 国立社会保障・人口問題研究所：社会保障制度改革, 東京大学出版会, (2005).
- [2] 内閣府：平成20年度経済財政白書, (2008).
- [3] 林 信光：平成19年度図説日本の財政, 東洋経済新報社, (2007).
- [4] 和田静夫：年金白書, 福祉総合研究所, (1992).

## エンドユーザのセキュリティ意識向上を目指したパケットヘッダ 可視化システム

王 亮\* 白井治彦† 黒岩丈介\*\* 小高知宏\* 小倉久和\*\*

A packet header visualization system  
for the end-user security education

Liang WANG,\* Haruhiko SHIRAI,† Jousuke KUROIWA,\*\*  
Tomohiro ODAKA\* and Hisakazu OGURA\*\*

(Received February 5, 2009)

To improve security awareness of the end-user, we designed and implemented the packet header visualization system that visualizes the condition of network communication. We implemented our system using the Microsoft Visual Studio 2005 with the winpcap library. This system captures a packet and visualizes the packet header information, the flow of network traffic and protocol and port number of the connection.

**Key words :** Network, Security, Visualization, Packet Header

### 1. はじめに

情報化社会の発展とともに、情報入手の手段も広がっている。Internet 技術の発展に伴って、ネットワーク通信は現代の生活の一部として欠かせないものとなっている。

ADSL や光ケーブルの普及により、通信ネットワークの常時接続形態がますます一般化している。そして技術の発展とともに、例えば PLC (Power Line Communications) という電力線を介したネットワーク通信など、新しい技術も普及している。こうした技術のおかげで、いつでも、どこでもネットワーク通信を気軽に利用することができるようになった。しかし通信ネットワークは我々に利便性を与えるとともに、いろいろ

な危険性ももたらしている。これはすなわちセキュリティの問題である。

近年、ウイルスや不正アクセス被害の報道がよく聞かれるが、これらは企業また個人に大きな損害を与えている。常時接続のネットワーク環境が広く普及し、それぞれのコンピュータでネットワークに接続する時間が長くなるに伴い、通信量が増大し、コンピュータウイルスやワームなどの悪意あるプログラムによる危険性も以前より高くなっている。通信ネットワークの技術の発展により、ウイルスやクラッカーの攻撃手段も変化している。ウイルス対策ソフトを開発している企業は対応技術を更新しているが、ウイルスや不正アクセスなどセキュリティ問題を徹底的に取り除くことは困難である。つまり、セキュリティ対策ソフトだけでは自分のコンピュータを完全に守れることはできないのが現実である。

ウイルスや不正アクセスを根本的に抑えたいければ、通信ネットワーク利用者の一人一人がセキュリティについて理解しなければならない。しかしネットワーク上の通信は目に見えなく、実際に存在していることが分かりにくい。色々なネットワーク解析ツールが開発されているが、ネットワークの専門知識を持っていない

\*原子力・エネルギー安全工学専攻

\*\*知能システム工学専攻

†技術部

\*Nuclear Power and Energy Safety Course, Graduate School of Engineering

\*\*Human and Artificial Intelligence Systems Course, Graduate School of Engineering

†Technical Support Division

と提示されたデータを理解することは困難である。

そこで本研究では、ネットワークの専門知識が乏しいエンドユーザやネットワークの知識を勉強しようとするエンドユーザを対象とし、ユーザが使用しているコンピュータにおけるネットワークの情報を分かりやすく提示するシステムを提案する。本システムはネットワーク通信を利用するユーザのセキュリティ意識向上を目的とする。対象とするユーザが初心者であることを考慮に入れ、分かりやすいインタフェースを持ったシステムであることが重要であると考えた。また、通常は見る事が出来ないネットワークにおけるデータの流れを見えるようにする。つまりパケットの可視化を行うことがセキュリティ意識の向上には必要であると考えた。

本システムは開発環境に Microsoft Visual Studio 2005、開発言語として Visual C++言語を使用した。

本論文の構成として、2章でトラフィック可視化の重要性と本システムの設計方針について述べる。3章では、2章での可視化の重要性を受けてシステムの実装について述べる。4章では、本システムでの実験について述べる。5章では、実験の考察、本システムの考察を述べる。6章では、本研究、本システムの設計、実装に対するまとめと今後の課題について述べる。

## 2. トラフィック可視化の重要性及び可視化システムの設計方針

### 2.1 トラフィック可視化の重要性

ネットワークインフラの急速な整備によりインターネット環境は飛躍的に発展している。FTTH（光回線）に代表されるインターネットのブロードバンド化だけでなく、携帯電話やPDA等のモバイル機器による通信でも高速データ通信が徐々に可能になってきている。また、無線通信技術の発展も目ざましく、まさにいつでもどこでもだれでもネットワークを利用することができる。これにより、ユビキタスネットワークの社会がすぐそこまで近づいている。

しかし、このような状況にも関わらずウィルス対策ソフトやファイアウォール等の導入といった防御策を全く行わずにネットワーク通信を利用するユーザが後を絶たないという現状がある。この状況は、ネットワーク環境の改善によりインターネット利用者に対する関心が広がったことに起因すると考える。これにより、専門的な知識がなくても誰でも簡単にネットワーク通信が利用できるようになった。そのため、インターネット初心者はネットワークには危険が多く潜んでいることを知らないままネットワーク通信を利用することに

なる。

このような一連の流れで不正アクセスに対して無防備なユーザが生み出されているのではないかと考える。ネットワークセキュリティの脅威、防備など知識を身に付けられれば、安全で安心なネットワーク環境が作れると考えられる。

### 2.2 システムの設計方針

現在の常時接続環境ではセキュリティ対策が必要不可欠であり、それと同時に高いセキュリティの意識を持つことも重要である。しかし、インターネットの利用歴の浅いユーザはネットワークに関する事象の認知度も低いと考えられる。

また、人間は目に見えないもの、もしくは見づらいものに対しては、興味を持つことが難しい。見づらいものの一例として、大規模なデータであるサーバログがあげられる。サーバの管理者が攻撃の可能性などをサーバが出力したログから発見することは、そのログのデータの容量の大きさ、項目数の多様性から大変な作業である。そしてログを読むためには専門的な知識が必要となる。

そのような問題を解決するために、大量のログを可視化することで攻撃の可能性を容易に発見し管理者の負担を軽減するというツールが提案されている [1]。見えないもの、見づらいものは、可視化することによって理解がしやすくなるものと考えられる。しかし従来のネットワーク可視化ツール [2][3] はネットワーク管理者に対して開発されたものであり、ツール利用の前提となるネットワーク知識に対して要求が高い。例えば、UNIX系のTcpdumpやWiresharkなどパケットアナライザと呼ばれるソフトは、監視するネットワーク上のすべてのパケットを取得し、パケットに含まれるそれぞれの情報を表示する。ネットワーク状況の分析には有利であるが、ネットワーク知識が乏しいエンドユーザに対しては、それらの情報を理解しにくいという問題がある。

そこで、図1のように、本システムではネットワーク知識が乏しいエンドユーザを対象とし、セキュリティ意識を向上させ、ネットワークの基礎的な知識を身に付けさせることを目的とする。

エンドユーザはWebやメールなどのネットワークアプリケーションを使う時、TCP/IP、ルータ、ハードウェア、ソフトウェアなどいろいろな技術を無意識に用いている。ネットワークの知識が乏しいエンドユーザに対しては、通信の状況を出来るだけシンプルに提示する必要がある。したがってここでは、ネットワーク通信で利用するウェルノウンポート（宛先ポート）と、対応するプロトコルと通信量をリアルタイムでエンドユー

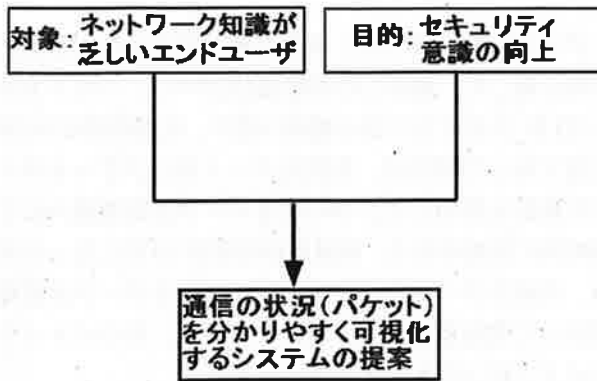


図 1: システムの設計方針

ザに提示するシステムを提案する。

提示する内容と理由について表 1 に示す。

表 1 システムの提示項目

提示項目	提示理由
宛先ポート	クライアントとサーバ間の通信がポートを介して行われることをエンドユーザに把握させる。
プロトコル名 サービス名	宛先ポート番号のみを示すのでどのプロトコルを使用しているのか、どのようなサービスが行われているのかが分かりづらいと考えたためである。
通信量	通常は目に見えない通信の状況を分かりやすく見ることができる。

パケットを可視化するためには、パケットの取得が必要不可欠である。そこで本システムではパケットを取得するために、BSD ライセンスに基づき配布されている WinPcap ライブラリを使用する [4]。WinPcap ライブラリは、Windows 環境においてネットワークアダプタでやりとりされるパケットの取得に関する様々な操作を行うことができるライブラリである。

パケットを解析するためには、パケットの構造が分からなければならない。取得対象のパケットは図 2 のような構造をしている。Ethernet フレーム、IP パケット、TCP セグメントのそれぞれにヘッダ部とデータ部が存在する [5]。Ethernet フレームのデータ部に IP パケットのヘッダ部とデータ部が含まれており、同様に IP パケットのデータ部に TCP セグメントのヘッダ部とデータ部が含まれている。すなわち、一つのパケットにおける純粋なデータは TCP セグメントにおけるデータ部のみであり、残りの部分は通信に必要な情報が占めていることになる。本システムでは WinPcap ライブ

ラリを用いて、これらのパケットのヘッダ部の情報をデータとして取得する。

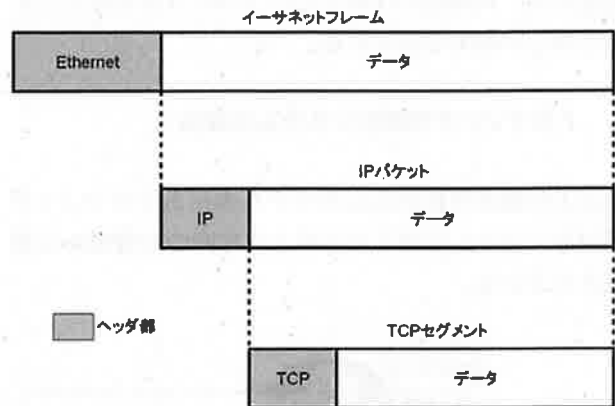


図 2: パケットの構造

しかし、パケットに含まれる数字と文字をそのまま表示するだけでは、ネットワークの仕組みやパケットの流れなどを理解することはできない。また、ポートの種類はとて多く、ポート番号と動作の対応内容を理解するのは難しいことである。そこでエンドユーザの使用しているネットワークアプリケーションが利用している宛先ポートとプロトコル、対応するサービスをエンドユーザに対して明確に知らせる。ネットワーク通信の流れは簡単に言うと、サーバで保存しているデータをパケットで伝送し、クライアント側で伝送されてきたデータを組み合わせて表示することである。こういうイメージを考えた上で、本研究では、指定される倉庫（サーバ）から指定されるトラック（パケット）で注文した品物（データ）を指定される場所（ネットワークアプリケーション）まで走っていくアニメーションをエンドユーザに提示することとした。つまり、ポート——プロトコル——サービスという形でエンドユーザに提示する。これによって、サーバで保存しているデータを特定のプロトコルを介して、パケットによってクライアントまで伝送するというネットワーク通信の流れを直観的に理解できる。

また、セキュリティ意識を身に付けるためには、通信状況の分析をしなければならない。そこで本システムでは、10 秒間当たりの通信量上位 3 位までのポート番号と通信量をリアルタイムにグラフ化し、エンドユーザに提示することとした。

以上で提示されたポート番号と通信量が、具体的にサーバと通信している結果なのかをエンドユーザに把握させるため、ネットワークサービスを提供しているサーバのドメイン名及び通信量をエンドユーザに提示する。

さらに、エンドユーザがプロトコルの知識を詳しく理解できるようにするため、プロトコルの検索機能も用意した。具体的には知りたいプロトコル名を入力すると詳しい説明を提示する。

### 3. トラフィック可視化システムの実装

以上の要素を組み込んだリアルタイムトラフィック可視化システムは図3に示すような四つの機構から構成されている。

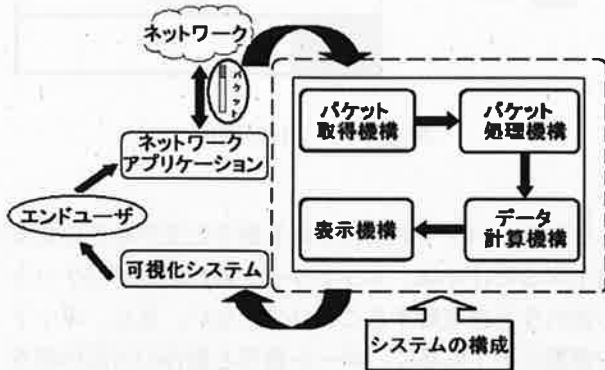


図3: システムの構成

#### 3.1 システムの実装

前章で述べた設計方針に基づき、開発環境としてMicrosoft Visual Studio 2005を用いてシステムを実装した。開発言語はVisual C++を使用した。以下に、システムにおける各々の機構の詳細について示す。

##### 3.1.1 パケットヘッダ取得機構

まずパケット取得機構では、Windows用のパケットドライバであるWinPcapを用いて、利用中のマシンがやり取りする全てのパケットと取得時刻を取得して、パケット処理機構へ渡す。

##### 3.1.2 パケットヘッダ処理機構

パケット処理機構では、渡されたパケットから自分のコンピュータにおいて設定された送信元IPアドレスによるフィルタリングを行うことで、ユーザが利用中のコンピュータから送出されるIPパケットのみを選別する。そしてそのIPパケットヘッダに含まれている宛先ポートとパケットサイズを取得して取得時刻と一緒にデータ計算機構へ渡す。

#### 3.1.3 データ計算機構

データ計算機構では、取得時刻と現在の時刻との差分を計算して、獲得した情報(宛先ポート、パケットサイズ)を10秒ごとに表示機構へ渡す。取得時間が10秒以内であった場合は、各宛先ポート別にパケットサイズの累計を算出して、そのままデータ計算機構内にて継続的に計測を行う。累計取得時間が10秒になった場合、各宛先ポートとパケットサイズ量をデータ計算機構内にて情報量が大きい順にソートし、そのパケットサイズ上位3位を表示機構へ渡す。

#### 3.1.4 表示機構

表示機構では、10秒間当たり上位3位の宛先ポート番号、対応するプロトコル名、サービス名と通信量を分かりやすいインターフェースで表示する。さらに宛先ポート別の通信量グラフを色で区別し、注目する宛先ポートに、特定の色を付けられるようにする。

### 4. 比較実験

本システムの提示内容や表示方式について、一般的なパケット解析ツールと比較するための実験を行った。実験に使用したコンピュータのネットワーク環境を表2に示す。

表2 実験環境

ネットワーク	ISP:ぶらら 回線:ADSL 50Mbps
コンピュータ	DELL DIMENSION E521 AMD Athlon(tm)64x2 Dual Core Processor 3600+ 1.90GHz メモリ:1024MByte
実験時間	10分間

#### 4.1 操作を行わない場合の表示

まず何も操作を行わない状況では、本システムは何も表示しない。これに対して、Wiresharkはパケットの解析結果を出力する。その原因は、本システムではシステムの導入されたマシンだけを表示対象とするのに対して、Wiresharkは図4のように同じネットワーク上のすべてのマシンを監視するためである。

例えばNo.6、No.10、No.11の出力の結果で、システムを起動してから数秒経過した後に、マシンのIPアドレス、サーバのIPアドレス、プロトコルと簡略なデータ情報を表示している。しかし実験で使用したマシンのIPアドレスを手がかりに調べるとNo.6、No.10、No.11で提示された情報は別のマシンが利用した情報である。

このため、どのパケットがエンドユーザの操作と関係があるのかが分からない可能性が高い。

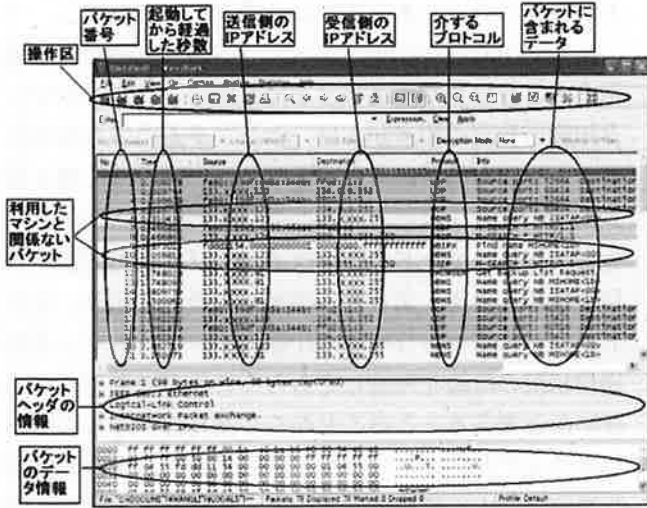


図 4: 無操作の表示 (wireshark)

#### 4.2 Web ブラウザの表示

ブラウザを起動し、Yahoo ホームページの閲覧を行う際の出力を比較した。図 5 の Wireshark は一つ一つのパケットを解析し、表示するので、画面は非常に頻繁に更新されている。

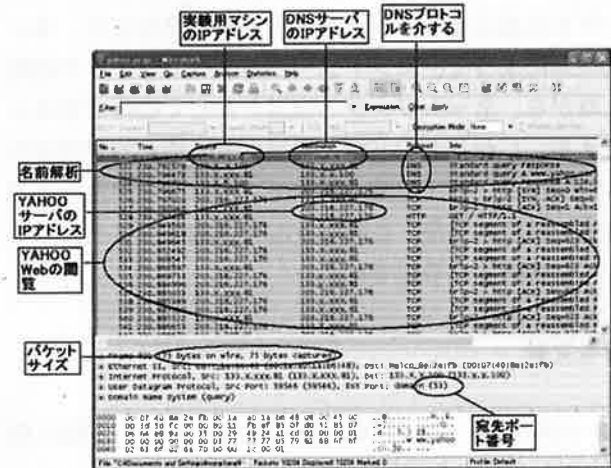


図 5: Web ブラウザの表示 (wireshark)

図中、各パケットは Yahoo のホームページを閲覧したことでやり取りしたパケットの解析結果である。パケット No.521 から No.524 のパケットはユーザによって入力された Yahoo のドメイン名から DNS サーバで Yahoo サーバの IP アドレスの変換を行う過程のパケット群である。次の No.525 パケットからは Yahoo サー

バと通信して Web データを取得した過程である。しかしネットワーク知識が乏しいエンドユーザがこの過程を見るとさまざまな疑問を持つと思われる。まずユーザは、ただ Yahoo ホームページを閲覧するだけなのに、なぜ DNS プロトコルを介して、特定のアドレスのコンピュータと通信するのか、また、Yahoo サーバとの通信における ACK などは何のかがよく分からない可能性が高い。また、表示されるデータ量が多すぎるため、ポートを介して、どのぐらいの通信量が発生したのかを理解するのは困難である。

本システムでの表示では図 6 のように、53 番倉庫から DNS と標記されたトラックがクライアントの名前解析サービスのところまで走っていき、80 番倉庫から HTTP と標記しているトラックがクライアントの Web 閲覧サービスのところまで走っていくアニメーションを表示する。それを見ると、Yahoo のホームページを閲覧する場合、まず 53 番ポートを介して、DNS サーバで名前解析をしてから、80 番ポートを介して通信サーバと通信することが直観的に理解できる。

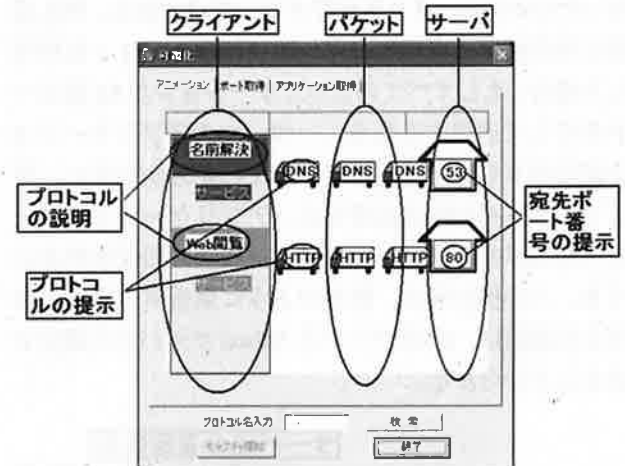


図 6: 本システムの表示 (アニメーション)

同時に、エンドユーザにネットワークの通信状況を把握させるため、図 7 のようにポート取得の表示部にて、単位時間の通信量と対応のポート番号をグラフで提示する。グラフは 10 秒間に一回の割合で表示されるので、この画面では 100 秒間の通信状況を観測できる。一番左のグラフは Yahoo のホームページを閲覧した時発生したポート別の通信量である。これによって、通信の変化状況を直観的に理解できると考えられる。また、異常な通信量や通常は利用しないようなポートが使われたらすぐ発見できる。

しかし、違うアプリケーションが同じポートを介して通信することが多いので、ポート別の通信量を表示するだけでは、どのアプリケーションがどんな通信を

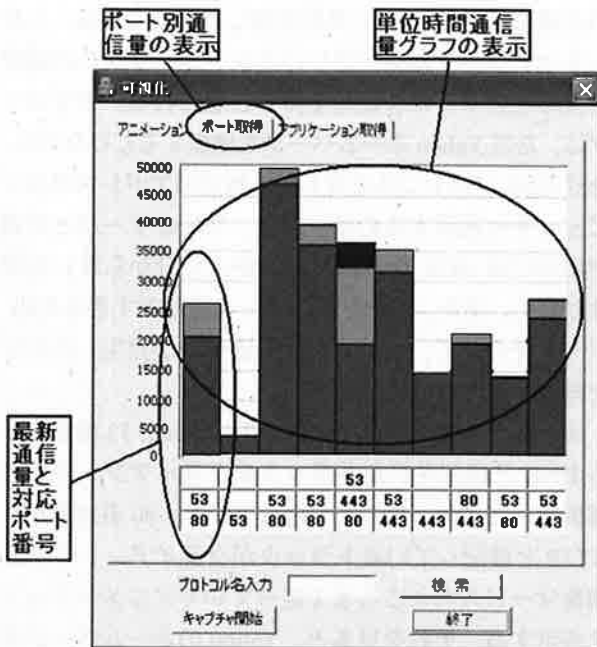


図 7: ポート別の通信表示

行ったのかをはっきり区別できない場合がある。例えば同じ単位時間内で複数の同一アプリケーションを利用した場合、もしすべてのアプリケーションが80番ポートを介して通信するなら、一つ一つのアプリケーションがどのぐらいの通信量であったのか分からない。そこで、サーバ別の表示部では、アプリケーションサービスを提供するサーバのドメイン名別の通信量を表示する。この例の場合、図8のように最新単位時間に発生した通信は、DNSサーバとYahooサーバとの通信であることが分かる。

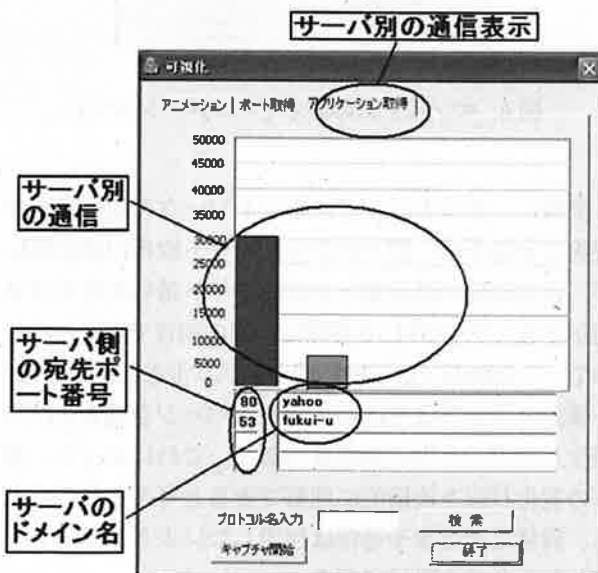


図 8: サーバ別の通信表示

## 5. 考察

比較実験では、同じ状況下において、既存のパケット解析システムと本システムの機能を比較した。

比較動作実験の結果について、システムの操作性、表示方式と分かりやすさなどを比較すると、ネットワーク知識の教育の観点からは、本システムのほうがエンドユーザに有効であると考えられる。例えば、図5のアニメーション表示と図6のポート別通信状況の表示などにより、エンドユーザはネットワークの変動が一目で理解できる。よって、提案システムにより、エンドユーザにネットワークの仕組みや、ネットワークの通信状況の概観を理解してもらうことができるのではないかと考える。このことから、例えばウィルスやスパイウェアといったマルウェアに感染した場合の劇的な通信量増大に際して、本システムを利用することでいち早く異常に気づく等の対応が可能になるのではないかと考える。

以上より、提案した本システムはユーザのセキュリティ意識向上に有効であると考えられる。

## 6. 今後の課題

今回実装したシステムはネットワークの知識が乏しいエンドユーザを対象として開発した。エンドユーザの教育を効果的に行うために、基本的な情報だけをシンプルに提示するシステムを設計し、実装した。本システムによって、エンドユーザがネットワークを利用しながら、ネットワークの知識を楽しく勉強できると考える。しかしエンドユーザがさらに進んで学習を行うためには、提示情報の増加や表示方式の改良などが必要である。今後、このような発展的なシステムについても検討する予定である。

## 参考文献

- [1] 小池英樹、高田哲司. 視覚表現による不正侵入検知システムの提案と実装. Cyber Security Magazine, Vol.1, No.1, pp. 32 - 35, 2000.
- [2] wireshark <http://www.wireshark.org/>
- [3] tcpdump <http://www.tcpdump.org/>
- [4] WinPcap: The Packet capture and network monitoring library for windows, <http://www.winpcap.org/>.
- [5] 小高知宏. 基礎からわかる TCP/IP アナライザ作成とパケット解析 Linux/FreeBSD 対応. オーム社, 2001.



## Enhancement of Soil Moisture Preservation by Date-Palm Mulch

Chao HE\*, Teruyuki FUKUHARA\*\*, Jie SUN\*\*\* and Weimin FENG\*\*\*

(Received February 6, 2009)

New use of as mulch is proposed to improve the soil moisture preservation capacity from a viewpoint of the application of unused materials to agriculture in the Middle East. This paper describes the mulch performance of the date-palm, i.e. evaporation control and suppression of soil-temperature rise associated with incoming short-wave radiation through heat and moisture transfer experiments that were conducted using soil columns and date-palm chips. One of important conclusions is that the mulch covered soil can maintain low temperature and less evaporation flux for a long time than the bare soil.

**Key words:** Soil-Moisture Preservation, Heat and Moisture Transfer, Evaporation

### 1. Introduction

In order to actually reconcile economical agriculture and securement of water resource in the Middle East, the use of soil-moisture preservation materials, which can be easily acquired in the local area, will become the key of a success for sustainable agriculture. A date-palm tree represents a botanical resource, but may have not been frequently used in an agricultural field in the Middle East and the surrounding area. In the present study, we prepared soil columns and date-palm chips as a mulch and conducted the heat and moisture transfer experiments in a constant temperature and humidity room to examine the performance of their mulch effects, i.e. evaporation control and suppression of soil-temperature rise associated with incoming

The purpose of the present study is to describe the performance of date-palm mulch effects, obtained from the heat and moisture transfer experiments.

### 2. Indoor radiation evaporation experiment

Dry Toyoura standard sand was packed in a column with the bulk density of about  $1600 \text{ kg/m}^3$ . An infrared

lamp (125W) was emitted from a height of 0.3m on the soil surface (See Figure 1). Three kinds of mulch columns, DP1 (mulch density = mass of mulch/mulching area:  $0.25 \text{ kg/m}^2$ ), DP2 ( $0.7 \text{ kg/m}^2$ ), and DP3 ( $1.0 \text{ kg/m}^2$ ), and other two kinds of columns, i.e. a non-treated (bare soil) column and a water column were also prepared for the experiment (See Table 1). Starting radiating the lamp and the soil temperature were measured by a thermo-couple every 15 minutes for 18 hours, and

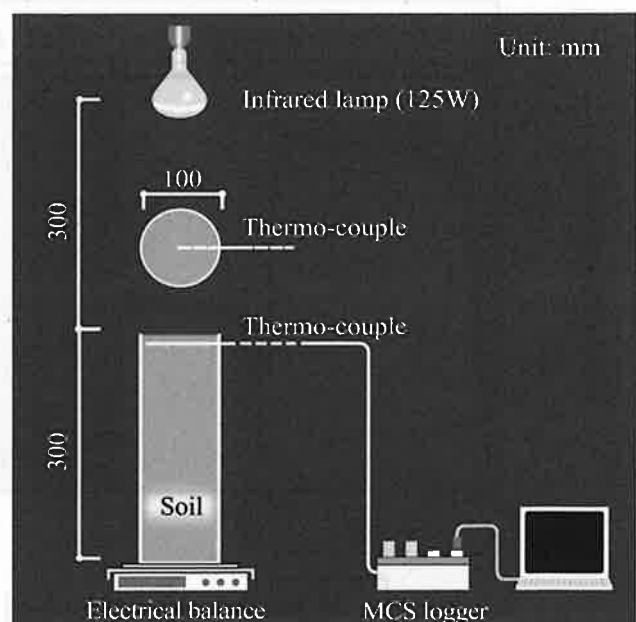


Figure 1 Experimental scheme






\* Zhejiang College of Construction

\*\* Architecture and Civil Eng. Course,  
Graduate School of Engineering

\*\*\* Wuhan University of Science and Technology



Table 1 Mulch column prepared for the present experiment

Non-treated	DP1	DP2	DP3	Water
				
Mulch density of date-palm ( $\text{kg/m}^2$ )				
0	0.25	0.7	1.0	-

then watering on the soil surface was performed for 8 minutes (the amount of watering per unit soil surface area:  $12.7 \text{ kg/m}^2$ ). Lighting and turning off the lamp were repeated every 12 hours for three days after watering. During this experimental period, soil temperature was measured at a depth of 5mm by a thermo-couple every 15 minutes. Each column weight was measured by an electric balance (minimum reading : 0.1g) every 1 to 6 hours to obtain the evaporation mass.

### 3. Results and discussions

#### 3.1 Soil temperature control

Figure 2 shows the time variation of soil surface temperature (1cm below the soil surface). Although the

mulch covered soil temperature was 2 to 3°C higher than the bare soil one before watering, all temperature levels suddenly fell down after watering, because of the sensible heat associated with watering and the latent heat of vaporization. As a result, the temperature difference among all soil columns disappeared for the first radiation and non-radiation period. In the second radiation period, however, the soil temperature became high in order of the bare, DP1 and the remainder, i.e. DP2, DP3. The bare soil temperature rose about 6°C, compared with that in the first radiation period, but the mulch covered soil temperature of DP2 and DP3 was the same as that in the first radiation period. This temperature difference between the bare soil and the mulch covered soil was attributed to the latent heat of vaporization acting on the mulch covered soil surface.

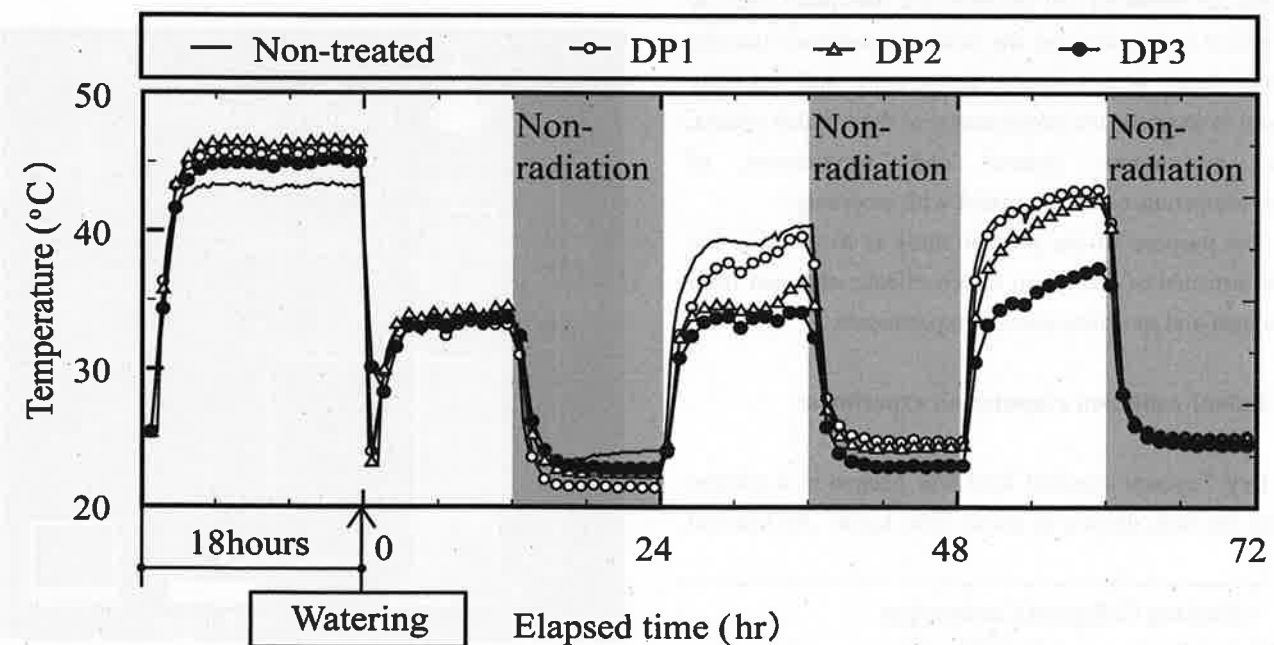


Figure 2 Time variation of soil surface temperature for different mulch columns

In other words, the bare soil surface was not wet any

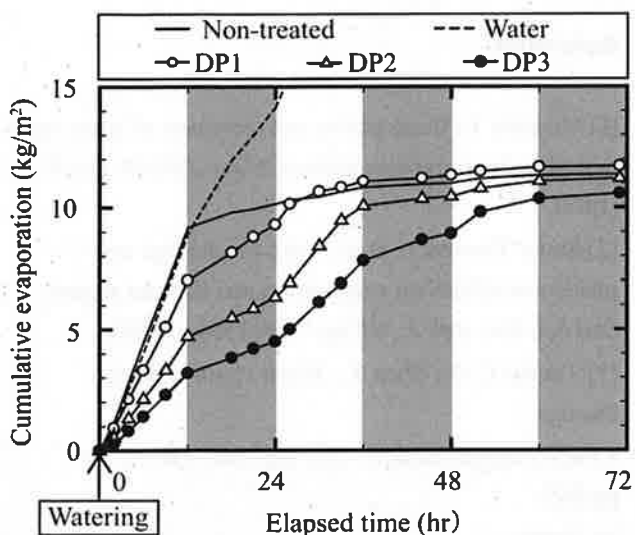


Figure 3 Time variation of cumulative evaporation for different mulch columns.

longer, while the mulch covered soil surface still maintained wet. In the third period, it suggested that the dryness of soil surface advanced further except the highest mulch density, DP3.

### 3.2 Evaporation control

Figure 3 shows the time variation of cumulative evaporation per unit soil surface area. Comparing the cumulative evaporation from the bare soil with that from the mulch covered soil, the rate of evaporation reduction due to the date-palm mulch over the first radiation period was 24% for DP1, 49% for DP2 and 65% for DP3. As the mulch density increased, the evaporation control became clear. There is almost no difference in the cumulative evaporation between the bare soil surface and water surface. The evaporation flux, i.e. time rate of the cumulative evaporation was higher for the radiation period than the non-radiation period.

Figure 4 shows the time change of the mean evaporation flux during the radiation period. In the first radiation period, the evaporation flux became small in inverse proportion to the mulch density. The evaporation flux for the bare soil and water column was higher than that for the mulch covered soil column. In the second radiation period, the evaporation flux of the bare soil fell sharply and then gradually decreased in the

third radiation period. This transition implies that the

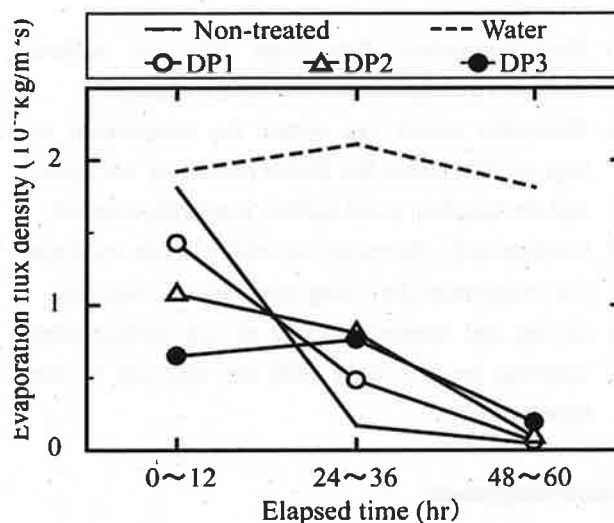


Figure 4 Time change of mean evaporation flux for different mulch columns

bare soil surface becomes desiccated. Comparing the evaporation flux of DP1 with DP2, the time rate of the diminution of the evaporation flux is higher for DP1 than DP2. However, the evaporation flux of DP3 keeps constant (steady evaporation stage) until the second radiation period. From this fact, it is implied that only the soil surface of DP3 was still wet. In the third radiation period, the transition from the constant-rate to the falling-rate evaporation stage appeared for DP3. From the above results, drying and temperature rise of the soil surface after watering become early with the decrease in the mulch density.

### 4. Conclusions

We have paid attention to date-palm chips as mulch from a viewpoint of the application of unused materials to agriculture in the Middle East. Heat and moisture transfer experiments using soil columns were, therefore, conducted in a constant temperature and humidity room to examine the evaporation control and sunshade effect by mulching the date-palm chips. Four kinds of mulch density ( $\text{= mass of mulch / mulching area}$ ) were designed for the experiments, i.e. 0 (bare soil surface), 0.25, 0.7 and 1.0  $\text{kg/m}^2$ , and the evaporation flux and soil temperature were measured to examine the mulch

performance.

The following conclusions can be drawn from the present study.

- (1) The evaporation flux from the soil surface decreases in proportion to the mulch density.
- (2) Date-palm mulch can reduce the evaporation as high as 65% when the mulch density is  $1.0 \text{ kg/m}^2$  and can lengthen a soil surface evaporation period.
- (3) Consequently, the mulch covered soil can maintain low temperature for a long time than the bare soil.
- (4) Drying and temperature rise of soil surface after watering become early with the decrease in the mulch density.

#### Acknowledgement

The authors thank the Natural Science Foundation of

Hubei for supporting this research under the grant 2009ABA290.

#### References

- [1] Miyazaki T.: Condensation and movement of water vapor in sand under temperature gradient, *Trans. JSIDRE*: pp.1-8. (1976).
- [2] Sauer Thomas J., et al.: Corn residue age and placement effects on evaporation and thermal regime, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60: pp.1558-1564, (1996).
- [3] Tanner C. B., Shen Y.: Water vapor transport through a flail-chopped residue, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54: pp.945-51, (1990).

## 乾燥地における土壌中の水分および塩移動特性

何 超\* 福原 輝幸\*\* 寺崎 寛章\*\*\* 孫 杰\*\*\*\* 馮 為民\*\*\*\*

### Characteristics of Moisture and Salt Movement in a Soil in an Arid Region

Chao HE\*, Teruyuki FUKUHARA\*\*, Hiroaki TERASAKI\*\*\*,  
Jie SUN\*\*\*\* and Weimin FEN\*\*\*\*

(Received February 6, 2009)

In order to understand the characteristics of the salt movement in a soil associated with a strong evaporation from the soil surface, field experiments were carried out in the United Arab Emirates. The time changes of the moisture content and of the salt mass content due to watering on the soil surface and the subsequent drying were measured with 20 columns embedded into the soil. The most significant moisture loss due to evaporation occurred within first 24 hours after watering and reached about the 60~70% of the volume of the supplied water. The salt mass near the soil surface decreased first to reaching. After that the evaporation from the soil surface gradually decreased with time, while the salt mass content near the soil surface increased with time associated with an upward movement of the soil water due to evaporation. Our study can provide valuable advice on salinity control for irrigated agriculture in the Middle East.

**Keywords :** Evaporation, Salt Movement, Heat and Moisture Transfer

#### 1. はじめに

地球の陸地の約3分の1を占める乾燥地・半乾燥地において農業を行う際、一般に灌漑は不可欠である。その際、排水の不備、不適切な灌水および灌漑水質の不良などが原因で、土壌、地下水、灌漑用水に含まれる塩が地表または根域に濃縮・集積し、植物の生育に障害(2次的塩害)が起こる。2次的塩害は、気象条件、土壌特性、灌漑条件などが複雑に絡み合って起こるため、その予測は非常に困難である。

不飽和土壌中の水分および塩移動に関する研究は、Fritton et al.<sup>[1]</sup>、安部<sup>[2]-[4]</sup>、松川および中野<sup>[5]</sup>などで代表されるような室内実験が多い。一方、野外の塩移動実験は、土壌の不均一性、熱・水分・塩移動の複雑な相互作用および長期観測に伴う経済的、人的制約などにより、未だ稀である。しかしながら、地域土壌を用いた塩移動実験は、当該地域における今後の塩害対策を進める上で、その重要性は高い。

そこで、中東乾燥地に位置するアラブ首長国連邦(UAE)において、散水-蒸発に伴う土壌中の熱・水分および塩移動を明らかにするために野外実験を行ったので、得られた知見を報告する。

#### 2. 実験装置および実験方法

試験地は写真1に示すように、エリア1およびエリア2に分けられる。いずれのエリアとも面積は9m<sup>2</sup>(3m×3m)である。

実験に際して先ず両エリアから、大きな石、木片、根片、ゴミなどを取り除き、土壌を均等にかき混ぜ

\* 中国浙江建設職業技術学院

\*\* 福井大学大学院工学研究科

\*\*\* 福井大学大学院建築建設工学専攻

\*\*\*\* 武漢科技大学

\* Zhejiang College of Construction

\*\* Architecture and Civil Eng. Course,  
Graduate School of Engineering

\*\*\* Dept. of Architecture and Civil Eng.

\*\*\*\* Wuhan University of Science and Technology

る。次に、エリア内の異なる場所から土壌を採集し、塩分 (NaCl) 濃度をコンパクト塩分計 (HORIBA 製) により測定する。

エリア 1 の中心部に、高さ 0.4m、内径 0.19m のアクリル製の計測カラムをカラム頂部と地表が一致するように埋設する。その後、試験地の土壌を均一にカラム中に充填する。なお、土壌充填の前に計測カラムには図 1 に示すように、土壌温度・湿度センサー (VISALA 製) および TDR 方式 P2 型土壌水分センサー (東北電子製) がそれぞれ挿入されている。土壌温度・湿度センサーの挿入位置は、地表面下 0.01m, 0.02m, 0.03m, 0.04m, 0.05m, 0.06m, 0.07m および 0.1m である。TDR 方式 P2 型土壌水分センサーの挿入位置は地表面下 0.01m, 0.025m, 0.04m, 0.055m, 0.07m, 0.085m, 0.1m, 0.115m, 0.13m および 0.145m である。

また地上には、長波放射計、アルベド計 (いずれも英弘精機製)、3 杯式風速計 (牧野応用測器研究所製)、気温・湿度センサー (VISALA 製) をそれぞれ設置した (写真 1 を参照)。その高さは長波放射計: 地上 2m, アルベド計: 地上 0.5m, 風速計: 地上 0.2m および 0.5m, 気温・湿度センサー: 地上 0.01m, 0.05m, および 0.5m である。

エリア 2 には、高さ 0.15m、内径 0.065m の塩ビ製サンプリングカラム 20 本を、カラム頂部と地表が一致するように埋設した。なお、カラムは頂部から深さ 0.05m までは厚さ 0.01m のリングで、それより以深では厚さ 0.02m のリングで構成される。20 本のカラムは写真 1 に示すように、4 列 (各列 5 本) に配置した。その後全てのカラムに試験地と同じ土壌を充填した (充填密度は  $1650\text{kg/m}^3$ )。

散水後の蒸発量を直接測定するために、試験地と同じ試料を充填した 2 つ蒸発パンを両エリアに埋設した。蒸発パンはいずれも計測センサーあるいはカラムの影響 (日陰や局所的な風) を受けない場所に設置した。

上述した準備作業が終了後、カラムおよび蒸発パン中の土壌温度・湿度が周囲土壌と馴染むように、

カラムおよび蒸発パンを 3 日間放置した。その後 8 月 28 日 18:50 に散水器を用いて、両エリアに地下水 (塩濃度  $C=1.4\text{kg/m}^3$ ) を一様に散布した。散水条件は表 1 を参照されたい。

エリア 1 の各データは自動的に計測されるが、エリア 2 では予め決められた時間にカラムを掘り出し、層 (リング) 毎に土壌を採取した。採集された試料はガス焔炉で乾燥させ、体積含水率を求めた。さらに、乾燥させた土壌に純水を加えて攪拌し、コンパクト塩分計 (HORIBA 製) を用いて、塩分濃度を求めた。

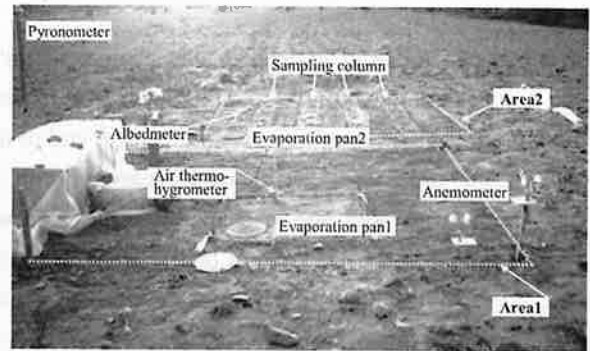


写真 1 実験地概要

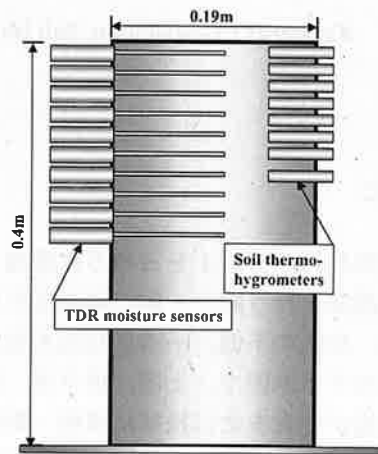


図 1 計測カラムのセンサー配置状況

表 1 散水条件

	散水水温 (°C)	散水塩濃度 ( $\text{kg/m}^3$ )	散水開始時間	散水所要時間 (s)	散水フラックス密度 ( $\text{kg/m}^2\text{s}$ )
1 次散水	36.8	1.4	8 月 28 日 18 : 50	520	$10.2 \times 10^{-3}$
2 次散水	36.4		9 月 1 日 18 : 50	540	$9.5 \times 10^{-3}$
3 次散水	38.2		9 月 5 日 18 : 50	580	$9.1 \times 10^{-3}$

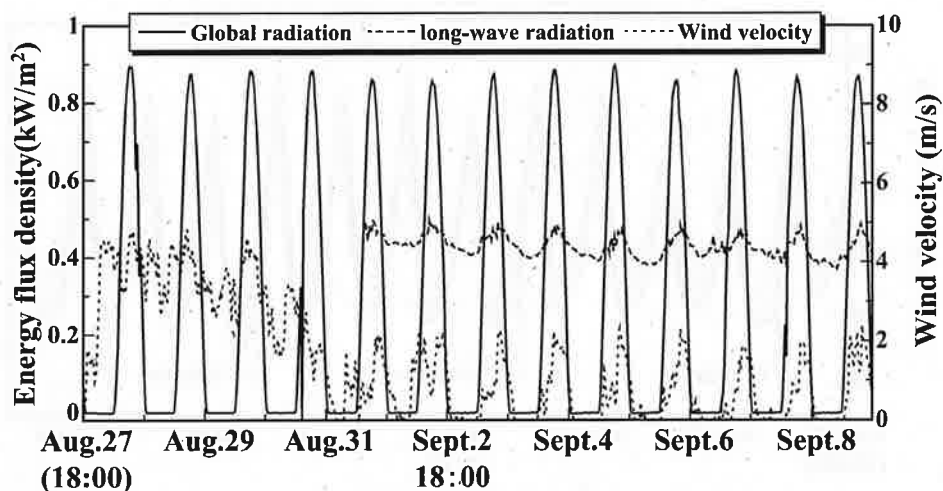


図2 全天日射量および風速の経時変化 (8月27日~9月9日)

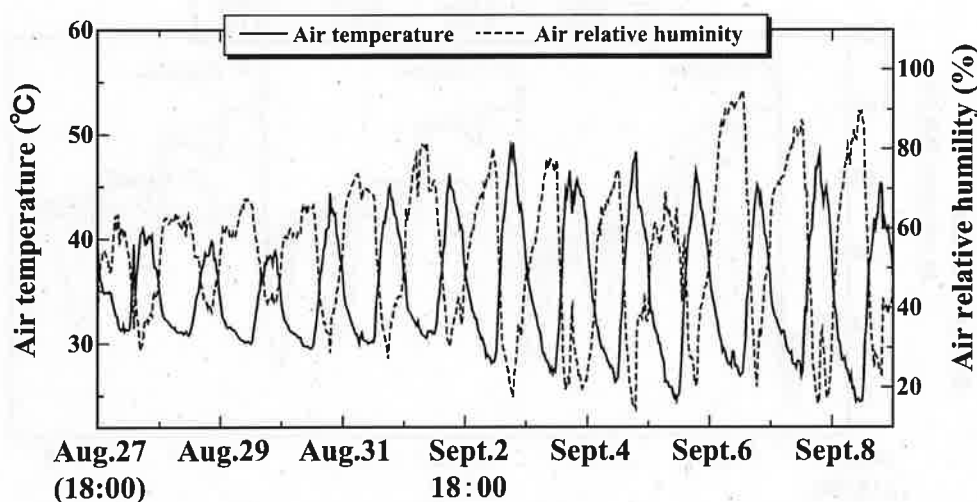


図3 気温および空気相対湿度の経時変化 (8月27日~9月9日)

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 気象条件

図2および図3は、8月27日18:00より9月9日18:00までの試験地における全天日射量、天空長波放射量、風速および空気中の温・湿度の経時変化をそれぞれ示す。なお、8月27日18:00から9月1日9:00までの長波放射データは欠測である。

図2は、全天日射量および風速の経時変化を示しており、測定期間中は快晴が続き、最大値は正午に約 $0.9\text{ kW/m}^2$ に達した。天空長波放射量は昼間に大きく、夜間に小さい。しかしながら、その日周期変動は小さく、平均値は $0.41\text{ kW/m}^2$ 、振幅は $0.08\text{ kW/m}^2$ であった。また、風速は8月27日から8月30日までの間で大きく、かつ不規則に変動した。その間の風速の最大値は $4.5\text{ m/s}$ に達した。その後、風速は弱

くなり、9月1日から規則的な日周期変動となり、夜間に小さく、昼間に大きい。

図3は大気の温・湿度の経時変化であり、最高気温は $50^\circ\text{C}$ 近くに、また日較差は約 $20^\circ\text{C}$ に達した。湿度は20%を下回る日があり、大気は蒸発能力の高いことが知れる。

#### 3.2 地温および土壌空隙相対湿度

図4および図5は、8月27日18:00から9月9日18:00に亘る地温 $T_s$ および土壌空隙相対湿度 $RH_s$ の経時変化をそれぞれ示す。図中の矢印で示される時点は、散水開始時刻(18:50)である。

地温 $T_s$ の日変動は、地表から下方に向かうにつれて小さくなり、位相遅れが増大する。地表面下 $0.01\text{ m}$ の $T_s$ について観ると、その最大値および最小値は、いずれの日も13:00頃および6:00頃に現れた。また、

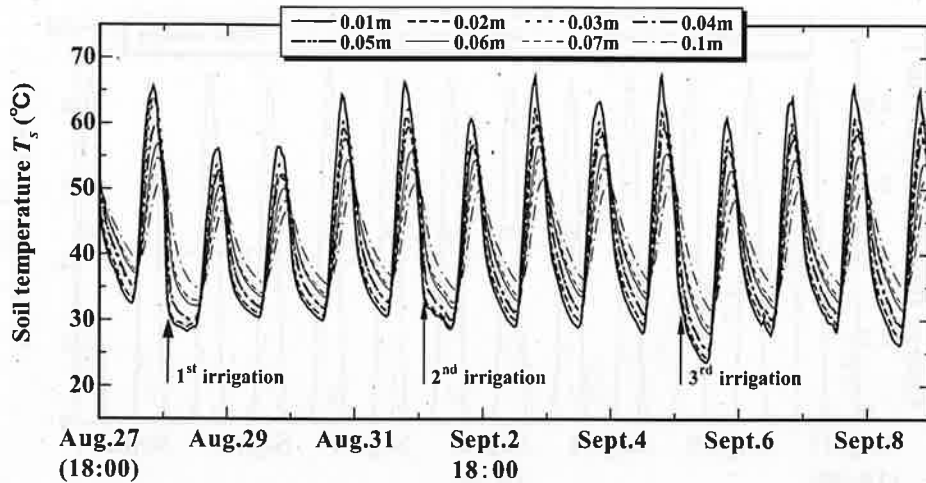


図4 土壌温度の経時変化 (8月27日～9月9日)

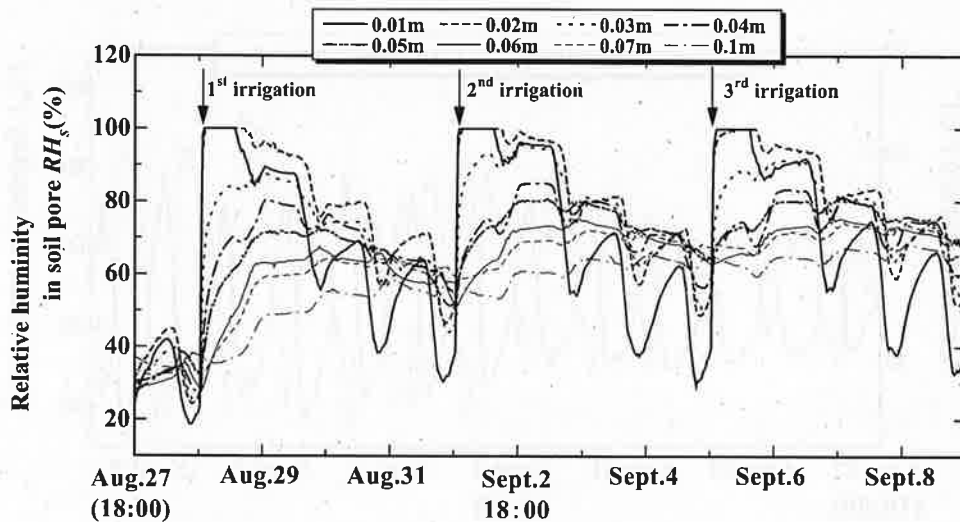


図5 土壌空隙相対湿度の経時変化 (8月27日～9月9日)

散水時  $T_s$  と散水水温の差が小さいことから、散水顕熱による  $T_s$  の変化は殆どなかった。散水翌日の地表面の  $T_s$  の最高地温は  $56^\circ\text{C}$  であり、散水当日のそれより約  $10^\circ\text{C}$  低くなった。これより、散水による地温上昇は蒸発潜熱により抑制されたことが分かる。しかしながら、散水から3日目になると、 $T_s$  の変化はほぼ散水前の状態に戻った。

1次散水前の  $RH_s$  は  $T_s$  と逆位相で日変動する。散水後、地表に近いほど  $RH_s$  の上昇は明確であり、深度が大きくなるほど、時間遅れは明瞭になる。ここで、1次散水の地表面下  $0.01\text{m}$  の  $RH_s$  に注目する。散水直後、 $RH_s$  は散水前の  $24\%$  から急激に上昇し、 $100\%$  に達した。その14時間後(8月29日8:00)、 $RH_s$  は  $100\%$  から減少し、日周期変動し始めた。その後、地表面下  $0.02\text{m}$  の  $RH_s$  も  $100\%$  から減少し、日周期変動し始めた。高野ら<sup>[6],[7]</sup>によると、 $RH_s$  は地表か

ら下方に向かって増大し、最大値に達した土壌深さが、概ね乾燥前線に相当することを指摘している。よって、この時点で地表面下  $0.01\text{m}$  までの表層土壌が乾燥しているものと推察される。なお、2次、3次散水後についても、1次散水期間と類似の傾向が観られた。

### 3.3 蒸発量

図6は、8月28日19:00から9月9日19:00に亘る累積蒸発フラックスの  $Q_v$  (実線)、および蒸発損失率(破線)の経時変化を示す(左軸が蒸発フラックス、右軸が蒸発損失率)。蒸発損失率は  $Q_v$  を散水フラックス  $I_v (=5.2\text{kg/m}^2)$  で除した値である。

図6より、各散水時間が夕方19:00にも関わらず、その後の累積蒸発フラックスの増加は著しい。また、 $Q_v$  の時間増加率は昼間大きく、夜間に小さくなるよ

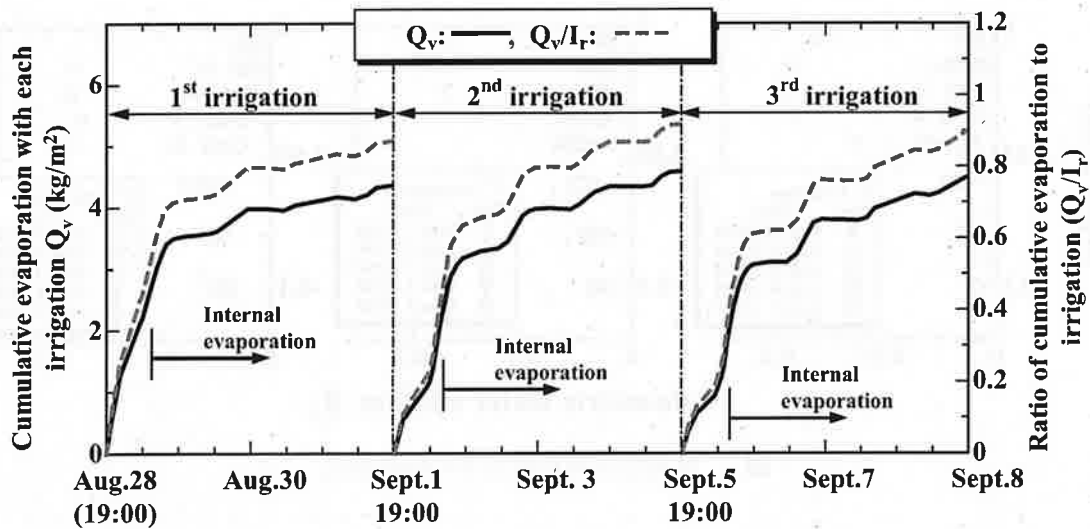


図6 累積蒸発フラックスおよび蒸発損失率の経時変化

うな日変化を繰り返した。散水14時間後、地表面下0.01mの相対湿度は100%から減少し始めたことから、8月28日19:00から8月29日8:00までの蒸発は表面蒸発期間と判断する。その後、蒸発は内部蒸発期間に移行して、蒸発量は日毎に逓減した。また、蒸発損失率を観ると、1次散水から24時間までに散水量の70%が蒸発により失われた。これに対し、2次、3次散水後の同時間での蒸発損失率は約60%であり、1次散水に比べて10%減少した。これは図2から分かるように、1次散水に比べて、2次、3次散水期間の風速が弱まったために、蒸発が鈍化したと考えられる。しかしながら、各散水実験終了時において、蒸発損失率はほぼ同じで90%であった。

### 3.4 液状水移動

図7は、各散水期間における体積含水率 $\theta_v$ の鉛直分布の経時変化を示す。

1次散水前(8月28日18:00)、カラム内の $\theta_v$ は0.02であり、土壌は気乾状態である。散水直後(8月28日19:00)、 $\theta_v$ は地表面下0.045mまでの範囲で増大した。その際、地表面下0.005mの $\theta_v$ は0.16に達した。その後、液状水の下方浸透および蒸発によって、地表付近の $\theta_v$ は減少した。目視より、地表面は散水翌日の8月29日朝には気乾状態であった。同図より、(i)散水の下方浸透は、せいぜい地表面下約0.06mまでに限られる、(ii)9月1日の $\theta_v$ から分かるように湿潤領域はほぼ消失し、水分状態はほぼ散水前に戻る、ことが理解できる。また、2次、3次散水後も1次散水と同じ水分変化が現れ、どちらも散水後1日間での水分減少が著しい。ただし、2次、3次散水直後(9月1日19:00、9月5日19:00)の $\theta_v$ の増加

は、1次散水とそれぞれ異なる。その原因は、散水の個人差によって、全散水量は同じであってもカラムの中に入った散水量が必ずしも等しくなかったと考えられる。

### 3.5 塩移動

図8は、各散水期間における含塩率 $S_c$ の鉛直分布の経時変化を示す。 $S_c$ は(含塩量/乾燥土壌質量) $\times 100$ (%)で与えられる。実験前に採集された試料の塩分濃度は全て0.4%であった。

まず、1次散水期間の含塩率分布に注目すると、散水によって地表面下0.035mまでの塩(8月28日19:00)は洗脱され、その下方0.035~0.07mの範囲に再配分(蓄積)された。この時、地表面下0.045mの含塩率は散水前の0.4%から1%まで増加し、全層での最大となった。その後、蒸発に伴う液状水の上方移動によって、蓄積された塩は地表に輸送されるために、 $S_c$ は徐々に減少した。それに対して、地表の $S_c$ は散水前で0.4%であったが、散水直後の洗脱によって0.07%まで減少した(8月28日18:00)。その後、地表の $S_c$ は下方からの塩供給によって増大するものの、最終的に0.3%に留まり、散水前の値を下回った(9月1日18:00)。

2次、3次散水期間の $S_c$ 分布は散水の影響を受け、1次散水期間のそれとは多少異なるが、散水期間終了時(9月5日18:00、9月9日18:00)の地表の $S_c$ は、1次散水と同じく、散水前のそれより低かった。

以上より、本散水条件では下方で再配分された塩は植物の根元域に残留するので、植物の生育に障害をもたらす可能性がある。



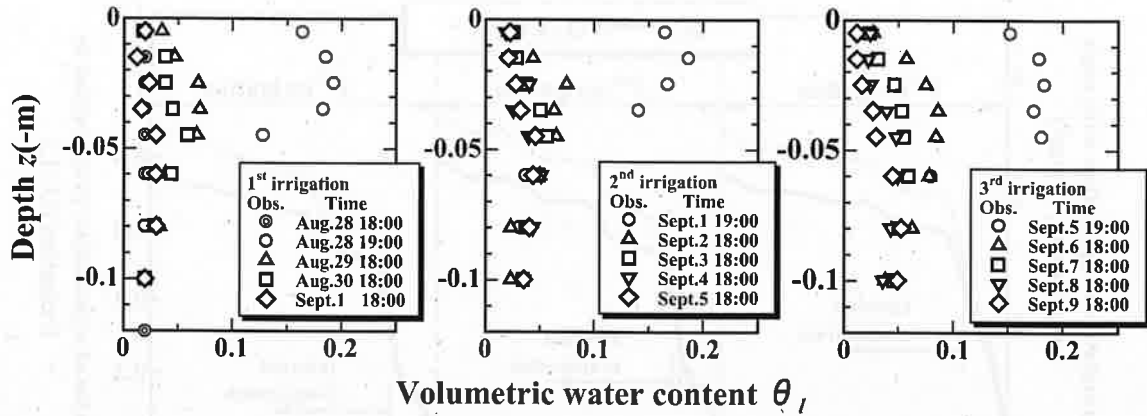


図7 体積含水率鉛直分布の経時変化

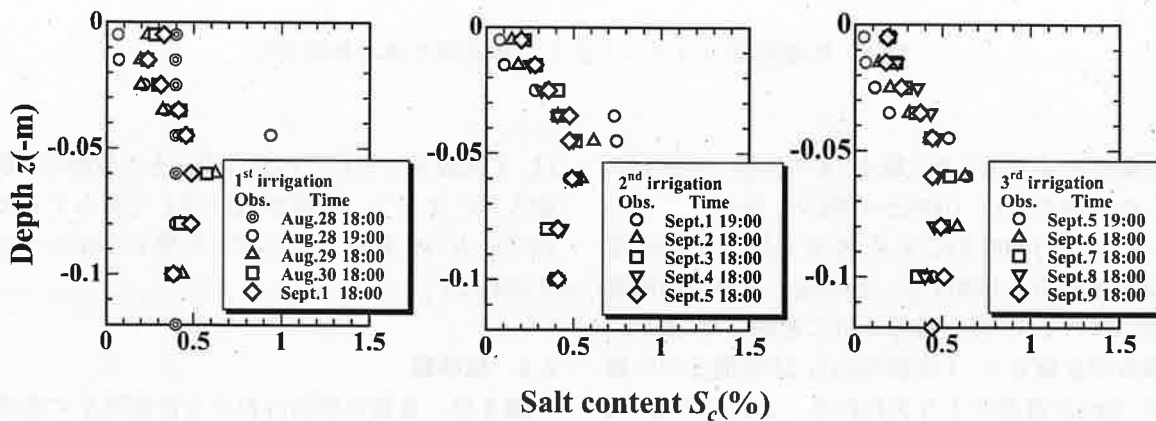


図8 含塩率鉛直分布の経時変化

#### 4. おわりに

乾燥地における土壌中の水分および塩移動特性を把握するために、乾燥地である中東のアラブ首長国連邦において、地域土壌を用いた散水-蒸発野外実験を行った。

以下に結論を列挙する。

- 1) 蒸発・乾燥実験によって、蒸発パンによる乾燥地での蒸発量の計測方法は簡便で有効であることが明らかになった。
- 2) 蒸発による土壌中の水分損失は散水後 24 時間まで最も大きく、散水量の 60~70%となった。
- 3) 散水後の蒸発潜熱により、地表付近の温度上昇は 2 日間程度抑制された。
- 4) 本実験方法は、乾燥地における散水-蒸発に伴う土壌中の塩移動の追跡に相応しい。
- 5) 本散水による洗脱およびその後の蒸発による上向き塩移動では、土壌中の全塩分を地表で取り除くことはできないことが分かった。

#### 謝辞

最後に、本研究の一部は湖北省自然科学基金(2006ABA290)の支援を受けて行われた。ここに、謝意を表す。

#### 参考文献

- [1] Fritton, D. D., Kirkham, D. and Shaw, R. H. : Soil water and chloride redistribution under various evaporation potentials, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Vol.31, pp. 599-603, (1967).
- [2] 安部政雄: 飽和供試体の乾燥過程における塩類集積形態-塩類集積機構とその対策に関する土壌物理学的研究(II)-, 農業土木学会論文集, No. 106, pp. 61-71, (1982).
- [3] 安部政雄: 土性の相異と塩類集積特性との関係-塩類集積機構とその対策に関する土壌物理学的研究(I)-, 農業土木学会論文集, No.94, pp. 32-40, (1981).
- [4] 安部政雄: 土性, 飽和溶液濃度および乾燥レベルが異なる土壌のリーチング特性-塩類集積機構とその対策に関する土壌物理学的研究(III)-, 農業土木学会論文集,

No.114, pp. 49-59, (1984).

[5] 松川 進, 中野政詩: 結晶析出過程を含む土中の塩類集積, 農業土木学会論文集, No. 161, pp. 1-9, (1992).

[6] 高野保英, 福原輝幸, 佐藤邦明: 乾燥—不飽和土壌中の熱・液状水および蒸気状水移動の同時連成解析, 土木学

会論文集, No.635/II-49, pp. 13-19, (1999):

[7] 高野保英, 福原輝幸: アラブ首長国連邦における現地気象・水文観測—土壌温湿度法による灌水後の土壌蒸発・乾燥過程の評価—, 水工学論文集, 42, pp. 91-96, (1998).



## 公的賃貸住宅の分布実態に関する研究

清水 成俊\* 菊地 吉信\*\* 桜井 康宏\*

### The Study on The Actual State of Public Rental Housing's Distribution

Shigetoshi SHIMIZU\*, Yoshinobu KIKUCHI\*\* and Yasuhiro SAKURAI\*

(Received February 6, 2009)

The Japanese public rental houses have three types. They are rented by local authorities, by each prefecture and Urban Renaissance Agency Urban Renaissance Agency. The focus of this study is on these housing distributions. We tried to clear up the regional differences of these housing distributions.

**Key Words:** Public Housing, Authorities, Distribution, Urban Renaissance Agency

#### 1. 研究の背景と目的

戦後、日本の住宅政策は、終戦直後における 420 万戸に及ぶ絶対的な住宅不足の解消に始まっている。現在の独立行政法人都市再生機構の前身である日本住宅公団は、このような戦後の住宅戸数の絶対的不足に加えて、人口の急激な大都市集中による大都市地域での住宅難という状況を背景に、勤労者のための住宅を広域的に供給する機関として 1955 年に設立されている。

その後、住宅建設五箇年計画等のさまざまな政策努力がなされ、国民の旺盛な住宅需要、経済の高度成長を背景に住宅建設戸数は 1990 年ごろまで戦後ほぼ一貫して増加し、この結果、「住宅・土地統計調査」(総務省統計局)によると、1968 年には全国合計で、また 1973 年には全都道府県で住宅総数が世帯総数を上回るなど、住宅事情の着実な改善がなされてきた。<sup>[1]</sup>

しかし、その後の社会経済状況の大きな変化に伴い、

わが国にとって必要となる住宅政策は大きく変化してきており、公的賃貸住宅の供給主体についても、様々な議論がされてきた。それにより、日本住宅公団は住宅・都市整備公団、都市基盤整備公団、独立行政法人都市再生機構(以下「都市機構」という)と組織改編を重ねてきている。

平成 15 年に制定された独立行政法人都市再生機構法の第 3 条に「機構の目的」が記載されているが、それによると「独立行政法人都市再生機構は、機能的な都市活動及び豊かな都市生活を営む基盤の整備が社会経済情勢の変化に対応して十分に行われていない大都市及び地域社会の中心となる都市において、市街地の整備改善及び賃貸住宅の供給の支援に関する業務を行うことにより、社会経済情勢の変化に対応した都市機能の高度化及び居住環境の向上を通じてこれらの都市の再生を図るとともに、都市基盤整備公団から承継した賃貸住宅等の管理等に関する業務を行うことにより、良好な居住環境を備えた賃貸住宅の安定的な確保を図り、もって都市の健全な発展と国民生活の安定向上に寄与することを目的とする。」とされている。

本研究は、公的賃貸住宅供給の分布状況について、整理・分析をすることにより、わが国における住宅政策の課題を明らかにし、公的賃貸住宅の供給主体についての検討に資することを目的とするものである。

\* 大学院工学研究科ファイバークロニクス工学専攻  
独立行政法人 都市再生機構

\*\* 大学院工学研究科建築建設工学専攻

\* Fiber Amenity Engineering Course, Graduate School of Engineering  
Urban Renaissance Agency

\*\* Architecture and Civil Engineering Course, Graduate School of  
Engineering

## 2. 研究の方法

2007 年末における旧公団賃貸住宅（現都市機構賃貸住宅）は全国で1805団地存在し、所在地の地方公共団体の数は224になる（東京都の特別区はそれぞれ単独の公共団体として集計した）。

そこで都市機構賃貸住宅の所在地における、都道府県営住宅、市区町村による賃貸住宅の戸数を調べ、その都市機構賃貸住宅戸数、県営住宅戸数及び公営住宅戸数の、公共団体の世帯数に対する割合を算出した。その都市機構賃貸住宅、県営住宅、公営住宅の世帯数に対する割合の合計を100とし、都市機構賃貸住宅が存在する地方公共団体における各公的賃貸住宅の分布状況、賃貸住宅供給主体のウェートの違いについて明らかにすることを試みた。

その際、公的賃貸住宅の全世帯に対する割合、各地方公共団体の人口規模、都市圏、高齢化の進捗状況、普通出生率などの条件別に公的賃貸住宅の供給主体がどのような供給バランスになっているのかを明確に表現するために、三角グラフによる表現を試みた。三角グラフ内のポイントは、すべて、都市機構賃貸住宅が存在する個々の地方公共団体を表している。

## 3. 都市機構が存在する都市における公的賃貸住宅の分布状況

### 3.1 分布状況

2007 年末における全国の都市機構賃貸住宅の分布状況は表1のとおりである。また、都市機構賃貸住宅の存在する地方公共団体を都市圏別に整理したものを表2に示した。供給地域は概ね4大都市圏に集中しており、特に、首都圏における管理戸数だけで50%を越えている。これは、大都市地域での住宅難に対応し、住宅供給を進めてきたことが現れており、四大都市圏における勤労者の居住水準に大きな役割を果たしたと言って差し支えないと思われる。<sup>[2]</sup>

### 3.2 公的賃貸住宅の全世帯に対する割合別

都市機構賃貸住宅が存在する公共団体における公的賃貸住宅の全世帯に対する割合別に供給主体によるウェートの違いを検証したグラフが図1、図2、図3である。各々公的賃貸住宅の全世帯に対する割合が5%未満、5%以上10%未満、10%以上の条件別に比較を行った。この比較により、以下の事項が明らかになった。なお、グラフ上の「UR 賃貸住宅」は都市機構賃貸住宅を示している。

都道府県名	公共団体数	団地数
北海道	6市	44
宮城県	1市	16
茨城県	5市	18
埼玉県	29市1町	157
千葉県	15市1村	116
東京都	23区23市	443
神奈川県	13市	215
新潟県	2市	2
富山県	1市	1
石川県	1市	2
岐阜県	1市	2
静岡県	3市	7
愛知県	17市3町	137
三重県	4市	8
滋賀県	1市	4
京都府	5市2町	51
大阪府	30市1町	229
兵庫県	10市	125
奈良県	5市3町	23
和歌山県	1市	3
岡山県	1市	1
広島県	1市	12
山口県	2市	7
香川県	1市	1
高知県	1市	1
福岡県	7市	169
長崎県	1市	1
熊本県	1市	3
宮崎県	1市	2
鹿児島県	1市	5
合計	224	1805

表1 都道府県別 都市機構賃貸住宅立地状況

圏域名	都道府県名	団地数	構成比
首都圏	埼玉県	931	51.6%
	千葉県		
	東京都		
	神奈川県		
中部圏	愛知県	137	7.6%
関西圏	京都府	428	23.7%
	大阪府		
	兵庫県		
	奈良県		
福岡圏	福岡県	167	9.3%
その他		142	7.8%
合計		1805	100%

表2 圏域別 都市機構賃貸住宅立地状況

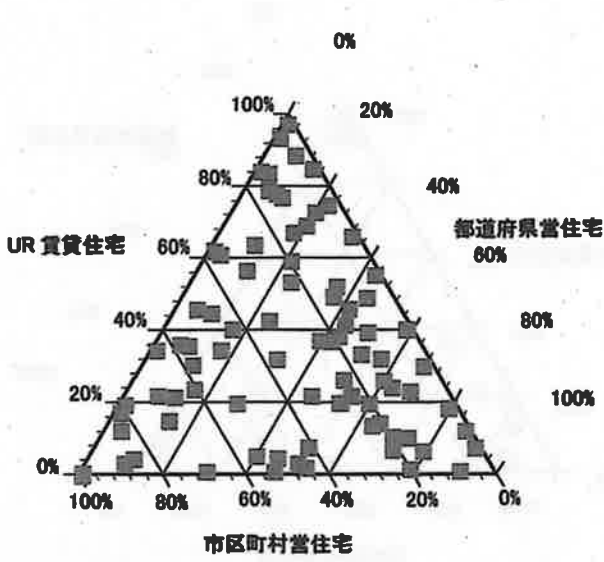


図1 全世帯に対する割合が5%未満

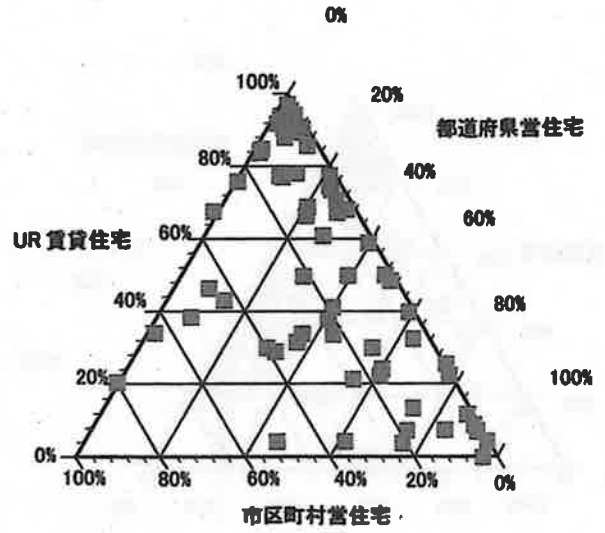


図4 人口10万人未満

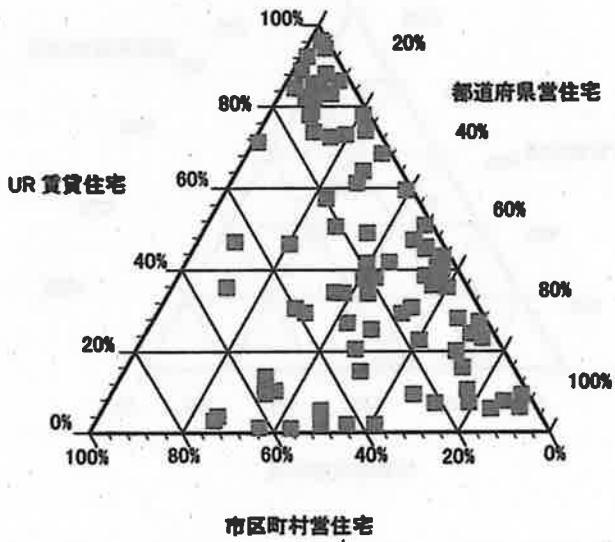


図2 全世帯に対する割合が5%以上10%未満

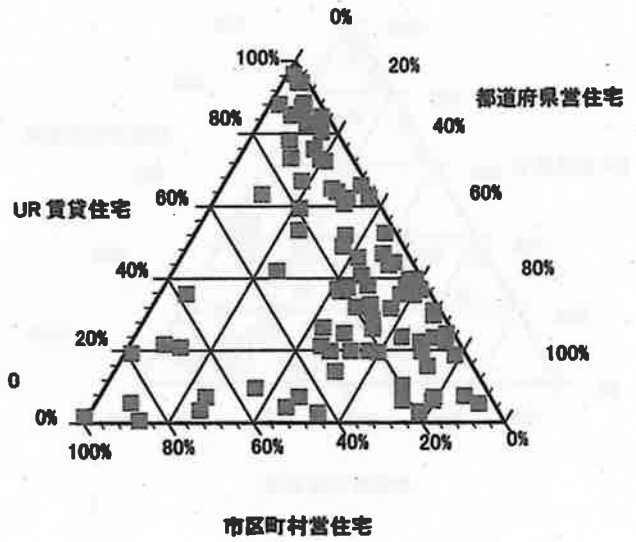


図5 人口10万人以上30万人未満

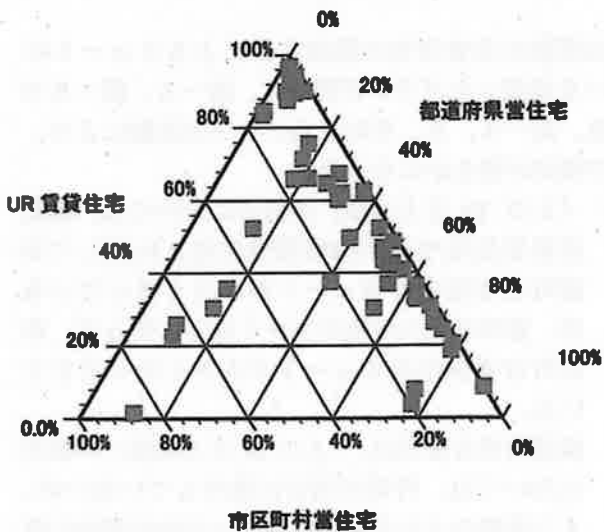


図3 全世帯に対する割合10%以上

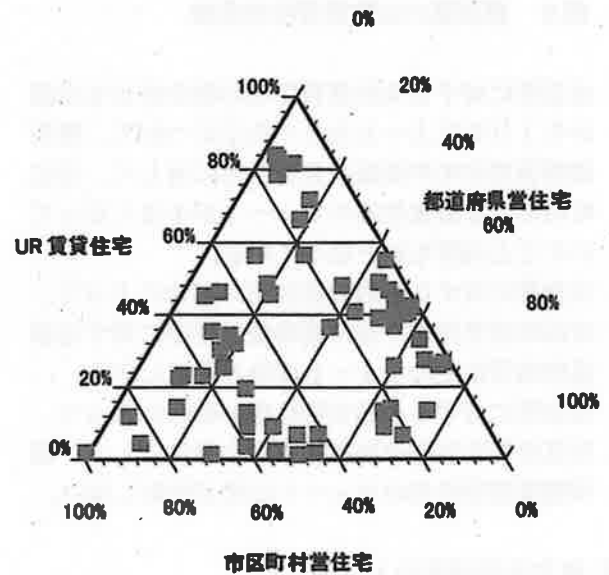


図6 人口30万人以上

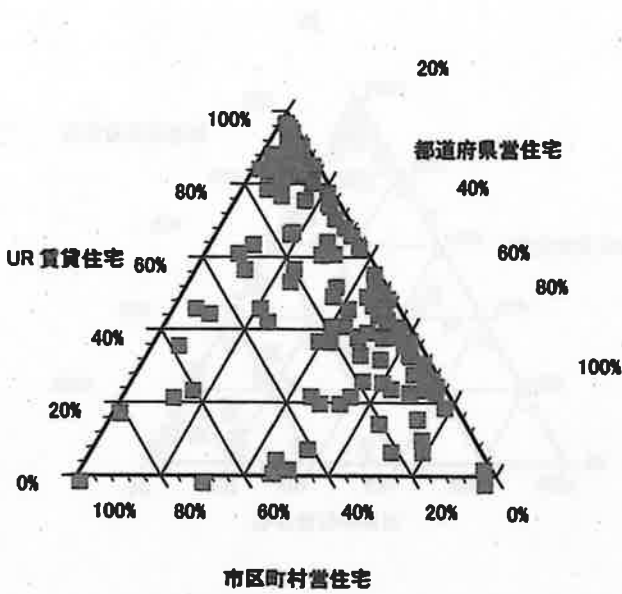


図7 首都圏の公的賃貸住宅状況

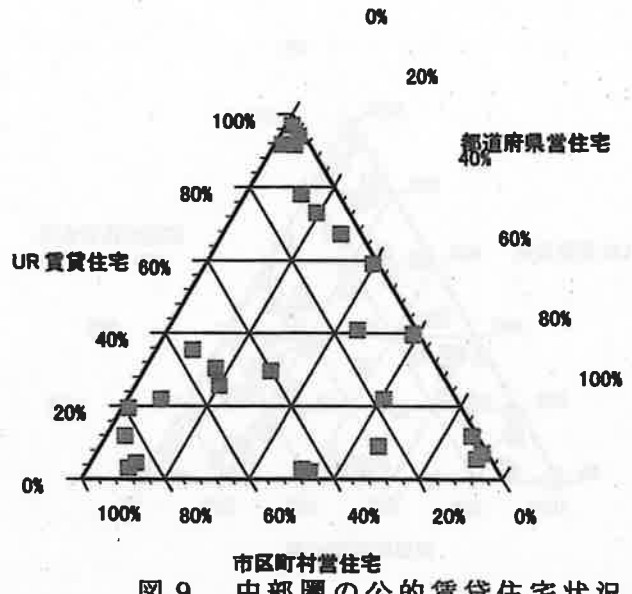


図9 中部圏の公的賃貸住宅状況

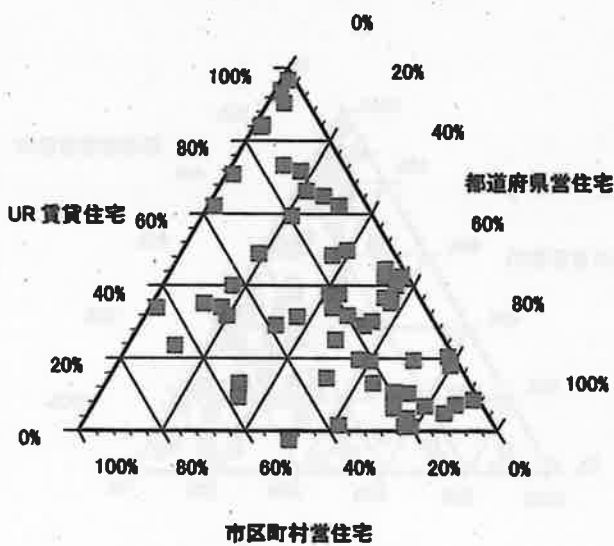


図8 関西圏の公的賃貸住宅状況

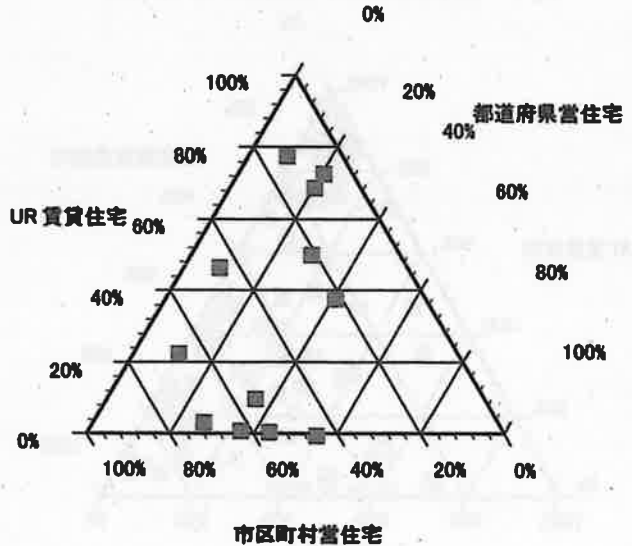


図10 九州圏の公的賃貸住宅状況

- ① 全世帯に対する公的賃貸住宅の割合が5%未満から10%以上へと大きくなるにつれて、都市機構賃貸住宅や都道府県営住宅に対して、市区町村による公営住宅のウェイトが小さくなっていくことが明らかとなっている。
- ② 全世帯に対する公的賃貸住宅の割合によって、市区町村営住宅や都市機構賃貸住宅に対する都道府県営住宅のウェイトは殆ど変化しない。
- ③ 全世帯に対する公的賃貸住宅の割合によって、市区町村営住宅や都道府県営住宅に対して、都市機構賃貸住宅のウェイトは殆ど変化しない。

### 3.3 地方公共団体の人口規模別

都市機構賃貸住宅の存在する地方公共団体の人

口規模別に賃貸住宅の供給主体によるウェイトの違いを検証したグラフが図-4、図-5、図-6である。図-4、5、6の三角グラフの比較により、次の傾向が明らかになった。

- ① 「人口10万人未満」の都市においては、都道府県営住宅や都市機構賃貸住宅と比較して市区町村営住宅のウェイトが小さくなっているが、都市の人口規模が大きくなるに従って、市区町村営住宅のウェイトが大きくなってきている。
- ② 都道府県営住宅は、「人口10万人未満」の都市においては、特定の割合に集中していないが、人口規模の大きな都市は40%~60%の割合に集中する傾向にある。

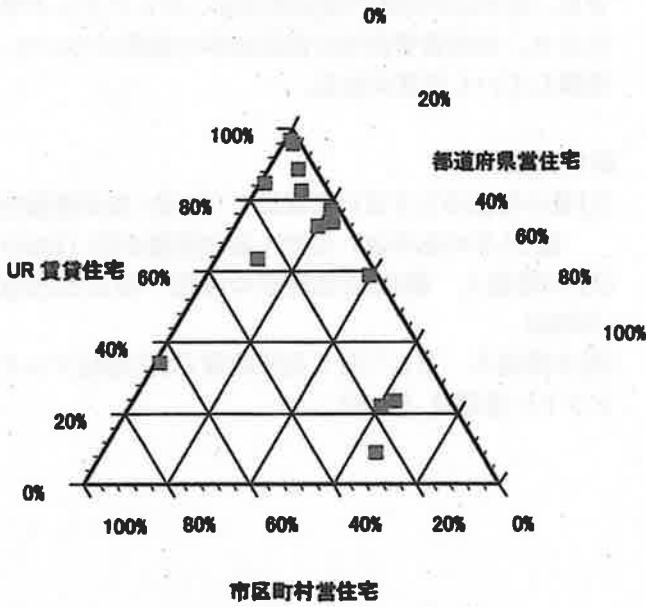


図 11 高齢化社会（高齢化率 7%~14%）15 都市

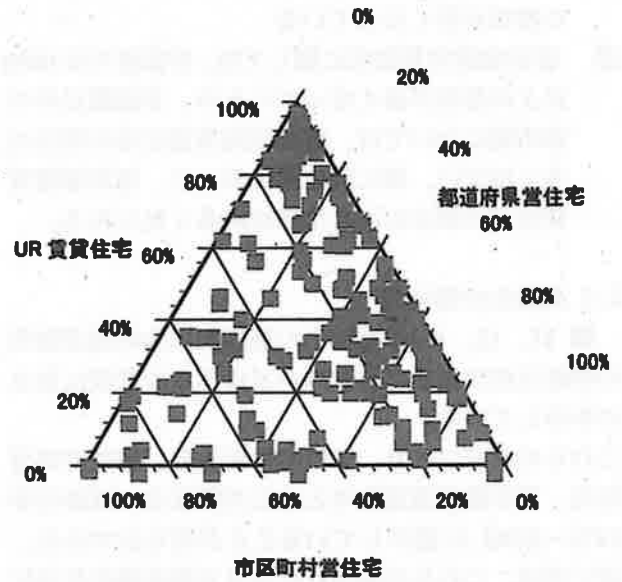


図 14 普通出生率 10.0 未満

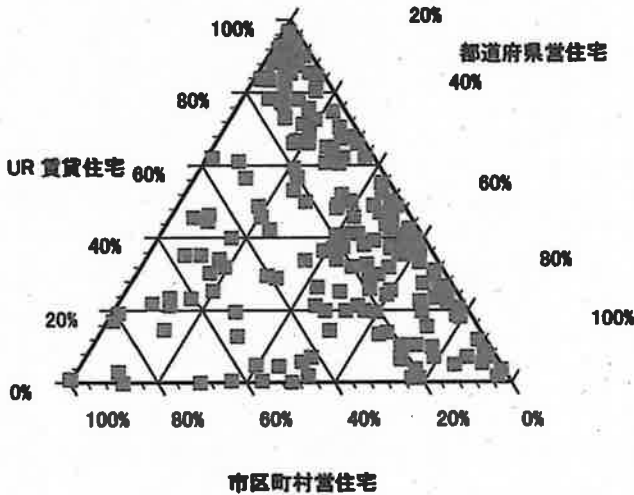


図 12 高齢社会（高齢化率 14%~21%）190 都市

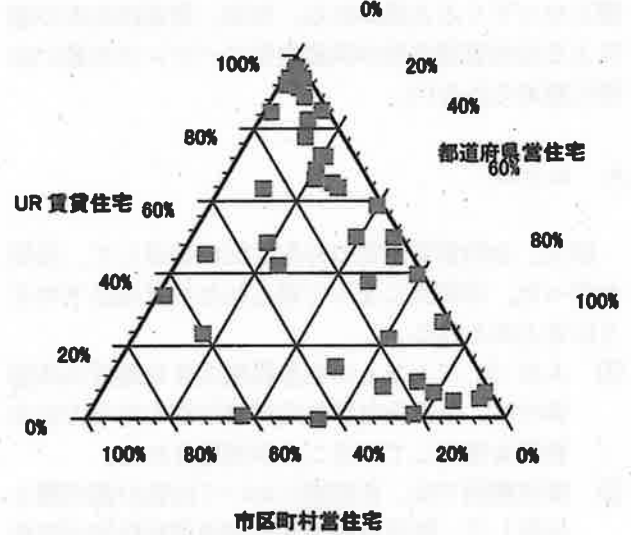


図 15 普通出生率 10.0 以上

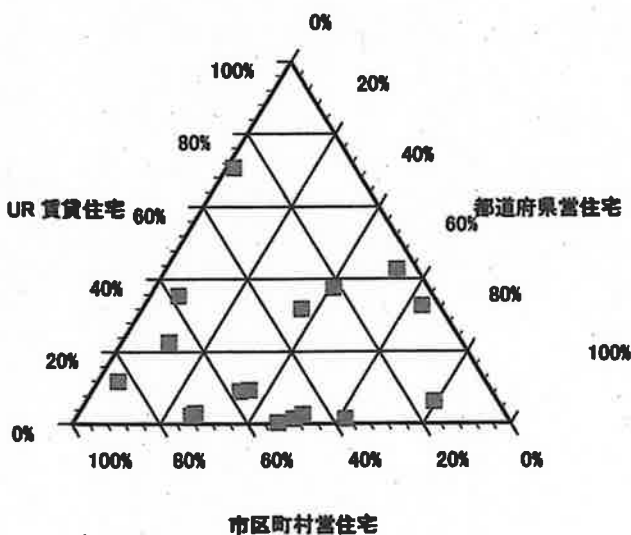


図 13 超高齢社会（高齢化率 21%~）19 都市

③ 「人口 10 万人未満」、「人口 10 万人以上 30 万人未満」、「人口 30 万人以上」と都市の人口規模が大きくなるにつれて、都市機構賃貸住宅の割合が小さくなる傾向が見られる。

### 3.4 都市圏別 賃貸住宅供給状況

都市機構賃貸住宅が立地している公共団体は、全国で 224 の自治体になるが、その公共団体を都市圏別に分けて、公的賃貸住宅供給主体によるウェートの違いを表したグラフが図 7, 8, 9, 10 である。これらのグラフにより以下の内容が明らかになった。

① 市区町村営賃貸住宅に関しては、首都圏においては、20%未満の都市が多くなっている。



- ② 県営の賃貸住宅に関しては、関西圏で50%以上の都市が多くなっている
- ③ 都市機構賃貸住宅に関しては、首都圏では50%以上の都市が多くなっているが、首都圏以外の都市圏においては、都市機構賃貸住宅の割合は多くはない。特に関西圏において、都市機構賃貸住宅の割合の小さな都市が多く見られる。

### 3.5 高齢化の進捗別

図 11、12、13、は高齢化の進捗別に公的賃貸住宅の供給主体によるバランスがどのような状況にあるのか示している。

これらのグラフより、市区町村営住宅、都道府県営住宅、都市機構賃貸住宅ともに高齢社会（高齢化率14%～21%）に集中していることが明らかである。近い将来、これらの都市はそのまま超高齢化社会に進んでいくことが予想されるため、早急な対応が必要となってくると思われる。なお、普通出生率の差による公的賃貸住宅の供給主体のバランスの違いは特に認められない。

## 4. まとめ

以上、公的賃貸住宅の分布状況に着目して、分析を行った。本研究によって得られた知見は以下のようによまとめられる。

- ① 人口 30 万人以上のある程度大きな地方公共団体では、公営住宅が公的賃貸住宅の中で大きな役割を果たしていることが推察される。
- ② 都市圏別では、首都圏においては他の都市圏と比較して、都道府県や都市機構賃貸住宅が住宅の確保という点で大きな役割を果たしていることが推察された。
- ③ 都市機構賃貸住宅が存在する都市においては、高齢化が進んでおり、居住者の高齢化に備えた対策が喫緊の課題になりつつある。

## 5. 今後の課題

近年、国の財政悪化に伴い、国の住宅政策について見直しが図られ、公的住宅の住宅政策上の役割は既に終わっている、とする議論がなされているようである。<sup>[3]</sup>

しかし、最近の公営住宅の募集倍率の高さをみると、公的賃貸住宅に対する社会的要請は大きいのではないかと思われる。

今後は、公的賃貸住宅の都市圏における距離圏別の分析や地方公共団体の財政力との関係を分析し、

また、地方公共団体の政策担当者へのヒアリング等により、公的賃貸住宅の供給主体の現状について、把握していく必要がある。

### 参考文献

- [1] 豊かな都市とすまいを求めて（住宅・都市整備公団 10 年のあゆみ）住宅・都市整備公団（1991）
- [2] 本間義人 戦後住宅政策の検証 信山社出版（2004）
- [3] 本間義人 どこへ行く住宅政策（居住福祉ブックレット）東信堂（2006）

## 金沢の広見の空間的特徴 —コミュニティ形成の視点からの考察—

薬袋 奈美子\* 石原 周太郎\*

### Physical Characteristics of “Hiromi” Square in Kanazawa — Study for Community Building —

Namiko MINAI\* and Shutaro ISHIHARA\*

(Received February 6, 2009)

“Hiromi” is a small open space located in middle of roads in Kanazawa. There are many open spaces look like “Hiromi”, in center district of Kanazawa, that are planned and constructed during Edo period. This paper shows that there are many “Hiromi”'s surrounded by housing units and can be used as community open space. We can classify into 6 types by shape of “Hiromi”. Three road junction of Y shape is particularly located in housing district. Odd-shaped crossroads can provide space for flower pots or street furniture. Long shaped Hiromi may be used effectively by shop tenants and neighbor residents.

**Key Words** : Hiromi, Kanazawa, Community, Streets, Open Space,

#### 1. はじめに

##### 1.1 研究の背景及び既往研究

既成市街地におけるコミュニティ空間の形成方法には、様々な試みが見られる。特に世田谷区における密集市街地の狭隘道路の改善策の中で生まれる中途半端な大きさの土地をポケットパークとして利用するような整備は、多くの市街地で見られる方法である。しかし多くの場合、それは、道路を通行のために空け、車等の進入しない溜り場としての専用空間を設ける方法であり、コミュニティ内の共用空間を目的別に分別する方法であると言える。しかし限られたスペースの中で、より生活空間としてより豊かな空間を持つためには、道路を通行のための空間ではなく、生活の場としても位置づけることが重要である。そういった道路の形態を可能にし、より

豊かな生活空間創出の可能性の場として城下町の道路形状が今でも残る部分の多い金沢市街地内にあ

る「広見」が挙げられる。

金沢の「広見」についての研究は多くない。馬場先<sup>文1)</sup>は、名称の由来を諸文献を通じた推測を行っている。また、金沢の広見研究会<sup>文2)</sup>では、過去の地図と照合した上で、現在残る広見がどこにあり、その中の幾つかの広見周辺住民に対して、現状の使い方について尋ねている。

##### 1.2 目的と調査の方法

広見は、金沢市内にある道路空間の一部で、通常の部分よりも少し道路幅の広がったスポットを指す言葉である。本稿では、このようなスポットの今後のまちづくり・コミュニティ形成のために活用方法と類似した空間の整備方法を検討するための基礎的資料を得るために、広見とその周辺の空間的特長を把握することを目的とする。

そのために、現在でも確認できる広見の場所を文献等を用いて特定し現地での状況を確認した上で、その周辺の建物がどのように建てられ、また広見に面した部分にどのような物を置いているのかを調査する。なお現地調査は、2007年6月から9月に現地を踏査し、周辺の建物の状況等を確認した。

\* 建築建設工学専攻

\* Architecture and Civil Engineering Course, Graduate School of Engineering

## 2. 広見の概要

### 2.1 歴史的背景

金沢市内の広見の語源やその成立過程について明確に記す資料は少ない。しかし、馬場先<sup>注1</sup>は、戦国後期に成立した金沢城下町には、平山城である防衛上の地形的欠点を補う、暴政戦略的な都市計画を行って形成されたまちだと指摘する。そして「広見の多くは関門となる枅形としての目的で意図的に配置され、その後、防火目的として造られた広小路としての役割も付加されていったと考えられる。」とする。広見の役割としては、延焼防止のための日除け地として藩政時代に設けられた場所で、盆踊り等の行事、辻説法、雪捨て場等として、地区住民の生活に密接にかかわる空間として活用されてきていたという。また文政期（1830年頃）の「金沢草図」及び「金沢測量図籍」をもとにして作成された街路も渦の整理から、広見数は395個あったものとされている<sup>注2</sup>。しかしまちの様子が変化するとともに、例えば道路が拡幅され、道の中に取り込まれていき、或いは住宅やその他建物が広見にかかるように建つ等して、広見も変わっていった。

### 2.2 広見の位置

本研究では、金沢市文化財保護課・金沢の広見研究会による調査で抽出された現在の地図上で確認しうる延宝期及び文政期の地図にある広見50ヶ所のうち、現在でも道路の形状が一部広がっており、道路として一般の通行に供されているもの34箇所を調査対象として抽出した。図1に抽出した広見の場所を図示する。またこれらの広見の名称は、表1に示すとおりであり、これらの名称は、金沢の広見研究会<sup>注2</sup>の示すものを用いる。なお、広見に類した空間は、金沢市内の古くからある地域に散見されるが、今回は古地図に確認されたものを基にする。

広見の場所を見ると、現在確認できるものは、金沢市中心市街地の中の、金沢城や兼六園といった中心部の周辺よりは、少し離れた場所ではあるが、犀川、浅野川に挟まれた市街地内に多いことがわかる。これは、城から外れた城下町内に広見が設けられていたことによるもので、城のあった部分にはそもそも広見が置かれていなかった<sup>注3</sup>ことが背景にある。金沢城から犀川・浅野川に平行する軸沿いに確認される広見は少ない。しかし文政期の地図にはこれらの場所にも確認される<sup>注4</sup>。この背景には、北西側には北陸線が通り金沢駅ができ、駅周辺から市街

地へかけての開発・整備が活発に行われる中で、広見が吸収されていったことが推測される。南東方向へ向けた広見の消滅が多い背景には、金沢大学を始めとした大型の公共施設が設置され都市の開発が進んだこと、それに伴い従来それほど広幅員ではなかった道路が拡幅され吸収されたことが推測される。

つまり現在確認される広見は、積極的な都市整備・開発の行われなかった城よりは少し離れた下町界隈及び東茶屋に代表されるような遊興街といった場所である。金沢でも居住地の郊外化が進み、市街地内での居住地確保、今後のコミュニティの継続・再生といった点からも重要な場所に残っていると言えよう。

表1 調査対象広見の番号と名称

番号	名称	番号	名称
1	笠市町の広見	18	八坂下の広見
2	昌永橋詰の広見	19	木曾坂下の広見
3	瓢箪町の広見	20	桜町の広見
4	安江町の広見	21	横山町の広見
5	本町二丁目の広見	22	浅野川河畔の広見
6	高厳禅寺前の広見	23	材木町の広見
7	長土塀二丁目の広見	24	兼六元町の広見
8	法船寺の広見	25	浅野川大橋左岸の広見
9	香林坊の広見	26	浅野川大橋右岸の広見
10	柿木畑の広見	27	ひがしの広見
11	里見町の広見	28	東山一丁目の広見
12	油車の広見	28	全昌寺前の広見
13	千日町の広見	30	森山二丁目の広見
14	六斗の広見	31	彦三緑地前の広見
15	菊川一丁目の広見	32	彦三一丁目の広見
16	本多町の広見	33	尾張町二丁目の広見
17	宝円寺前の広見	34	長町三丁目の広見

## 3. 広見の立地と道路の概況

### 3.1 周辺道路の状況

#### (1) 広見の面積

広見の面積と、何本の道路が広見に接続しているのかを整理したものが、表2である。広見の面積については、参考文献2に用いられているものを使用している。

面積別に広見の数を整理すると、200㎡以下の小規模なものが全体の約三分の一を占め、比較的多いことがわかる。これは、幹線道路では既に広見が消

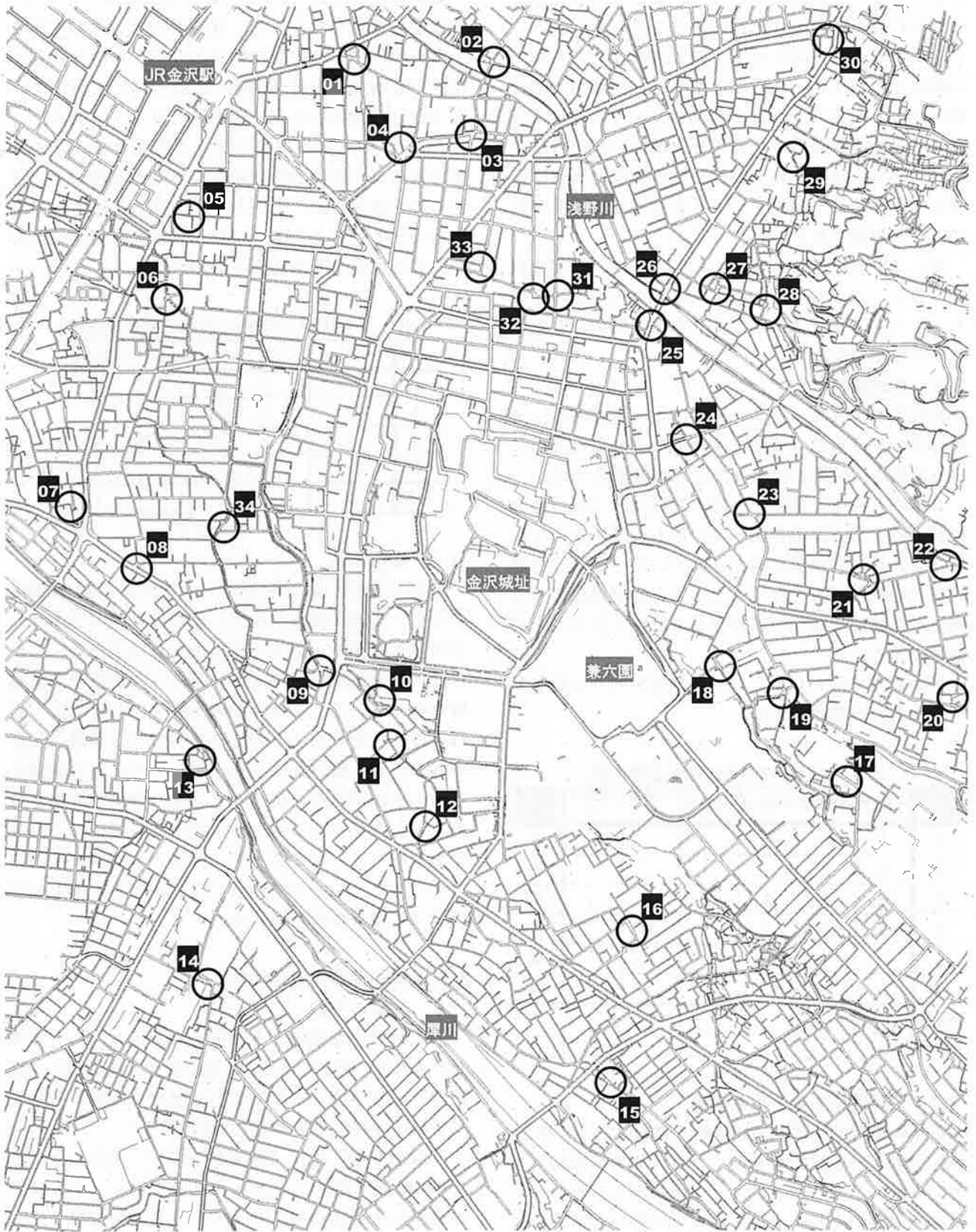


図1 金沢市内の調査対象広見の位置

え、住宅地内で細い道路に面している広見が残っているということが背景にあらう。もともと広見はそういった場所に計画されたということもある。

しかし一方で、800 m<sup>2</sup>以上の大規模なものも幾つか確認される<sup>21.5)</sup>。これらを見ると、浅野川大橋の両端にある広見のように、もともとまちの要となる場所に多くの交通量があることを前提に設置された広見であり、延焼防止空間としての機能と同時に、多くの人が集まり交流することを意図して設置されたことが推測される。

更に200 m<sup>2</sup>以下の広見について、細かい面積を確認すると、50 m<sup>2</sup>以下のもの1本に加え100 m<sup>2</sup>以下のものは5本あり、10m四方よりも小さい広見もあることが確認できる。

### (2) 接続道路本数

接続道路本数の一番多いものは、4本であり、2番目が3本である。所謂2本の道の交わる交差点のような場所に位置付けられたことが推測される。

2本のもは、道路の一部が鉤型に広がったものが広見としての形を保っているものである。これは、橋とその両袂が広見とされている。複数の道路の交差店的な場所でなくとも、川との交差点である橋という特別な空間が広見として形作られたことが確認できる。

多いものでは、6本、7本もの道が入り込む広見があることが確認できる。

表2 広見の面積別接続道路本数

接続道路数	~200 m <sup>2</sup>	~400 m <sup>2</sup>	~600 m <sup>2</sup>	~800 m <sup>2</sup>	~1000 m <sup>2</sup>	1000 m <sup>2</sup> ~	接続道路数計
2	1						1
3	6	2					8
4	6	4	2		1	1	12
5	1	2	1		1		5
6		1			1		2
7				6		3	6
面積別広見数	14	9	3	1	3	4	

### (3) 接続道路本数と広見面積

広見の面積別に接続道路本数を確認すると(表2)、400 m<sup>2</sup>以下の小規模なものに、3-4本が接続するというものが多い。このように小規模な広見が3-4本の道路の交わる交差点に広見が存在していることは、居住地の中での出会いの場としての機能を果たしやすい場所であり、また今後の住環境を考える上で、コミュニケーションの場としての機能を持た

せやすい状況にあることが確認できる。

接続道路が6本、7本といった具合に多いものは、大規模な広見に見られる。規模の大きいものであるから必然的に多くの細街路が入り込むわけであるが、広見内道路間に主従が明確に現れる場にも繋がる。

また、小規模な広見に限定して見ると(表3)、50 m<sup>2</sup>以下の大変小規模な広見も存在することが確認できるものの、200 m<sup>2</sup>を少し下回る程度の大きさのものが最も多いことがわかる。表3に示す広見全体と併せて見ると、150~400 m<sup>2</sup>程度のものが広見の中心的な大きさであることがわかる。

表3 小規模な広見の面積と接続道路数

	~50 m <sup>2</sup>	~100 m <sup>2</sup>	~150 m <sup>2</sup>	~200 m <sup>2</sup>
2				1
3	1	3	1	1
4		1	1	4
5				1
合計	1	4	1	7

### (4) 歩道の数

歩道のある広見の数は少ない。今回の対象34箇所のうち、歩道が設置されているのは6箇所であり、その多くは800 m<sup>2</sup>以上の大規模な広見である。これらは大きな道路の一部であったり、大規模な商業施設が面している。歩道が設置されている場所は、歩行者の安全を守ることでできる一方で、道路の殆どの部分が車の優先的に利用されるようになる特徴をも持つものである。広い通りでは、歩車が分離されることが大切であるが、小規模な広見でそのような状況となっていないことは、今後コミュニティ内のコミュニケーション空間として利用するにあたって、プラスに働く要素であらう。

## 3.2 広見の道路構成と形態

### (1) 分析の方法

広見の形を接続する道路との関係も含めて整理したものが、図2である。広見の形“大通り型”“細長型”“Y字型”“T字型”“延び十字型”そして“ずれ十字型”の6種類に分ける。

“大通り型”及び“細長型”は、いずれも主たる一本の道路で幅が広がった部分があり、そこに他の道路が入り込む形になっているものを分類した。また“Y字型”“T字型”は三叉路的な空間形態が主たる構成になっているものを分類した。十字路的な空間のものは“延び十字型”及び“ずれ十字型”とした。

大通り型	細長型	Y字型	T字型	延び十字型	ずれ十字型
 <p>04 安江町の広見</p>	 <p>14 六斗の広見</p>	 <p>08 法船寺の広見</p>	 <p>05 本町2丁目の広見</p>	 <p>02 昌永橋詰の広見</p>	 <p>01 笹市町の広見</p>
 <p>25 浅野川大橋左岸の広見</p>	 <p>16 本多町の広見</p>	 <p>10 柿木島の広見</p>	 <p>07 長土塚2丁目の広見</p>	 <p>03 翻筆町の広見</p>	 <p>19 木曾坂下の広見</p>
 <p>26 浅野川大橋右岸の広見</p>	 <p>17 宝円寺前の広見</p>	 <p>12 油車の広見</p>	 <p>28 東山1丁目の広見</p>	 <p>06 高嶺禅寺前の広見</p>	 <p>20 桜町の広見</p>
	 <p>18 八坂下の広見</p>	 <p>13 千日町の広見</p>	 <p>29 全昌寺前の広見</p>	 <p>09 香林坊の広見</p>	 <p>23 材木町の広見</p>
	 <p>21 横山町の広見</p>	 <p>15 菊川1丁目の広見</p>	 <p>33 尾張町2丁目の広見</p>	 <p>11 里見町の広見</p>	 <p>27 ひがしの広見</p>
		 <p>22 浅野川河畔の広見</p>		 <p>24 兼六元町の広見</p>	 <p>30 森山2丁目の広見</p>
		 <p>32 彦三1丁目の広見</p>		 <p>31 彦三緑地前の広見</p>	
		 <p>34 長町3丁目の広見</p>			

図2 広見の形状別分類



## (2) 大通り型

“大通り型”は、文字通り大通りの部分がそのままかつての広見と認識される場所であり、現在は通りの一部として、周辺から特別に差別化された広見空間として認識できる場所ではない。また大通りの中に取り込まれており、広見として何か特別な空間利用の可能性が今後生まれる場所ではない。

## (3) 細長型

“細長系”は、一本の道路の一部を拡幅したもので、特にその拡幅距離の長いものをさす。長くなった道路に何本もの道が入り込むように広見が構成されている。お寺の門前どおりや、橋の袂といった、地域の中でも象徴的な空間がそのようになっているものが見られる。

広見として幅広くとられた細長い部分に対して、複数の細い路地が入り込む形をしていることで、多くの人の集まりうる、一つのまとまった空間となっていると言えよう。

## (4) “Y字型”及び“T字型”

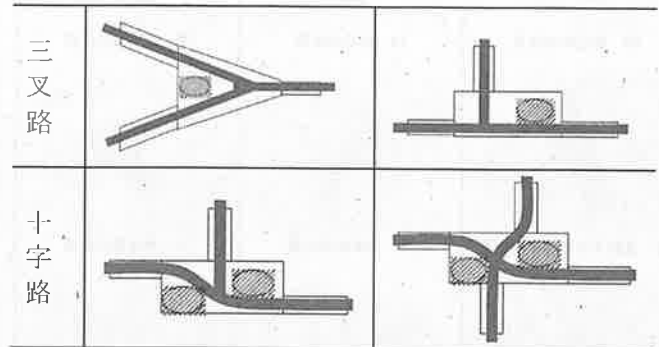
“Y字型”及び“T字型”は、いずれも三叉路的な空間形態をしているものである。

“Y字型”は、Y字状になった部分を含む三叉路状の中心部分が広見となっているもので、これらは小規模なものが多く、周辺も住宅地である。このような場所は、いずれも比較的大きな通りや川の近くで不規則に道の交わる部分にある。細い路地であるにも関わらずY字に交わることで、車の通行には制約が生じる。鋭角部分の三角形が広見としての役割を持っており、その中心の車等の通路とはならない部分では、ゼブラゾーンとなっており、車路としてのゆとり空間となっている。

“T字型”は、三叉路的な空間形態のうち、一本の道がT字状に行き止まるような空間構成をしているものをさす。真直ぐな道にT字に交わるタイプと鉤型に直線道路がずれた状態のところにT字に別の道が交わるタイプとがある。

鉤型の道に交わるタイプでは、鉤型部分のずれが広見のゆとり空間になっている。鉤型になっていることで車両等が、通り抜けのしにくい空間となり、またT字に交わることで一度停止をする空間となる。つまり鉤型タイプの広見は、そこまでの道にあった人・車両の流れに変化をつける空間となり、また同時に道路の流れから外れる部分ができることで(図3)、周辺の建物・敷地からの表出を受け入れる場所となりうる。こういったゆとり空間を持つことは密集市街地内での、その地区の個性を表現し、また

立ち話等の可能な空間として、コミュニティ形成に寄与する場であると考えられる。しかし現状では、このような空間は、車両のすれ違いのためのスペースや各住宅等への駐車場入り口として利用されており、コミュニケーションを誘発しやすい状況ではないものも見られる。



●印は広見内のゆとり空間

図3 広見の形と生じうるゆとり空間

一本の道に交わるタイプのものは、本町の広見に代表されるように、あまり大きなスペースではない。広見として通路以外の行動が誘発されるような状況ではない。

## (5) “延び十字型” “ずれ十字型”

ほぼ十字路に近いような交わり方をしている場所にある広見は、十字路うちの一本の道幅が広くなり交差点部分が延びるようにしてある“延び十字型”、及び直行する二本の路地のうちの一本がずれている“ずれ十字型”とに整理する。

“延び十字型”は、細い道路ではありながらも、長距離にわたって続いているような通りに位置しているものが多い。十字路の中で広がっている部分(広見として拡幅された部分が延びている方向)は、特に長いとおりの方であるとは限らないが、車なども通り抜け、また商店街の様態をとった場所もある。

“ずれ十字型”は、比較的大きな街路からは遠い奥まった場所にも散見される。十字路を構成する道の中には袋小路になっているものもあり、住宅地の中での広場的な位置付けになっているものもある。

## (6) 接続道路本数

広見に接続する道路の本数との関係を表4のように整理をして確かめる。大通り型、細長型のもの、5本平均をして5本以上の道が交じり合う場所であり、面積が広いこともあり、多くの人の動線が交じり合う場所であることが、確認できる。

三叉路的な形状のT字型では3本に近いが、Y字

型では、平均 3.6 本と比較的大きな平均値である。これは、Y 字型であるとは言っても、単純な Y 字路になっているのではなく、図 3 に示すように細い路地が一本入り込むような形のものが多いためである。十字路のものも 4 本以上が平均となっており、単純な十字路なのではなく、広見に向かって細い路地が入り込んでいる。

以上のように、広見は、主たる道路の流れ以外にも、細い路地が接続し、多くの人を通る可能性のある空間である。

表 4 広見の形別概要

形状種	構成要素数平均	平均広見面積	接続道路本数
大通り型	10.0	1060.0	6.7
細長型	13.2	848.0	5.0
Y字型	6.1	307.5	3.6
T字型	4.8	100.0	3.2
延び十字型	7.7	312.9	4.3
ずれ十字型	7.0	228.3	4.2



図 4 広見への道路接続状況

#### 4. 広見に面する敷地の状況

##### 4.1 広見周辺の構成

広見がどのような建物等に囲まれているのかを確かめる。広見は川等に面している場合もあり、必ずしも建物というわけではないので、構成要素として表現する。図 5 は、広見の大きさと構成要素数の関係を整理したものである。小さい広見は少なく、大きな広見は多いという傾向があるものの、大きな広見でも構成要素の少ないものもある。これは、大きな広見に面して大きな敷地の神社や個人宅、或いは商業施設が立地しているためである。

例えば浅野川右岸の広見 (26) は、広い道路に取り込まれた形の広見であり、大通りに面して大規模なビルが建っているために、構成要素は少ない。

一方千日町の広見 (13) は、Y 字路の小さな広見であるが、小規模な住宅が沢山立ち並ぶ場所にあるために、構成要素数は多い。

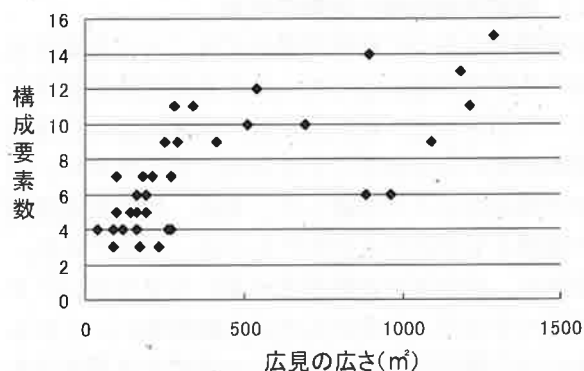


図 5 広見の形態と接続道路本数

##### 4.2 広見周辺の指定用途地域

広見周辺がどのような用途地域に市指定されているのかを整理したものが、表 5 である。住居系の用途指定のものが多いものの、第一種住居地域のもが多く、比較的立て込んでいて、かつ雑多な用途の建物が建ちうる用途指定であると言える。また、大きな街路に近い部分や、街路そのものに該当している広見は、商業地域等の指定を受けている。

表 5 広見周辺の指定用途地域

指定用途地域名	広見数	用途混在状況	
		近商	商業
住居系	第一種中高層	1	1
	第二種中高層	3	
	第一種住居	11	1, 2
	第二種住居		1
	準住居		1, 1
用途混在		8	
商業系	近隣商業	3	2
	商業	8	

イタリック体文字の混在用途の表示は3用途が混在するものを指す。近隣商業にある第一種住居及び準住居と、商業地域にあるものは、第一種住居及び第二種住居のものと、第一種住居と準住居のものがある。

広見を含む道路が指定用途地域の境界線になっているものもある。商業系と住居系との用途混在場所になっていて、広見の位置付けられている道路が、周辺地域の中での大街道の沿道に指定されている商業系用途地域から、住居系への用途となる場所である。つまり、住居系地域への入り口としての位置付けにある空間と言えよう。



#### 4.3 広見周辺の建物用途

##### (1) 指定用途地域と実際の用途

目視調査に基づく建物用途を広見ごとに半数以上を占める建物用途に応じて、各広見の建物用途タイプとして整理した。建物用途は、広見に面した部分の空間の使い方をすることを目的とするために、一層目の用途を以って分析した。更に、指定用途地域との関係をも含めてまとめたものが、表6である。

全体に、住居系の建物用途の多い広見が多いことが確認できるが、混合のものも比較的多い。これらのものは店舗併用住宅と住宅との混在する場所である。店舗併用住宅が、必ずしも活気ある店舗として存在するとは言いがたいが、日常的な生活を支える拠点の一つとしての役割を担う空間である、或いはかつてそうであったことが推測できる。

また指定用途地域と実態とはほぼ合致する。

表6 指定用途地域と実際の建物用途

		住宅	混合	商業	その他
住居	第一種中高層				1
	第二種中高層	2	1		
	第一種住居	8	2	1	
用途混在		5	2	1	
商業	近隣商業	1	2		
	商業	1	2	5	
合計		17	9	7	1
指定用途地域		15	8	11	

##### (2) 広見の大きさと周辺建物の用途

広見の面積と周辺にある建物の用途との関係は表7のようになる。小規模な広見には、住居系の建物が多く建ち、大規模な広見には商業系のものが建っていることが確認できる。特に1000㎡のような広見で商業系建物が多数を占めるものは、大通りであることもあり、大規模なビルもある。しかし広い広見であっても住宅と商店とが見られる混合の場では、商業施設は小規模な店舗併用住宅の類が多い。

表7 広見の面積と周辺の建物用途

	住居	混合	商業	その他
~200㎡	9	3	1	1
~400㎡	6	2	1	
~600㎡		2	1	
~800㎡	1			
~1000㎡	2		2	
1000㎡~		3	1	

##### (3) 広見の形と周辺建物の用途

広見の形状と周辺にある建物の用途との関係を見る(表8)。Y字路型の広見周辺には、住居系の建物が多く、十字路型の広見周辺では商業系の建物の利用が多い。十字路という2本の大きな通行の流れの交わるような場所にある広見であることの特徴であるとも言えよう。一方三叉路系の広見、特にY字路型には住宅に囲まれているものが多い。

また指定されている用途との整合を確認すると、ほぼ同程度の数値であることがわかる。

表8 広見の形状と周辺の建物用途

		住居	混合	商業	その他
広見の形	大通り		1	2	
	細長型	2	3		
	Y字路	6	1	1	
	T字路	2	2		1
	延び十字型	4	1	2	
	ずれ十字型	3	1	2	
合計		17	9	7	1

広見周辺に神社のあるものは7つあり、特にそのうち2つについては、3神社の立地する広見である。神社というかつて生活の中で一つの拠点的公共空間であった場所が広見とリンクして設置されたり使われたりしていたことが想像される。特に3広見については、細長型を、そして2つが細長型、また神社を行き止まりの先とするT字路型のものが1つと、広見が神社の参道的位置付けとなっていることがわかる。

川が接する広見が3ヶ所あるが、これらはいずれも所謂橋詰めであり、多くの人の動線の集中する場所である。また金沢市内には、多くの用水が張り巡らされているが、現在でも開渠のままの用水に接する広見が6ヶ所確認できる。

#### 4.4 建物階層数

広見周辺の建物階層数を、建物ごとに調べると、殆どが3層以下である。4層以上のものは10広見に21棟あるのみで殆どが5層以下である。7層が2ヶ所に8層が1箇所にあるのみである。7層以上のものはいずれも大規模商業施設の密集する地域である。これらの例外的なものを除いては、広見周辺には低層のものしか建てられていない。

#### 4.5 表出とあふれ出し

本調査では、表出としては、植木鉢や植木といった住環境を良くし、植物の世話や見ることを通して広見でのコミュニケーションを促進する要素を取り上げる。またあふれ出しとして生活用品が置かれているものについて取り上げる。

表9はこれらのものについて構成要素数に対する割合を整理したものである。植木鉢のような誰でも簡単に設置することの可能なものは、十字型の広見や細長い広見に見られる。4割の構成要素に植木鉢が置かれている。

表9 広見の形別広見の表出

形状種	構成要素数平均	平均広見面積	構成要素に対する割合		
			植木鉢	植栽	生活用品のあふれ出し
大通り型	10.0	1060.0	2.9	4.2	0.9
細長型	13.2	848.0	4.4	5.4	4.2
Y字型	6.1	307.5	2.9	3.7	2.4
T字型	4.8	100.0	2.8	3.7	2.8
延び十字型	7.7	312.9	4.4	1.8	2.8
ずれ十字型	7.0	228.3	4.1	1.6	3.2

庭等のスペースを確保しなくてはならない植栽は、細長型でも多いが、大通り型にも多く、十字型には少ない。大通りに面しては比較的大きな敷地や個人住宅ではないものが立地することがその背景にあるものと考えられる。またT・Y字路型は、十字型タイプのものよりも、植栽されている割合が高い。比較的大きな建物や寺社のようなものがあることがその割合を高めていると推測される。

また生活用品のあふれ出しが見られるのは、こちらも細長型のもので、次いでT字型のものがあるがT・Y字型、十字路タイプでも特に大きな差は見られない。広見の景観を悪くする要素でもある生活用品であるが、周辺住民が生活の場として広見を活用しているという証拠でもある。

これらのことをまとめると、細長型の広見においては、植栽のある敷地が多く接していると同時に、植木鉢なども多く置かれ、また生活のあふれ出しもあり、積極的に空間が住民によって使われていると言える。十字型のものについては、細長型と類似した傾向が見られるものの、植栽は少ない。細い街路の奥の方に立地しているものも多く、構成要素一つ一つが小さめであること等が背景にあらう。一方Y字型については、ゆとり空間が、通路として使われる部分に挟まれているためか、植栽が周辺にはある

ものの、植木鉢や生活のあふれ出しは少ない。T字型もゆとり空間がとりにくいためか、類似した傾向が見られる。

## 5. まとめ

### 5.1 本調査の結果

本調査を通して広見の空間実態を整理することができた。大きな街路に取り込まれた広見もあるものの、2車線あるような道路から一本入り込んだ住宅地や商店街の中に位置するものが残されている。旧金沢城下町に形成されたものであることから、現在の中心市街地に近い場所に存在し、指定用途は商業系も多く住宅系であっても第一種住居地域等の必ずしも住環境として落ち着いた空間を保証するものではない。それでも住宅や小規模な商店に囲まれる広見が多く、細長型のものや十字路型のものには、植木鉢が置かれ生活の一部の見えてくるようなあふれ出しが多く見られ、周辺住民にとって生活を豊かにするための場の一つになっていると言えよう。

広见到5本以上の道が入り込む場所も三分の一度見られる。つまり、多くの道の交差する場所でもあり、人の往来が他の場所以上に多いコミュニティ内の結節点である。

### 5.2 この後の広見の活用とコミュニティ

広見は、藩政時代の遺物であり、車社会となった現在においては、細い道路が続く中で、すれ違い空間としての期待や、ゴミステーションのような社会で必要とされるモノの置き場としての役割を担う空間が利用実態のようだ<sup>注6)</sup>。それでも今後コミュニティの拠点として、育まれつづけるための空間としての可能性を表10のように整理できる。


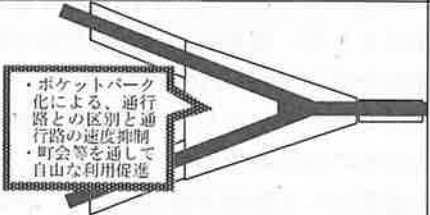
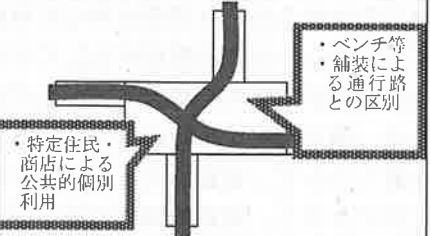
住居空間コミュニティとして、住宅に囲まれた広見が、周辺住宅の住民同士がコミュニケーションをとるための場所として発展させられよう。特にY字路や十字路に生まれるゆとり空間を単なる車両のすれ違いやゴミステーション設置場所としてではなく、より積極的に滞留するための場作りにつなげられる工夫があらう。例えばベンチ等のストリートファニーチャーを置くことで、道路に対する役割を買い手にすることができよう。道路の舗装の種・色もでも通路路として使用されることから差別化が可能であらう。更にこういった空間を、その広见到面する住宅・商店に活用してもらうことで、より良い空間として管理・活用する可能性が生まれる。

住宅地内に多く見られた Y 字路型の空間はポケットパークとして整備が行いやすい場である。こういった形態のポケットパークは、密集市街地内では全国的にもよく見られる形態であるが、ベンチや花壇が置かれる等、コミュニティ内の溜り場的空間として利用展開の可能性が大きい。ずれ十字型等も住宅地内に多く見られるが、個人住宅前の表出を豊かにすることを可能にするルールづくりをすることで、

細長型や延び十字路のタイプには、神社の参道を中心とした、住宅地ばかりでなく商店の立ち並ぶ場所もあることから、商業施設を持つ人の集まりを中心とした組織に、広見空間の利活用をゆだね、整備を進めるという方法もあろう。商店街としての空間という位置づけだけでなく、周辺住民も含めて、その地域にとって相応しい使い方のルールをつくることができよう。

近年公共空間を、特定の人が使ったり管理したりすることを促す仕組みが増えつつある。全国の道路で展開が始まっているアダプト制度を個人・店主や町内会を対象に行うことで、単なる通行路の拡幅部分としての使い方ではなく、コミュニティ内での交流空間として活用しうる場になると考えられる。

表 10 広見の空間利用案

形	空間利用の提案	管理方法案
延細 び長 十字 型	 <ul style="list-style-type: none"> <li>・ベンチ等</li> <li>・舗装による通行路との差別化</li> </ul>	参道等 商業施設 等による 協調的 空間利用
Y 字 型	 <ul style="list-style-type: none"> <li>・ポケットパーク化による、通行路との区別と通行路の速度抑制</li> <li>・町会等を通して自由な利用促進</li> </ul>	町内会や 特定商店 へのアダ プト制度 適応
ず れ 十 字 型	 <ul style="list-style-type: none"> <li>・ベンチ等</li> <li>・舗装による通行路との区別</li> </ul>	周 辺 住 民・町内 会等による 自由利用 と管理 の協定

注1) 金沢の広見研究会では、以下のような方法で広見の抽出を行い、場所の確認できる 50 箇所について現地調査を行った。

現存最大の詳細図である「延宝期金沢城下図」(1674 年頃)及び東・西茶屋街建設後に作成された「金沢地図(文政期)」(文政期 1818~1830 年)の2種の地図をもとに広見を現在の地図上にプロットした。なおその作業にあたっては抽出する「広見」は以下の条件に合うものであった。① 絵図上で明らかに周辺の道路より広がっている個所、②現代市街地図と比較し、場所の特定が行える個所。

注2) 参考文献[3]「金沢の歴史的建築と町並み」の中に指摘されている。

注3) 広見の立地状況を、「金沢の広見研究会」が参考文献[1]内で、「延宝期金沢城下図」を用いて確認しているのを見ると、金沢城内には広見がつけられていないことがわかる。

注4) 「金沢地図(文政期)」(文政期 1818~1830 年)では、広見は金沢城を取り囲む城下町に広く見られる。

注5) 藩政時代の広見の設置場所に比して、周辺道路が幅広くなり、吸収されたものの、そこに広見が存在していたことが現在の地図と重ね合わせた際に、はっきりわかるということで、本調査対象広見として挙げられているのであり、藩政時代の大きさと一致するとは限らない。

注6) 参考文献[2]の調査結果による。

参考文献

- [1] 馬場先恵子：金沢市の「広見」の語源に関する一考察，金沢学院大学美術文化学部文化財科年報文化財論考，3，39(2003)
- [2] 金沢市文化財保護課，金沢の広見研究会：金沢の広見を考える－「金沢の広見研究会」調査報告書，(2007)
- [3] 金沢市教育委員会，金沢市伝統的建造物・町並み調査会：金沢の歴史的建築と町並み，金沢市文化財紀要，105，(1992)

## The Succession of Style in Viollet-le-Duc's Architectural Thought

PeiJian LIU\*, Ai ZHAO\* and Hidekazu SHIRAI\*\*

(Received February 6, 2009)

The task of this paper is to discuss the succession of style in Viollet-le-Duc's concept of "style" which is related to four elements such as craving, inspiration, ideal, and principle. Therefore, in this paper, after the comprehension and classification of "style", the analysis of the Abbey of Saint-Denis gave us a sign of the infancy of the styles of Gothic transmitted from the styles of Romanesque. In conclusion, it is made clear that Viollet-le-Duc's indication of the succession of style is valuable in his architectural thought.

**Keywords:** Viollet-le-Duc, Succession of Style, Style, Characters, Principle, Ideal

### 1. Introduction

Both ancient and modern civilization left us are those enormous intellectual products in the fields of Art which defined by Viollet-le-Duc as Music, Architecture, Sculpture and Painting in his *Entretiens sur l'architecture*<sup>1</sup>. Similar to other 3 sisters, Architecture, in no matter which period, can arouse persons' feeling at their first sight, or rather, its unique style and amazing beauty can make a lasting impression on persons.

Before 1750, architecture was a straight forward matter of building in accordance with established principles, whereby an architect's imagination and artistic sense could be fully exercised whilst keeping within the limits of certain acknowledged rules<sup>2</sup>. Afterward style had been defined in various scales by different people, including in the area of architecture. As mentioned above, the importance of style is its uniqueness. In the long history of human being, the style ceased, while the particular type of civilization it expressed had come to an end; however the name remained. As soon as a new epoch coming, some available ones chosen from the evoked memories would

be defined more exactly for conveying the more expressive idea. Therefore, how ordinary people see style and how architects use the perspective of style into their work is the key point for letting their work to be immortal.

About style writing in architecture, there were three leading architectural theorists of the mid-nineteenth century, John Ruskin, Gottfried Semper and Eugène Emmanuel Viollet-le-Duc, who were absorbed in searching for a style that could represent their age. In *The Seven Lamps*, for the rejection of styles and the pursuit of style, Ruskin argued that "we want no new style in architecture. But we want some style"<sup>3</sup>. According to Ruskin, as soon as a single style had become universally accepted, its adaptation would eventually produce a new style suitable to a new world. Semper regarded style as the result of an interaction between internal and external conditions. His doctrine of style is to deal with the exigencies of the work itself and which are based upon certain laws of nature and of necessity, which are the same at all times and under every circumstance, moreover, the local and personal influences, such as the climate and physical constitution of a country, the political and religious institutions of a nation, the person or the corporation by whom a work is ordered, the place for which it is destined, and the Occasion on which it was produced, finally also the individual personality of the Artist<sup>4</sup>. Viollet-le-Duc, the last great theorist in the world of architecture, wrote his

---

\*Systems Design Engineering Course, Graduate School of Engineering

\*\*Architecture and Civil Engineering Course, Graduate School of Engineering

famous theoretical system in a book named *Dictionnaire raisonné de l'architecture française du XI<sup>e</sup> au XVI<sup>e</sup> siècle*, 10 vols., with an alphabetical order. In the entry "Style", Viollet-le-Duc offers the statement that style is the manifestation of an ideal based on a principle and considers that style belongs to men and is independent of objects. The most important consideration is that style resides in the act of design that precedes execution. Therefore, style can be developed and renewed from generation to generation under the rationality and people's intelligence. Although Ruskin and Semper denied Viollet-le-Duc's practical interpretation of ancient architecture, their description of style were similar with Viollet-le-Duc's at some point.

Actually, Viollet-le-Duc could not create a timeless architectural style by himself, but he showed to others the philosophical foundation and method that they could use to develop even radically new form languages. In order to understand the explicated definition of style, we can start our study from the entry "style" in his *Dictionnaire*.

## 2. The general meaning of style

In the literacy, the word "style" came from Latin word as "Stilus" in the beginning of the 14<sup>th</sup> century. In Latin, "Stilus" means "a pike or pale", also "a stylus for writing". Therefore, the original meaning of "style" is "a style of writing". On the basis of this, "style" has been given various extended meanings. For instance, in the context of literature and music, it refers to "genre"; in the arts and architecture, it refers to "design"; in the context of media, it refers to "format"; in the area of the personal expression, it refers to "fashion". From these synonyms, we can learn that the word "style" is referred to the features which belong to the form and expression rather than to the substance of the thought or matter expressed. On the other hand, Furetière, in his dictionary of 1690, defined style by explaining that the lofty of sublime style should be used for public utterances, and the medium or familiar style should be employed in conversation, whilst the low or popular style was to be reserved for comedies and burlesque<sup>5</sup>. Except these literal interpretations, in order to learn, grasp and apply the perceptual style concepts perfectly, the definition of "style" and its profound meaning should be learnt more detailed from Viollet-le-Duc's thorough

exposition.

## 3. The conceptual meaning of style by Viollet-le-Duc

Eugène Emmanuel Viollet-le-Duc (1814-79), artist, architect and master of historic preservation, was one of the architectural giants of the 19<sup>th</sup> century. Throughout his life, there were three important persons who decided and supported his career. Under the instruction from his bachelor uncle Eugène Délécluze who was an artist and well known critic, Viollet-le-Duc cultivated the observing and understanding faculties by his skill in drawing, the harmoniousness of colour and the sharp eye of object. Then, receiving the invitation from Prosper Mérimée who was the head of the Monuments Historiques as well as the author of the most famous novel *Carmen*, Viollet-le-Duc gained a rich knowledge on medieval architecture through a series of restoration jobs. Moreover, along with Jean-Baptiste-Antoine Lassus (1807-1857), the collaborator, Viollet-le-Duc carried out the restoration of Notre-Dame de Paris which were lasting 23 years. Being a restorer, Viollet-le-Duc insisted to follow the archeological evidence of the monument he restores. Therefore, this restoration project, the one that ordered outstanding knowledge and talent, gave him a chance to practice his thought and theory, moreover, to prompt him to write down the logical system based on materialism and rationalism through the practices.

In the area of architecture, Viollet-le-Duc has been named as a theorist master, because he not only protected and revived the medieval architectures, but also found out the philosophy behind them and made a definition to a coherent system in Gothic<sup>6</sup>. His remarkable achievement has been represented in his *Dictionnaire raisonné de l'architecture française du XI<sup>e</sup> au XVI<sup>e</sup> siècle*, 10 vols. and its companion *Entretiens sur l'architecture*. In spite of Viollet-le-Duc's own words as "our deficiencies have perhaps constrained us to give this work the form of a dictionary"<sup>7</sup>, *Dictionnaire* and *Entretiens* still have had a great influence upon people's ideology.

Viollet-le-Duc defined "style" in his *Dictionnaire* and *Entretiens* explicitly. Under the term of *STYLE* in the *Dictionnaire*, there is "*le style*" (the style) as well as "*les styles*" (the styles) within "*style*" (Style)<sup>8</sup>, an abstract noun, which is the appropriation of a form of art to the object<sup>9</sup>.

Every age of architecture can be characterized elementarily by a series of constant features. *Les styles*

(the styles) are just the characters used to make distinguish among the different schools, different epochs. Therefore, using the phrase as “the styles of Greek or Roman or Byzantine or Romanesque or Gothic architecture”, we can classify the monuments of various arts.

For example, in France, both L'église Saint-Trophime d'Arles and la Cathédrale Notre-Dame de Paris have a long history as they are built in the Middle Ages. Strictly speaking, under the general subdivision caused by the works of Henri Pirenne<sup>10</sup> and Johan Huizinga<sup>11</sup>, they are the monuments of High Middle Ages (AD1000-1300). The Middle Ages is a period when tremendous changes took place in Europe. Politically, the expansion and consolidation of the State decided the future territory of each country in modern Europe. In the development of language and culture, simultaneously with the translation of ancient works from Greek or Arabic into Latin, lyric and epic, especially the heroic chanson de geste, were tending to mature. In the industry and commerce, the revival of industry brought about a prosperous trade, furthered communications inter-town, inter-region and inter-state. Moreover, ideologically, religions, especially Christianity, began to exercise their dominion. Christ is derived from the Greek word “Christos” which means “the Anointed”. Most of people considered Christ as Jesus Christ. At that time, under the brutal Roman governors, people believed that Jesus was born to save them from untold miseries against the Roman Empire. Without a doubt, Emperors banned the organization. As a result, Pontius Pilate, the governor of the Roman Judaea Province, presided over the trial of Jesus. Things will develop in the opposite direction when they become extreme. Along with the fact that the elite and the rich became the member of the Christ, the Edict of Toleration was passed by Emperor Constantine in 313. In pace with the spread of the Christian faith, after moving to Constantinople, Emperor Constantine began to set up a large church building for the needs of large meeting. His behaviour symbolized that the architectures in the Middle Ages would take the church buildings as the principal.

Therefore, in the sight of the ordinary people, no matter the edifice is L'église (the church) or la Cathédrale (the cathedral), commonly it is a church for prayer and worship, except a bishop's seat for la Cathédrale. In fact, even the non-professional can understand the styles of something, so long as he or she finds out the characters of architecture and classifies them. In this case, as the styles of

Romanesque architecture are the round arch, the barrel vault, piers, the supporting vault and the cruciform layout, the L'église Saint-Trophime d'Arles built in 12<sup>th</sup> century is considered as the major work of the Romanesque architectures; then, the Cathédrale Notre-Dame de Paris built from 1163 to 1345, which has the pointed arch, the ribbed vault and the flying buttress that represent the styles of Gothic architecture, is considered as one of the finest examples of Gothic in France.

In Viollet-le-Duc's statement about “*les styles*” (the styles), there is one thing deserved to be studied more. He acquainted the term as Greek style, Roman style, Byzantine style, Romanesque style or Gothic style which was used popularly, but these terms should be rectified as Greek form, Roman form, Byzantine form, Romanesque form and Gothic form, because the word style does not apply to those specific characteristics of art<sup>12</sup>. Although the term of “*la forme*” (form) can not be found from his *Dictionnaire*, something similar to this term can be learnt from its etymons. In Latin, “*forma*” means shape and beauty. The oldest ancestor in Greek is “*ειδος*”. In the modern English, the general sense of “*ειδος*” is the look of a thing by means of which person recognizes it, viz. the nature characteristic of the thing. According to Viollet-le-Duc's statement, since *les styles* (the styles) are used to refer to the characters of architecture, the general meaning of “*la forme*” (form) should be the same with “*les styles*” (the styles).

On the other hand, Viollet-le-Duc gave clear definitions to “*le style*” (the style). He stated that “*le style*” (the style) belongs to the art taken as concept of the spirit so that in the works of art it is the demonstration of an ideal established on a principle<sup>13</sup>. Owing to the vague knowledge of what kind of style can express the spirit and idea, he stated that there were two factors in “*le style*” (the style), “*le style absolu*” (the absolute style) and “*le style relatif*” (the relative style) further<sup>14</sup>. Follow the literal meaning, relative is used to explain one thing that has a particular content or function only when compared with something else. Hence, among edifices restored by Viollet-le-Duc, there are the Château de Roquetaillade built in the 14<sup>th</sup> century by Cardinal de la Mothe, nephew of Pope Clement VI and the Cathédrale Notre-Dame de Paris. Obviously, the style in such as the fenced-off forecourt, enceinte walls, cylindrical flanking towers, a gatehouse and an enclosed park is appropriate for château or castle in English, but not for Cathédrale. This style is

the one called as the relative style. In Art which consists of Music, Architecture, Sculpture and Painting, "*le style relatif*" (the relative style) can be modified according to the usage or the destination of the object. Besides, "*le style absolu*" (the absolute style) dominates the concept. If an architecture, for example, a church or a dwelling can leave the vestige of an expression of art with its principle, rather than the object itself, it has the style. We consider it as "*le style absolu*" (the absolute style) definitely.

#### 4. The transition of style from Romanesque to Gothic

Obviously, the reason why a work is acknowledged as a work of art depends upon its style.

Since Viollet-le-Duc likened the works of art to the human body as well as the style to the human blood<sup>15</sup>, the style has a great vitality. The key for human being passing on from generation to generation is DNA. Then, style has his own particular DNA to hand down from generation to generation through infancy, youth, the robust and the senile. The constituent elements of this particular DNA are ideal, inspiration and principles. Studying the stylistic transition from Romanesque architecture to Gothic architecture can find out the process of their eternal.

As mentioned above, the Middle Ages is also called the civilizations of Christian. Therefore, the expression of the theory of God had been the focus on the architectures. Although Romanesque churches satisfied the requirement for holding large crowds with its Latin cross shape nave, the stone ribs with intersected barrel or groin vaults caused heavy pressure outward. In order to reduce the pressure, thick walls and small windows were used. However, the revealed weak points such as low and dim did not solved until Abbot Suger's the Abbey of Saint-Denis.

Abbot Suger, reputed as the creator, the inventor or the originator of Gothic church, rebuilt the Abbey of Saint-Denis from 1140 to 1144 which dated the first Gothic edifice under the rich finance. His fruitful and long relationship with Saint-Denis was established not only on being a student, the Secretary and the Abbot of this Abbey, but also on his craving when he was a pupil in school.

From Suger's two books *De administratione* and *De consecratione*, despite the meaning of his used form was not explicated clearly, his ideal of God as the supernatural

light transforming materiality and mortal into immateriality could be learnt<sup>16</sup>. Meanwhile, benefited from the spread traditional knowledge of building by the builders moved from one town to another during the 11<sup>th</sup> and 12<sup>th</sup> century, and inspired by God first, Suger was successful in gathering the various emerging features of Gothic into Saint-Denis.

The appearance of Saint-Denis gave us the features to be considered as Gothic elements, despite several Romanesque elements. The first feature is the rose window which has the origin of Roman oculus. The rose window in the west front is the earliest known example of the west portal, although Suger's original rose window is no longer remained. From Viollet-le-Duc's drawing, except the vague impression of circular window which is a feature of Romanesque churches, at the center there is a very large ocular space. Moreover, the glasses supported by an iron hoop are surrounded by semi-circular cusped lobes. The second feature is the pointed arch and the ribbed vault. Suger borrowed these features from the Romanesque edifices, Abbey aux Dames in Caen where the vault spaces are curved both from the transverse arch as well as the intermediate arch, and the ambulatory of Morienvall with its recorded earliest structural pointed arch<sup>17</sup>, due to their effectiveness in light and shade and line composition. Particularly, Suger showed the great virtues of pointed arch such as its small thrust, as compared with the round arch and its variation in height. Afterward, the ribbed vault crowned in a pointed arch influenced on other buildings. The third feature is the flying buttress. Structurally, the development of vaulting met the concentrated thrusts by flying buttresses. Therefore, the largest clerestory windows were permitted to be inserted for the purpose of space, light and beauty. The forth feature is the ambulatory with radiating chapels derived from the Carolingian basilican church. In fact, the chancel and ambulatory with its famous stained glass windows represented the Gothic elements vividly. At east end of the Abbey, there are two big windows which are thin and transparent for allowing more light in. The last feature is the stained glass window. Although it had been presented in Romanesque churches, Suger is the first person using them widely in an extraordinary manner.

All of these marked features can also be learnt from Viollet-le-Duc's writings. He stated that the ribbed vault,



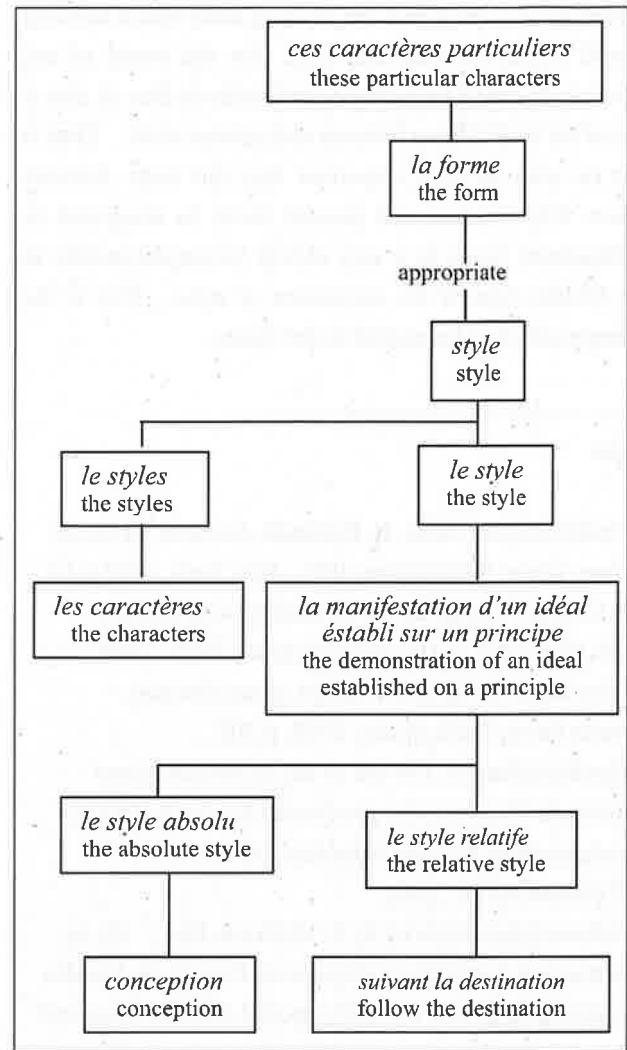
the pointed arch and the flying buttress were the most important particular characters in the analysis of Gothic architecture. The most important is Suger's Saint-Denis, a work of art harmonized the new with the old, declared itself being a bridge between the styles of Romanesque and the styles of Gothic. Meanwhile, just like what Suger stated in his *De administratione*, as well as the verses on the door, that Bright is the noble work; but, being nobly bright, the work should brighten the minds, so that they may travel, through the true lights, to the True Light where Christ is the true door. ... The dull mind rises in truth through that which is material and, in seeing this light, is resurrected from its former submersion. These sentences claimed Suger's principle, the classical one, as "Lux Continue" which means the church shines with bright pervaded by the new light. From that on, light became an important element of religious symbolism of Gothic cathedrals.

## 5. Conclusion

On the basis of the analysis, the crux of Suger's work has been discovered. The craving of rebuilding the Abbey of Saint-Denis from his youngest days as a monk made him not to be thwarted in his desire to express his architectural vision. His ideal of God as the supernatural light was established on the principle of "Lux Continue". Saint-Denis, a place that would celebrate the Holy Light which emphasized the totality of the concept of the Heavenly Jerusalem<sup>18</sup>, is just the perfect demonstration which means that it has "*le style*" (the style) as well as "*le style absolu*" (the absolute style). On the other hand, just as Viollet-le-Duc indicated, Saint-Denis has characters which mean that it has "*les styles*" (the styles), so that we can distinguish it from Basilica and Romanesque to the infancy of Gothic.

The following figure shows the studying of Viollet-le-Duc's qualitative distinction of style.

The analysis of these characters shows that Saint-Denis was nurtured by Suger's ideal and principle, in which structure, space and light were fused. It is the demonstration of the vitality possessed by style, rather than by an edifice which imitated Romanesque. The succession of style named by Viollet-le-Duc is witnessed by the rebirth of ruining Saint-Denis. Furthermore, it will continue by coming of newly definite and developed one which man produced by its internal essence.



Family Tree of Style

There are three basic components: that is to say, first, an ideal of lightweight construction applied to the handling of vaulted structures; second, a yearning for increased spaciousness with the feeling of freedom and power; last, a sense of architectural rhythm, a proper way of dividing and accenting forms in space, which decided the unique combination of tendencies in the early Gothic. The terms of "the beauty of length and width" used by Abbot Suger conducted Gothic architecture to start afresh with a renewed sense of its original vitality from time to time during its development and innovation.

In Gustave Flaubert's novel *Bouvard et Pécuchet* published in 1881, a character exclaims "but, the style of a monument does not always coincide with the date one supposes. The rounded arch is still prevalent in Provence in the 13<sup>th</sup> century. The pointed arch is perhaps of an earlier origin, and yet scholars debate the antiquity of the Romanesque over the Gothic style"<sup>19</sup>. In the entry *Style*,



Viollet-le-Duc developed the existing ideas that a building should consist of only one style into the world of art. Accordingly, the Gothic style for Viollet-le-Duc is also a one of rib vault, flying buttress and pointed arch. Thus it can be seen as very important that the basic decisive reason why the past and present could be integrated in architectural forms in a way almost incomprehensible to the Middle Ages is the succession of style. This is the presupposition to be studied in the future.

## Notes

<sup>1</sup> Viollet-le-Duc, transl. B. Bucknall, *Lectures on Architecture*, Dover Publications, INC., New York, 1987, p.11.

<sup>2</sup> P. Collins, *Change Ideals in Modern Architecture, 1750-1950*, McGill-Queen's University Press, 1998.

<sup>3</sup> John Ruskin, *The Seven Lamps of Architecture*, Courier Dover Publications, 1989, p.203.

<sup>4</sup> Gottfried Semper, *Der stil in den technischen und tektonischen Künsten oder praktische Aesthetik*, Zweite, Durchgesehene Auflage, München, 1878.

<sup>5</sup> P. Collins, *op.cit.*, p.62.

<sup>6</sup> Followed the article by E. E. Viollet-le-Duc, *De la construction des édifices religieux en France*, in *Annales Archéologiques*, Vol. IV, 1846, pp.282-283. as: "Aujourd'hui, les particuliers ne voient dans le gothique qu'un surcroît de dépense; car le gothique pour la plupart d'entre eux, c'est ce style troubadour, ou pour le moins ces agglomérations de clochetons, ces prismes, ces feuillages chiffonnés du XV<sup>e</sup> siècles ..."

<sup>7</sup> Viollet-le-Duc, *Dictionnaire raisonné de l'architecture française du XI<sup>e</sup> au XVI<sup>e</sup> siècle*, 10 vols., V<sup>c</sup> A. Morel & C<sup>ie</sup>. éditeurs, Paris, 1875, Vol.I, p.x.

<sup>8</sup> *Ibid*, p.477.

<sup>9</sup> *Ibid*, Vol.VIII, p.478. as: "Style peut s'entendre aussi comme mode; c'est-à-dire appropriation d'une forme de l'art à l'objet."; H. W. Krufft, transl. R. Taylor, E. Callander & A. Wood, *A History of Architectural Theory: from Vitruvius to the Present*, Princeton Architectural Press, New York, 1994.

<sup>10</sup> H. Pirenne, *Les périodes de l'histoire du capitalisme*, Academie Royale de Belgique, Bulletin de la Classe des Lettres, 1914.

<sup>11</sup> J. Huizinga, transl. by R. J. Payton & Ulrich Mammitzsch, *The Autumn of the Middle Ages*, University of Chicago Press, Chicago, 1996.

<sup>12</sup> Viollet-le-Duc, *Dictionnaire raisonné de l'architecture française du XI<sup>e</sup> au XVI<sup>e</sup> siècle*, Vol.VIII, p.477.

<sup>13</sup> *Ibid.*, p.478. as: "Nous ne parlerons donc que du style qui appartient à l'art considéré comme conception de l'esprit. De meme qu'il n'y a que l'art, il n'y a que le style. Qu'est-ce donc que le style? C'est, dans une œuvre d'art, la manifestation d'un idéal établi sur un principe."

<sup>14</sup> *Ibid.*

<sup>15</sup> *Ibid.*, p.480.

<sup>16</sup> A. Speer und G. Binding (Hrsq.) mit G. Annas, S. Linscheid-Burdich und M. Pickavé, *Suger von Saint-Denis Ausgewählte Schrifften: ordinatio, de consec- ratione, de administyratone*, Wissenschaftliche Buchi-gesellschaft, Darmstadt, 2000; Abbot Suger, *Abbot Suger on the Abbey Church of St. Denis and Its Art Treasures*, Ed. and Transl. E. Panofsky & G. Panofky-Soergel, Princeton University Press, Princeton, 1979. Stefan Muthesius, *The High Victorian Movement in Architecture, 1850-1870*, Routledge, 1972, p.25. as: "However, Viollet-le-Duc seems to have been influenced by this tendency towards massiveness, as is shown in some of his later works, such as Saint-Denis-de-l'Estrée at Saint Denis, begun in 1864. Again contacts between England and France seem to have been quite frequent, but very little influence can be detected in either direction."

<sup>17</sup> J. Bilson, 'The Beginnings of Gothic Architecture', in: *The Journal of the Royal Institute of British Architects*, Vol. 6, 1899.

<sup>18</sup> R. Branner, 'Gothic architecture', in: *The Journal of the Society of Architectural Historians*, Society of Architectural Historians, Vol. 32, No. 4, 1973, pp.327-333.

<sup>19</sup> G. Flaubert, *Bouvard et péculchet*, Livre de Poche, 1999.

## In References:

<sup>1</sup> Fred S. Kleiner, Helen Gardner, Christin J. Mamiya Gardner's Art Through the Ages: The Western Perspective, Thomson Wadsworth, 2005.

<sup>2</sup> Eugène Véron, *L'esthétique*, C. Reinwald et C<sup>ie</sup>, Paris, 1878.

<sup>3</sup> G.J.H Laviron, *L'architecture contemporaine et le style gothique*, 1846.

<sup>4</sup> R.Christophe, *Les styles de l'architecture et du mobilier*, Jean-Paul Gisserot, Paris, 2000.

<sup>5</sup> M. Quatremère de Qulncy, *Histoire de la vie et des ouvrages des plus célèbres architects du XI<sup>e</sup> siècle jusqu'à la fin du XVIII<sup>e</sup>*, Vol. I, Jules Renouard, Prais, 1830.

## 構造合理主義建築理論家の「グー *Goût*」論

—ヴィオレ＝ル＝デュクを中心に—

趙 瓊\*, 劉 培建\*, 白井 秀和\*\*

On the Theory of *Goût* stated  
by the Architectural Theorists of Structural Rationality  
—Focused on Viollet-le-Duc—

Ai ZHAO \*, PeiJian LIU \*, and Hidekazu SHIRAI \*\*

(Received February 6, 2009)

The aim of this paper is to discuss the nature of Viollet-le-Duc's theory of *goût*. It is tried through the analysis of his thought under the entry "goût" in Vol. 6 of *Dictionnaire raisonné de l'architecture française du XI<sup>e</sup> au XVI<sup>e</sup> siècle*, as well as some related discussions in the first volume of *Entretiens sur l'architecture* about philosophy, aesthetics and architecture. Moreover, this paper aims at showing that an understanding of Viollet-le-Duc's view of *goût* is essential to explore the possibility of his influence on the creation of style in the architecture of our era.

**Key Words** : Viollet-le-Duc, *Goût*, *Forme*, *Vrai*, *Raison*

### 1. 緒言

ゴシック・リヴァイヴァルは、18世紀後半からイギリスを始め、中世をキリスト教の理想世界としたロマン主義の芸術家の間に起こった、対グreek・リヴァイヴァルの復興運動である。その時のフランスは、スフロ (Jacques-Germain Soufflot, 1713-80) がゴシック建築における構造の特質に注目し始めたが、イギリスに比べて、ゴシック建築には関心が薄かったことは確かであり、皆無に近いと言っても過言ではない状態にあった<sup>1</sup>。フランス国民が誇る民族的建築としてのゴシック建築を見直す端緒を開いたのは、

シャトーブリアン (François-René de Chateaubriand, 1768-1848) の著作『キリスト教精髓 *Génie du Christianisme*』 (1802) であるとされる<sup>2</sup>。しかし本格的に、フランスのゴシック復興運動に決定的な役割を果たしたのは、ラシュス (Jean-Baptiste-Antoine Lassus, 1807-57) とヴィオレ＝ル＝デュク (Viollet-le-Duc, 1814-79) の二人である。とりわけ、ゴシック建築の構造に合理的な特質があると主張するヴィオレ＝ル＝デュクが重要である。それは彼の行った空前絶後の試みのゆえである。その浩瀚な著作『中世フランス建築解析事典 1-10 巻 *Dictionnaire raisonné de l'architecture française du XI<sup>e</sup> au XVI<sup>e</sup> siècle I-X*』 (1854-68) (以下『建築解析事典』と略記) において、彼が建築の基本に構造的合理性にあるという考え方を基に、ゴシック建築についての詳細な考察を行ったことは周知の通りである。ヴィオレ＝ル＝デュクが『建築解析事典』に設けた 422 を数える項目を、建築芸術に関連する用語 418 語 (例えば: *Arc* アーチ、*Voûte* 穹窿、*Arts Libéraux* リベラル・アーツなど) と、建築思潮に関連すると思われる用語—*Goût* グー・*Style* スティール・*Symbole* サンボル・*Unité* ユニテ

\* 大学院工学研究科システム設計工学専攻

\*\* 大学院工学研究科建築建設工学専攻

\*Systems Design Engineering Course, Graduate School of Engineering

\*\* Architecture and Civil Engineering Course, Graduate School of Engineering

一の4語に、分けることができよう。この割合はまさに書名『建築解析事典』に相応しく、ヴィオレ＝ル＝デュクがゴシック建築における各部位を割り出し、自らの理論をより納得させる説明を試みた結果であったと言える。本論ではヴィオレ＝ル＝デュクの建築思潮用語の一つであった「グー」に注目し、この概念の分析を通して、ヴィオレ＝ル＝デュクの建築における哲学的思想と称してもよい一面を探究することが目的である。

ヴィオレ＝ル＝デュクの『建築解析事典』の本質には、ゴシック建築のあらゆる部分に機能性・効用性とそれを正当化し得る根拠が存在するとされ、それは、ペローやコルドモワからロンドレに至る、フランスの合理主義的建築論の伝統、すなわち建築の美が構造への真実さによるという考えに由来するのである<sup>3</sup>。ヴィオレ＝ル＝デュクの『建築解析事典』の項目「グー」論の特徴をより明白に把握するためには、18世紀の建築の批評にとって重要なキーワードとして、ヴィオレ＝ル＝デュクに影響を与えたと言われる建築理論家が論じた「グー」を、先に述べる必要があると思われる。

## 2. 18世紀の合理主義の建築理論家によるグー論

「グー *goût*」という言葉は、17世紀半ばにスペインのグラシアンによって、芸術を評価する基準を表わす用語として、17世紀後期にフランスに伝えられ、直ちにペローによって建築芸術の批評に導入された<sup>4</sup>。その後この概念をめぐる様々な論述が生み出され、それはやがて、18世紀の古典建築理論における中核的な存在となった。以下は建築を構造の合理性に沿って考えるべきと主張する古典主義者に提出されたグー論である。それらの大筋を年代順に見ていこう<sup>5</sup>。

- 1、ペロー (Claude Perrault 1613-88) : 建築における美を確定的美と恣意的美に分け、それらの美を認識するのに導入した趣味は、理性・知性を持つ人だけが備え、良識 (*bon sens*) に属するものとされた。ペローの趣味論には、自然を無視した明らかに人為性を帯びた主観的なものがあると思われる。
- 2、コルドモワ (Jean-Louis de Cordemoy 1626-84) : 趣味とは自然において見られる全てのものの中にある優美さ、優雅さ、美そして卓越性を確実に認めるために、人々がもつ繊細な感情にほかならない。特に建築芸術において、趣味は自然のものの中にある最も理性的なもの、最も真実なもの、最も完全なものを選択させ、こうし

た観念を創作にありのままに表現すると言うような、事物の実在的な美を見出す能力と規定された。

- 3、ブロンデル (Jacques-Francois Blondel 1705-74) : 規則に結びついた趣味が、良い建築家を作り上げる。ギリシア建築とローマ建築の諸原理を通して、理性を基にして、放縦を生み出す恣意的な趣味を規制し、凡庸さと良さ、優秀さを見分ける役割を趣味の原理に付与する。建築家は、建築における規則を確証し得る唯一のものであり、建築における偉大な人々を形成し得る唯一のものであった良き趣味の精神と思考を充実させるために、古今の建築における最も美しいものを分別し研究すべきと主張する。
- 4、ロジエ (Marc-Antoine Laugier 1713-69) : 趣味の概念を理性の領域に取り込み、自らの理性の働きに先立つ、自然から受けた個別的な趣味を認める。また建築家が趣味の反省自体によって美の力を増すと主張する。
- 5、スフロ (Jacques-Germain Soufflot 1713-80) : 趣味は規則であり、規則はすなわち趣味である。趣味が規則を形作り、規則が趣味を形作った。趣味＝規則という等式は、趣味の持つ感性的側面と理性的側面を認めたことを表わし、建築上の相補的な構成要素として捉えられたブロンデルのグー論の影響を受けていた。
- 6、ロンドレ (Jean-Baptiste Rondelet 1743-1829) : 建築家は失われたグーを再度獲得するために、研究 (*études*) と知識 (*connaissances*) だけに依らなければならない<sup>6</sup>。グーを持つ良い建築家は、フォルムと良い配置によって人々に最大の喜びを味わわせることができることを了解すべきである<sup>7</sup>。

上記のように、17、18世紀の建築理論家達の「グー」論には、知性・良識・美・喜び・理性・感情・規制・能力・フォルムといった言葉との関連が強かった。彼らのグー論と最も絡み合ったと思われるキーワードを引き出せば、下記のような表になるろう。

建築家	美	喜び	理性	感情	規則
ペロー	○		○		
コルドモワ	○		○	○	
スフロ	○		○	○	○
ブロンデル	○	○	○	○	○
ロジエ	○	○	○		
ロンドレ		○	○		○

上表に示したように、すなわち、「グー」とは建築の美や良い建築を見た人々が必ず感じる喜びと深く結び付くものとして、理性的であるか、感情的であるか、あるいは理性的と感情的両方であるか、といった三種の取り方があると思われよう。建築を構造的合理性に基づいて考えるべきと主張するこうした18世紀フランス古典建築理論と深くかかわりのある「グー」なる語は、ヴィオレ＝ル＝デュークに受け継がれて、ゴシック建築における本質の説明にも用いられたのである。次に、彼が如何にこのことを受け継いでいたかを『建築解析事典』を中心に見てみよう。

### 3. ヴィオレ＝ル＝デュークの「グー」論

ヴィオレ＝ル＝デュークは従来の建築理論家よりもグーを重要視したと言えよう。これは『建築解析事典VI』（pp.31-43）に12ページもの紙面を占めてグーを論じたことから了解されることである。これほど詳細にグーを説明した建築家はヴィオレ＝ル＝デュークが初めてであった。それでは、グーとは彼にとって如何なるものかを、項目「グー」で述べた言に沿って見ていこう。

#### グーとは何か

グーは建築芸術に導入されて以来、ひたすらものを識別する能力と看做されてきた。ヴィオレ＝ル＝デュークも例外ではない。彼は、項目の中で最初に、知性 (*esprit*) を持つ人は皆、グーによって人間を規制し、罪を防止すると認識し、人間のセンス (*sens*) の中に存在すべき真実なグーは、美と善を好む習慣であり、良いものと悪いもの、美しいものと醜いものを峻別する、人間の知性の理性的成長の印であるために、人間はこのような知性を欠けば、様々な間違いを犯してしまうと言った<sup>8</sup>。さらに一般の人間のグーと比して、芸術家のグーはより一層深みのあるものである。要するに、建築家のグーとは、「知覚・意識・道徳心において偽ることなく、最も自然の方法で表現された芸術家の思想であり、真実を愛する表現であり、知識の純朴的な表現である。誇張・過ちを避け、人間の道徳・理性・感情・意向・目的をありのままに建築に表現する」<sup>9</sup>のものであり、「どのような段階を踏むのか分からないが、正に無意識に行われる推論」<sup>10</sup>のようなものであると、ヴィオレ＝ル＝デュークは解釈した。この解釈だけ見ても、従来の定義よりも詳しく、しかも多方面に網羅的に考えられた末の結論だという印象を与える。続いてヴィオレ＝ル＝デュークは、フォルム、真実、理性、明瞭さ、誠実さと言う概念を通して、グーを考察する。

#### グーとフォルム

建築の本質をフォルム、スタイル、グーと習慣に求めるべきと確信する<sup>11</sup>ペローと同様に、ヴィオレ＝ル＝デュークも建築のフォルム (*forme*) を極めて重視した。彼はグー論の基本をフォルムに求めていた。周知のように、*forme* なる語にはもともと、*eidos* (*eidos*) なる語と *idéa* (*idea*) なる語、によって成り立ち、フォルム (形状) とアイディア (考え) という二つ意味が包括されていた<sup>12</sup>。その後フォルムとアイディアはそれぞれ独自の単語となるまで、アイディアを含めた形状は *forme* であった。フォルムとアイディアはヴィオレ＝ル＝デュークの時代にすでに関係のない二つの言葉となっていたが、彼は、*forme* 本来が持つ原意は現代人にとって建築芸術を理解する鍵であると考えたのであった。すなわち、「建築家はフォルムの芸術家でなければならない。またフォルムの芸術のみが新建築への道を開く」<sup>13</sup>と、建築家と建築フォルムとの関係の重要性を明白に解釈したように、フォルムは古いプラトン以来の哲学者による哲学における諸問題への解決策として用いられ、16世紀に、パツラーディオによって建築に導入された「フォルム」<sup>14</sup>は、ヴィオレ＝ル＝デュークによって、グーに極めて重要な働きを付与することになった。

ヴィオレ＝ル＝デュークにとって、フォルムはアイディアの言語 (*la langage de l'idée*) であるだけでなく、また芸術家のグーの表現ともされた<sup>15</sup>。したがって、フォルムはそういうふうになるために、「建築家のアイディア (*idée*)、良い所 (*bonnes*) などを表わさなければならない」<sup>16</sup>のである。すなわち、アイディアや良い所を表現するのに、それに「相応しい語法を用いなければならない」<sup>17</sup>。相応しい語法を選択するために、我々がすでに公認されたギリシア建築、ローマ建築のスタイルを模倣せず、それらの建築をまず研究・分析し、建築の多様化と創造の精神を受け入れ、新しい実践を試みなければならない<sup>18</sup>、とヴィオレ＝ル＝デュークは言う。また、グーが「真実 (*vrai*)・純朴 (*simple*)・理性 (*raison*) という三原理に由来する」<sup>19</sup>と確信したヴィオレ＝ル＝デュークは、グーの三原理が建築のフォルムを現わし出すものであるために、ギリシア建築もローマ建築も研究すべきと強調した。それは特にギリシア建築が、グーの三原理を最もよく表わした建築だからであった<sup>20</sup>。ギリシアとローマの建築家は表現の方法がそれぞれ違うが、良いグーを形成する法則を遵守したことに関しては同じであった。それは、言い換えれば「理性に形態、すなわち外観を従属させていなければならない」<sup>21</sup>ということなのである。

## グーと真実

グーと真実とは芸術において如何なるものかが、18世紀の古典主義芸術家の次の言によって表わされていた。すなわち「グーは芸術において知性であり、科学の領域においても同様である。真実というのは芸術と科学の目的」<sup>22</sup>である。建築における批評のカテゴリーとして、「真実」は18世紀後半そして19世紀の創造物であった。ゴシック建築が本当に真実であるかどうかを議論し得るという考え方は、ピュージンが残した遺産であり、それもイギリス合理主義者の理論家から今世紀に至るまで一貫して信服してきた原理と看做された<sup>23</sup>。構造合理主義者としてのヴィオレ＝ル＝デュクもその原理を用いて、ゴシック建築の構造合理性に関して、ピュージン以上の説明を試みてきた。彼は建築における真実の論を『建築講話 *Entretiens sur l'architecture*』1863-72)の中で初めて明白に示した。時代が変わっても、不変の原理(*principe invariable*)と称された真実<sup>24</sup>は、変わることなく、絶対に設計プロジェクトと建設方法の両面に表わし得るものである。すなわち、「プログラムに従う真実とは、正確かつ綿密に、要求に基づく条件を満足させることであり、建設方法に従う真実とは、材料をその材質と特性に従って使用することである」<sup>25</sup>という。グーは要求の明瞭な意識であり、それを真実な方法で穏やかに表現することが重要で、偽らないこと、すなわち真実とは、グーのある建築家に課せられる第一条件とされた<sup>26</sup>。

中世のゴシック建築が永遠に人々を惹きつける主な理由として、中世の建築家が皆グーを持つ人々ばかりであり、レンガ技術に極めて精通した彼らが、決して過去のフォルムを模倣せずに、敢えて今までに使ったことのないレンガに真実な構造を採用し、レンガに真実な装飾を施したことが挙げられると、ヴィオレ＝ル＝デュクは要約した<sup>27</sup>。真実とは人間の道徳・理性・感情・意向・目的をありのままに建築に表現し得る唯一の方法である<sup>28</sup>。グーのある中世建築家たちに真実を徹底的に従ったからこそ、その時代のすべてに適合された建築が創られたに違いないのである。

## 明瞭さ (*clarté*) と誠実さ (*sincérité*)

ヴィオレ＝ル＝デュクが『建築講話』の中で、「建築は創造の靈感を自然物の中に求めるのではなく、特定の要求を満足するものであり、また理性によって、定められた法則に従う芸術」<sup>29</sup>と言っているように、建築芸術は人間の要求を満足する法則の芸術である。建築家がグーを作品に表現し、しかも人々にそのグーを理解させるために、なにより自らが作品を通して表わしたいことと、それを如何なる方法

によって表現するかが明瞭にすることが極めて重要視された。明瞭に表わすことができるようにするために、まず芸術家自身がそれらの明瞭さの重要性、及び明瞭に表わす考えを持たなければならず、この考えが表現のフォルムを超越することなく、あくまでも我々がグーのある建築フォルム、特にギリシア、ローマのフォルムを研究することが前提とされる<sup>30</sup>。ヴィオレ＝ル＝デュクは我々に明瞭さの重要性を訴えると同時に、それを獲得する方法も示してくれた。鍵を握るのはギリシア建築であった。彼はギリシア建築をグーを知る最も適切な見本として挙げた理由を、次のように記した。すなわち、「ギリシア人の芸術の本質的特色の一つは明瞭、すなわち建築だけについて言えば、用途と要求と建設方法の明瞭の表現である」<sup>31</sup>。要するに、建築家自らは、建物の用途、その要求及び建設方法を明確に心得しなければならないのである。

「誠実さはすべての芸術作品に、知識人もあまり教養を積んでいない人も惹きつける魅力を与えた。私たちは虚偽の強い習慣により、建築に対する公衆のグーを歪めてしまったが、あるがままに見える誠実の作品にたまたま出会う時、公衆は興味深くなり、凝視する。誠実は、グーの人に課せられる第一規準である」<sup>32</sup>とされた。この基準を堅く守ったのは、ギリシア建築とローマ建築であるとヴィオレ＝ル＝デュクは言う。それは、ギリシア人もローマ人も石材、木材、金属、スタッコなどの材料を建物の適切な装飾、フォルム、構造しか使わないからである<sup>33</sup>。ゴシック建築も当然に、遠洋汽船が辿ったのと同じくらい着実な実験と進歩と過程を経て生み出されたのであって、決して単純な美的なものとしてデザインされたわけではない。誠実はそのゴシック建築の最も著しい特色の一つであるだけでなく、誠実も芸術におけるスタイルの本質的条件の一つであり、建築費を節約する条件の一つであり、グーを表現する最もいい方法の一つであると言う。誠実とはヴィオレ＝ル＝デュクの次の言によって説明されるであろう。要するに、部屋が広ければ窓も大きく、小さければ、窓も小さくなり、採光する空間に応じて開口部の規模を決め、建物が数階建の時に外観でそれが分かるように造らなければならない<sup>34</sup>。言いかえれば、すべてのものをそのあるべき所に置き、本来の性格を与えるべきである。真実、純朴、理性の原理に由来したグーは、単に偶然の関係ではなく、グーは「現実の事物と密接な関連をもち、真理の尊重も不可欠である。グーは要求、用途、必要性を誠実に表現するものであり、目的によって、フォルムを考える」<sup>35</sup>ものである。それゆえ、「外交部の門に

宮殿用のファサードを、不必要な壁の前に列柱を、歩行者がいない建物に、歩行者用の柱廊を、市役所に教会堂の外観を、裁判所にローマ神殿の外観を与えることは堅く許せないこと<sup>36</sup>であり、「部屋は部屋のように、宮殿は宮殿のように、教会堂は教会堂のように、城は城のように造らなければならない」<sup>37</sup>。このように作った建物はグーを持つと言えよう。それはそれらの要求、用途、目的を明確に表現し得たからである。それだけではなく、また建築家のアイデアを適切な建築材料—石材、木材、鉄などの建築材料が各時代の要求を満足していることが必要である—と構造の必要性に応じた適切なフォルムによって表現されたからこそ、というべきであろう<sup>38</sup>。

#### 4. ヴィオレ＝ル＝デュクのグーに関する教育論

グーは芸術家にとって生命と同等な価値を有する、芸術家を養うのにもっとも重視すべきものである。そのことを、ヴィオレ＝ル＝デュクの『建築講話』の第一講の内容より読み取ろう。それは、「グーを身につけるとは、美と善を好む習慣を身につけることであり、それによって美を発見し、選択するすべを心得」<sup>39</sup>、芸術家の美感を育成するのに重要な過程だからである。詳しい内容を『建築解析事典』中の項目「グー」に見出すこともできる。すなわち、グーは「決して人間の生れ付きの才能ではない。グーは教育された痕跡であり、社会及び生活環境の忠実の反映であり、同時に辛い訓練に耐えてきた円満の完成である。周知のように、学習と比較をすることによって、良いものを見、理解する。それによって選択をする目的を達する。我々は全ての事物の評価を安易に信じてはならず、ものの真偽を選別する能力を身につけなければならない。凡庸を避け、熱狂を恐れるべきである。これはグーの表現の手段である。グーは長い年月をかけてようやく獲得するものである。観察という行為も絶対に欠くことなく必需なものであり、またグーは決して正義と真実の範囲を超えてはならず、盲目的にやることを禁じなければならない。建築家の栄誉と見るべきグーは、汚染や偏り、一つの建築党派の特権にしてはならない。公衆への尊重はグーの第一表現であり、誠実はグーの最もいい表現である」<sup>40</sup>、と記述した。

また、ヴィオレ＝ル＝デュクは19世紀の建築に個人性を欠く根拠を次のように、「その第一は、建築芸術の良い趣味を民衆の間に広めるのに適していない行政機構、第二は建築教育の欠除、第三は上流社会における趣味の低下」<sup>41</sup>と、三つの論点でまとめあげた。第一点は、芸術発展における自由の度合いと

関連している。フランスの最初の建築家と呼ばれたフィリベール・ド・ロルムが建築家に自由を与えるべきと唱えて以来、精神的自由はヴィオレ＝ル＝デュクの建築芸術観の中にきわめて重要なポイントになったと言えよう。それは、「芸術は思想の表現であるから、自由がなければ芸術は存在しない」<sup>42</sup>と表明する言からも了解することである。そのような発言は『建築講話』の中によく見出されるものである。次の言もそうであった。ヴィオレ＝ル＝デュクにとって、芸術は完成の域に近づく前提として、二つの自由を備えるべきであるとする。それは「十分に能力を発揮する自由と、自然界と人知が提供する一切の材料を使用する自由とを与える」<sup>43</sup>ことである。ギリシア建築とローマ建築と中世フランスのゴシック建築とのすべては、運動と議論、新しい要素の不断の補給、および理性の統制に服した自由によっではじめて生き続け、最終に輝かしい発展に遂げたという<sup>44</sup>。第二点は、建築教育の欠如によって、良い芸術家の育成に阻むことを言う。第三点は17世紀からグーの主導権を握ったのは上流社会の貴族であり、18世紀後半から芸術が一般人の手に移りつつあったとはいえ、良好な教育を受けた上流社会の人々が依然として芸術に強い影響力を持っていたということである。彼らのグーの低下は芸術に対するグーの低下を意味するのである。

#### 5. 結言

本論はフランス構造合理主義者として名高いヴィオレ＝ル＝デュクによるグー(*goût*)の分析を通して、彼の建築的(ひいては哲学的)思想を論ずるものである。「グー」という概念はペローによって建築理論に導入されて以来、フランス古典主義理論家の中枢的な概念として様々に論じられてきた。このような建築思潮が依然として主流とされた時代に生きたヴィオレ＝ル＝デュクはその影響下にありながらも、従来の建築理論家より極めて詳細な分析を行っていた。彼がグーを重要視したことは彼の数多くの著書から十分に確認できることであり、特に『中世フランス建築解析事典』において顕著であった。

ヴィオレ＝ル＝デュクにとって、グーとは一種の物質的な利益ではなく、知的能力の理性的発展である。グーに満足された建築は、道徳の基に正真正銘の愛と知識の表現であり、明瞭な真実的で理性的な表現であり、濃密な感情の表現であり、人を喜ばせる優美的な表現であり、スタイルと一致していた表現なのである。このようなすべての表現を持つ建築として、ギリシア建築とローマ建築とゴシック建築

が挙げられると主張された。ヴィオレ＝ル＝デュクは、ギリシア建築のグーは明瞭さと、ローマ建築は長期的な知識の累積と異なる質と、ゴシック建築は誠実さと密接していると強調した。グー的な建築をするために、まず建築家はグーを持たなければならない。頼りになるのは、素晴らしい建築作品を研究・分析することである。それによって良い建築、平庸な建築を分別することができるようになるのである。また、グーには二つの重要な要素がある。すなわち誠実がグーの法則であり、真実が理性的なグーにとって極めて重要な規準なのである。我々はそれを取捨することによって、スタイルを失う危険を回避し、従来の伝統を打破し、新しい建築を生み出す可能性を持つことになる。ヴィオレ＝ル＝デュクは趣味に、19世紀に属する独自のスタイルを生み出すことを託したと言えよう。グーを有する建築家の仕事とは、すべての事物に用途と合った外観を与えることである。原理を堅守し、財源と知識を要求の満足に投入する。要求を誠実に重要視すべきなのである。ヴィオレ＝ル＝デュクは、建築家が社会や個人の要求を建築に取り込み、ギリシアやゴシックの人々はすでに人間の動物的要求を満たす「真の必要」という必要のみに発想を得た建築を達成していたと信じていた。

総じてヴィオレ＝ル＝デュクのグー論には18世紀建築家の論に踏み込んだ痕跡が見えるが、彼の目指す趣味の真の原理へは、ギリシアの範に倣って、自然の美の研究と、理論と実践によって得られるものをつなぎ合わせることや、様々な種類の建物を比較することなどを通して導かれることになるのである。

注：

1. David Watkin, *A History of Western Architecture*, Laurence King, London, 2000, p.399.
2. Denis Hollier, *A New History of French Literature (De la littérature française)*, Harvard University Press, London, 1994, pp.609-613; また、羽生修二の「建築教育と様式論争」(鈴木博之他、『都市文化の成熟』、東京大学出版会、2006、p.278.)を参照。
3. David Watkin, *Morality and Architecture — The Development of a Theme in Architectural History and Theory from the Gothic Revival to the Modern Movement*, University of Chicago Press, 2001, pp.27-29; 榎本弘之訳：『モラルティと建築—ゴシック・リヴァイヴァルから近代建築運動に至るまでの、建築史学と建築理論における主題の展開』、鹿島出版会、1981、pp.54-59を参照。
4. 白井秀和、理性としての趣味：「ペローからブリザーまで—フランス古典主義建築思潮における趣味の問題Ⅰ」、日本建築学会論文報告集、第338号、昭和59年、p.150-157.
5. この部分は、白井秀和による趣味に関する二編の論文に基づいて重点をまとめたものである。特に、ペロー、コルドモワ、スフロ、ブロンデル、ロジエの五人についてである。詳細は注4の論文と、その姉妹篇の「感性的趣味論

への変遷：ブロンデルからカトルメールまで—フランス古典主義建築思潮における趣味の問題Ⅱ」、日本建築学会論文報告集、第342号、昭和59年、pp.114-121を参照。

6. Jean Rondelet, *Traité théorique et pratique de l'art de bâtir avec atlas de planches*, Vol. III, Chez l'auteur, Enclos du Panthéon, Paris, 1805, p.83.
7. *Ibid.*, Vol. II, p.333.
8. Viollet-le-Duc, *Dictionnaire raisonné de l'architecture française du XI<sup>e</sup> au XVI<sup>e</sup> siècle*, Librairies Imprimeries Réunies, Paris, 1875, Vol. 6, p.31.
9. *Ibid.*
10. Viollet-le-Duc, *Entretiens sur l'architecture*, Vol. 1, A. Morel et C<sup>ie</sup> éditeurs, Paris, 1863, Vol. I, p.29; 邦訳版の飯田喜四郎訳、『建築講話』第一巻、中央公論美術出版、2004年、p.24.
11. Hippolyte Rigault, *Histoire de la Querelle des Anciens et des Modernes*, Hachette, Paris, 1856, p.199.
12. S.C. Woofhouse, *English-Greek Dictionary*, Routledge & Sons, London, 1910, p.338.
13. エイドリアン・フォーティ著、坂牛卓他訳：言葉と建築—語彙体系としてのモダニズム、鹿島出版会、2006、p.220.
14. 同書、pp.220-256.
15. Viollet-le-Duc, *Dictionnaire*, Vol. 6, p.32.
16. *Ibid.*
17. *Ibid.*
18. *Ibid.*
19. *Ibid.*, p.36.
20. *Ibid.*, p.32. この点に関しては、『建築講話』の中にも記されている。
21. Viollet-le-Duc, *Entretiens sur l'architecture*, p.333; 飯田訳前掲書、p.239.
22. Charles Batteux, *Les Beaux Arts*, Durand, Paris, 1746, p.56.
23. 榎本訳前掲書、pp.39-52.
24. Viollet-le-Duc, *Entretiens sur l'architecture*, p.15; 飯田訳前掲書、p.12.
25. *Ibid.*, p.451; 飯田訳前掲書、p.323.
26. Viollet-le-Duc, *Dictionnaire*, Vol. 6, p.40. 「le vrai est la première condition du goût.」
27. *Ibid.*
28. *Ibid.*, p.31.
29. Viollet-le-Duc, *Entretiens sur l'architecture*, p.28; 飯田訳前掲書、p.23.
30. Viollet-le-Duc, *Dictionnaire*, Vol. 6, p.33.
31. Viollet-le-Duc, *Entretiens sur l'architecture*, p.59; 飯田訳前掲書、p.44.
32. *Ibid.*, p.484; 飯田訳前掲書、p.346.
33. Viollet-le-Duc, *Dictionnaire*, Vol. 6, p.35.
34. *Ibid.*, p.34.
35. *Ibid.*, p.36.
36. *Ibid.*, p.34.
37. *Ibid.*, p.36.
38. *Ibid.*, p.37.
39. *Ibid.*, p.36.
40. *Ibid.*, p.34.
41. Viollet-le-Duc, *Entretiens sur l'architecture*, p.276; 飯田訳前掲書、p.386.
42. *Ibid.*, p.478; 飯田訳前掲書、p.342.
43. *Ibid.*, p.319; 飯田訳前掲書、p.230.
44. *Ibid.*, p.323; 飯田訳前掲書、p.232.



# エチレンアミン鎖を有する ポリ(ジフェニルアセチレン)の合成と気体透過性

亀岡 浩二\* 阪口 壽一\* 橋本 保\*

## Synthesis and Gas Permeability of Poly(diphenylacetylene)s Having Ethylene Amine Moieties

Koji KAMEOKA\*, Toshikazu SAKAGUCHI\*, and Tamotsu HASHIMOTO\*

(Received January 8, 2009)

The polymerizations of 1-(3-methylphenyl)-2-(4-trimethylsilyl)phenylacetylene (**1a**), 1-(4-methylphenyl)-2-(4-trimethylsilyl)phenylacetylene (**1b**), and 1-(3-bromophenyl)-2-(4-trimethylsilyl)phenylacetylene (**1c**) were carried out with  $TaCl_5-n-Bu_4Sn$  to give relatively high-molecular-weight polymers (**2a**, **2b**, and **2c**, respectively) ( $M_n > 1.6 \times 10^6$ ). The obtained polymers (**2a** and **2b**) were brominated by using BPO and NBS first, followed by substitution of ethylene diamine. Substitution reaction for **2a** did not proceed, while **2b** was partially substituted by ethylene diamine. The degree of substitution was estimated to be 0.30 by the comparison of IR spectra of the polymers before and after substitution. Substitution reaction for **2c** was performed by using ethylene diamine and tetraethylene pentamine with Pd catalyst, however both degrees of substitution seemed to be very low. The  $CO_2/N_2$  separation factor of the ethylene diamine-substituted **2b** was 8.13, which is slightly larger than that of **2b** (6.32). This indicates that substitution of amino groups with low content hardly effects on  $CO_2$  permselectivity. On the other hand, the  $CO_2$  permeability coefficient ( $PCO_2$ ) of ethylene diamine-substituted **2b** was small (248 barrers) compared to the  $PCO_2$  of **2b**. The reason for decrease of permeability was likely due to the increase of the polymer chain packing induced by the increase of polymer polarity.

**Key Words** : ethylene diamine, diphenylacetylene, gas permeability, gas permselectivity, membrane, carbon dioxide

### 1. 緒言

地球温暖化を引き起こす大気中の二酸化炭素濃度の増加を止めることは急務になってきている。二酸化炭素の放出を抑制する技術の一つとして二酸化炭素の回収と貯留がある。二酸化炭素を混合ガスから分離して回収するために現在はアミン吸収液を用いて行われており、そのコストが高いことから二酸化

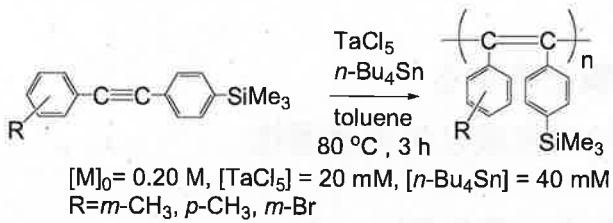
炭素の回収・貯留は普及していない。吸収法に替わる分離技術として膜分離法が期待されており、膜分離法は大幅なコスト削減が実現できるだけでなく、コンパクトな装置、温和な条件での操作、有害物質の副生がないといった利点もある。しかしながら現存する分離膜材料では二酸化炭素の分離性能と透過速度が十分ではないため、二酸化炭素の膜分離は実用化されておらず新しい高性能二酸化炭素分離膜材料の開発が求められている。

近年、二酸化炭素分離を目的とした高分子膜の開発は活発に行われており、二酸化炭素の分離性能を向上させるためには極性置換基の存在が有用であることが報告されている。<sup>[1]</sup> これは極性置換基と二酸

\* 工学研究科材料開発工学専攻

\* Materials Science and Engineering Course, Graduate School of Engineering

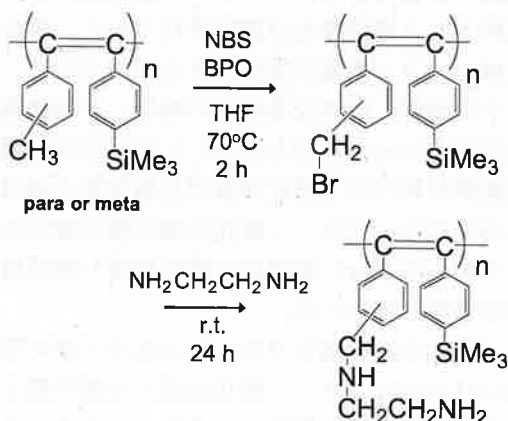




Scheme 1 Metathesis polymerization

化炭素分子の高い親和性がポリマー膜への溶解選択性の向上につながり、その結果、二酸化炭素の透過選択性が高くなるためである。例えば、ポリエチレングリコール架橋膜やポリエチレングリコール担持ポリマー膜は比較的高い二酸化炭素の分離性能を示すことが報告されており、極性ポリマーまたは極性基含有ポリマーの二酸化炭素分離膜への可能性が実証されている。<sup>[2]-[5]</sup> アミノ基もまた二酸化炭素と親和性が高く、実際にアミン系溶媒への二酸化炭素溶解性は非常に高い。<sup>[6], [7]</sup> 二つのアミノ基が適当な距離に存在する場合、それらが二酸化炭素とカルバメートを形成し擬似架橋構造を作ることによって二酸化炭素の透過選択性が向上することも知られている。<sup>[8], [9]</sup>

二酸化炭素の膜分離を実用化させるためには分離性能だけでなく透過速度も重要である。高分子膜材料の中で最も高い気体透過速度を示すポリマーはポリ(1-トリメチルシリルプロピン)であり、これはポリアセチレン構造の主鎖が剛直で、運動性が高くかさ高いトリメチルシリル基を有し、分子間隙の多い構造をとっているためである。<sup>[10], [11]</sup> このようにトリメチルシリル基を有するポリ置換アセチレン類は高い気体透過能を有しており、芳香環を有するポリ[1-(*p*-トリメチルシリルフェニル)-2-フェニルアセチレン](PTMSDPA)は優れたガス透過能に加えポリマー膜の安定性も高く、酸素富化膜、窒素富化膜とし

Scheme 2 Polymer reactions of poly(*m*-CH<sub>3</sub>) and poly(*p*-CH<sub>3</sub>)

て実用化可能なポリマーである。<sup>[12]-[14]</sup>

したがって優れた気体透過性を有する PTMSDPA に極性基であるアミノ基を導入すれば二酸化炭素の透過速度および分離性能ともに優れた新規材料になることが期待できる。PTMSDPA のような二置換アセチレンポリマーは対応する二置換アセチレンモノマーのメタセシス重合により得られることが知られており、今までに多数の二置換アセチレンポリマーが合成されてきている。<sup>[15], [16]</sup> しかしながら二置換アセチレンの重合触媒は極性官能基に弱い前周期遷移金属塩化物に限られていることから極性置換基を有するモノマーの重合から直接ポリマーを得ることができない。そこで本研究ではアミノ基を有する PTMSDPA を合成するため、まずメチル基または臭素を有する PTMSDPA を合成し(schem1), 高分子反応によりアミノ基の導入を検討した(schem2, 3).

## 2. 実験

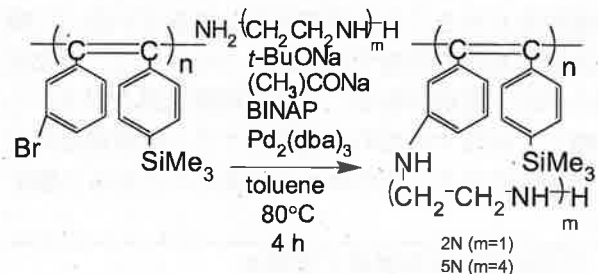
### 2.1 試薬

1-(3-メチルフェニル)-2-(4-トリメチルシリルフェニル)アセチレン[*m*-CH<sub>3</sub>], 1-(4-メチルフェニル)-2-(4-トリメチルシリルフェニル)アセチレン[*p*-CH<sub>3</sub>], 1-(3-ブロモフェニル)-2-(4-トリメチルシリルフェニル)アセチレン[*m*-Br]の3種類のモノマーは以前に報告した方法で合成した。<sup>[5]</sup>

トルエンは水素化カルシウム上で2回蒸留した後、重合溶媒として使用した。テトラ *n*-ブチルスズは、水素化カルシウム上で2回蒸留し、褐色アンプル管に小分けして保存した。その他の試薬は市販品をそのまま使用した。

### 2.2 重合

重合は窒素雰囲気下で2つのシュレンク管に三方コックを取り付け、一方にモノマー、もう一方に触媒である五塩化タンタル、テトラ *n*-ブチルスズを入れ、トルエンを加えることでモノマーの初濃度が

Scheme 3 Polymer reactions of poly(*m*-Br)

0.20M に、五塩化タンタル初濃度が 20mM になるように調製した。それぞれを 80°C のオイルバスで加熱し、モノマー溶液を触媒溶液に入れることで重合を開始した。反応は 3 時間行い、反応後溶液を多量のメタノールに再沈殿することで停止させた。メタノール不溶部をガラスフィルターによりろ過してデシケーター内で真空乾燥した。

## 2.3 高分子反応

### 2.3.1 臭素化

臭素化反応は文献を参考に以下のように行った。<sup>[17]</sup> 三方コックと還流管を付けた三口フラスコに窒素雰囲気下で poly(*m*-CH<sub>3</sub>)(0.1g) を入れ四塩化炭素 (100ml) に溶解させた。そこに *N*-ブロモスクシンイミド (NBS)(0.07g) と過酸化ベンゾイル (BPO)(0.005g) を加え 80°C で 2 時間攪拌した。反応後、多量のメタノールに再沈殿することで反応を止めた。メタノール不溶部をガラスフィルターによりろ過してデシケーター内で真空乾燥し、臭素化したポリマー poly(*m*-CH<sub>2</sub>Br) を得た。poly(*p*-CH<sub>2</sub>Br) の合成も同様に行った。

### 2.3.2 アミノ化

上記で合成した poly(*m*-CH<sub>2</sub>Br) および poly(*p*-CH<sub>2</sub>Br) のアミノ化反応はポリマー膜を用いて行った。トルエン 10ml に対してエチレンジアミン 0.003ml 加えた溶液に室温で 24 時間ポリマー膜を浸し、その後ポリマー膜をメタノールで洗浄して乾燥させた。

Poly(*m*-Br) のアミノ化は文献に従い以下のように行った。<sup>[18]</sup> 三方コックと還流管を付けた三口フラスコに窒素雰囲気下で poly(*m*-Br)(0.1g) を入れトルエン 100ml に溶解させた。そこにナトリウム *tert*-ブトキシド (0.04g)、2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル [BINAP] (1.5mg)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] (0.8mg) を入れ攪拌し、溶解後エチレンジアミン (2.3ml) またはテトラエチレンペンタミン (5.8ml) を入れ 80°C で 4 時間攪拌した。反応後、多量のメタノールに再沈殿することにより反応の停止、ポリマーの精製を行った。メタノール不溶部をガラスフィルターによりろ過してデシケーター内で真空乾燥することで poly(*m*-2N) および poly(*m*-5N) を得た。

## 2.4 自立膜の調製

約 0.1 wt/vol% のポリマーのトルエン溶液を調製し、ガラスフィルターでろ過してガラスシャーレに移した。室温で数日間放置し溶媒を蒸発させ、シャ

ーレから剥がしてメタノールに 1 日浸し、再度ポリマー膜を乾燥させた。

## 2.5 測定

生成ポリマーの分子量分布は、本体に島津 LC-10AD、3 本のポリスチレンゲルカラム (Shodex A-80M, 2 本, KF-802.5, 1 本)、屈折率検出器に島津 RID-6A を取り付けした装置を用い、溶媒にテトラヒドロフランを用いて、ゲルパーミューションクロマトグラフィー (GPC) により、溶液濃度を 0.050 wt/vol% として測定を行った。数平均分子量 ( $M_n$ ) や多分散度 ( $M_w/M_n$ ) は、標準ポリスチレンの検量線によって、これらのクロマトグラムにより求めた。

赤外吸収スペクトル (IR) は、日立赤外分光光度計 260-30 型を用いて測定した。

接触角は、クルス社製の G10 接触角計を用いて測定した。液体には蒸留水を用いた。

気体透過率測定は、本体に気体透過測定装置 (理化精機工業株式会社, K-315-N) を用いて乾燥した窒素、酸素、二酸化炭素の透過速度を常温 (25 °C) で測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 Poly(*m*-CH<sub>2</sub>Br) のアミノ化

モノマー (*m*-CH<sub>3</sub>) の重合結果及び得られたポリマーの高分子反応後の分子量を Table 1 に示す。反応前のポリマーである poly(*m*-CH<sub>3</sub>) の数平均分子量 ( $M_n$ ) は  $1.79 \times 10^6$  と高分子量であり、多分散度 ( $M_w/M_n$ ) は 2.31 と比較的狭いものであった。臭素化を行うことで  $M_n$  は  $2.65 \times 10^6$  と反応前のポリマーと比べ少し増加した。また  $M_w/M_n$  は 1.72 とほとんど変化はなかった。このことから臭素化反応においてポリマー鎖の分解や架橋は起きていないことがわかる。また、アミノ化を行ったポリマーはほとんどの溶媒に不溶であったため GPC を用いて分子量を測定することができなかった。

それぞれのポリマーの IR スペクトルを測定し、その結果を Figure 1 に示した。反応前のポリマーと臭素化後のポリマーを比較すると臭素化後のポリマーには  $800\text{cm}^{-1}$  付近に C-Br 結合に由来する新たな吸収

Table 1. Molecular weights of the polymers

	$M_n \times 10^{-6}$	$M_w/M_n$
poly( <i>m</i> -CH <sub>3</sub> )	1.79	2.31
poly( <i>m</i> -CH <sub>2</sub> Br)	2.65	1.72
poly( <i>m</i> -CH <sub>2</sub> -2N)	insoluble	

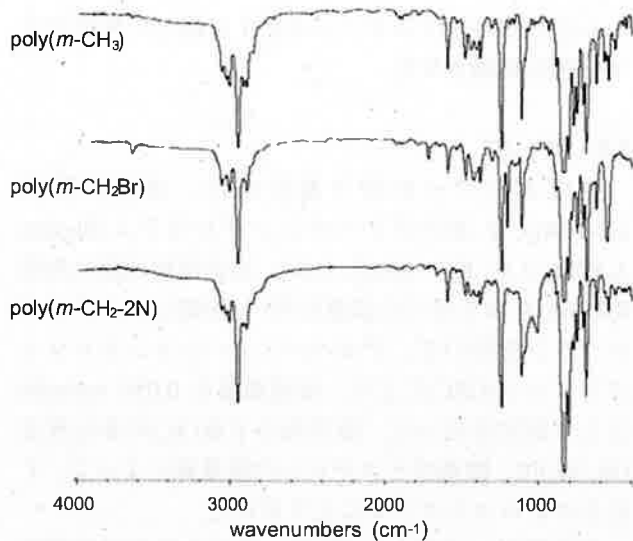


Fig. 1 IR spectra of poly(*m*-CH<sub>3</sub>), poly(*m*-CH<sub>2</sub>Br), and poly(*m*-CH<sub>2</sub>-2N).

が確認でき、ブロモ化反応が進行していることがわかった。アミノ化反応後のポリマーのIRスペクトルは大きな変化が見られなかった。アミノ基の置換が起こった場合は3400 cm<sup>-1</sup>および1450 cm<sup>-1</sup>に吸収が見られると予想できるが、それらの吸収が見られないことから、アミノ基はほとんど置換していないことが考えられる。このことから膜状態でのpoly(*m*-CH<sub>2</sub>Br)のアミノ化反応はが難しいと考えられる。

### 3.2 Poly(*p*-CH<sub>2</sub>Br)のアミノ化

各段階での分子量の変化をTable 2に示す。反応前のポリマーであるpoly(*p*-CH<sub>3</sub>)の数平均分子量( $M_n$ )は1.63×10<sup>6</sup>と高分子量であり、多分散度( $M_w/M_n$ )は2.18であった。臭素化後の $M_n$ と $M_w/M_n$ はそれぞれ1.56×10<sup>6</sup>と2.56であった。アミノ化ポリマーはほとんどの溶媒に不溶であるためにGPCを用いて分子量を測定することができなかった。

次にパラ置換体のIRスペクトルをFigure 2に示す。反応前のポリマーには見られない800cm<sup>-1</sup>付近の吸収が臭素化後のポリマーで見られることから臭素化反応の進行が確認できた。アミノ化ポリマーには3400 cm<sup>-1</sup>付近にN-H結合に由来する吸収、及び1450

Table 2. Molecular weights of the polymers

	$M_n \times 10^{-6}$	$M_w/M_n$
poly( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> )	1.63	2.18
poly( <i>p</i> -CH <sub>2</sub> Br)	1.56	2.56
poly( <i>p</i> -CH <sub>2</sub> -2N)	insoluble	

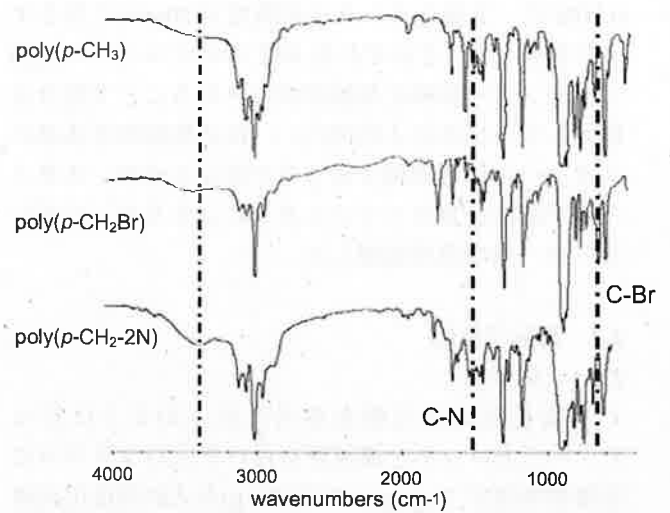


Fig. 2 IR spectra of poly(*p*-CH<sub>3</sub>), poly(*p*-CH<sub>2</sub>Br), and poly(*p*-CH<sub>2</sub>-2N).

cm<sup>-1</sup>付近に見られるC-N結合に由来する吸収が見られた。また800 cm<sup>-1</sup>付近のC-Br結合に由来する吸収が減少していることから反応の進行が確認できた。1200 cm<sup>-1</sup>(SiC-H)の吸収を基準に1450 cm<sup>-1</sup>の吸収強度から1ユニット当りの置換度を求めると約0.3であることがわかった。

### 3.3 Poly(*m*-Br)のアミノ化

各反応後の分子量をTable 3に示す。Poly(*m*-Br)の $M_n$ は1.98×10<sup>6</sup>と非常に高く、 $M_w/M_n$ は1.90と比較的狭いものだった。エチレンジアミン(N2)を用いてアミノ化した場合、 $M_n$ は1.74×10<sup>6</sup>であり $M_w/M_n$ は2.08とほとんど変化しなかった。テトラエチレンペンタミン(N5)を用いてアミノ化した場合、 $M_n$ は2.45×10<sup>6</sup>と反応前のポリマーと比べわずかに増加し、 $M_w/M_n$ は1.87とほとんど変化しなかった。この結果からパラジウム触媒を使ったアミノ化反応においても、ポリマーの分解及び架橋は起こっていないことがわかった。

反応前のポリマー膜とエチレンジアミンを置換したポリマー膜の表面張力を測定し、その結果をTable 4に示す。反応前のポリマーの接触角が平均84.1°であったのに対してエチレンジアミンを置換したポリ

Table 3. Molecular weights of the polymers

	$M_n \times 10^{-6}$	$M_w/M_n$
poly( <i>m</i> -Br)	1.98	1.90
poly( <i>m</i> -2N)	1.74	2.08
poly( <i>m</i> -5N)	2.45	1.87

Table 4. Contact angles of water droplet located on filmsurface of poly(*m*-Br) and poly(*m*-2N)

	$\theta$ [deg]	$\theta$ [deg]
	poly( <i>m</i> -Br)	poly( <i>m</i> -2N)
run1	88.0	75.5
run2	86.3	81.1
run3	82.2	82.3
run4	88.1	77.5
run5	80.4	80.2
average	84.1	79.3

マーは平均 79.3°であり、エチレンジアミンの置換により接触角がわずかに減少した。これはアミノ基が置換したことによりポリマー膜の極性が高まり水との親和性が増したためであると考えられる。しかしながら、その差は小さくアミノ基の置換度は極めて低いと考えられる。

### 3.4 ポリマーの溶解性

重合により得られたポリマー及び高分子反応後のポリマーの溶解性を Table 5 に示す。

Poly(*m*-CH<sub>3</sub>)はトルエン、クロロホルム、ジエチルエーテル、THF に可溶であり、極性の高いアセトン、DMSO には不溶であった。臭素化反応後、溶解性に大きな違いは見られなかったがアミノ化を行うとあらゆる溶媒に不溶になった。IR スペクトルからアミノ基がほとんど確認できなかったが、ポリマーが不溶になったことからアミノ化の際、ポリマー鎖がアミノ基を介して架橋したのではないかと考えられる。

パラ置換体の溶解性はメタ置換体の場合と非常に似ており poly(*p*-CH<sub>3</sub>)と poly(*p*-CH<sub>2</sub>Br)はトルエン、クロロホルムなどの有機溶媒に可溶であったが

poly(*p*-CH<sub>2</sub>-2N)はあらゆる溶媒に不溶であった。このポリマーにおいても一部架橋していることが考えられる。

Poly(*m*-Br)とその反応体はいずれもトルエン、クロロホルム、ジエチルエーテル、THF に可溶であった。極性基であるエチレンジアミンまたはテトラエチレンペンタミンが置換された場合、ポリマーの溶解性にある程度の違いが見られると考えられるが、poly(*m*-Br)の反応後の溶解性がほとんど変化しなかったことからアミノ基の置換度は極めて小さいと考えられる。

### 3.5 ポリマー膜の気体透過性

それぞれのポリマー膜の気体透過性を測定し、その結果を Table 6 に示した。

Poly(*m*-CH<sub>3</sub>)の二酸化炭素透過係数( $PCO_2$ )は 5750 barrer であり、窒素との選択性( $PCO_2/PN_2$ )は 7.41 であった。臭素化を行うことで  $PCO_2$  は 4630 barrer になり、 $PCO_2/PN_2$  は 7.06 となった。臭素化反応前後のポリマー膜の二酸化炭素透過性と選択性に大きな違いは見られなかった。アミノ化を行ったポリマーの  $PCO_2$  は 4250 barrer になり、 $PCO_2/PN_2$  は 6.27 となりこちらも反応前のポリマー、臭素化後のポリマーと比べて大きな違いは見られなかった。アミノ基の導入により二酸化炭素選択性が向上することが予想されたが、得られたポリマーのアミノ基の置換度が低いために選択性は増加しなかったと思われる。

Poly(*p*-CH<sub>3</sub>)の  $PCO_2$  は 6450 barrer であり、 $PCO_2/PN_2$  は 6.32 であった。臭素化を行うことで  $PCO_2$  および  $PCO_2/PN_2$  はそれぞれ 3110 barrer, 9.01 となり反応前のポリマーと比べ透過性が下がり選択性が向上した。アミノ化を行ったポリマーの  $PCO_2$  は 248 barrer になり、反応前および臭素化後のポリマーと比べて大き

Table 5. Solubility of the polymers

	hexane	toluene	CHCl <sub>3</sub>	Et <sub>2</sub> O	THF	acetone	DMSO
poly( <i>m</i> -CH <sub>3</sub> )	△	○	○	○	○	×	×
poly( <i>m</i> -CH <sub>2</sub> Br)	△	○	○	○	○	×	×
poly( <i>m</i> -CH <sub>2</sub> -2N)	×	×	×	×	×	×	×
poly( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> )	△	○	○	○	○	×	×
poly( <i>p</i> -CH <sub>2</sub> Br)	△	○	○	○	○	×	×
poly( <i>p</i> -CH <sub>2</sub> -2N)	×	×	×	×	×	×	×
poly( <i>m</i> -Br)	△	○	○	○	○	×	×
poly( <i>m</i> -2N)	△	○	○	○	○	×	×
poly( <i>m</i> -5N)	△	○	○	○	○	×	×

Polymer concentration 0.10 wt%.

○: soluble, △: partly soluble, ×: insoluble.

**Table 6.** Gas permeability coefficients ( $P$ )<sup>a</sup> of the polymer membranes

	$PCO_2$	$PN_2$	$PO_2$	$PCO_2/PN_2$	$PO_2/PN_2$
poly( <i>m</i> -CH <sub>3</sub> )	5750	776	1160	7.41	1.50
poly( <i>m</i> -CH <sub>2</sub> Br)	4630	656	1240	7.06	1.89
poly( <i>m</i> -CH <sub>2</sub> -2N)	4250	678	1290	6.27	1.90
poly( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> )	6450	1020	1760	6.32	1.72
poly( <i>p</i> -CH <sub>2</sub> Br)	3110	345	690	9.01	2.00
poly( <i>p</i> -CH <sub>2</sub> -2N)	248	30.5	62.1	8.13	2.03
poly( <i>m</i> -Br)	6270	1200	1920	5.22	1.60
poly( <i>m</i> -2N)	8540	1360	2260	6.28	1.66
poly( <i>m</i> -5N)	9940	1920	2880	5.18	1.50

<sup>a</sup> In the units of  $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$  (=1 barrer).

な減少が見られた。透過性の減少は極性基であるアミノ基を有するためポリマー鎖同士のパッキングが強くなり、ポリマー膜が密になるためであると考えられる。しかしながら、 $PCO_2/PN_2$ は8.13であり臭素化を行ったポリマーと比べて減少した。このことから低い置換度のアミノ化ではアミノ基と二酸化炭素との親和性の効果が出ず、ポリマー鎖のパッキングだけが引き起こされることがわかる。

Poly(*m*-Br)の $PCO_2$ は6270 barrerであり、 $PCO_2/PN_2$ は5.22であった。エチレンジアミンを用いてアミノ化(2N)したポリマーの $PCO_2$ は8540 barrerになり、 $PCO_2/PN_2$ は6.28となって反応前のポリマーと比べ透過性が上がり選択性も向上した。テトラエチレンペンタミンを用いてアミノ化(5N)を行ったポリマーの $PCO_2$ および $PCO_2/PN_2$ はそれぞれ9940 barrer, 5.18となった。反応前のポリマーと比べて透過性は増加し、選択性はほとんど変化しなかった。しかしながら、これらのポリマー膜の二酸化炭素透過性と選択性に大差はなく、ここからもアミノ基の置換度が極めて低いということが示唆される。

#### 4. 結 論

メタセシス重合により得られたポリマーは、いずれも高い分子量を有しておりキャスト法を用いて容易にポリマー膜を成形可能であった。重合により得られたポリマーを高分子反応でエチレンジアミンもしくはテトラエチレンペンタミンと反応させてアミノ化を行った。IRスペクトルを測定することでアミノ化反応の進行を確認することができた。しかしながらアミノ基の置換度はいずれも低いものであった。アミノ化ポリマーはいずれも二酸化炭素選択性に大

きな増加は見られなかった。置換度が0.3程度と低い場合には、二酸化炭素との親和性を上げ、選択性を向上させる効果はほとんど現れず、ポリマー鎖間のパッキングが増大し透過性が減少することがわかった。

#### 参考文献

- [1] H. Lin, and B. D. Freeman: *J. Mol. Struct.*, **739**, 57 (2005).
- [2] H. Lin, Y. Kai, B. D. Freeman, Kalakkunnath, and D. S. Kalika, *Macromolecules*, **38**, 8381 (2005).
- [3] H. Lin, and B. D. Freeman: *Macromolecules*, **38**, 8394 (2005).
- [4] H. Lin, and B. D. Freeman: *J. Membr. Sci.*, **239**, 105 (2004).
- [5] T. Sakaguchi, K. Kameoka, and T. Hashimoto, *Polym. Bull.*, **60**, 441 (2008).
- [6] A. Perez-Salado Kamps, D. Tuma, J. Xia, and G. Maurer: *J. Chem. Eng. Data*, **48**, 746 (2003).
- [7] P. Scovazzo, J. Kieft, D. Finan, C. Koval, R. Noble, and D. Dubois, *J. Membr. Sci.*, **238**, 57 (2004).
- [8] A. Kovvali, H. Chen, and K. Sirkar: *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7594 (2000).
- [9] A. Kovvali, and K. Sirkar: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 2502 (2001).
- [10] T. Masuda, E. Isobe, T. Higashimura, and K. Takada: *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7473 (1983).
- [11] K. Nagai, T. Masuda, T. Nakagawa, B. D. Freeman, and I. Pinnau: *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 721 (2001).
- [12] K. Tsuchihara, T. Masuda, and T. Higashimura: *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8548 (1991).
- [13] K. Tsuchihara, T. Masuda, and T. Higashimura: *Macromolecules*, **25**, 5816 (1992).

- [14] T. Sakaguchi, Y. Kenichi, M. Shiotsuki, F. Sanda, M. Yoshikawa, and T. Masuda: *Macromolecules*, **38**, 2704 (2005).
- [15] T. Masuda, and F. Sanda: In *Handbook of Metathesis*; R. H. Grubbs, Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Vol.3 Chapter 3. 11, 2003.
- [16] R. Nomura, and T. Masuda: In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; J. I. Kroshwitz, Ed.; Wiley: New York, 2003; Vol.IA, p1.
- [17] M. S. Kharasch, and H. C. Brown: *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2142 (1939).
- [18] J. P. Wolfe, S. Wagaw, and S. L. Buchwald: *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7215 (1996).



## Excess Reversing Heat Capacity during Quasi-isothermal Crystallization in Poly(L-lactide) Melt

Takashi SASAKI\* and Hikaru SAKURAI\*

(received January 30, 2009)

Excess reversing heat capacity  $C_{ex}$  of poly(L-lactide) (PLLA) during isothermal crystallization from the melt has been investigated by quasi-isothermal temperature modulated differential scanning calorimetry. Temporal evolution  $C_{ex}(t)$  was evaluated on the basis of the two-phase model (crystalline and amorphous phases). At temperatures above 120°C,  $C_{ex}(t)$  exhibits a maximum, and the onset of increase in  $C_{ex}$  coincides with that of crystallization. On the other hand, at temperatures below 115°C,  $C_{ex}$  decreases monotonously from the beginning. These results suggest that the reversible crystallization and melting process is facilitated by the formation of the  $\alpha$  phase of PLLA crystal rather than that of the less ordered  $\alpha'$  phase. In addition, non-zero excess reversing heat capacity was observed even before the onset of crystallization, indicating the occurrence of reversible crystallization and melting process that is not associated with the crystal growth. On the basis of the three-phase model in which rigid amorphous phase is taken into account,  $C_{ex}$  has been revealed to reach a greater value than the initial non-zero value far after the completion of the non-reversible crystallization. Long-term increase in the rigid amorphous fraction was observed after the completion of the crystallization, which suggests formation of secondary crystals.

**Key Words** : PLLA, crystallization, excess reversing heat capacity, quasi-isothermal TMDSC

### 1. Introduction

Temperature modulated differential scanning calorimetry (TMDSC) can provide detailed information of thermal events in polymers and has revealed precise behaviors of melting, crystallization, and dynamic glass transition for various polymer systems<sup>[1]-[3]</sup>. It has been demonstrated by TMDSC that reversible crystallization and melting (RCM) process exists in addition to non-reversible crystallization governed by the nucleation and growth mechanism for various semicrystalline polymers such as polyethylene<sup>[4]-[7]</sup>, poly(ethylene oxide)<sup>[4],[5],[8]</sup>, poly(ethylene terephthalate)<sup>[4],[9],[10]</sup>, poly( $\epsilon$ -caprolactone)<sup>[4]</sup>, ethylene-octene copolymers<sup>[6]</sup>, ethylene-styrene copolymers<sup>[11]</sup>, isotactic and syndiotactic polypropylenes<sup>[4],[6]</sup>, etc. In these cases, apparent reversing heat capacity is greater than the thermodynamic (equilibrium) heat capacity of the material even after the crystallization has ceased. The RCM process essentially occurs with no entropy production, and this is not incorporated in the crystal growth associated with the irrevers-

ible nucleation process. There must be some regions where the RCM process occurs in a local equilibrium between crystalline and amorphous states. However, the location of the RCM region is not clear. They might be in the interfacial region between the crystalline and amorphous phases, either on the fold surface or on the lateral surface of lamella crystallites<sup>[4],[9]</sup>. Alternatively, they might be separated from the primary lamellae, being independent of their growth. The RCM mechanism seems to depend on various factors especially on the material and thermal history.

Poly(L-lactide) (PLLA) is one of the most popular polymers that can be used as a biodegradable material, and various thermal properties of this polymer have been extensively studied so far. TMDSC has been utilized to investigate the heat capacity and dynamics around the glass transition for PLLA<sup>[12]-[14]</sup>. Crystallization mechanism of PLLA is also an important subject, because crystallinity affects its mechanical and thermal properties significantly. However, the crystallization behaviors of PLLA have been revealed to be rather complicated<sup>[15]</sup>. For example, a discontinuous change in crystallization behaviors has been reported to occur at 113°C<sup>[16]</sup>. Also, PLLA freeze-dried from a very dilute solution exhibits

\*Materials Science and Engineering Course, Graduate School of Engineering



a cold crystallization signal at a temperature 20 K lower than the usual bulk PLLA<sup>[17],[18]</sup>. In addition, an issue concerning different crystal structures of PLLA has been raised recently. Three different crystalline modifications are known for PLLA, *i.e.*, the  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  structures<sup>[19]-[22]</sup>, but a less ordered structure than the  $\alpha$  modification (referred to as the  $\alpha'$  structure) has been found to occur at low crystallization temperatures<sup>[23],[24]</sup>. The  $\alpha'$  phase can be converted to the  $\alpha$  phase on heating.

The existence of excess reversing heat capacity in PLLA has been demonstrated<sup>[25]</sup>, but more precise data, especially temporal change of the excess reversing heat capacity during crystallization has not been reported so far. The RCM process probably plays an important role in crystallization of PLLA, and therefore, it is intriguing to elucidate its origin and mechanism in detail.

In this work, we investigate the excess reversing heat capacity for PLLA during melt crystallization by the quasi-isothermal TMDSC, and attempt to interpret the results in terms of crystallinity, crystal structure, and the heterogeneous rigid amorphous phase. The excess reversing heat capacity  $C_{ex}$  can be obtained from the quasi-isothermal TMDSC measurements as  $C_{ex} = C_{ap} - C_0$ , where  $C_{ap}$  is the apparent reversing heat capacity, and  $C_0$  is the thermodynamic heat capacity due to vibrational degree of freedom and to additional degree of freedom of the liquid phase.  $C_{ap}$  must be reversing heat capacity in the sense that it is reversible within the experimental amplitude and frequency of modulation. The excess heat capacity thus obtained has been assumed to reflect the RCM process. In this study, we have measured time evolutions of both  $C_{ex}$  and crystallinity simultaneously from a quasi-isothermal TMDSC scan. Our method provides reliable information about the RCM process, which allows us to discuss precise mechanism for the melt crystallization of PLLA.

## 2. Experimental

PLLA was supplied by Mitsui Chemicals Co. ( $M_w = 210 \text{ kg mol}^{-1}$ , 98% L units). Non-crystallizable poly(lactide copolymer of D and L units (PDLLA) was purchased from Aldrich, which was used to determine the thermodynamic heat capacity in the liquid state. To remove volatile impurities the polymers were freeze-dried from a 7.0wt% 1,4-dioxane solution, and was further dried under vacuum at 46°C for 24 h. For the calorimetry measurements we used a DSC calorimeter Perkin Elmer Pyris

Diamond. As a cooling system, either an ice-water bath or an ethylene glycol-propylene glycol bath (kept at  $-30^\circ\text{C}$ ) was used. The temperature and heat flow were calibrated by an indium standard. All measurements were performed in a nitrogen atmosphere. Typical sample size ranged from 6 to 10 mg.

Time evolution of the excess reversing heat capacity during melt crystallization was obtained by the quasi-isothermal TMDSC. Measurement was repeated several times for different specimens to check the reproducibility. PLLA sample was first heated at 185°C or 210°C for 2 min, and then, it was quenched to  $T_c$  (crystallization temperature), and then, a modulation with a saw-tooth profile was applied<sup>[26]</sup>, of which the period and amplitude were 60 s and 0.5 K, respectively.  $T_c$  ranged from 90 to 130°C. We confirmed that the Lissajous figures (heat flow vs. temperature) showed no apparent distortion throughout the scanning period, thus the present condition of temperature modulation satisfied the 'reversing condition' that the thermal response is recovered in one period of the modulation.

The present quasi-isothermal condition with the small amplitude of modulation is assumed to allow PLLA to undergo isothermal crystallization from the melt. From the observed heat flow data, the apparent reversing heat capacity (at constant pressure) was evaluated as

$$C_{ap}(t) = A_{HF} K / (A_T \omega) \quad (1)$$

where  $A_{HF}$  and  $A_T$  are the first harmonic components of the Fourier transformation of the observed heat flow and sample temperature, respectively, and  $\omega$  is the modulation frequency.  $K$  is a correction constant, which includes a time constant of heat conduction  $\tau$ , and modulation frequency  $\omega$  as<sup>[11],[26]</sup>

$$K \propto \sqrt{1 + \tau^2 \omega^2} \quad (2)$$

We evaluated  $K$  by extrapolation of a reference sample data to zero frequency, and the absolute value of  $C_{ap}$  was further corrected using a sapphire standard.

The excess reversing heat capacity was evaluated by

$$C_{ex}(t) = C_{ap}(t) - C_0(t) \quad (3)$$

where  $C_0(t)$  is the thermodynamic heat capacity for the semi-crystalline PLLA, which includes no contributions from reversible latent heat effects. During the quasi-isothermal crystallization,  $C_0(t)$  changes with time as the crystallinity increases. We evaluated  $C_0(t)$  based on the two-phase (amorphous liquid and crystal) model as

$$C_0(t) = X_c(t) C_s + (1 - X_c(t)) C_l \quad (4)$$

where  $C_s$  and  $C_l$  are the heat capacities of the solid (crystalline and/or glassy) and liquid states, respectively, and  $X_c(t)$  is the temporal evolution of crystallinity (degree of crystallization).

To evaluate the heat capacities  $C_s$  and  $C_l$ , we performed measurements of the step-scan heating mode of DSC<sup>[17]</sup>. The repeating unit of the step-scan profile consisted of a heating step of 2 K at a rate of 5 K min<sup>-1</sup> followed by an isotherm step which ended after 10 consecutive points of heat flow fell within  $\pm 0.01$  mW.  $C_s$  was obtained from the heat capacity data for PLLA in a temperature range of 0–45°C, and extrapolation to higher temperatures was executed. As for  $C_l$ , we used the step-scan data for PDLA to avoid the effect of crystal-

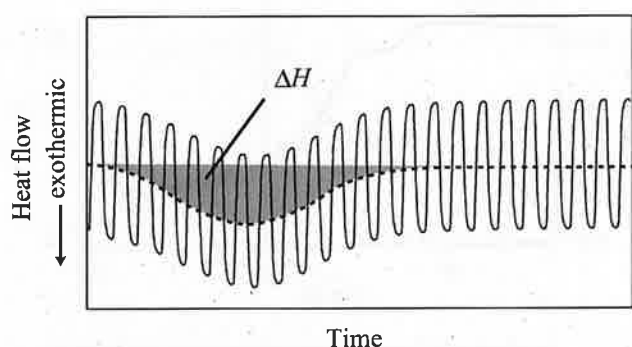


Fig. 1 Typical heat flow curve observed during quasi-isothermal TMDSC scan. The dotted curve indicates baseline trace of the heat flow. The heat of crystallization was evaluated as the indicated area.

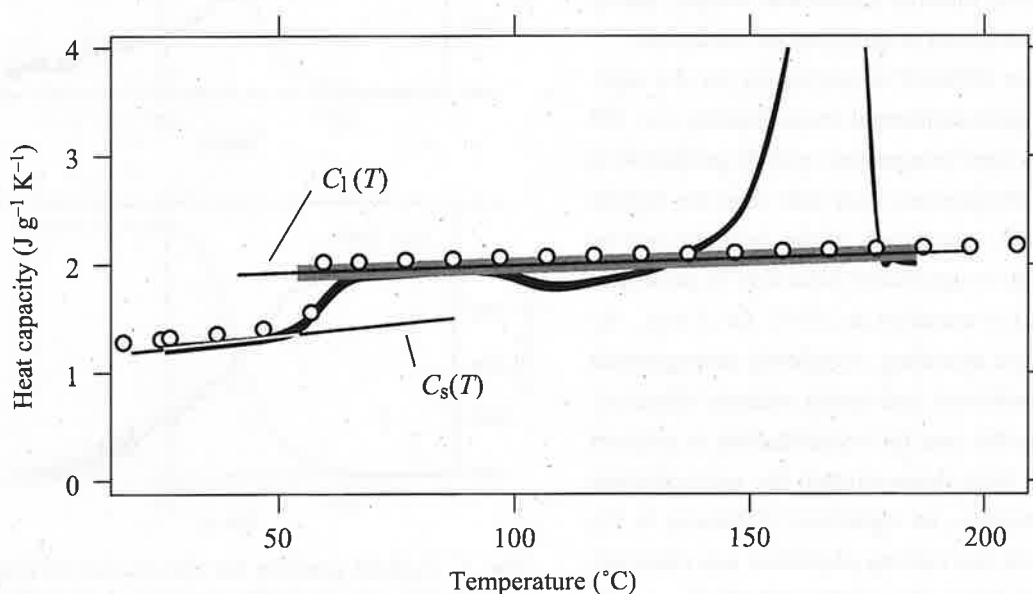


Fig. 2 Thermodynamic heat capacities for PLLA and PDLA obtained by the step-scan mode of DSC. The thick solid curve indicates the heat capacity for PLLA quenched from the melt, and the gray thick line indicates that for PDLA (presented only for the data above  $T_g$ ). The open circles indicate the literature values of Ref. [27]. The thin lines represent fitted lines for  $C_s(T)$  and  $C_l(T)$  obtained by the linear regression analysis; the expressions are given in the text.

lization during the scan. The obtained heat capacity data were further corrected by using a calibration with respect to a sapphire standard. The step-scan measurements for  $C_s$  and  $C_l$  were repeated more than 10 times for different specimens and their averaged traces were analyzed.

Time evolution of crystallinity  $X_c(t)$  was evaluated from the baseline drift of the modulated heat flow as depicted in Fig. 1. In addition, to confirm the value of ultimate crystallinity  $X_c(\infty)$ , a conventional DSC scan from  $T_c$  to 185°C was performed at 10 K min<sup>-1</sup> immediately after the quasi-isothermal TMDSC measurement. From the observed endotherm, calorimetric crystallinity was evaluated. In the evaluation of the crystallinity, we used a literature value of the enthalpy of fusion for PLLA as 90.9 J g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> [27].

During the crystallization of PLLA, rigid amorphous phase that has lower mobilities due to the constraint imposed by the crystalline lamellae may be formed<sup>[28],[29]</sup>. Such rigid amorphous phase may play an important role in the melt crystallization, thus we also evaluated its amount and tried to correct the  $C_{ex}$  data with respect to this contribution. After the completion of the melt crystallization the sample was quenched to 28°C, and then a heating step-scan was executed to evaluate the heat capacity change  $\Delta C_p$  at the glass transition temperature  $T_g$ . The step-scan conditions were the same as mentioned above. The ultimate rigid amorphous fraction  $X_{RA}(\infty)$  was obtained by

$$X_{RA}(\infty) = 1 - X_c(\infty) - \Delta C_p / \Delta C_p^0 \quad (5)$$

where  $\Delta C_p^0$  is the heat capacity change at  $T_g$  for a complete amorphous material.  $\Delta C_p^0$  was evaluated as a difference between  $C_l$  and  $C_s$  at the observed  $T_g$ . The experimental relations for  $C_l$  and  $C_s$  are presented in the following section. Time evolution of the rigid amorphous fraction  $X_{RA}(t)$  was also measured by interrupting the quasi-isothermal crystallization at several different times by quenching the sample to 28°C, followed by a heating step-scan.

FT-IR measurements in the attenuated total reflection mode were performed for the crystallized PLLA to investigate their crystal structure by using a Nicolet Nexus 870 infrared Raman spectrometer.

### 3. Results

Figure 2 shows the thermodynamic heat capacities  $C_s$  and  $C_l$  which were obtained by the step-scan heating measurements. Linear regression analysis exhibited good fits to the data which yielded  $C_s(T) / (\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}) = 1.1202 + 0.0042354 (T / ^\circ\text{C})$ , and  $C_l(T) / (\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}) = 1.8493 + 0.0014012 (T / ^\circ\text{C})$ , where  $T$  is the sample temperature. The thin solid lines in Fig. 2 show the above fitted relations. We used these relations to calculate  $C_0(t)$  according to Eq (4). The open circles indicate reported heat capacities obtained by Pyda et al.<sup>[27]</sup> Slight deviations are seen from the reported data, which may be due to the difference in material (molecular weight, purity, etc.), or to the differences in experimental conditions.

We chose two different temperatures for the melting prior to the quasi-isothermal crystallization, *i.e.*, 185 and 210°C. The latter temperature may be preferable to achieve more homogeneous melt state than the former. However, thermal degradation of the polymer may be serious: we found a significant reduction in molecular weight for a PLLA annealed at 210°C for 2 min. By even such a severe annealing, completely homogeneous state can not be achieved, and certain memory effects exist. This is even the case for crystallization in polymer solutions as we have demonstrated for poly(ethylene oxide)<sup>[30]</sup>. In practice, no significant difference in  $C_{ex}$  between the above two melting conditions was observed. Thus, we present below the results with the former annealing (at 185°C for 2 min) for which less degradation of PLLA is expected.

Figure 3 shows time-dependent excess reversing heat capacity  $C_{ex}(t)$  obtained at different crystallization

temperatures. Time evolutions of the crystallinity obtained simultaneously are also plotted. We see that at temperatures lower than 115°C,  $C_{ex}(t)$  decreases monotonously from the beginning, while at higher temperatures

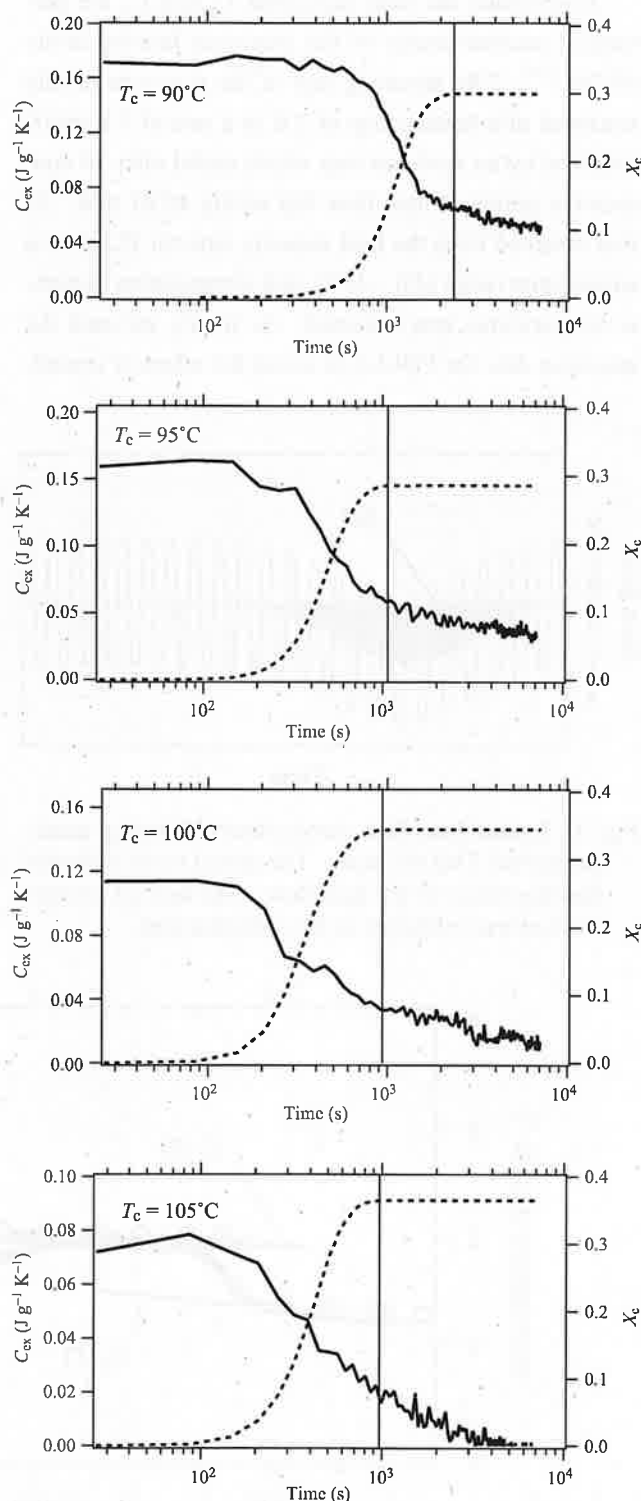


Fig. 3 Typical profiles for the excess reversing heat capacities  $C_{ex}(t)$  (solid curves) and crystallinity  $X_c(t)$  (dotted curves) obtained by the quasi-isothermal TMDSC measurements. Here,  $C_{ex}(t)$  was evaluated according to the two-phase model. The vertical lines indicate the time when the non-reversible crystallization has almost ceased.

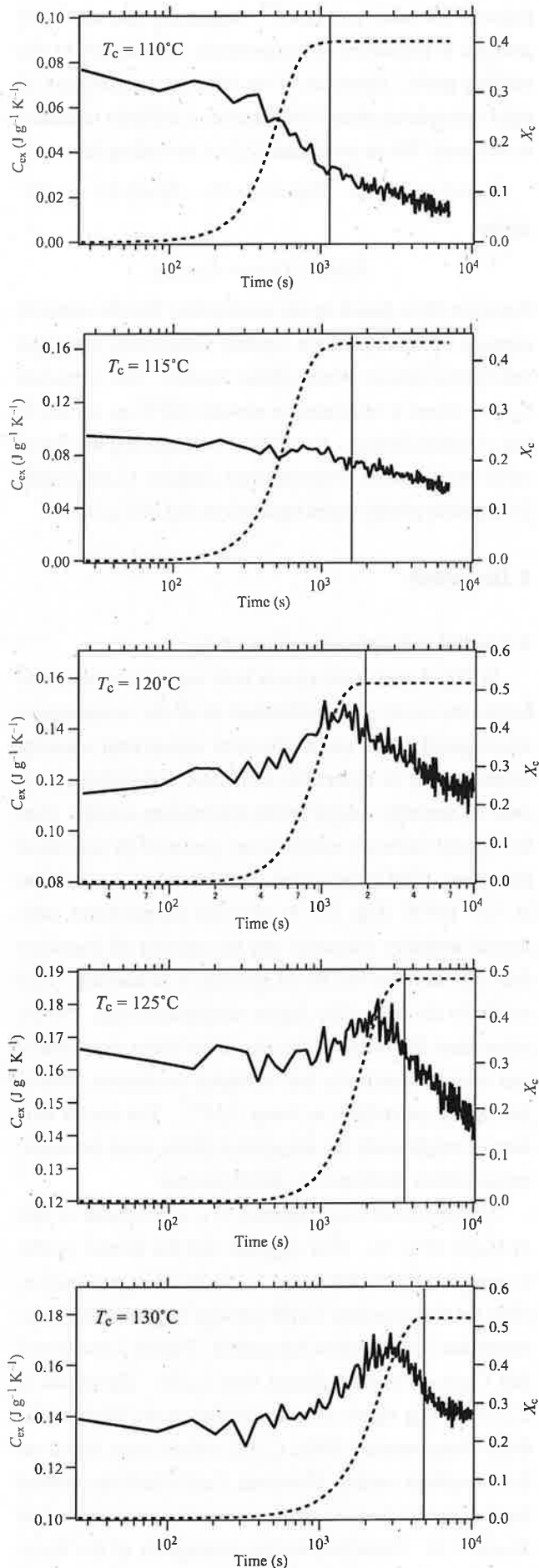


Fig. 3 (Continued from the preceding page.)

above 120°C  $C_{ex}$  exhibits a maximum. The maximum position (time) shifts to later times as the crystallization temperature is raised. It is noted that the decrease in  $C_{ex}$  continues even after the completion of the non-reversible crystallization as shown in Fig. 3 (the vertical lines show the endpoint of crystallization). This is the case for all the temperatures investigated (90 – 130°C). The ultimate crystallinity  $X_c(\infty)$  obtained at sufficiently long time (> 3 h) increases with increasing temperature as shown in Table 1. This means that the crystallizable fraction in the material increases with increasing  $T_c$ , due to increase in segmental mobility.

The overall crystallization rate  $R$  was estimated with a reciprocal of the half-time for reaching the final crystallinity, *i.e.*,  $R = 1/t_{0.5}$ . The results are shown in Table 1. A maximum is seen at around 100 – 110°C. However, the discontinuity that has been reported to occur at 110 – 120 °C<sup>[16],[31]</sup> is not obviously seen. The reason for this is not clear, but if the discontinuity arises from the regime II - III transition<sup>[32]</sup>, it would be reflected more clearly in the linear growth rate rather than the overall crystallization rate.

The data of  $C_{ex}$  in Fig. 3 is probably affected by the rigid amorphous fraction  $X_{RA}$ , because they were obtained on the basis of the two-phase model in which the contribution from the rigid amorphous phase was not taken into account. Table 1 shows ultimate values of  $X_{RA}(\infty)$  obtained at sufficiently long time (> 3 h). We see that  $X_{RA}(\infty)$  decreases with increasing temperature. The rigid amorphous phase may be rather heterogeneous having wide variety of mobilities, and the amorphous phase in semicrystalline PLLA has a distribution of relaxation times broader than that of the amorphous phase in non-crystalline PLLA. At elevated temperatures, only the amorphous portions with lower mobilities remain glassy

Table 1 Ultimate crystallinity, overall crystallization rate, and ultimate rigid amorphous fraction

$T_c$ (°C)	$X_c(\infty)$	$R$ ( $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ )	$X_{RA}(\infty)$
90	$0.29 \pm 0.01$	$0.89 \pm 0.05$	$0.35 \pm 0.01$
95	$0.31 \pm 0.02$	$1.32 \pm 0.18$	$0.32 \pm 0.01$
100	$0.34 \pm 0.02$	$1.69 \pm 0.46$	$0.29 \pm 0.02$
105	$0.37 \pm 0.01$	$1.56 \pm 0.04$	$0.27 \pm 0.01$
110	$0.40 \pm 0.01$	$1.67 \pm 0.29$	$0.27 \pm 0.01$
115	$0.43 \pm 0.01$	$1.35 \pm 0.09$	$0.26 \pm 0.02$
120	$0.46 \pm 0.03$	$1.11 \pm 0.07$	$0.22 \pm 0.02$
125	$0.50 \pm 0.04$	$0.66 \pm 0.09$	$0.17 \pm 0.02$
130	$0.52 \pm 0.04$	$0.51 \pm 0.09$	$0.18 \pm 0.03$

on the time scale of the DSC measurement. This results in smaller  $X_{RA}$ 's at higher temperatures. Arnoult et al. obtained a value of  $X_{RA}(\infty)$  smaller than the present results<sup>[29]</sup>. The reason for this discrepancy is not clear, but may be partially due to the difference in crystallization condition.

Figure 4 shows time evolutions of the rigid amorphous fraction  $X_{RA}(t)$  at  $T_c = 90^\circ\text{C}$  and  $130^\circ\text{C}$  in the time period after the completion of crystallization. Slightly increasing profiles with respect to time are observed. This suggests that certain structural change occurs even after the crystallization has ceased, and this may be connected with the apparent log-term decrease in  $C_{ex}$  shown in Fig. 3.

We found that the ultimate excess heat capacity  $C_{ex}(\infty)$  based on the two-phase model tends to increase with increasing  $T_c$ . This tendency has been generally

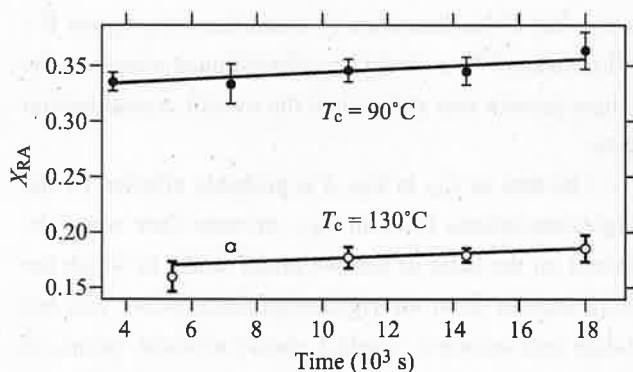


Fig. 4 Rigid amorphous fraction  $X_{RA}(t)$  vs. time in the period after the completion of the crystallization. The solid lines indicate results of linear regression analysis.

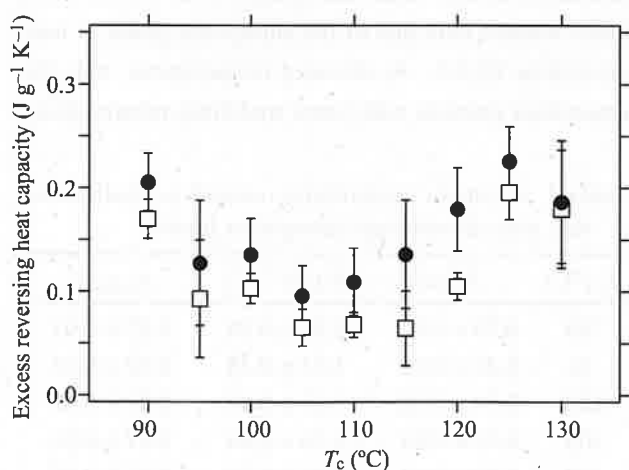


Fig. 5 Excess reversing heat capacities with respect to the crystallization temperature  $T_c$ . Filled circles indicate  $C_{ex}(\infty)$  values corrected for the rigid amorphous fraction according to Eq (6), and open squares indicate the initial values  $C_{ex}(0)$ .

reported for other polymers<sup>[4]</sup>, suggesting that the RCM process is promoted as temperature approaches to the melting point. However, if we take the contribution of rigid amorphous phase into account, a different tendency is obtained. We re-evaluated  $C_{ex}(\infty)$  according to

$$C_{ex}(\infty) = C_{ap}(\infty) - X_s(\infty) C_s - (1 - X_s(\infty)) C_l \quad (6)$$

where

$$X_s(\infty) = X_c(\infty) + X_{RA}(\infty)$$

Equation (6) is based on the assumption that the material consists of the crystalline, mobile amorphous, and rigid amorphous phases (three-phase model). The corrected  $C_{ex}(\infty)$  shows a minimum at around  $105^\circ\text{C}$  as shown in Fig. 5 (filled circles). In addition, we note that the initial value of the excess reversing heat capacity  $C_{ex}(0)$  exhibits a similar profile (open squares) to that of  $C_{ex}(\infty)$ .

## 4. Discussion

### 4.1 Initial and ultimate values of $C_{ex}$

In Fig. 3, non-zero excess heat capacity is observed before the onset of crystallization at all the temperatures investigated. This initial non-zero excess heat capacity might be due to reversible formation and melting process of unstable nuclei (with dimensions smaller than the critical nucleus), which is not governed by activation processes. The initial value  $C_{ex}(0)$  exhibits a minimum at  $T_c = 105^\circ\text{C}$  (Fig. 5). At elevated temperatures, segmental mobility increases and the number of segments that can undergo the RCM process is enhanced. This results in the rise at the higher temperature end. On the other hand, the origin of the rise at the lower temperature end might be partially due to higher nucleation density during the quenching to lower  $T_c$ 's<sup>[33]</sup>. The nuclei thus formed might make the amorphous phase more heterogeneous, which facilitates the RCM process.

The profile of  $C_{ex}(\infty)$  against  $T_c$  is very similar to that of  $C_{ex}(0)$  (Fig. 5). This suggests that the former profile is governed by the latter, that is, the RCM region responsible for the non-zero  $C_{ex}(0)$  persists long after the non-reversible crystallization has ceased. Figure 5 also shows that  $C_{ex}(\infty)$  is slightly greater than  $C_{ex}(0)$ . The values of  $C_{ex}(\infty)$  in this figure were evaluated on the basis of the three-phase model, while  $C_{ex}(0)$  values were based on the two-phase model. However,  $C_{ex}(0)$  does not depend on the model, because it is reasonable to assume that  $X_{RA}(0) = 0$ . Therefore, on the assumption of the three-phase model, the above result indicates that the excess

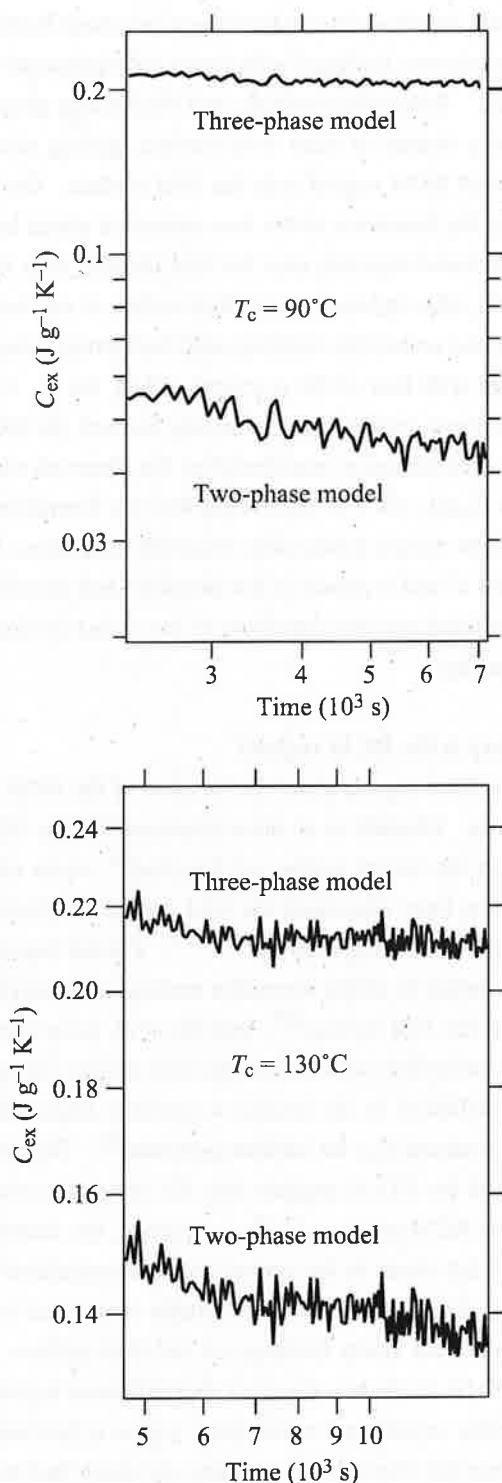


Fig. 6 Comparison of the excess reversing heat capacities in the late period based on the two- and three-phase models.

reversing heat capacity increases after the non-reversible crystallization. This means that the RCM region is greater in semi-crystalline PLLA than in complete amorphous PLLA, and that the RCM process still remains after the non-reversible crystallization has ceased.

#### 4.2 Contribution of the rigid amorphous phase

It is reasonably assumed that  $X_{RA}(t)$  increases in ac-

cord with the increase in  $X_c(t)$  during crystallization. In addition,  $X_{RA}(t)$  slightly increases even after the completion of the crystallization as shown in Fig. 4. Unfortunately, we could not obtain detailed time evolution data of  $X_{RA}$  because of experimental difficulty, and therefore, we could not obtain profiles of  $C_{ex}(t)$  based on the three-phase model according to Eq. (6). (It would be more difficult to obtain precise  $X_{RA}(t)$  data during the crystallization than in the period of constant crystallinity.) Here we present rough evaluation of  $C_{ex}(t)$  on the basis of the three-phase model using the data in Fig. 4 only in the later period after the completion of the crystallization. The results are shown in Fig. 6, showing that  $C_{ex}$  of the three-phase model is nearly independent of time. In Fig. 3,  $C_{ex}$  decreases even after the completion of the crystallization, but this is now corrected by the three-phase model. The constancy of  $C_{ex}$  in spite of  $X_{RA}$  indicates that the RCM region is not reduced by the increased portion of rigid amorphous phase. This suggests that the location of the rigid amorphous region is separated from the RCM region.

However, one could hardly conceive that the rigid amorphous region develops slightly even after the completion of the crystallization, because it is generally considered that the formation of rigid amorphous phase is associated with crystal growth. This log-term increase in  $X_{RA}$  might be related to the secondary crystallization. Some semi-crystalline polymers that contain non-crystallizable segments such as copolymers generally exhibit multiple melting behaviors. This has often been attributed to the secondary crystallization<sup>[11],[34]-[37]</sup>, *i.e.*, to subsidiary crystallization that is associated with formation of unstable bundle-like crystallites with fewer chain foldings than in the primary lamellar crystallites. Isothermally crystallized PLLA exhibits a double-melting behavior when crystallized at lower temperatures<sup>[38]</sup>, but this has been attributed to melting-recrystallization process or to the transition from the  $\alpha'$  to  $\alpha$  phase. Aside from this, the secondary crystallization associated with the formation of very unstable crystallites or bundle-like nuclei in the liquid phase might occur even after the completion of the lamellar growth, which leads to slight decrease of the thermodynamic heat capacity  $C_0$ , resulting in the increase of apparent  $X_{RA}$ .

#### 4.3 Time evolution profile of $C_{ex}$

From the above discussion based on the three-phase model, we infer that the profile of corrected  $C_{ex}(t)$  could

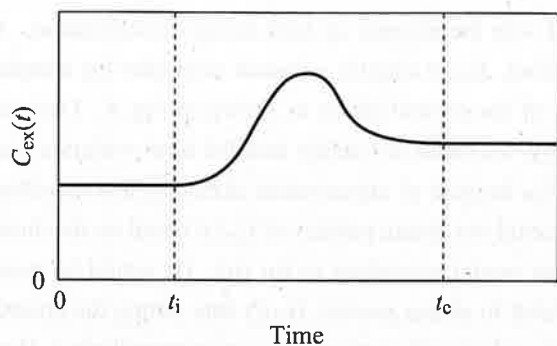


Fig. 7. Schematic representation of the assumed profile of  $C_{ex}(t)$  based on the three-phase model. The onset and endpoint of the non-reversible crystallization is indicated as  $t_i$  and  $t_c$ , respectively.

be depicted as in Fig. 7. The maximum shown in Fig. 3 is retained if we employ the three-phase model<sup>1)</sup>. The origin of the maximum may be explained as follows. In the early stage of crystallization, the RCM region increases as the interfacial region grows with crystallization, which gives rise to the additional increase from the non-zero  $C_{ex}(0)$ . In the late stage, the surface-to-volume ratio of crystallites decreases as the crystals grow, and impingements of crystallites (spherulites) further consume the mobile interfacial region, therefore,  $C_{ex}$  decreases. The onset of the increase in  $C_{ex}$  coincides with that in  $X_c$ .  $C_{ex}$  becomes constant after the completion of the crystallization as evidenced by Fig. 6.

For isothermal crystallization of PLLA, it has been reported that at low temperatures below 120°C, the less ordered  $\alpha'$  phase occurs<sup>[22]</sup>. This loose structure may be hexagonal packing, and can be characterized by wide-angle X-ray diffraction and FT-IR spectroscopy<sup>[23],[24]</sup>. It has also been reported that the  $\alpha'$  and  $\alpha$  modifications are exclusively obtained when  $T_c \leq 90^\circ\text{C}$  and  $T_c \geq 120^\circ\text{C}$ , respectively<sup>[24]</sup>. In the intermediate temperature range, an intermediate crystalline structure between the  $\alpha'$  and  $\alpha$  phases is formed which may be either a mixture of the two phases, or an intermediately ordered phase<sup>[24]</sup>. For our PLLA samples, we confirmed that qualitatively the same temperature dependence of the crystalline structure as the above reported results by FT-IR spectroscopy: absorption bands at 1749 and 1382  $\text{cm}^{-1}$  which are characteristic to the  $\alpha$  modification<sup>[23]</sup> were reduced as  $T_c$  decreases from 120°C to 90°C, and at 90°C, they were not discernible.

Formation of the  $\alpha$  structure may lead to fold surface

1) The rising profile in  $C_{ex}(t)$  is expected to be emphasized by the three-phase model provided that  $X_{RA}$  increases with time.

of primary lamellae where short loops and sharp foldings (adjacent reentry foldings) with fewer entanglements are dominant. Reversible melting and thickening process preferably occurs at such fold surface, giving rise to increase of RCM region near the fold surface. On the contrary, the formation of the less ordered  $\alpha'$  phase leads to a disordered structure near the fold surface, with long loops and cilia, and such rough fold surface is not favorable for the reversible melting and thickening process compared with that of the  $\alpha$  crystal. Thus, for  $T_c$  120°C where the  $\alpha$  crystals are exclusively formed, the RCM process is enhanced as manifested by the observed maximum in  $C_{ex}(t)$ . As it is considered that the formation of the  $\alpha'$  form occurs kinetically, reversible transition between the  $\alpha'$  and  $\alpha$  phases is not possible, and therefore, such transition can not contribute to the excess reversing heat capacity.

#### 4.4 Where is the RCM region?

It has been argued about the location of the RCM region so far. Okazaki et al. have proposed that the RCM occurs on the lateral surface of lamellae<sup>[9]</sup>, while other researchers have advocated the fold surface mechanism (reversible thickening model)<sup>[4],[11],[39]</sup>. Fischer has proposed a model in which reversible melting is assumed to occur on the fold surface<sup>[40]</sup>, and Hu et al. have shown that the reversible process on the fold surface through sliding diffusion in the crystal is possibly responsible for the observed  $C_{ex}$  for various polymers<sup>[4]</sup>. The present results for PLLA suggest that the ordered  $\alpha$  phase favors the RCM process. In the  $\alpha$  structure, the direction of the PLLA chain in the crystal has to be regulated<sup>[19]</sup>, and such directional order is favorably associated with tight loops and sharp foldings on the fold surface. A recent NMR study has revealed that diffusion between the lamellar crystal and amorphous region is facilitated by preferential chain diffusion along the chain backbone rather than by isotropic diffusion<sup>[41]</sup>. The short loops and sharp foldings associated with the  $\alpha$  structure are effective for such preferential diffusion that is connected with the sliding diffusion in the crystal. We thus conclude that the RCM region that is responsible for the maximum in  $C_{ex}(t)$  at the higher  $T_c$ 's is likely located at the fold surface. Another type of RCM region exists as evidenced by the non-zero excess heat capacity observed before the onset of the non-reversible crystallization as we mentioned in the previous section. This type of RCM may be located in the amorphous phase separated from the



primary lamellae.

## 5. Conclusions

The present study has revealed that on the basis of the two-phase model the excess reversing heat capacity  $C_{ex}$  in PLLA during quasi-isothermal crystallization from the melt exhibits different evolutions depending on  $T_c$ .  $C_{ex}$  has been revealed to exhibit a maximum at temperatures above 120°C, and this may be attributed to the formation of the ordered  $\alpha$  phases. The  $\alpha$  structure may lead to tight loops on the fold surface of lamellae, which promotes the RCM process in the interfacial region, and therefore,  $C_{ex}$  tends to increase as the  $\alpha$  structure develops for  $T_c \geq 120^\circ\text{C}$ . Based on the above consideration, we infer that the RCM region that is responsible for the additionally increased  $C_{ex}$  manifested by the maximum is mainly located on the fold surface.

The non-zero excess heat capacity observed in the early time period suggests that the RCM process also occurs in the amorphous phase independent of the primary lamellae. Long-term increase in  $X_{RA}$  was observed, which might be attributed to the formation of unstable secondary crystals. Based on the three-phase model in which the rigid amorphous phase is taken into account,  $C_{ex}$  is revealed to reach an ultimate value slightly greater than  $C_{ex}(0)$  at all the temperatures investigated, indicating that the RCM region is extended by crystal growth.  $C_{ex}(t)$  profile exhibits a maximum at temperatures above 120°C, which is expected to become prominent if we employ the three-phase model. Such additional increase in  $C_{ex}$  is characteristic to the  $\alpha$  structure of PLLA. Precise evaluation of  $X_{RA}(t)$  during the period of crystal growth is needed to elucidate the entire profile of  $C_{ex}(t)$  on the basis of the three-phase model.

## References

- [1] Schawe, J. E. K. *Thermochim. Acta* **1995**, *261*, 183.
- [2] Schawe, J. E. K. *Thermochim. Acta* **1997**, *304/305*, 111.
- [3] Wunderlich, B. *Progr. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 383 and references therein.
- [4] Hu, W.; Albrecht, T.; Strobl, G. *Macromolecules* **1999**, *32*, 7548.
- [5] Albrecht, T.; Armbruster, S.; Keller, S.; Strobl, G. *Macromolecules* **2001**, *34*, 8456.
- [6] Androsch, R.; Wunderlich, B. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2003**, *41*, 2039.
- [7] Androsch, R.; Wunderlich, B. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2003**, *41*, 2157.
- [8] Ishikiriyama, K.; Wunderlich, B. *Macromolecules* **1997**, *30*, 4126.
- [9] Okazaki, I.; Wunderlich, B. *Macromolecules* **1997**, *30*, 1758.
- [10] Okazaki, I.; Wunderlich, B. *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 313.
- [11] Huang, Z.; Marand, H.; Cheung, W. Y.; Guest, M. *Macromolecules* **2004**, *37*, 9922.
- [12] Pyda, M.; Wunderlich, B. *Macromolecules* **2005**, *38*, 10472.
- [13] Mano, J. F.; Gómez Ribelles, J. L.; Alves, N. M.; Salmerón Sánchez, M. *Polymer* **2005**, *46*, 8258.
- [14] Wang, Y.; Gómez Ribelles, J. L.; Salmerón Sánchez, M.; Mano, J. F. *Macromolecules* **2005**, *38*, 4712.
- [15] Cho, T. Y.; Strobl, G. *Polymer* **2006**, *47*, 1036.
- [16] Yasuniwa, M.; Tsubakihara, S.; Iura, K.; Ono, Y.; Dan, Y.; Takahashi, K. *Polymer* **2006**, *47*, 7554.
- [17] Sasaki, T.; Yamauchi, N.; Irie, S.; Sakurai, K. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2005**, *43*, 115.
- [18] Sasaki, T.; Tabata, N.; Sakurai, K. to be submitted.
- [19] Alemán, C.; Lotz, B.; Puiggali, J. *Macromolecules* **2001**, *34*, 4795.
- [20] Kobayashi, J.; Asahi, T.; Ichiki, M.; Okikawa, A.; Suzuki, H.; Watanabe, T.; Fukuda, E.; Shikinami, Y. *J. Appl. Phys.* **1995**, *77*, 2957.
- [21] Cartier, L.; Okihara, T.; Ikada, Y.; Tsuji, H.; Puiggali, J.; Lotz, B. *Polymer* **2000**, *41*, 8909.
- [22] Puiggali, J.; Ikada, Y.; Tsuji, H.; Cartier, L.; Okihara, T.; Lotz, B. *Polymer* **2000**, *41*, 8921.
- [23] Zhang, J.; Duan, Y.; Sato, H.; Tsuji, H.; Noda, I.; Yan, S.; Ozaki, Y. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8012.
- [24] Kawai, T.; Rahman, N.; Matsuba, G.; Nishida, K.; Kanaya, T.; Nakano, M.; Okamoto, H.; Kawada, J.; Usuki, A.; Honma, N.; Nakajima, K.; Matsuda, M. *Macromolecules* **2007**, *40*, 9463.
- [25] Salmerón Sánchez, M.; Gómez Ribelles, J. L.; Hernández Sánchez, F.; Mano, J. F. *Thermochim. Acta* **2005**, *430*, 201.
- [26] Androsch, R.; Moon, I.; Kreitmeier, S.; Wunderlich, B. *Thermochim. Acta* **2000**, *357/358*, 267.



- [27] Pyda, M.; Bopp, R. C.; Wunderlich, B. *J. Chem. Thermodyn.* **2004**, *36*, 731.
- [28] Brás, A. R.; Viciosa, M. T.; Wang, Y.; Dionísio, M.; Mano, J. F. *Macromolecules* **2006**, *39*, 6513.
- [29] Arnoult, M.; Dargent, E.; Mano, J. F. *Polymer* **2007**, *48*, 1012.
- [30] Sasaki, T.; Yamamoto, Y.; Takahashi, T. *Polym. J.* **1998**, *30*, 868.
- [31] Di Lorenzo, M. L. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 569.
- [32] Tsuji, H.; Tezuka, Y.; Saha, S. K.; Suzuki, M.; Itsuno, S. *Polymer* **2005**, *46*, 4917.
- [33] Salmerón Sánchez, M.; Mathot, V. B. F.; Poel, G. V.; Gómez Ribelles, J. L. *Macromolecules* **2007**, *40*, 7989.
- [34] Androsch, R.; Wunderlich, B. *Macromolecules* **1999**, *32*, 7238.
- [35] Alizadeh, A.; Richardson, L.; Xu, J.; McCartney, S.; Marand, H.; Cheung, Y. W.; Chum, S. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6221.
- [36] Sohn, S.; Alizadeh, A.; Marand, H. *Polymer* **2000**, *41*, 8879.
- [37] Sasaki, T.; Sunago, H.; Hoshikawa, T. *Polym. Eng. Sci.* **2003**, *43*, 629.
- [38] Yasuniwa, M.; Iura, K.; Dan, Y. *Polymer* **2007**, *48*, 5398.
- [39] Goderis, B.; Reynaers, H.; Scherrenberg, R.; Mathot, V. B. F.; Koch, M. H. J. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1779.
- [40] Fischer, E. W. *Kolloid Z. Z. Polym.* **1967**, *218*, 97.
- [41] Yao, Y.-F.; Graf, R.; Spiess, H. W.; Rastogi, S. *Macromolecules* **2008**, *41*, 2514.

## Liquid-liquid Extraction of Copper(II), Cadmium(II), Lead(II) and Zinc(II) from Perchlorate and Tartrate Media by Di-2-methylnonylphosphoric Acid into Heptane

Min Xue\*, Chunling Zheng\*, and Yukio Nagaosa\*

(Received September 19, 2008)

The liquid-liquid extraction equilibrium of Cu(II), Cd(II), Pb(II) and Zn(II) from 0.10 M perchlorate medium by di-2-methylnonylphosphoric acid (DMNPA) as an extractant dissolved in heptane has been investigated. By using a slope analysis of method and the theory of charge balance, the extracted species were found to be  $\text{CuA}_2 \cdot 3\text{HA}$ ,  $\text{CdA}_2 \cdot 3\text{HA}$ ,  $\text{PbA}_2 \cdot 3\text{HA}$  and  $\text{ZnA}_2 \cdot \text{HA}$ . The metal extractability decreased in the order of  $\text{Zn(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Cu(II)}$ . The distribution coefficient of Cu(II) was also found to decrease with increasing concentrations of tartrate at a fixed DMNPA concentration. When tartrate was added to perchlorate media, the extracted Cu(II) species was suggested to form a less-extractable one containing dissociated tartrate molecule.

**Key Words:** Liquid-liquid Extraction, Di-2-methylnonylphosphoric Acid, Heavy Metal Ions, Perchlorate, Tartrate

### 1. Introduction

Such heavy metal ions as Cu(II), Cd(II), Pb(II) and Zn(II) are biologically important, because a variety of living organisms accumulate them in bodies from the polluted environment and may take any damage and disorders. Being highly toxic, these metal ions in water and soil must be restricted at concentrations as low as possible, although some of them are known as the vital elements to maintain the biological functions [1], [2]. Serious problems arising from aqueous effluents containing these heavy metal ions have still been encountered in the fields of mining industry, waste water treatment, incineration of wasters and spent batteries recycling. A great deal of attention has been paid to advances in the engineering and increasing demands for the process control of such kinds of hazardous metals. The environmental pollution of industrial wastes has greatly been improved except some of developed nations. Although a range of treatment methods have been used for the separation of these heavy metal ions in various matrices [3], [4], the two phases partitions-based separation

has still been interested in the fields of inorganic chemistry, separation science and technology, purification and recovery of metal compounds. Being a simple and efficient process, high performance centrifugal partition chromatograph (HPCPC) has been used as one of the separation techniques for desired metal ions from aqueous solutions by using highly selective extractants [5].

We have reported the extraction behavior of transition and rare earth metal ions using bis-2-ethylhexylphosphoric acid, and di-2-methylnonylphosphoric acid (abbreviated as DMNPA) [6]-[9]. Although DMNPA has been found to extract metal ions from highly acidic solution due to high molecular weight and long hydrophobic chains, it is interesting that the separation efficiencies on the extraction of heavy metal ions are expected to be relatively large.

In this paper, we describe the solvent extraction of Cu(II), Cd(II), Pb(II) and Zn(II) from aqueous perchlorate media by DMNPA in heptane. The metal species extracted into the organic solution and their corresponding extraction constants have been discussed by the slope analysis of method. The effect of tartrate concentration on the Cu(II) extraction, further, has been

---

\* Materials Science and Engineering Course, Graduate School of Engineering

studied as a representative among the metal ions.

## 2. Experimental

### 2.1 Reagents

DMNPA (purity  $\geq 96\%$ ) was kindly supplied by Daihachi Chemical Industries (Osaka, Japan) and used without further purification. Heptane of reagent grade (Wako Pure Chemical Industries, Tokyo, Japan) was used as the organic solvent. Standard solutions of heavy metal ion were prepared by dissolving the corresponding metal perchlorates in perchlorate or tartrate media before extraction.

All other chemicals were of analytical reagent grade and used without further purification. All standard solutions and buffers were prepared with distilled water.

### 2.2 Apparatus

An Iwaki Model V-S KM shaker was used to equilibrate the aqueous and organic phase. A TOA-DKK Model IM-55G Ion Meter equipped with a Model GST-5721C glass electrode (TOA-DKK Electronics Co. Ltd., Tokyo, Japan) was used to measure pH of the aqueous phase. An APEL spectrophotometer (Model PD-303) was used for determination of metal ions in the aqueous phase after complexation with 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR).

### 2.3 Procedures

Extraction experiments were carried out at  $298 \pm 1$  K by shaking both aliquots of  $10.0 \text{ cm}^3$  of the aqueous and organic phases in a  $50\text{-cm}^3$  separation funnel using a mechanical shaker. The initial concentration of metal ions was  $5.0 \times 10^{-4}$  M, and the ionic strength of the aqueous phase was maintained at 0.10 with sodium perchlorate or with tatarate. The concentration of DMNPA in the heptane phase was varied in the range of  $0.012\text{--}0.24$  M. The distribution coefficient ( $D$ ) was obtained as a function of pH. The pH of aqueous phase was adjusted by addition of NaOH or  $\text{HClO}_4$ . A shaking time of 30 minutes was enough to get the extraction equilibrium. After the two phases were allowed to separate completely, the equilibrium pH was measured with the pH meter. The concentration of metal ions in the aqueous phase was determined by the following two methods: one was the titration using  $5.0 \times 10^{-4}$  M EDTA standard solution with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN)

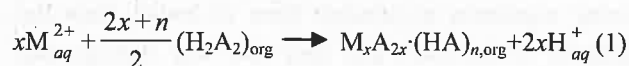
as the indicator for Cu and Cu-PAN for other metal ions, and another was the spectrophotometric determination of the metal ions using PAR. The concentration of the metal ion in the organic phase was calculated as the difference between the initial and equilibrium concentrations of the aqueous phase. By the slope analysis and the non-linear least square analysis of methods, the composition of the extracted species and the extraction equilibrium constant were estimated.

## 3. Results and discussion

### 3.1 Extraction of Cu(II), Cd(II), Pb(II) and Zn(II) complexes with DMNPA from perchlorate medium

Fig.1 shows the relationship between  $\log D$  and pH for the four metal ions with DMNPA in heptane as the organic phase. The  $D$  values all increased with increasing pH of the aqueous phase. All the slopes of the lines shown in Fig.1 were about 2, suggesting that the extracted metal species were neutral and inner complexes. The extractability decreased in the order of  $\text{Zn(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Cu(II)}$ .

If a  $x$ -merized divalent metal complex with DMNPA,  $\text{M}_x\text{A}_{2x}(\text{HA})_n$ , is extracted in heptane, the extraction equilibrium between the metal ion ( $\text{M}^{2+}$ ) and extractant (HA) can be written as:



where the subscripts "aq" and "org" refer to the aqueous and organic phase, respectively. The  $n$  value denotes the number of DMNPA molecule involved in the extracted metal species. Assuming that all chemical species are present at very low concentrations in both phases, the extraction equilibrium constant ( $K_{ex}$ ) of the metal complex may be expressed as:

$$K_{ex} = \frac{[\text{M}_x\text{A}_{2x}(\text{HA})_n]_{org} [\text{H}^+]_{aq}^{2x}}{[\text{M}^{2+}]_{aq}^x [\text{HA}]_{2,org}^{(2x+n)/2}} \quad (2)$$

The total concentration of the metal complex in the organic phase is written as follow:

$$[\text{M}_x\text{A}_{2x}(\text{HA})_{n,org}] = \sum_x \sum_n K_{ex} [\text{M}^{2+}]^x [\text{H}_2\text{A}_2]^{(2x+n)/2} [\text{H}^+]^{2x} \quad (3)$$

$$\log[\text{M}_x\text{A}_{2x}(\text{HA})_{n,org}] = (2\text{pH} + \log[\text{M}^{2+}]_{aq} + \log[\text{H}_2\text{A}_2]_{org})x + \frac{n}{2} \log[\text{H}_2\text{A}_2]_{org} + \log K_{ex} \quad (4)$$

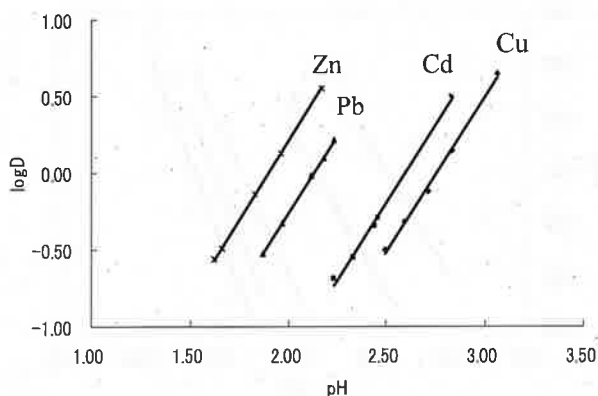


Fig. 1 Effect of pH on the distribution ratio of metal ions by DMNPA in heptane

Concentration of metal ion in aqueous phase:  $5.0 \times 10^{-4}$  M; organic phase: 0.048 M DMNPA/heptane; aqueous phase: 0.10 M perchlorate.

According to Eq.(4), the degree of polymerization of the extracted species ( $x$ ) can be found from the plot of  $\log[M_x A_{2x}(HA)_n]_{org}$  against  $(2pH + \log[M^{2+}]_{aq} + \log[H_2A_2]_{org})$  at constant  $[H_2A_2]_{org}$  in heptane. The plot should be a straight line with a slope of  $x$ . The slope analysis of method has been used to ensure the degree of polymerization of the extracted species in the organic phase. Table 1 summarizes the results obtained for the extraction of Cu(II), Cd(II), Pb(II) and Zn(II) by using linear regression analyses. The straight lines with slopes close to unity were obtained for the four heavy metal ions (Table 1), indicating that only monomeric species were extracted in heptane when  $5.0 \times 10^{-4}$  M each metal ion was initially taken.

The following equation can be derived from Eq.(4):

$$\log D - 2xpH = \frac{n+2x}{2} \log[H_2A_2]_{org} + \log K_{ex} \quad (5)$$

The number ( $n$ ) of DMNPA molecule involved in the monomeric species can be determined from the slope  $(\frac{n+2x}{2})$  of the plots of  $(\log D - 2xpH)$  against  $\log[H_2A_2]_{org}$ . As shown in Fig.2, the slopes of the straight lines obtained for Cu(II), Cd(II), Pb(II) and Zn(II) were found to be 2.50, 2.52, 2.53 and 1.5, respectively. The intercepts of the lines correspond to  $\log K_{ex}$  values. Table 2 summarizes the results obtained for the extracted species, extraction equilibria and their constants.

Table 1 Results of linear regression analyses for the determination of  $x$ -values in the extraction of heavy metal ions by DMNPA

Ions	0.012 M			0.024 M		
	$a$	$b$	$r^2$	$a$	$b$	$r^2$
Cu(II)	1.00	-4.97	0.994	0.99	-4.59	0.995
Cd(II)	0.96	-4.51	0.998	1.02	-4.01	0.987
Pb(II)	1.04	-3.42	0.990	1.04	-3.06	0.998
Zn(II)	0.94	-2.40	0.996	1.00	-2.26	0.996
Ions	0.036 M			0.048 M		
	$a$	$b$	$r^2$	$a$	$b$	$r^2$
Cu(II)	0.97	4.32	0.977	0.98	-3.88	0.983
Cd(II)	0.96	-3.85	0.998	1.00	-3.50	0.981
Pb(II)	1.06	-2.81	0.998	1.04	-2.60	0.998
Zn(II)	1.04	-2.20	1.000	1.04	-2.11	0.999
Ions	0.12 M			0.24 M		
	$a$	$b$	$r^2$	$a$	$b$	$r^2$
Cu(II)	0.97	-3.56	0.978	0.93	-3.02	0.992
Cd(II)	1.02	-2.91	0.998	1.00	-2.59	0.994
Pb(II)	1.01	-1.95	0.999	0.97	-1.51	0.995
Zn(II)	1.00	-1.90	1.000	1.00	-1.74	0.986

$a$  = intercept,  $b$  = slope and  $r^2$  = correlation coefficient for the regression equations.

### 3.2 Extraction of Cu(II), Cd(II), Pb(II) and Zn(II) complexes with DMNPA from tartrate medium

The half-extraction pH values of the metal extraction from both perchlorate and tartrate media were determined using 0.12 M DMNPA in heptane. The results shown in Table 3 indicate that the Cu(II) extraction had a serious influence by the presence of tartrate, being apart from the other three metals. Therefore, the extraction equilibrium of Cu(II) from tartrate medium was investigated. The relationships between  $\log D$  and pH were investigated at different concentrations of DMNPA in heptane while the tartarate ( $H_2L$ ) concentration was kept at 0.05 M. The linear plots were obtained at all DMNPA concentrations investigated, as shown in Fig.3. The slopes of the lines shown in Fig.3 were about 1.0 and 1.5 at relatively high concentrations of DMNPA (0.12 M and 0.06 M) and at lower concentrations of 0.036 M and 0.024 M, respectively. This suggests that two kinds of the Cu(II) species were extracted into the heptane phase in the region of slope 1.5. In the region where the hydrogen ion dependency is unity, on the other hand, the dissociated tartrate ion seems to take part in the

extraction followed by formation of less-extractable metal species; tartaric acid has the two pKa values 3.04 and 4.37. We presume that judging from the slope analysis and the charge balance theory, the following two equations can be expressed in the tartrate extraction system:

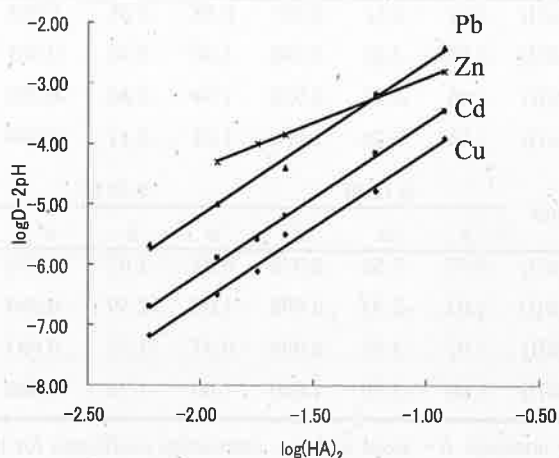
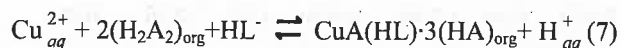
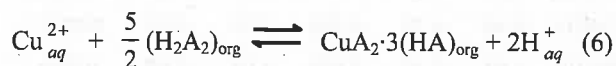


Fig. 2 Determination of the number of DMNPA molecule involved in the monomeric species in heptane. Concentration of metal ion in aqueous phase:  $5.0 \times 10^{-4}$  M; organic phase: 0.012–0.24 M DMNPA/heptane; aqueous phase: 0.1 M perchlorate.

Table 2 Extraction species and conditional extraction constants of Cu(II), Cd(II), Pb(II) and Zn(II) with DMNPA in heptane at 298 K

Extracted species	$\log K_{\text{ex}}$	Extraction equilibrium
$\text{CuA}_2 \cdot 3\text{HA}$	-1.63	$\text{Cu}^{2+} + 5/2(\text{H}_2\text{A}_2) = \text{CuA}_2 \cdot 3\text{HA} + 2\text{H}^+$
$\text{CdA}_2 \cdot 3\text{HA}$	-1.11	$\text{Cd}^{2+} + 5/2(\text{H}_2\text{A}_2) = \text{CdA}_2 \cdot 3\text{HA} + 2\text{H}^+$
$\text{PbA}_2 \cdot 3\text{HA}$	-0.12	$\text{Pb}^{2+} + 5/2(\text{H}_2\text{A}_2) = \text{PbA}_2 \cdot 3\text{HA} + 2\text{H}^+$
$\text{ZnA}_2 \cdot \text{HA}$	-1.38	$\text{Zn}^{2+} + 3/2(\text{H}_2\text{A}_2) = \text{ZnA}_2 \cdot \text{HA} + 2\text{H}^+$

Table 3 Half-extraction pH values of heavy metal ions in different aqueous media with 0.12 M DMNPA in heptane at 298K

	Cu(II)	Cd(II)	Pb(II)	Zn(II)
0.10 M tartrate	3.54	2.03	1.63	1.56
0.10 M perchlorate	2.39	2.07	1.60	1.53

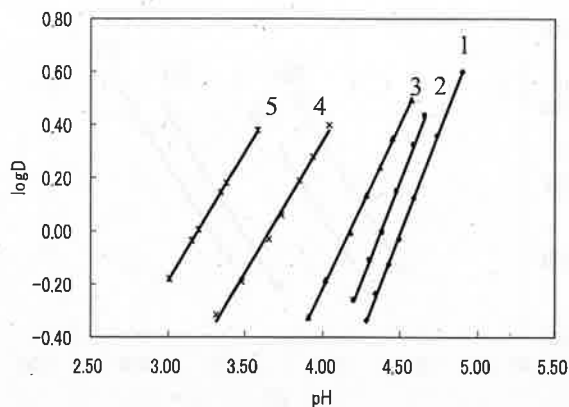


Fig. 3 Effect of pH on the distribution ratio of metal ions by DMNPA in heptane

Concentration of metal ion in aqueous phase:  $5.0 \times 10^{-4}$  M; organic phase: 1: 0.12 M DMNPA/heptane; 2: 0.060 M DMNPA/heptane; 3: 0.048 M DMNPA/heptane; 4: 0.036 M DMNPA/heptane; 5: 0.024 M DMNPA/heptane; aqueous phase: 0.05 M perchlorate+0.05 M tartrate.

Effect of the tartrate concentration in the aqueous phase on distribution coefficient was investigated at different DMNPA concentrations. Fig.4 shows plots of  $\log D$  against logarithm of tartrate concentration at pH 4.0. It was found that the distribution coefficient of Cu(II) decreased with increasing tartrate concentration when the initial Cu(II), DMNPA and  $\text{H}^+$  concentrations were kept at certain values. The curves shown in Fig.4 also indicate that the slopes of 0 and  $-2$  were obtained for the relationships between distribution coefficient and tartrate concentration when a non-linear square method was adopted. The following empirical equations can be expressed mathematically:

$$\log D = \log K_{\text{ex}} [\text{H}_2\text{A}_2]^2 [\text{H}^+]^{-1} - \log(1 + K_{\text{H}_2\text{L}} [\text{L}^2]) \quad (8)$$

In Eqs.(8),  $K_{\text{H}_2\text{L}}$  is a proportionality constant and the value was determined to be 9.1 by the curve-fitting method under the experimental conditions. The empirical equations were obtained for 0.024, 0.036, 0.048, 0.060, 0.12 M DMNPA, respectively.

$$\log D = 0.25 - \log(1 + 9.1[\text{H}_2\text{L}]) \quad (9)$$

$$\log D = 0.45 - \log(1 + 9.1[\text{H}_2\text{L}]) \quad (10)$$

$$\log D = 0.8 - \log(1 + 9.1[\text{H}_2\text{L}]) \quad (11)$$

$$\log D = 1.25 - \log(1 + 9.1[\text{H}_2\text{L}]) \quad (12)$$

$$\log D = 1.8 - \log(1 + 9.1[\text{H}_2\text{L}]) \quad (13)$$

Using the equations described above, the log D values were calculated from any tartaric acid concentration in the aqueous phase and were then drawn as the solid lines shown in Fig.4. Obviously, the distribution coefficient of Cu(II) decreased with increasing tartaric ion concentration. The results suggest that at higher tartaric ion concentrations, the Cu(II) species forms a non-extractable CuL or Cu(HL)<sub>2</sub> in aqueous solution at pH between pK<sub>a1</sub> and pK<sub>a2</sub>, and then less-extractable species [Cu(HL)A·3HA] with release of one hydrogen ion. At higher pH values than pK<sub>a2</sub> and low tartrate in concentrations, an extractable species [CuA<sub>2</sub>·3HA] prevails. The extracted metal species, thus, is assumed to vary with the ratio of H<sub>2</sub>L and HA concentration.

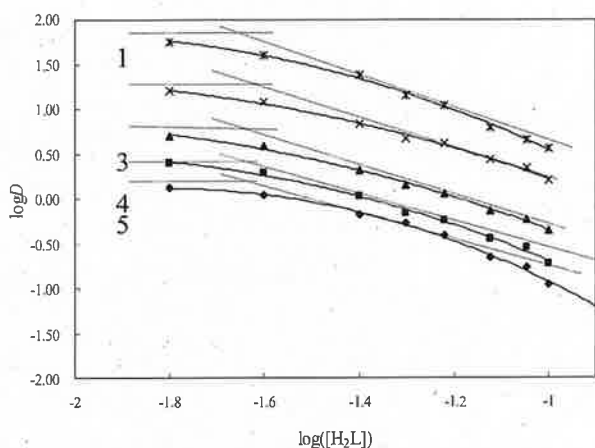


Fig. 4 Dependence of distribution ratio on tartaric acid concentration in aqueous phase

Cu(II) concentration in aqueous phase:  $5.0 \times 10^{-4}$  M;

Organic phase: 1: 0.12 M DMNPA/heptane;

2: 0.060 M DMNPA/heptane;

3: 0.048 M DMNPA/heptane;

4: 0.036 M DMNPA/heptane;

5: 0.024 M DMNPA/heptane;

ion strength of aqueous phase: 0.10;

tartrate concentration in aqueous phase: 0.01~0.09 M.

#### 4. Conclusions

The results obtained in this work suggest that DMNPA can be used as an effective ligand for the extractant of heavy metal ions from perchlorate medium. The extracted metal species are all monomer when the concentration of metal ions is relatively low. The metal extractability is in the order of

Zn(II)>Pb(II)>Cd(II)>Cu(II). The extracted species are CuA<sub>2</sub>·3HA, CdA<sub>2</sub>·3HA, PbA<sub>2</sub>·3HA and ZnA<sub>2</sub>·HA. In the tartrate system, the extracted species is assumed to form a mixed-ligand metal complex with DMNPA and tartrate.

#### References

- [1] J. O. Nriago: *Nature*, **279**, 409 (1979).
- [2] S. M. Edgington: *Bio. Technol.*, **12**, 1338 (1994).
- [3] F. M. Tack, M. G. Verloo: *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, **59**, 225 (1995).
- [4] L. Haitao, M. Shifen, J. M. Riviello: *J. Chromatogr. A*, **857**, 343 (1999).
- [5] S. Katsuta, F. Tsuchiya, Y. Takeda: *Talanta*, **51**, 637 (2000).
- [6] B. Ramachandra Reddy, J. Rajesh Kumar, A. Varada Reddy: *Anal. Sci.*, **20**, 501 (2004).
- [7] K. C. Sole, J. B. Hiskey: *Hydrometallurgy*, **37**, 129 (1995).
- [8] B. Ramachandra, D. Reddy, N. Priya, J. R. Kumar: *Hydrometallurgy*, **74**, 277 (2004).
- [9] K. Kimura: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **33**, 1038 (1960).



## Liquid-liquid Extraction of Lanthanide Ions with *bis*-2-Ethylhexylphosphinic Acid into Heptane

Wataru Ohmori\*, Chunling Zheng\*, and Yukio Nagaosa\*

(Received September 19, 2008)

*Bis*-2-Ethylhexylphosphinic acid (BEHPA) has been studied as a useful extractant for some lanthanide ions (La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Y(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III) and Lu(III)) from their aqueous solutions in the presence of sodium perchlorate. The extraction behavior of the metal ions were investigated and discussed in terms of pH dependency and extractability. The results indicated that the pH of the aqueous phase and BEHPA concentration of the organic solvent were the major parameters that affect the extraction efficiency of the metal ions. The half extraction pH ( $\text{pH}_{1/2}$ ) was found to be 2.85~1.72 for La(III)~Nd(III), 1.75~0.61 for Sm(III)~Y(III) and 1.76~0.73 for Ho(III)~Lu(III) at different concentrations of BEHPA. The metal complexes extracted were proved to be all monomeric species using a slope analysis method. The curve fitting method was also applied to analyze the types of metal complexes extracted:  $\text{MA}_3\text{HA}$  (M means all the fifteen kind lanthanide metal ions). Furthermore, the extraction constants for the extracted metal complexes were estimated.

**Key Words:** *Bis*-2-ethylhexylphosphinic acid, Lanthanides, Extraction

### 1. Introduction

Liquid-liquid extraction is one of the most effective and versatile methods for the analytical separation and enrichment of target metal ions from aqueous medium. The multistage solvent extraction has given us an interesting field of inorganic chemistry and separation science because of the increased importance in industry<sup>[1]-[3]</sup>. Among many kinds of extractants that were used for the separation of metal ions, extensive attention has been paid to alkyl derivatives of organophosphorus acids such as dialkylphosphoric, -phosphonic and -phosphinic acids because of their selectivity and efficiency for some metal ions<sup>[4], [5]</sup>. In previous studies, we reported the extraction behavior of heavy and transition metal ions using di-2-methylnonylphosphoric acid (DMNPA) and *bis*-2-ethylhexylphosphinic (BEHPA) as extractants<sup>[6]</sup>. Similarly to the other dialkylphosphinic acids already reported, BEHPA greatly attracted our interest for the liquid-liquid extraction and separation of lanthanide ions,

due to its longer and hydrophobic alkyl chains<sup>[7]</sup>. It is expected that the P=O and P=OH groups in BEHPA can easily react with some metal ions in aqueous phase, considerably enhancing the selectivity in extraction. The extraction of transition metal ions using BEHPA as extractant has been also studied<sup>[8]</sup>.

In the last decades the industrial demand of lanthanides has increased and the necessity for the high purity of these elements prompted us to develop the separation of the rare earths which is thus still of a great interest and importance. In the present work, the extraction behavior of some lanthanides with BEHPA in heptane was investigated and the extracted species and the extraction constants of these lanthanides were evaluated using both slope analysis and curve fitting methods.

### 2. Experimental

#### 2.1 Reagents

BEHPA, above 96.6 wt.% in purity, was kindly supplied by Daihachi Chemical Industry Co. Ltd (Osaka, Japan) without further purification. Heptane of analytical

\* Materials Science and Engineering Course, Graduate School of Engineering



reagent grade (Wako Pure Chemical Industry Co. Ltd, Tokyo, Japan) was used as the organic diluent. The standard nitrate solution (1000 ppm) of lanthanide ions of La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Y(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III) and Lu(III) were obtained from Wako Pure Chemical Industry Co. Ltd and diluted in a small excess of perchloric acid to make lower concentrations. Xylenol Orange (XO) and 2,7-bis(2-arsenophenylazo)-1,8-dihydroxy-3,6-naphthalene-disulfonic acid (Arsenazo-III) from Dojion Industry Co. Ltd (Kumamoto, Japan) were used as the indicators in the titration and spectrophotometry. Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt (EDTA) from Dojion Industry Co. Ltd (Kumamoto, Japan) was used as the chelating reagent for the titration. All other chemicals were of analytical reagent grade and used without further purification.

## 2.2 Apparatus

An Iwaki Model V-S KM shaker was used to shake the aqueous and organic phases for the extraction experiments. A TOA-DKK Model IM-55G Ion Meter fitted with a Model GST-5721C glass electrode (TOA-DKK Electronics Co. Ltd, Tokyo, Japan) was used to measure the pH of aqueous phase after equilibration. An Apel PD-303 spectrophotometer (Apel Co., Ltd, Japan) was used for the spectrophotometry.

## 2.3 Procedures

Extraction experiments were carried out at  $298 \pm 0.4$  K by shaking  $10.0 \text{ cm}^3$  each of the aqueous and organic phases in a  $50\text{-cm}^3$  separation funnel using a mechanical shaker. The initial concentration of metal ion was varied from  $1.0 \times 10^{-4}$  to  $5.0 \times 10^{-3}$  M, and the ionic strength of the aqueous phase was kept at 0.10 with sodium perchlorate. The concentration of BEHPA in heptane was varied in the range from 0.16 to 0.64 M for La(III)~Y(III) and from 0.08 to 0.54 M for Ho(III)~Lu(III). After shaking for 30 minutes, the two phases were allowed to stand for 12 hours. The pH was then measured and the metal ion concentration of aqueous phase was determined after phase separation. The concentration of metal ion in the aqueous phase after extraction was finally determined by EDTA titration and spectrophotometry at 655 nm. The concentration of metal ion in the organic phase after extraction was estimated from the difference between the initial and equilibrium concentration of the metal ion in

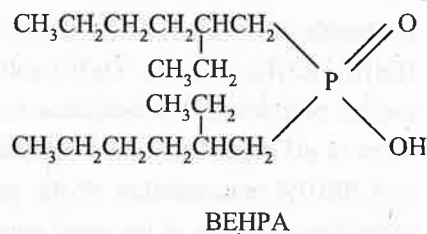
the aqueous phase.

## 3. Results and discussion

### 3.1 Extractability of trivalent lanthanide ions using BEHPA in heptane

#### 3.1.1 Effect of pH and BEHPA concentration on extraction

The molecular structure of BEHPA is illustrated as



Because of its comparatively longer alkyl chains, BEHPA is fairly soluble and usually exists as a dimer in non-polar organic solvents. Previous studies [9], [10] indicated that the solubility ( $S$ ), the acidic dissociation constant ( $K_a$ ), the dimerization constant ( $K_2$ ) and the distribution constant ( $K_D$ ) for BEHPA were  $3.46 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $3.31 \times 10^{-5}$ ,  $1.78 \times 10^2$  and  $2.04 \times 10^5$ , respectively.

Fig.1 shows the extraction curves for trivalent lanthanide ions with BEHPA in heptane as the organic diluent. The extractability ( $E$ ) for the lanthanides, which increased with increasing pH and in the order of atomic number except for Y(III).

For comparison, the extraction was carried out at different concentrations of BEHPA. Table 1 summarizes the half extraction pH ( $\text{pH}_{1/2}$ ) values for the metal complexes with BEHPA in heptane. Obviously, the  $\text{pH}_{1/2}$  values that obtained for the metal complexes with higher concentrations of BEHPA were lower than those with lower concentrations.

#### 3.1.2 Effect of lanthanide ion concentration on extraction

The influence of lanthanide ion concentration was studied at different concentrations of BEHPA. Table 2 gives the  $\text{pH}_{1/2}$  values for  $1.0 \times 10^{-4}$ ,  $1.0 \times 10^{-3}$ ,  $5.0 \times 10^{-3}$  M La(III) at different concentrations of BEHPA. The results shown in Table 2 indicated that the  $\text{pH}_{1/2}$  values were almost the same at different concentrations of metal ion when BEHPA concentration was fixed, and decreased

with increasing concentrations of BEHPA.

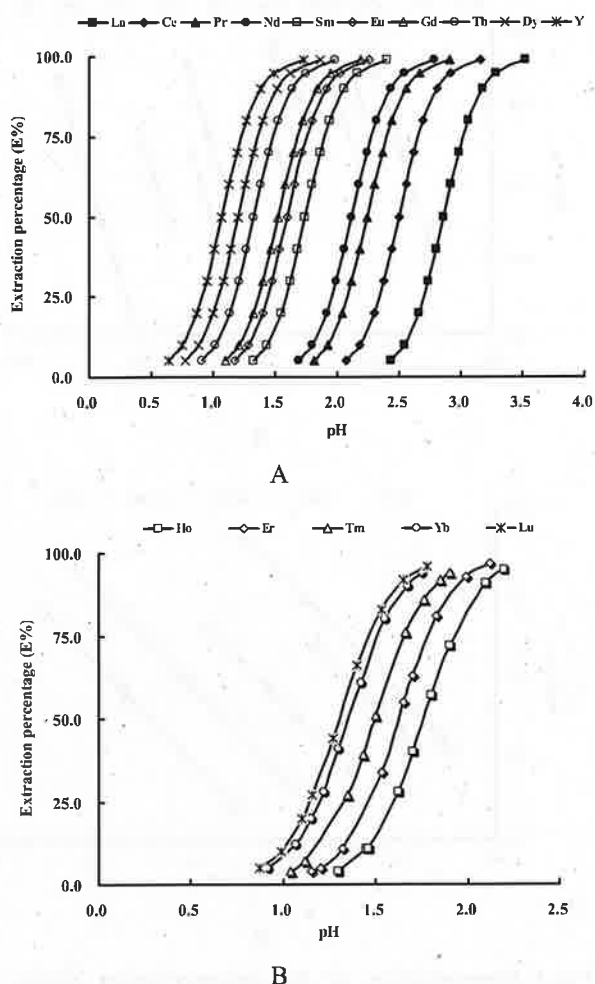
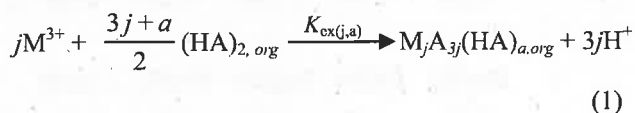


Fig.1 Effect of pH on the extraction of lanthanides by BEHPA in heptane.

Organic phase: 0.16 M BEHPA in heptane for La(III)~Y(III) (A) and 0.08 M for Ho(III)~Lu(III) (B); aqueous phase:  $1.0 \times 10^{-3}$  M lanthanide ion in 0.10 M sodium perchlorate solution.

### 3.2 Extraction equilibrium of trivalent lanthanide complexes with BEHPA

If a  $j$ -merized trivalent metal complex with BEHPA,  $M_j A_{3j} (HA)_{a,org}$ , is extracted in heptane, the extraction equilibrium between the metal ion ( $M^{3+}$ ) and extractant (HA) can be expressed as



The extraction constant ( $K_{ex(j,a)}$ ) is then

$$K_{ex(j,a)} = \frac{[M_j A_{3j} (HA)_{a,org}][H^+]^{3j}}{[M^{3+}]^j [(HA)_2]_{org}^{(3j+a)/2}} \quad (2)$$

where the subscript *org* refers to the organic phase and  $a$

Table 1  $pH_{1/2}$  values of lanthanide ions extraction using BEHPA in heptane

Ions	BEHPA			
	0.16 M	0.32 M	0.48 M	0.64 M
La(III)	2.86	2.65	2.51	2.42
Ce(III)	2.50	2.28	2.17	2.08
Pr(III)	2.24	2.03	1.90	1.84
Nd(III)	2.11	1.92	1.79	1.72
Sm(III)	1.75	1.56	1.41	1.33
Eu(III)	1.59	1.41	1.28	1.18
Gd(III)	1.53	1.33	1.21	1.11
Tb(III)	1.33	1.12	1.00	0.91
Dy(III)	1.20	0.99	0.86	0.76
Y(III)	1.07	0.87	0.74	0.61
	0.08 M	0.30 M	0.46 M	0.54 M
Ho(III)	1.76	1.37	1.24	1.19
Er(III)	1.62	1.23	1.10	1.05
Tm(III)	1.50	1.10	0.98	0.93
Yb(III)	1.35	0.96	0.83	0.78
Lu(III)	1.30	0.91	0.78	0.73

Table 2  $pH_{1/2}$  values of La(III) extraction using BEHPA in heptane

La (M)	BEHPA			
	0.16 M	0.32 M	0.48 M	0.64 M
$5.0 \times 10^{-3}$	2.82	2.61	2.49	2.40
$1.0 \times 10^{-3}$	2.86	2.65	2.51	2.42
$1.0 \times 10^{-4}$	2.83	2.62	2.51	2.41

denotes the number of BEHPA involved in the dimeric species  $[(HA)_2]_{org}$ .

The total concentration of trivalent lanthanides in the organic phase,  $C_{M,org}$ , is written as follows:

$$C_{M,org} = \sum_j \sum_a j K_{ex(j,a)} [M^{3+}]^j [(HA)_2]_{org}^{(3j+a)/2} [H^+]^{3j} \quad (3)$$

$$\log C_{M,org} = j(\log[M^{3+}] - 3\log[H^+]) + \frac{3j+a}{2} \log[(HA)_2]_{org} + \log j + \log K_{ex(j,a)} \quad (4)$$

According to formula(4), the degree of polymerization of the extracted species ( $j$ ) can be found from the plot of  $\log C_{M,org}$  against  $(\log[M^{3+}] + 3pH)$  at constant  $[(HA)_2]_{org}$ .

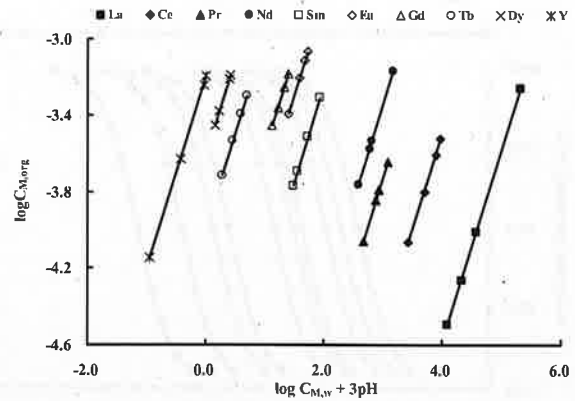
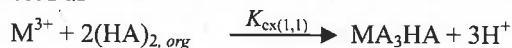
If only a monomeric species  $MA_3(HA)_a$  or a dimeric species  $M_2A_6(HA)_b$  was extracted, the plot must be a straight line with a slope of 1 or 2, respectively. If both are extracted, the plot should be a curve. By using slope analysis, the degree of polymerization of the extracted species can be checked.

It was found that all the slopes were about 1 at four different concentrations of BEHPA. These results suggest that only monomeric species exist for the lanthanide ions. It is generally accepted that the reaction coefficient ( $\alpha$ ) of a metal ion with the chelate anion of extractant in aqueous phase is unity ( $[M^{n+}] = C_{M,w}$ ) when an extractant having a considerably large distribution coefficient,  $D_{HA} = C_{HA,org}/C_{HA,w}$ , is used. Since the distribution coefficient of BEHPA is  $2.04 \times 10^5$  and the total concentration of BEHPA is in large excess over the concentration of lanthanide ions under the present experimental conditions, the effect of the reaction coefficient of lanthanide metal ions with BEHPA anion in the aqueous phase can be neglected (Fig.2).

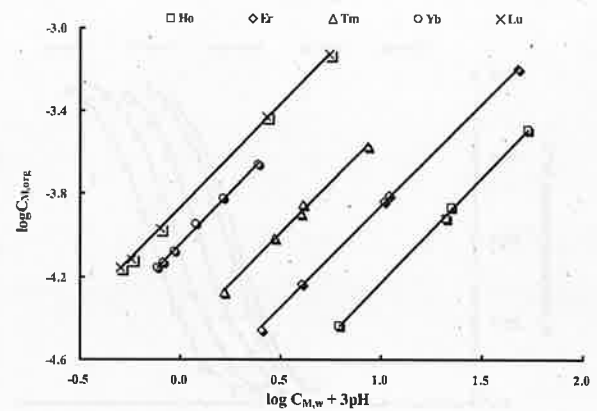
As monomeric species are responsible for the extraction of all the ten kinds of lanthanide metal ions and since  $[M^{3+}] = C_{M,w}$ , the following expression can be derived from formula(3) for the lanthanide ions in the region where the monomeric species prevails:

$$\log C_{M,org} = \log[M^{3+}] - 3\log[H^+] + \log \sum_a K_{ex(1,a)} [(HA)_2]_{org}^{(3+a)/2} \quad (5)$$

According to formula(5), the number of BEHPA molecules involved in the monomeric species can be determined from the slope of the plots of  $(\log C_{M,org} - \log C_{M,w} - 3pH)$  against  $\log[(HA)_2]_{org}$ . As illustrated in Fig.3, all slopes of the straight lines obtained for the ten lanthanide metal ions were found to be about 2 and therefore  $a = 1$ , indicating that the monomeric species were  $LaA_3HA$ ,  $CeA_3HA$ ,  $PrA_3HA$ ,  $NdA_3HA$ ,  $SmA_3HA$ ,  $EuA_3HA$ ,  $GdA_3HA$ ,  $TbA_3HA$ ,  $DyA_3HA$ ,  $YA_3HA$ ,  $HoA_3HA$ ,  $ErA_3HA$ ,  $TmA_3HA$ ,  $YbA_3HA$ ,  $LuA_3HA$ . The respective extraction constants were obtained using the curve fitting method, as listed in Table 3. The extraction equilibrium for the ten lanthanide metal ions can be expressed as



A



B

Fig.2 Determination of the polymerization degree of lanthanide species extracted with BEHPA in heptane. Organic phase: 0.16 M BEHPA in heptane for La(III)~Y(III) (A) and 0.08 M for Ho(III)~Lu(III) (B); aqueous phase:  $1.0 \times 10^{-3}$  M lanthanide ion in 0.1 M sodium perchlorate solution.

Table 3 Extraction constants of lanthanides by BEHPA

Ions	La(III)	Ce(III)	Pr(III)	Nd(III)	Sm(III)
$\log K_{ex(1,1)}$	-6.20	-5.20	-4.47	-4.14	-2.95
	Eu(III)	Gd(III)	Tb(III)	Dy(III)	Y(III)
	-2.55	-2.34	-1.70	-1.23	-0.90
	Ho(III)	Er(III)	Tm(III)	Yb(III)	Lu(III)
	-2.44	-2.03	-1.65	-1.22	1.07

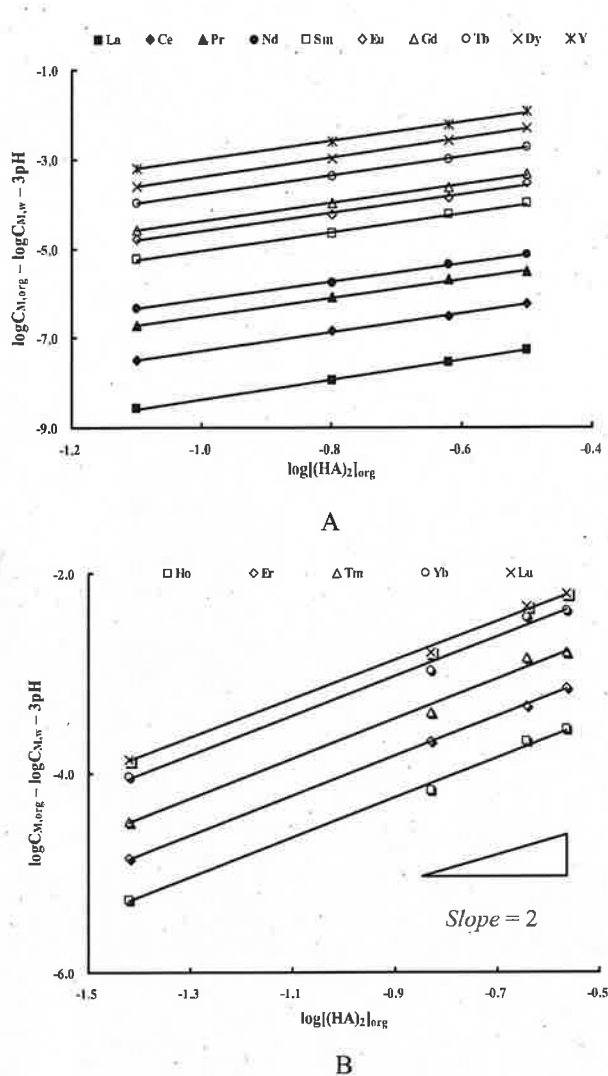


Fig.3 Determination of the number of BEHPA molecules involved in monomeric lanthanide complexes. Organic phase: 0.16 M BEHPA in heptane for La(III)~Y(III) (A) and 0.08 M for Ho(III)~Lu(III) (B); aqueous phase:  $1.0 \times 10^{-3}$  M lanthanide ion in 0.10 M sodium perchlorate solution.

#### 4. Conclusions

The research in this work revealed that BEHPA was a very effective organic extractant for the extraction of fifteen kinds of lanthanide ions from perchlorate media. The extracted species for lanthanides investigated are monomeric species  $M_j A_{3j} (HA)_a$  in heptane, with the  $j$  and  $a$  values of extracted species determined by slope analysis and curve fitting methods:  $j = 1$  and  $a = 1$ . The extractability of the lanthanide ions by BEHPA decreased in the order Y(III) > Dy(III) > Tb(III) > Gd(III) > Eu(III) > Sm(III) > Nd(III)

>Pr(III) > Ce(III) > La(III) and Lu(III) > Yb(III) > Tm(III) > Er(III) > Ho(III). Based on above results, it seems that high performance centrifugal partition chromatography enables the mutual separation of all lanthanide ions.

#### References

- [1] G. W. Mason, S. Lewey, D. F. Peppard: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 2271 (1964).
- [2] H. Sakka, H. Nakamura, M. Takagi, K. Ueno: *Bunseki Kagaku*, **32**, 335 (1983).
- [3] S. Motomizu, H. Freiser: *Solvent Extr. Ion Exch.*, **3**, 637 (1985).
- [4] J. L. Solka, A. H. Reis, G. W. Mason, S. M. Lewey, D. F. Peppard: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 663 (1978).
- [5] W. A. Rickelton, R. J. Boyle: *Sep. Sci. Technol.*, **23**, 1227 (1988).
- [6] B. H. Yao, Y. Nagaosa, M. Satake, K. Horita, A. Nomura: *Solvent Extr. Ion Exch.*, **14**, 849 (1996).
- [7] X. L. Wang, W. Li, S. L. Meng, D. Q. Li: *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **81**, 761 (2006).
- [8] Y. Nagaosa, B. H. Yao: *Talanta*, **44**, 327 (1997).
- [9] I. L. Jenkins, H. A. C. McKay: *Tran. Faraday Soc.*, **50**, 107 (1954).
- [10] G. M. Kosolapoff: *Organophosphorus compounds*, Wiley & Sons, Inc., New York, 1950.

