

**福井大学大学院
工学研究科
研究報告**

Vol.61 2013 MARCH

目 次

高次のLagrange的摂動論による宇宙の大規模構造形成	立川崇之	1
実測による福井駅前広場空間の夏季温熱快適性評価に関する研究	吉田伸治	11
塩水貯留量が円筒型太陽熱淡水化装置(TSS)の造水性能に及ぼす影響	寺崎寛章 山路昂央 福原輝幸	17
沖縄県における潮風害(塩害)の現状とその対策に基づく新ビジネス創出の可能性検討	寺崎寛章 朱啓銘 福原輝幸	25
台北市の「国民住宅」における改修実態と公室空間	朱啓銘 寺崎寛章 菊地吉信	37
アジア4ヶ国における住意識の比較検討 —日本・韓国・台湾・タイの民間集合住宅居住者について—	朱啓銘 寺崎寛章 菊地吉信	47
フッ素化ポリ(ジフェニルアセチレン)誘導体の合成および酸素透過性	佐藤稔 阪口壽一 橋本保	55
ポリ(ジフェニルアセチレン)誘導体のニトロ化とアミノ化および生成ポリマーの特性	篠田祐作 阪口壽一 橋本保	61
フルオレンを含む新しいポリマーの合成とその気体透過性	室賀樹興 阪口壽一 橋本保	67
ソフトセグメントに官能基を有する全ポリビニルエーテル系熱可塑性エラストマーの合成	今枝嗣人 漆崎美智遠 阪口壽一 橋本保	73

種々の側鎖置換基を有する環化ジビニルエーテルポリマーのカチオン環化重合による合成	森田一弘 漆崎美智遠 阪口壽一 橋本保	83
分解性熱硬化性樹脂開発のためのヘミアセタールエステル結合を有する多官能性モノマーの合成と重合	水口順子 漆崎美智遠 阪口壽一 橋本保	91
アセタール結合を有する三官能性ポリプロピレングリコールの合成とそれによる分解・リサイクル可能な 架橋ポリウレタンの合成と性質	水口順子 中野宏美 漆崎美智遠 阪口壽一 橋本保	97
Web 技術を用いた研究日誌作成支援システム	近藤太樹 白井治彦 黒岩丈介 小高知宏 小倉久和	103
プロジェクト管理支援によるグループワークの円滑化	高橋航 小高知宏 黒岩丈介 白井治彦	111
入力コマンド系列の評価による侵入者検知手法 —GUI システムへのアプローチ—	宮崎小玉 白井治彦 黒岩丈介 小高知宏 小倉久和	123

Memoir of Graduate School of Engineering, University of Fukui
Vol. 61, March 2013

CONTENTS

Higher-order Lagrangian perturbation for structure formation in the UniverseTakayuki TATEKAWA	1
Study on Evaluation of Outdoor Thermal Comfort within Fukui Station Square in Summer Season Using a Field ObservationShinji YOSHIDA	11
Effects of Saline-Water Volume on Production Performance of Tubular Solar StillHiroaki TERASAKI, Takahiro YAMAJI and Teruyuki FUKUHARA	17
Present Sea-Breeze Hazards in Okinawa and Examination of Possibility of New Business Creation Derived from Its CountermeasuresHiroaki TERASAKI, Chiming CHU and Teruyuki FUKUHARA	25
Actual Conditions of the Repair and the Dining-Living Room Composition in “Public Housing” at TAIPEI CityChiming CHU, Hiroaki TERASAKI and Yoshinobu KIKUCHI	37
Public Research of Urban Housing Development in Modern Society —Comparative survey analysis based on residential housing complexes, in Japan, Korea, Taiwan and Thailand— Chiming CHU, Hiroaki TERASAKI and Yoshinobu KIKUCHI	47
Synthesis and Oxygen Permeability of Fluorinated Poly(diphenylacetylene) DerivativesMinoru SATO, Toshikazu SAKAGUCHI and Tamotsu HASHIMOTO	55
Nitration and Amination of Poly(diphenylacetylene)s and Their Properties Yusaku SHINODA, Toshikazu SAKAGUCHI and Tamotsu HASHIMOTO	61
Synthesis of Novel Polymers Containing Fluorenes and Their Gas PermeabilityTatsuoki MUROGA, Toshikazu SAKAGUCHI and Tamotsu HASHIMOTO	67
Synthesis of Poly(vinyl ether) Thermoplastic Elastomers Having Functional Soft SegmentsTsguto IMAEDA, Michio URUSHISAKI, Toshikazu SAKAGUCHI and Tamotsu HASHIMOTO	73

Synthesis of Cyclopoly(divinyl ether)s with Various Pendant Substituents by Cationic Cyclopolymerization

.....Kazuhiro MORITA, Michio URUSHISAKI, Toshikazu SAKAGUCHI and Tamotsu HASHIMOTO 83

Synthesis and Polymerization of Multifunctional Monomers with Hemiacetal Ester Linkages for Degradable Thermosetting Resins

.....Junko MIZUGUCHI, Michio URUSHISAKI, Toshikazu SAKAGUCHI and Tamotsu HASHIMOTO 91

Synthesis of Trifunctional Poly(propylene glycol) with Acetal Linkages and Properties of Chemically Recyclable Crosslinked Polyurethanes Prepared Therefrom

.....Junko MIZUGUCHI, Hiromi NAKANO, Michio URUSHISAKI, Toshikazu SAKAGUCHI and Tamotsu HASHIMOTO 97

Study Diary Making Support System Using The Web Technique

.....Taiki KONDO, Haruhiko SHIRAI, Josuke KUROIWA, Tomohiro ODAKA and Hisakazu OGURA 103

The Group Work Project Management Supporting System

.....Wataru TAKAHASHI, Tomohiro ODAKA, Jousuke KUROIWA and Haruhiko SHIRAI 111

Intruder Detection Method By Evaluating The Input Command Sequence -New Approach To GUI System-

.....Kodama MIYAZAKI, Haruhiko SHIRAI, Josuke KUROIWA, Tomohiro ODAKA and Hisakazu OGURA 123

高次のLagrange的摂動論による宇宙の大規模構造形成

立川崇之*

Higher-order Lagrangian perturbation for structure formation in the Universe

Takayuki TATEKAWA*

(Received February 8, 2013)

The structure formation in the Universe has been known as one of the most important problem in modern cosmology. The formation causes its self-gravitating instability and cosmic expansion. Therefore when we analyze the structure obtained by the observations, we would know the evolution of the Universe. We have derived fifth-order perturbative equations in Lagrangian perturbation theory for a cosmological dust fluid. These equations are derived under the supposition of Newtonian cosmology in the Friedmann-Lemaître-Robertson-Walker Universe model. The application of the fifth-order perturbation leads to a precise prediction of the large-scale structure.

Key words : Universe, Large-scale structure, fluid dynamics, cosmology

1. 緒言

星が集まって星団、銀河を形作り、銀河は銀河群、銀河団を構成している。それではより大きなスケールの構造はどのようにになっているのか。CfA surveyにより存在が示された宇宙の大規模構造は、近年のSDSSによる大規模な銀河サーベイ計画により明らかになってきている^[1]。

現在の観測によると、現在の宇宙のエネルギー密度の約4%がバリオン、約23%がダークマターと呼ばれる光を発しない物質、約73%がダークエネルギーと呼ばれる宇宙の加速膨張を引き起こす成分とされている^[2]。宇宙の大規模構造は、宇宙開闢から約38万年後に起きた宇宙の腫れ上がりの際、輻射と分離したバリオンが、ダークマターの密度ゆらぎに引きずられ、重力不安定により成長して形成されたと考えられている。このシナリオに基づく理論的予言は、物質分布を質点で代表させる宇宙論的 N 体シミュレーションと、一様分布からのずれの進化を取り扱う摂動論が広く用いられてきた。強い非線形段階の進化は宇宙論的 N 体シミュレーションを用いる必要があるが、近年はその初期条件を与える際の摂動の妥当性について議論されている。ま

た、今後は遠方の大規模構造を探る観測計画が検討されている。遠方の構造とはすなわち過去の構造であり、非線形性が現在ほど強くない。このため、摂動論の有効性が今後ますます高まると考えられる。

本研究は摂動論のうち、Lagrange的摂動論に関する高次の解の導出に関するものである^{[3],[4]}。摂動論では流体力学的記述を用いるが、流体力学ではEuler的な立場とLagrange的な立場がある。前者は空間座標に対し、各点での物理量を議論し、後者は流体素片に着目し、この素片に付随する物理量を議論する。一様分布からのずれである密度ゆらぎを議論する際、Euler的な立場だと密度ゆらぎそのものを摂動として扱い、密度揺らぎの時間発展方程式を直接取り扱う事になり明解であるが、密度ゆらぎが1に近づくと精度が落ちてしまう。一方、Lagrange的な立場では一様分布からの変位を摂動として取り扱い、摂動は線形段階でも準非線形の密度ゆらぎを精度良く取り扱えるという利点がある。

Lagrange的摂動論は1970年にZel'dovich^[5]により線形発展方程式が発表されて以降、二次、三次の摂動方程式が導出され、広く用いられてきた^{[6]-[11]}。近年、摂動論の有効性が再注目されており、四次の摂動方程式が導出されている^{[12],[13]}。本論文ではさらに、著者が導出した五次摂動方程式とその解を示し、応用例について考察する。

*総合情報基盤センター

*Center for Information Initiative

2. 基礎方程式

2.1 Newton 的宇宙論の基礎方程式

本研究では背景の膨張則は Friedmann 方程式で記述され、構造を形成する物質は Newton 力学で記述する、Newton 的宇宙論の立場で構造形成を考える^{[3],[4]}。Newton 的宇宙論は地平線スケール ($\approx 3000h^{-1}$ [Mpc]) のような大スケールや、大質量ブラックホールが存在する状況を考えなければ妥当な結果を与えられ考えられている。Newton 的宇宙論では、物質を完全流体とみなした時、連続の方程式、Euler 方程式、Poisson 方程式の三つの方程式を連立させて考える。

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_r + \nabla_r \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0, \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t}\right)_r + (\mathbf{u} \cdot \nabla)_r \mathbf{u} = -\frac{1}{\rho} \nabla_r P + \mathbf{g}, \quad (2)$$

$$\mathbf{g} = -\nabla_r \Phi, \nabla \cdot \mathbf{g} = 4\pi G \rho, \quad (3)$$

ここで現れた物理量 $\rho, P, \mathbf{u}, \mathbf{g}, \Phi$ はそれぞれ、質量密度、圧力、速度、重力加速度、重力ポテンシャルを表す。 G は重力定数である。

宇宙膨張は座標変換に依って与える。宇宙膨張に乗った新しい座標系 (共動座標系) への変換を行う。

$$\mathbf{x} = \frac{\mathbf{r}}{a(t)}, a(t) : \text{scale factor} \quad (4)$$

座標変換 (4) により、速度、微分演算子が以下の様に変換を受ける。

$$\mathbf{u} = \dot{\mathbf{r}} = \dot{a}\mathbf{x} + \mathbf{v}(\mathbf{x}, t), (\mathbf{v} \equiv a\dot{\mathbf{x}}), \quad (5)$$

$$\nabla_x = a\nabla_r, \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial f(\mathbf{x} = \mathbf{r}/a, t)}{\partial t}\right)_r = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_x - \frac{\dot{a}}{a}(\mathbf{x} \cdot \nabla_x)f, \quad (7)$$

ここで現れた \mathbf{v} は固有速度と呼ばれ、宇宙膨張に引きずられる運動とは別に現れる速度である。また、宇宙の大規模構造で注目する密度ゆらぎ δ を以下のように定義する。

$$\rho = \rho_b(t)\{1 + \delta(\mathbf{x}, t)\}, \quad \rho_b \propto a^{-3}. \quad (8)$$

これらの書き換えにより、まず連続の方程式は以下の様に書き換えられる。

$$\frac{\partial \delta}{\partial t} + \frac{1}{a} \nabla_x \cdot \{\mathbf{v}(1 + \delta)\} = 0. \quad (9)$$

Poisson 方程式は以下の様に変更を受ける。

$$\nabla_x^2 \phi = 4\pi G \rho_b a^2 \delta, \quad \phi \equiv \Phi - \frac{2}{3} \pi G a^2 \mathbf{x}^2 \rho_b. \quad (10)$$

Euler 方程式は以下の様に書き換えられる。

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \frac{1}{a} (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} + \frac{\dot{a}}{a} \mathbf{v} = -\frac{1}{a} \nabla \phi - \frac{1}{a\rho} \nabla P. \quad (11)$$

以上の (9), (10), (11) の三つが、共動座標系での基礎方程式である。

2.2 Lagrange 的記述による発展方程式

Zel'dovich^[5] によって提案された Lagrange 的摂動論は、密度分布の非一様を物質の一様分布からの変位として考える。この変位を摂動として与え、Euler 座標から Lagrange 座標への変換を行う。以後、Euler 的な共動座標を \mathbf{x} 、Lagrange 座標を \mathbf{q} と書く事にする。

Lagrange 的摂動論は Euler 的摂動論に比べ、同じ近似の次数においてより非線形性の高い領域まで精度良く近似を行うことができる^{[14]-[16]}。

以下、基礎方程式を Lagrange 的記述に置き換えていく。まず、時間微分を Lagrange 微分に置き換える。

$$\frac{d}{dt} \equiv \frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{a} (\mathbf{v} \cdot \nabla_x). \quad (12)$$

連続の方程式 (9)、Euler 方程式 (11) は次のように書き換えられる。

$$\frac{d\delta}{dt} + \frac{1}{a} \nabla_x \cdot (\mathbf{v}(1 + \delta)) = 0, \quad (13)$$

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} + \frac{\dot{a}}{a} \mathbf{v} = \mathbf{g} - \frac{1}{\rho a} \nabla_x P. \quad (14)$$

以下、流体は圧力を無視出来るダストとみなして、 $P = 0$ とする。Euler 方程式の div, rot を取り、連続の方程式 (13) を用いると以下の様に書き換えられる。Lagrange 近似において、Lagrange 摂動 $\mathbf{s}(t, \mathbf{q})$ は以下の様に与える。

$$\mathbf{x} = \mathbf{q} + \mathbf{s}(t, \mathbf{q}). \quad (15)$$

\mathbf{x} から \mathbf{q} への変換の Jacobian を J とする。

$$\begin{aligned} J &= \left| \det \left[\frac{\partial x_i}{\partial q_j} \right] \right| = \left| \det [\delta_{ij} + s_{i,j}] \right| \\ &= 1 + s_{i,i} + \frac{1}{2} \{s_{i,i}s_{j,j} - s_{i,j}s_{j,i}\} \\ &\quad + \det(s_{i,j}). \end{aligned} \quad (16)$$

J を用いると、連続の方程式 (13) は厳密に解ける。

$$\rho(\mathbf{x}) J d^3 q = \rho(\mathbf{q}) d^3 q \rightarrow \delta = \frac{1 - J}{J}. \quad (17)$$

固有速度 \mathbf{v} も Lagrange 摂動 \mathbf{s} で記述される。

$$\mathbf{v} = a\dot{\mathbf{s}}. \quad (18)$$

Euler 方程式は div, rot を取る事によりモード分解出来る。Euler 座標での空間微分を用いると以下の様に記述される。

$$\nabla_x \cdot \left(\dot{\mathbf{s}} + 2\frac{\dot{a}}{a} \dot{\mathbf{s}} \right) = -4\pi G \rho_b (J^{-1} - 1), \quad (19)$$

$$\nabla_x \times \left(\dot{\mathbf{s}} + 2\frac{\dot{a}}{a} \dot{\mathbf{s}} \right) = \mathbf{0}. \quad (20)$$

Euler 座標による空間微分を、Lagrange 座標による空間微分で書き換える時には注意が必要である。通常の

方法^[13]では、Euler 座標と Lagrange 座標の空間微分の書き換え、Jacobian の Lagrange 摂動による展開を、摂動の回数と同じ必要な次数まで行う*。

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x_i} &= \frac{\partial}{\partial q_i} - s_{j,i} \frac{\partial}{\partial x_j} \\ &= \frac{\partial}{\partial q_i} - s_{j,i} \frac{\partial}{\partial q_j} + s_{k,j} s_{j,i} \frac{\partial}{\partial x_k} \\ &= \frac{\partial}{\partial q_i} - s_{j,i} \frac{\partial}{\partial q_j} + s_{k,j} s_{j,i} \frac{\partial}{\partial q_k} \\ &\quad - s_{l,k} s_{k,j} s_{j,i} \frac{\partial}{\partial x_l}.\end{aligned}\quad (21)$$

Rampf and Buchert^[12]では、Lagrange 座標の空間微分を Euler 座標と Lagrange 座標の変換による Jacobian 行列の逆行列を用いて記述する。

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial q_i} &= \frac{\partial x_j}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial x_j} \\ \rightarrow \frac{\partial}{\partial x_i} &= J_{ij}^{-1} \frac{\partial}{\partial q_j},\end{aligned}\quad (22)$$

$$J_{ij} \equiv \frac{\partial x_j}{\partial q_i}, \quad (23)$$

$$J_{ij}^{-1} = \frac{1}{J} \text{adj}[J_{ij}] = \frac{1}{2J} \varepsilon_{ilm} \varepsilon_{jpk} J_{pl} J_{qm}. \quad (24)$$

この方法を用いると、Euler 方程式の div の右辺に (17) から現れる $1/J$ が相殺される。この結果、摂動方程式の source term には摂動の三重積までしか現れなくなり、式が少し単純になる。

さらに、時間変数について Superconformal time^[10]を用いる。

$$\eta \equiv \sqrt{-k}(1 - \Omega)^{-1/2} \quad (\Omega \neq 1), \quad (25)$$

$$a^2 d\eta \equiv dt \quad (\Omega = 1). \quad (26)$$

Ω は密度パラメータで、 $\Omega = 1$ が平坦な宇宙、 $\Omega > 1$ が閉じた宇宙、 $\Omega < 1$ が開いた宇宙と対応する。解くべき方程式は以下の様子的に書き換えられる[†]。

$$\alpha(\eta) [J - 1] = [(1 + s_{l,i})\delta_{ij} - s_{i,j} + s_{i,j}^c] \quad (27)$$

$$\begin{aligned}\varepsilon_{ijk} s'_{k,j} &= \varepsilon_{ijk} s_{l,j} s'_{l,k} \\ &\quad + s_{i,n} \varepsilon_{njk} (s_{l,j} s'_{l,k} - s'_{k,j}),\end{aligned}\quad (28)$$

$$\alpha(\eta) \equiv \frac{6}{\eta^2 + k}. \quad (29)$$

$s_{i,j}^c$ は $s_{i,j}$ を行列とみなしたときの余因子行列である。 k は空間曲率で $-1, 0, 1$ のいずれかである。特に (30) については

$$c_i \equiv \varepsilon_{ijk} (s'_{k,j} - s_{i,j} s'_{l,k}), \quad (30)$$

*ここでは、同じ添字が現れた場合には無条件に添字の総和を取る「Einstein の縮約」を用いている。Σ記号が大量に現れるので、以後は断わりなく Einstein の縮約を用いる

[†]添字のカンマは Lagrange 座標の成分に依る偏微分を表す。たとえば $s_{i,j}$ は、 s_i を q_j で微分するという意味である。

なる量を定義すると、

$$c_i = s_{i,j} c_j, \quad (31)$$

と表す事が出来る。

我々の方法と Rampf and Buchert の方法では、三次の摂動方程式まで全く同じ形になる。ところが source term の現れ方が異なる四次以上では形が異なる。両者の方法の比較や整合性についての確認は別の機会に行う事として、本論文では Rampf and Buchert の方法により五次までの摂動方程式を導出し、その解を求める事とする。

3. Lagrange 的摂動解

3.1 一次の摂動解

一次の摂動解について、以下の様にモード分解をし、かつ変数分離しておく。

$$s_i^{(1)} = g_1(\eta) \psi_{,i}^{(1)}(\mathbf{q}) + g_{1T}(\eta) \zeta_i^{(1)}(\mathbf{q}). \quad (32)$$

右辺第一項が longitudinal mode、第二項が transverse mode である。longitudinal mode は rotation free、transverse mode は divergence free である。前者はスカラー関数の divergence で記述出来る。

longitudinal mode については (27) から以下の様になる。

$$(g_1'' - \alpha g_1) \psi_{,ii}^{(1)} = 0. \quad (33)$$

空間成分については適切な境界条件を取る事に依って Laplace 方程式が解ける。線形摂動だけを考慮すると、 ψ は初期密度ゆらぎと結びつく。

$$\psi_{,ii}^{(1)} = -\delta. \quad (34)$$

よって初期密度場から $\psi^{(1)}$ を決定する事が出来る。時間成分については $k = 0$ で宇宙項の存在しない Einstein-de Sitter (E-dS) 宇宙モデルの時は非常に簡単に解ける。

$$g_1^+ = \frac{1}{\tau^2} = t^{2/3}, \quad (35)$$

$$g_1^- = \tau^3 = t^{-1}. \quad (36)$$

構造形成においては成長解が重要である。そこで以後、 g_1^+ のみに着目してこれを g_1 と表す事にし、 g_1^- は無視する。

以下、表記を簡略化するために

$$\mu_1^{(n)} \equiv \psi_{,ii}^{(n)}, \quad (37)$$

とする。

transverse mode については (30) から

$$g_{1T}' = 0, \quad (38)$$

となり, $k = 0$ の場合には

$$g_{1T} \propto t^0, t^{-1/3}, \quad (39)$$

となる, つまり成長解が存在しない. そこで一次の摂動では longitudinal mode のみが存在するとして, 高次の摂動を考えて行く事にする. なお (31) を用いると,

$$c_i^{(1)} = 0, \quad (40)$$

である.

3.2 二次の摂動解

二次の摂動解について, 以下の様にモード分解をし, かつ変数分離しておく^{[6],[7]}.

$$s_i^{(2)} = g_2(\eta)\psi_{,i}^{(2)}(\mathbf{q}) + g_{2T}(\eta)\zeta_i^{(2)}(\mathbf{q}). \quad (41)$$

右辺第一項が longitudinal mode, 第二項が transverse mode である.

longitudinal mode については (27) から以下の様になる.

$$g_2'' - \alpha g_2 = -\alpha g_1^2, \quad (42)$$

$$\psi_{,ii}^{(2)} = \frac{1}{2} \left(\psi_{,ii}^{(1)} \psi_{,jj}^{(1)} - \psi_{,ij}^{(1)} \psi_{,ij}^{(1)} \right). \quad (43)$$

表記を簡略化するために

$$\mu_2^{(m,n)} \equiv \frac{1}{2} \left(\psi_{,ii}^{(m)} \psi_{,jj}^{(n)} - \psi_{,ij}^{(m)} \psi_{,ij}^{(n)} \right), \quad (44)$$

$$\mu_2^{(n)} \equiv \mu_2^{(n,n)}, \quad (45)$$

とする. つまり,

$$\mu_1^{(2)} = \mu_2^{(1)}, \quad (46)$$

である.

時間成分に関して E-dS 宇宙モデルでの非斉次解は以下の様になる.

$$g_2 = -\frac{3}{7t^4} = -\frac{3}{7}t^{4/3}. \quad (47)$$

E-dS 宇宙モデルでない場合には, (47) のように記述する事は出来ないが, 一次の摂動解を用いて近似的に以下の様に書く事が出来る.

$$g_2 \simeq -\frac{3}{7}g_1^2. \quad (48)$$

transverse mode については (30) から

$$g_{2T}' = 0, \quad (49)$$

となり, 一次の場合と同じ形の式になる. つまり二次の transverse mode は非斉次解がなく一次の場合と解が一致し, 成長解が存在しない.

3.3 三次の摂動解

三次の摂動解については, longitudinal mode と transverse mode でモード分解の仕方が異なる^{[8]-[11]}.

$$s_i^{(3)} = g_{3a}(\eta)\psi_{,i}^{(3a)}(\mathbf{q}) + g_{3b}(\eta)\psi_{,i}^{(3b)}(\mathbf{q}) + g_{3T}(\eta)\zeta_i^{(3)}(\mathbf{q}). \quad (50)$$

これは, 三次の longitudinal mode の source term に, (一次) × (二次) の項と, (一次) の三乗の項が現れるからである.

longitudinal mode については以下の様になる.

$$g_{3a}'' - \alpha g_{3a} = -2\alpha g_1(g_2 - g_1^2), \quad (51)$$

$$g_{3b}'' - \alpha g_{3b} = -2\alpha g_1^3, \quad (52)$$

$$\psi_{,ii}^{(3a)} = \frac{1}{2} \left(\psi_{,ii}^{(1)} \psi_{,jj}^{(2)} - \psi_{,ij}^{(1)} \psi_{,ij}^{(2)} \right), \quad (53)$$

$$\psi_{,ii}^{(3b)} = \det \left(\psi_{,ij}^{(1)} \right). \quad (54)$$

時間成分の解は以下の通りとなる.

$$g_{3a} \simeq \frac{10}{21}g_1^3, \quad (55)$$

$$g_{3b} \simeq -\frac{1}{3}g_1^3. \quad (56)$$

transverse mode については, source term が残る. 本来は時間に関する一階の微分方程式であるが, source term の微分を消去するために二階微分方程式の形で記述している.

$$g_{3T}'' = -\alpha g_1^3, \quad (57)$$

$$\varepsilon_{ijk}\zeta_{k,j}^{(3)} = \varepsilon_{ijk}\psi_{,jl}^{(1)}\psi_{l,k}^{(2)}. \quad (58)$$

この方程式の時間成分の解は以下の通りである.

$$g_{3T} \simeq -\frac{1}{7}g_1^3. \quad (59)$$

3.4 四次の摂動解

四次の摂動解については source term の分類を考え, longitudinal mode と transverse mode でモード分解が複雑になる.

$$s_i^{(4)} = \sum_{\alpha} g_{4\alpha}(\eta)\psi_{,i}^{(4\alpha)}(\mathbf{q}) + \sum_{\beta} g_{4T\beta}(\eta)\zeta_i^{(4\beta)}(\mathbf{q}). \quad (60)$$

α, β はローマ字に関して和を取る.

longitudinal mode に関しては, Rampf and Buchert の方法では 5 種類の source term が現れるので, それぞれについて分離して方程式を解く.

$$g_{4a}'' - \alpha g_{4a} = -2\alpha(g_1g_{3a} - 2g_1^2g_2 + 2g_1^4), \quad (61)$$

$$g_{4b}'' - \alpha g_{4b} = -2\alpha(g_1g_{3b} - 2g_1^4), \quad (62)$$

$$g''_{4c} - \alpha g_{4c} = -\alpha g_1^4, \quad (63)$$

$$g''_{4d} - \alpha g_{4d} = -\alpha g_2(g_2 - 2g_1^2), \quad (64)$$

$$g''_{4e} - \alpha g_{4e} = \alpha \left(-g_1^2 g_2 + \frac{1}{2} g_1^4 \right), \quad (65)$$

$$\mu_1^{(4a)} = \mu_2^{(1,3a)}, \quad (66)$$

$$\mu_1^{(4b)} = \mu_2^{(1,3b)}, \quad (67)$$

$$\mu_1^{(4c)} = \psi_{ij}^{(1)} \zeta_{i,j}^{(3)}, \quad (68)$$

$$\mu_1^{(4d)} = \mu_2^{(2)}, \quad (69)$$

$$\mu_1^{(4e)} = \varepsilon_{ilm} \varepsilon_{jpq} \psi_{pl}^{(1)} \psi_{qm}^{(1)} \psi_{ij}^{(2)}. \quad (70)$$

これらの時間成分は以下の様になる。

$$g_{4a} \simeq -\frac{20}{33} g_1^4, \quad (71)$$

$$g_{4b} \simeq \frac{14}{33} g_1^4, \quad (72)$$

$$g_{4c} \simeq -\frac{1}{11} g_1^4, \quad (73)$$

$$g_{4d} \simeq -\frac{51}{539} g_1^4, \quad (74)$$

$$g_{4e} \simeq \frac{13}{154} g_1^4. \quad (75)$$

transverse mode については (30) からは source term に三重積が現れる様に見えるが, (31) の書き換えを行って確かめると, (一次) × (三次) の source term しか現れない. よって, 3 種類の source term が現れるので, それぞれについて分離して方程式を解く.

$$g''_{4Ta} = -2\alpha g_1^2 (g_2 - g_1^3), \quad (76)$$

$$g''_{4Tb} = -2\alpha g_1^4, \quad (77)$$

$$g''_{4Tc} = -\alpha g_1 (g_{3T} + g_1^3), \quad (78)$$

$$\varepsilon_{ijk} \zeta_{k,j}^{(4a)} = \varepsilon_{ijk} \psi_{jl}^{(1)} \psi_{kl}^{(3a)}, \quad (79)$$

$$\varepsilon_{ijk} \zeta_{k,j}^{(4b)} = \varepsilon_{ijk} \psi_{jl}^{(1)} \psi_{kl}^{(3b)}, \quad (80)$$

$$\varepsilon_{ijk} \zeta_{k,j}^{(4c)} = \varepsilon_{ijk} \psi_{jl}^{(1)} \zeta_{l,k}^{(3)}. \quad (81)$$

時間成分の解は以下の通りになる.

$$g_{4Ta} \simeq \frac{5}{21} g_1^4, \quad (82)$$

$$g_{4Tb} \simeq -\frac{1}{6} g_1^4, \quad (83)$$

$$g_{4Tc} \simeq -\frac{1}{14} g_1^4. \quad (84)$$

3.5 五次の摂動解

四次の摂動解を用いる事で, 例えば密度揺らぎの bispectrum に対する 1-loop 補正の計算が出来る様になる^[17]. ところが, 偶数次で摂動を打ち切ると, 密度揺らぎが負の領域であるボイドの成長をうまく記述出来ない. 長時間の計算を進めると, 負の密度揺らぎの成長が止まり, 反転して密度揺らぎが正になってしまう事が知られている. また, 後述するが密度揺らぎのパ

ワースペクトルに対する補正は, 三次の摂動を用いると 2-loop 補正が行えるが, さらに補正を行うには四次の摂動では不十分である. そこで我々は, 今後の幅広い応用を考え, 五次の摂動方程式とその解を導出する事とした^[18].

四次の場合と同様に source term の分類を考え, longitudinal mode と transverse mode でモード分解を行う.

$$s_i^{(5)} = \sum_{\alpha} g_{5\alpha}(\eta) \psi_{,i}^{(5\alpha)}(\mathbf{q}) + \sum_{\beta} g_{5T\beta}(\eta) \zeta_i^{(5\beta)}(\mathbf{q}). \quad (85)$$

α, β はローマ字に関して和を取る.

longitudinal mode に関しては, Rampf and Buchert の方法では 15 種類の source term が現れるので, それぞれについて分離して方程式を立てる.

$$g''_{5a} - \alpha g_{5a} = -2\alpha g_1 (g_{4a} - 2g_{3a} + 4g_1 g_2 - 4g_1^3), \quad (86)$$

$$g''_{5b} - \alpha g_{5b} = -2\alpha g_1 (g_{4b} - 2g_1 g_{3b} + 4g_1^4), \quad (87)$$

$$g''_{5c} - \alpha g_{5c} = -2\alpha g_1 (g_{4c} - g_1^4), \quad (88)$$

$$g''_{5d} - \alpha g_{5d} = -2\alpha g_1 (g_{4d} - g_2^2 + 2g_1^2 g_2), \quad (89)$$

$$g''_{5e} - \alpha g_{5e} = -\alpha g_1 (2g_{4e} - 2g_1^2 g_2 + g_1^4), \quad (90)$$

$$g''_{5f} - \alpha g_{5f} = 4\alpha g_1^3 (g_2 - g_1^2), \quad (91)$$

$$g''_{5g} - \alpha g_{5g} = 4\alpha g_1^5, \quad (92)$$

$$g''_{5h} - \alpha g_{5h} = 2\alpha g_1^2 (g_{3T} + g_1^3), \quad (93)$$

$$g''_{5i} - \alpha g_{5i} = -2\alpha (g_{3a} - 2g_1 g_2) \times (g_2 - g_1^2), \quad (94)$$

$$g''_{5j} - \alpha g_{5j} = -2\alpha (g_2 g_{3b} - g_1^2 g_{3b} - 2g_1^3 g_2), \quad (95)$$

$$g''_{5k} - \alpha g_{5k} = -\alpha g_1^2 (g_{3T} + g_1 g_2), \quad (96)$$

$$g''_{5l} - \alpha g_{5l} = \alpha g_1^2 (g_{3a} - g_1 g_2 + g_1^3), \quad (97)$$

$$g''_{5m} - \alpha g_{5m} = \alpha g_1^2 (g_{3b} - g_1^3), \quad (98)$$

$$g''_{5n} - \alpha g_{5n} = \frac{\alpha}{2} g_1^2 (g_{3T} - g_1^3), \quad (99)$$

$$g''_{5o} - \alpha g_{5o} = \alpha g_1 g_2 (g_2 - g_1^2), \quad (100)$$

$$\mu_1^{(5a)} = \mu_2^{(1,4a)}, \quad (101)$$

$$\mu_1^{(5b)} = \mu_2^{(1,4b)}, \quad (102)$$

$$\mu_1^{(5c)} = \mu_2^{(1,4c)}, \quad (103)$$

$$\mu_1^{(5d)} = \mu_2^{(1,4d)}, \quad (104)$$

$$\mu_1^{(5e)} = \mu_2^{(1,4e)}, \quad (105)$$

$$\mu_1^{(5f)} = \psi_{,ij}^{(1)} \zeta_{i,j}^{(4a)}, \quad (106)$$

$$\mu_1^{(5g)} = \psi_{,ij}^{(1)} \zeta_{i,j}^{(4b)}, \quad (107)$$

$$\mu_1^{(5h)} = \psi_{,ij}^{(1)} \zeta_{i,j}^{(4c)}, \quad (108)$$

$$\mu_1^{(5i)} = \mu_2^{(2,3a)}, \quad (109)$$

$$\mu_1^{(5j)} = \mu_2^{(2,3b)}, \quad (110)$$

$$\mu_1^{(5k)} = \psi_{,ij}^{(2)} \zeta_{i,j}^{(3)}, \quad (111)$$

$$\mu_1^{(5l)} = \varepsilon_{ilm} \varepsilon_{j pq} \psi_{,pl}^{(1)} \psi_{,qm}^{(1)} \psi_{,ij}^{(3a)}, \quad (112)$$

$$\mu_1^{(5m)} = \varepsilon_{ilm} \varepsilon_{j pq} \psi_{,pl}^{(1)} \psi_{,qm}^{(1)} \psi_{,ij}^{(3b)}, \quad (113)$$

$$\mu_1^{(5n)} = \varepsilon_{ilm} \varepsilon_{j pq} \psi_{,pl}^{(1)} \psi_{,qm}^{(1)} \zeta_{j,i}^{(3)}, \quad (114)$$

$$\mu_1^{(5o)} = \varepsilon_{ilm} \varepsilon_{j pq} \psi_{,pl}^{(1)} \psi_{,qm}^{(2)} \psi_{,ij}^{(2)}. \quad (115)$$

これらの時間成分は以下の様になる.

$$g_{5a} \simeq \frac{120}{143} g_1^5, \quad (116)$$

$$g_{5b} \simeq -\frac{84}{143} g_1^5, \quad (117)$$

$$g_{5c} \simeq \frac{18}{143} g_1^5, \quad (118)$$

$$g_{5d} \simeq \frac{918}{7007} g_1^5, \quad (119)$$

$$g_{5e} \simeq -\frac{9}{77} g_1^5, \quad (120)$$

$$g_{5f} \simeq -\frac{30}{91} g_1^5, \quad (121)$$

$$g_{5g} \simeq \frac{3}{13} g_1^5, \quad (122)$$

$$g_{5h} \simeq \frac{9}{91} g_1^5, \quad (123)$$

$$g_{5i} \simeq \frac{20}{91} g_1^5, \quad (124)$$

$$g_{5j} \simeq -\frac{2}{13} g_1^5, \quad (125)$$

$$g_{5k} \simeq \frac{3}{91} g_1^5, \quad (126)$$

$$g_{5l} \simeq \frac{10}{91} g_1^5, \quad (127)$$

$$g_{5m} \simeq -\frac{1}{13} g_1^5, \quad (128)$$

$$g_{5n} \simeq -\frac{3}{91} g_1^5, \quad (129)$$

$$g_{5o} \simeq \frac{45}{1274} g_1^5. \quad (130)$$

transverse mode に関しては, source term に摂動の二重項だけが現れる. 可能な組合せは 11 種類である. それぞれについて分離して方程式を立てる.

$$g_{5Ta}'' = -2\alpha g_1^2 (g_{3a} - 2g_1 g_2 + 2g_1^3), \quad (131)$$

$$g_{5Tb}'' = -2\alpha g_1^2 (g_{3b} - 2g_1^3), \quad (132)$$

$$g_{5Tc}'' = -\alpha g_1^5, \quad (133)$$

$$g_{5Td}'' = \alpha g_1 g_2 (-g_2 + 2g_1^2), \quad (134)$$

$$g_{5Te}'' = \alpha g_1^3 \left(-g_2 + \frac{1}{2} g_1^2 \right), \quad (135)$$

$$g_{5Tf}'' = -\alpha g_1 (g_{4Ta} + 2g_1^2 g_2 - 2g_1^4), \quad (136)$$

$$g_{5Tg}'' = -\alpha g_1 (g_{4Tb} + 2g_1^4), \quad (137)$$

$$g_{5Th}'' = -\alpha g_1 (g_{4Tc} + g_1 g_{3T} + g_1^4), \quad (138)$$

$$g_{5Ti}'' = \alpha g_1 (g_1 g_{3a} - 2g_2^2 + 2g_1^2 g_2), \quad (139)$$

$$g_{5Tj}'' = \alpha g_1^2 (g_{3b} - 2g_1 g_2), \quad (140)$$

$$g_{5Tk}'' = -\alpha \{ (g_2 - g_1^2) g_{3T} + g_1^3 g_2 \}, \quad (141)$$

$$\varepsilon_{ijk} \zeta_{k,j}^{(5a)} = \varepsilon_{ijk} \psi_{,jl}^{(1)} \psi_{,kl}^{(4a)}, \quad (142)$$

$$\varepsilon_{ijk} \zeta_{k,j}^{(5b)} = \varepsilon_{ijk} \psi_{,jl}^{(1)} \psi_{,kl}^{(4b)}, \quad (143)$$

$$\varepsilon_{ijk} \zeta_{k,j}^{(5c)} = \varepsilon_{ijk} \psi_{,jl}^{(1)} \psi_{,kl}^{(4c)}, \quad (144)$$

$$\varepsilon_{ijk} \zeta_{k,j}^{(5d)} = \varepsilon_{ijk} \psi_{,jl}^{(1)} \psi_{,kl}^{(4d)}, \quad (145)$$

$$\varepsilon_{ijk} \zeta_{k,j}^{(5e)} = \varepsilon_{ijk} \psi_{,jl}^{(1)} \psi_{,kl}^{(4e)}, \quad (146)$$

$$\varepsilon_{ijk} \zeta_{k,j}^{(5f)} = \varepsilon_{ijk} \psi_{,jl}^{(1)} \zeta_{l,k}^{(4a)}. \quad (147)$$

$$\varepsilon_{ijk} \zeta_{k,j}^{(5g)} = \varepsilon_{ijk} \psi_{,jl}^{(1)} \zeta_{l,k}^{(4b)}. \quad (148)$$

$$\varepsilon_{ijk} \zeta_{k,j}^{(5h)} = \varepsilon_{ijk} \psi_{,jl}^{(1)} \zeta_{l,k}^{(4c)}. \quad (149)$$

$$\varepsilon_{ijk} \zeta_{k,j}^{(5i)} = \varepsilon_{ijk} \psi_{,jl}^{(2)} \psi_{,kl}^{(3a)}, \quad (150)$$

$$\varepsilon_{ijk} \zeta_{k,j}^{(5j)} = \varepsilon_{ijk} \psi_{,jl}^{(2)} \psi_{,kl}^{(3b)}, \quad (151)$$

$$\varepsilon_{ijk} \zeta_{k,j}^{(5k)} = \varepsilon_{ijk} \psi_{,jl}^{(2)} \zeta_{l,k}^{(3)}. \quad (152)$$

時間成分の解は以下の通りになる.

$$g_{5Ta} \simeq -\frac{4}{11} g_1^5, \quad (153)$$

$$g_{5Tb} \simeq \frac{14}{55} g_1^5, \quad (154)$$

$$g_{5Tc} \simeq -\frac{3}{55} g_1^5, \quad (155)$$

$$g_{5Td} \simeq -\frac{153}{2695} g_1^5, \quad (156)$$

$$g_{5Te} \simeq \frac{39}{770} g_1^5, \quad (157)$$

$$g_{5Tf} \simeq \frac{1}{7} g_1^5, \quad (158)$$

$$g_{5Tg} \simeq -\frac{1}{10} g_1^5, \quad (159)$$

$$g_{5Th} \simeq -\frac{3}{70} g_1^5, \quad (160)$$

$$g_{5Ti} \simeq -\frac{2}{49} g_1^5, \quad (161)$$

$$g_{5Tj} \simeq \frac{1}{35} g_1^5, \quad (162)$$

$$g_{5Tk} \simeq \frac{3}{245} g_1^5. \quad (163)$$

4. 摂動解の応用

4.1 バリオン音響振動

現在の宇宙のエネルギー密度の大半は, ダークエネルギーおよびダークマターが占めている. 宇宙の晴れ上がりまではバリオンは光子と密接な相互作用をなすため, バリオンの密度ゆらぎは輻射によってならされ, 成長する事が出来なかった. 宇宙の晴れ上がり時に自由電子が原子核に捕獲され, 光子が Thomson 散乱を受

けず自由に動ける様になる事で、バリオンの密度ゆらぎも成長出来る様になる。

晴れ上がり時のタイムスケールは、(4) で与えたスケールファクターを用いて、赤方偏移

$$z \equiv \frac{a(t_{\text{now}})}{a(t)}, \quad (164)$$

を用いると、 $z \simeq 1000$ である。つまり、現在の宇宙の $1/1000$ ほどの大きさの時に、晴れ上がりが起きた。

宇宙の晴れ上がり時に既に成長しているダークマターの密度ゆらぎに引きずられる事で、バリオンの密度ゆらぎも線形摂動の成長率以上に、急速に成長する。線形摂動では密度ゆらぎは宇宙のスケールファクターと同程度の成長しか出来ず、宇宙の晴れ上がり時と現在を比較するとスケールファクターは 10^3 ほど違うだけであるので、 10^3 倍しか密度ゆらぎが成長しない。一方で宇宙の晴れ上がり時における輻射の揺らぎを表す宇宙背景輻射の温度揺らぎは、 10^{-5} 程度である。宇宙の腫れ上がり時のバリオンの密度ゆらぎは同程度であるので、そのまま線形成長したのでは現在観測される様な銀河、銀河団等は形成されない。ダークマターの揺らぎがそれより 2 桁程度は大きかったため、現在観測される様な構造が形成されたと考えられる。

ところで、バリオンは宇宙の晴れ上がりまでは輻射と相互作用を及ぼしあい振動をしていた。この振動をバリオン音響振動 (BAO) という。BAO の痕跡は現在の観測に見出されるだろうか。近年、SDSS の銀河サーベイの結果を解析したところ、二点相関関数にこの振動の痕跡が見出された^{[19],[20]}。今後より広範囲の観測を行う事で、BAO に関するより詳細な観測結果が得られると期待される。BAO のピークの位置、高さを解析する事で、宇宙の進化の歴史を解明する事が出来、ダークエネルギーのモデルに対する制限も与えられる。

BAO の観測に対する理論的予言は、シミュレーションや摂動論を用いてなされている。Lagrange 的摂動論が、摂動論の中では精度良く構造の進化を記述出来るものとみなされてきたが、近年はさらなる補正を施す事により、より精度の良い予言を行える事が出来る様になってきている。Resummation theory と呼ばれる一連の手法は、既知の摂動解をルールに基づいて再加算する^[21]。

Lagrange 的摂動論の利点として、実際の空間分布である real space の分布のみならず、地球との相対速度 (後退速度) に基づいて座標空間に置き換えた redshift space の分布も容易に得られるという点がある。(5) で示した様に、物質の速度は宇宙膨張によって動く第一項と、固有運動の第二項の和で表される。観測の場合にはこの両者の分布ができず、和の形で得られる。こ

のため得られた速度から座標に置き換えると、固有運動の影響で実際の位置とずれが生じる。そこで、観測と理論からの予言を比較する際には、real space ではなく redshift space における比較が重要になる。

Resummation theory を適用する際、初期密度ゆらぎがガウス分布に従うかどうかで計算量が大きく異なる。現在の観測では、ガウス分布を含む範囲の制限がかかっており、ガウス分布を仮定しても支障はないものと考えられる。ガウス分布の密度揺らぎの仮定の下で、Resummation theory による理論的予言として、密度揺らぎのパワースペクトルに関しては 2-loop 補正の計算がなされている^[22]。この計算には三次までの摂動解が必要となる。また、密度揺らぎのバイスペクトラムに関しては、四次までの摂動解を用いて 1-loop 補正の計算がなされている。

パワースペクトルは観測結果を表す統計量として重要なものの一つである。さらなる精度向上のために 3-loop 補正を行う事が考えられるが、3-loop 補正は四次までの摂動解では行う事が出来ず、五次の摂動解を必要とする。我々の結果を用いる事で、パワースペクトルに対する 3-loop の計算を行う事が出来、パワースペクトルにおける BAO の効果の理論的予言がより精密に出来る様になる。計算に関しては、一般の次数の摂動解を用いた場合の Resummation theory の式が導出されており、この式に我々の結果を代入する事で計算する事が出来る^[22]。

4.2 宇宙論的 N 体シミュレーションの初期値問題

宇宙の大規模構造形成において、非線形段階の構造の進化を考察する際には宇宙論的 N 体シミュレーションが用いられてきた。物質分布を N 個の質点で代表させ、質点間の相互作用は Newton 重力で及ぼされ、かつ宇宙膨張による引き離しの効果を考慮したシミュレーションである。

宇宙の晴れ上がり時の密度ゆらぎは非常に小さいので、宇宙の腫れ上がり時を宇宙論的 N 体シミュレーションの初期条件として与えると数値計算上の誤差が非常に大きくなる。そこでまず、準非線形段階まで Lagrange 的線形摂動論で時間発展を行う。準非線形段階の密度ゆらぎを宇宙論的 N 体シミュレーションの初期条件として、シミュレーションを実行する事が長年行われてきた。

ところが Crocce, Pueblas, Scoccimarro^[23]により、Lagrange 的摂動論の二次の摂動まで考慮して初期条件を設定すると、線形摂動論で初期条件を設定した場合に対し、強い非線形段階の構造が統計的に異なる事が示された。具体的には、宇宙の腫れ上がり時の密度ゆら

ぎとしてガウス分布

$$\text{Prob}(\delta) \propto e^{-\frac{\delta^2}{2\sigma^2}}, \quad (165)$$

を与える。σは密度揺らぎの分散を表す。密度揺らぎが線形成長すれば分布関数の形は変わらないが、非線形成長によりガウス分布からずれる。非ガウス性を表す量として、skewness, kurtosisを定義する。

$$\text{skewness} : \gamma = \frac{\langle \delta^3 \rangle_c}{\sigma^3}, \quad (166)$$

$$\text{kurtosis} : \eta = \frac{\langle \delta^4 \rangle_c}{\sigma^4}. \quad (167)$$

E-dS 宇宙モデルの場合は Euler 的な二次摂動から準非線形段階では以下の値が得られている。

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{34}{7} + \mathcal{O}(\sigma^2), \\ \eta &= \frac{60712}{1323} + \mathcal{O}(\sigma^2). \end{aligned} \quad (168)$$

強い非線形段階では、これよりも大きな値となる。

強い非線形段階において、初期条件を Lagrange 的摂動論の線形摂動と二次の摂動を与えた場合において、skewness, kurtosis に 10% 以上のずれが見られた。さらに Tatekawa and Mizuno^[24]により、Lagrange 的摂動論の三次の摂動まで考慮した場合のシミュレーションがなされている。この場合には、密度揺らぎの非ガウス性は、二次と三次の摂動を用いた場合の差で 1% 程度におさまる事が分かった。すなわち、観測において 1% 以下の精度を求める段階に至るまでは、宇宙論的 N 体シミュレーションの初期条件として、Lagrange 的摂動論の二次の摂動までを考慮すれば十分といえる。

将来、より高い精度を必要とする観測が得られた際、宇宙論的 N 体シミュレーションの初期条件をどのように与えるかを考える際、高次の Lagrange 的摂動が必要になると考えられる。

5. 結 言

宇宙の大規模構造形成において、Lagrange 的摂動論はかつては準非線形段階までを扱えるもので、強い非線形段階は宇宙論的 N 体シミュレーションを用いなければ解明出来ないため、重要視されない時期が長い間続いてきた。近年、深宇宙の銀河サーベイが計画される様になり、構造の進化の結果のみならず構造の進化を解明する事が重要になってきている。深宇宙 ($z > 1$) では構造の進化の途上にあり、Lagrange 的摂動論でも十分に構造の議論が出来る。このためここ数年は Lagrange 的摂動論が見直される様になってきた。特に Resummation theory の急速な発展により、既知の Lagrange 的摂動論

の解を用いて、さらなる精度向上を進める事が出来る様になってきている。

Resummation theory では既知の摂動解を用いる事から、高次の摂動解を導出する事が必要になる。1990 年代に三次の摂動解までが発表されていたが、そこから先の解は公にはされていない。我々はまず四次の摂動解を導出し、その後五次の摂動解を導出した。五次まで精度を上げる事により、密度揺らぎのパワースペクトルに対して 3-loop の補正を行う事が出来、極めて精度の高い予言を解析的に行う事が出来る様になった。我々が導出した摂動解は、近未来の観測論的宇宙論において大いに活用される事が期待出来る。

参考文献

- [1] K. Abazajian et al.: *Astrophys. J. Supp.*, **182**, 543 (2009).
- [2] C. Hinshaw et al.: arXiv:1212.5226.
- [3] T. Tatekawa: *Recent Res. Devel. Astrophys.*, **2**, 1 (2005).
- [4] T. Tatekawa and S. Mizuno: *Dark Energy: Theories, Developments, and Implications* (K. Lefebvre and R. Garcia, eds.) (Nova Science, New York), 241 (2010).
- [5] Y. B. Zel'dovich: *Astron. Astrophys.*, **5**, 84 (1970).
- [6] F. R. Bouchet, R. Juszkiewicz, S. Colombi, and R. Pelat: *Astrophys. J.* **394**, L5 (1992).
- [7] T. Buchert and J. Ehlers: *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **264**, 375 (1993).
- [8] T. Buchert: *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **267**, 811 (1994).
- [9] F. R. Bouchet, S. Colombi, E. Hivon, and R. Juszkiewicz: *Astrophys. J.*, **296**, 575 (1995).
- [10] P. Catelan: *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **276**, 115 (1995).
- [11] M. Sasaki and M. Kasai: *Prog. Theor. Phys.*, **99**, 585 (1998).
- [12] C. Rampf and T. Buchert: *J. Comp. Astropart. Phys.*, **06**, 021 (2012).
- [13] T. Tatekawa: *Prog. Theor. Exp. Phys.*, 013E03 (2013).

- [14] D. Munshi, V. Sahni, and A. A. Starobinsky: *Astrophys. J.*, 436, 517 (1994).
- [15] V. Sahni and S. F. Shandarin: *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 282, 641 (1996).
- [16] A. Yoshisato, T. Matsubara, and M. Morikawa: *Astrophys. J.*, 498, 48 (1998).
- [17] C. Rampf and Y. Y. Y. Wong: *J. Comp. Astropart. Phys.*, 06, 018 (2012).
- [18] T. Tatekawa: in preparation.
- [19] D. J. Eisenstein, W. Hu, J. Silk, and A. S. Szalay: *Astrophys. J.*, 494, L1 (1998).
- [20] A. Meiksin, M. White, and J. A. Peacock: *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 304, 851 (1999).
- [21] M. Crocce and R. Scoccimarro: *Phys. Rev. D*, 73, 063519 (2006).
- [22] T. Okamura, A. Taruya, and T. Matsubara: *J. Cosmol. Astropart. Phys.*, 08, 012 (2011).
- [23] M. Crocce, S. Pueblas, R. Scoccimarro: *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 373, 369 (2006).
- [24] T. Tatekawa and S. Mizuno: *J. Comp. Astropart. Phys.*, 12, 014 (2007).

実測による福井駅前広場空間の夏季温熱快適性評価に関する研究

吉田 伸治*

Study on Evaluation of Outdoor Thermal Comfort within Fukui Station Square in Summer Season Using a Field Observation

Shinji YOSHIDA*

(Received February 8, 2013)

This paper describes to investigate effects of the present condition on the thermal comfort in the space around Fukui railway station using the field observation. The meteorological condition and the thermal environment on both of the rest places in east and west sides in the station were measured during the summer season in 2010. From the observational results, it is attempted to evaluate effects of the countermeasure techniques against the severe hot environment in the station square.

Key Words : Station Square, Outdoor Thermal Comfort, SET*

1. はじめに

現在、福井駅前広場では北陸新幹線延伸・西口広場整備などの事業が進められている。駅前広場は鉄道と道路の結節空間であり、「街の顔」としての機能を有する大事な空間でもある。そのため、駅前空間の現状把握、ならびに整備を通じて変わりつつある駅前広場の将来像を多様な視点から評価・分析することは、中心市街地活性化、学術的な駅前空間の環境設計の双方の視点において有効な知見が得られるものと考えられる。本研究では福井駅前周辺の熱環境を実測し、その結果から抽出された課題を解決するための対策案の効果を評価し、今後の駅前整備の議論に資することを目的とする。

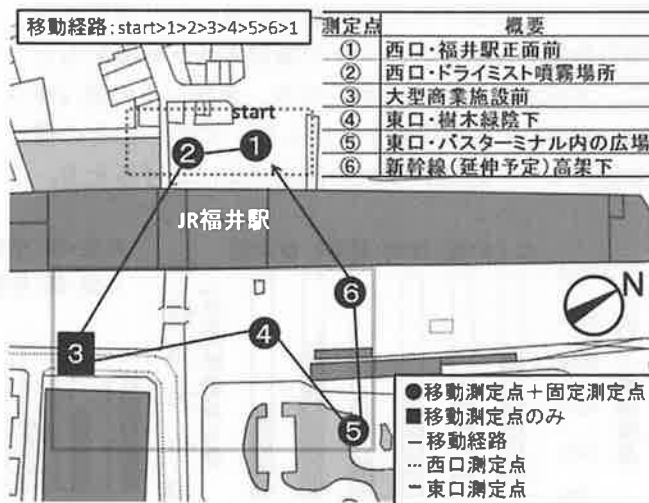


図 1 実測対象および測定項目

2. 実測概要

2.1 実測対象

福井駅前の西口・東口双方の広場を対象とする。

図 1 に実測対象の平面図ならびに計測点の配置を

表 1 実測項目

測定方法	測定項目	備考(測定機器)
定点測定	温湿度	温度とり(SK-SATO)
	グローブ温度	グローブ温度計+熱電対
移動測定	温湿度	温度とり(SK-SATO)
	表面温度分布(熱画像)	赤外線放射温度計
	風向・風速	移動設置型風向・風速計
	街区内放射測定	長短波収支計
屋上測定	上空温湿度	百葉箱, 温度とり(SK-SATO)
	風向・風速	小型超音波風向計
	全天日射量, 長波放射量	全天日射計・赤外放射計

* 建築建設工学専攻

* Architecture and Civil Engineering Course, Graduate School of Engineering

示す。本実測では西口 2 点，東口 4 点の 6 つの測定点を設定した。実測期間は 2010 年 8 月 4 日(水)～8 月 6 日(金)である。

2.2 実測条件

表 1 に実測項目を示す。定点測定では各測定点の通日にわたる熱環境の推移の把握を目的に 10 分毎に温湿度を計測した。また，東西各広場の中心に位置する測定点①，④では，放射熱環境を把握するため，グローブ温度も計測した。移動測定では特に暑さの厳しい日中において各測定点の熱環境の差異を詳しく分析することを目的に筆者らが開発した計測カート²⁾を順廻して移動計測を行った。特に日射量・長波長放射量については，人体周囲 6 方向（上，下，右，左，前，後）からの入射量を計測した。上空の気象条件については，福井大学工学部 1 号館 3 号棟屋上において温湿度，全天日射量，長波長放射量，風向，風速，乱れの計測を行うとともに，計測対象に近い福井地方気象台（温湿度，風向・風速）の観測データを参照することにより，結果を分析した。

2.3 測定点周辺の街区形状の測定

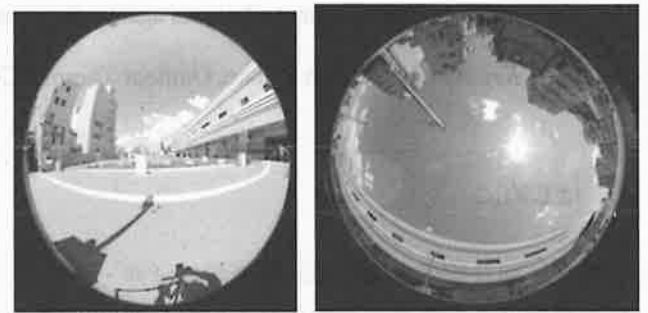
歩行者が受ける日射・長波長放射量の 3 次元的方向別不均一性と街区形状の関係を分析するため，計測カートに設置された方向別放射量の各計測方向を望み魚眼レンズ付きカメラで撮影された画像をもとに，方向別視野内に占める天空，地面，その他（建物，緑等）の形態係数を算出した。写真 1 にその撮影例として，駅西口中央の測定点②における北方，

上方を望み撮影された画像を示す。各測定点における天空とその他（建物・緑）の形態係数を図 2 に示す。測定点③では東側の大型商業施設，測定点④では休憩場所の高木の樹冠，測定点⑥では JR 福井駅駅舎が影響し，空の形態係数（天空率）が相対的に小さくなる。また図 3 に午前，午後の時間帯における太陽方位を臨む場合の空の形態係数の測定点毎の比較を示す。ここでは午前の太陽方位を東・南，午後のそれを南・西と考え，各方向を望み撮影された魚眼レンズ画像における天空の形態係数の平均値を用いた。測定点②は駅舎，測定点③は大型商業施設の影響により午前の値が小さい。また，東口にある測定点④⑤⑥の値の方が西口に比べて大きい。

3. 実測結果

3.1 気象条件

本稿では日照条件が安定し高温となった 8 月 4 日



(1) 北方 (2) 上方
写真 1 魚眼レンズカメラによる周辺障害物の撮影例 (測定点②)

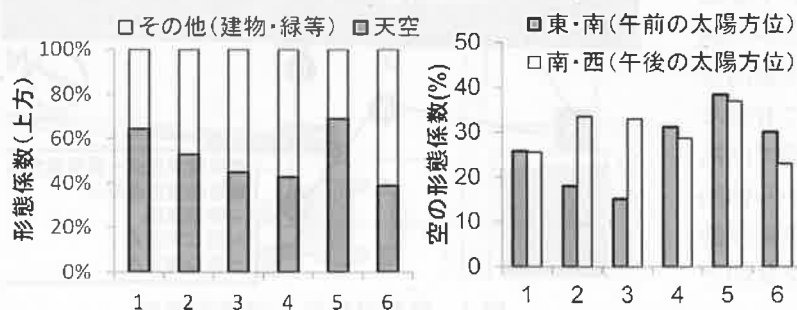


図 2 測定点毎の上方の形態係数 図 3 測定点毎の日射方向に対する空の形態係数

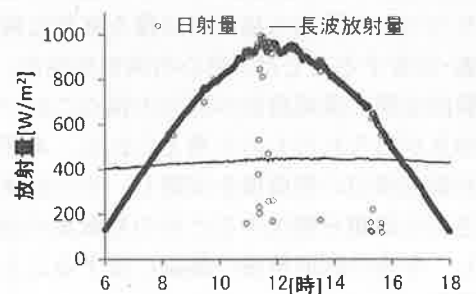


図 4 日射・長波長放射の時間変化 (屋上測定，8 月 4 日)

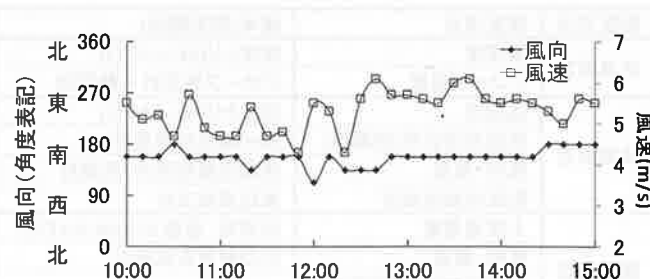


図 5 風向・風速の時間変化 (気象台観測値，8 月 4 日)

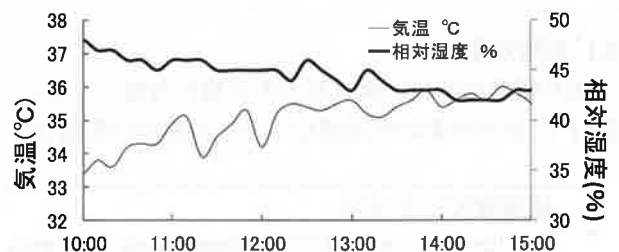


図 6 気温・相対湿度の時間変化 (気象台観測値，8 月 4 日)

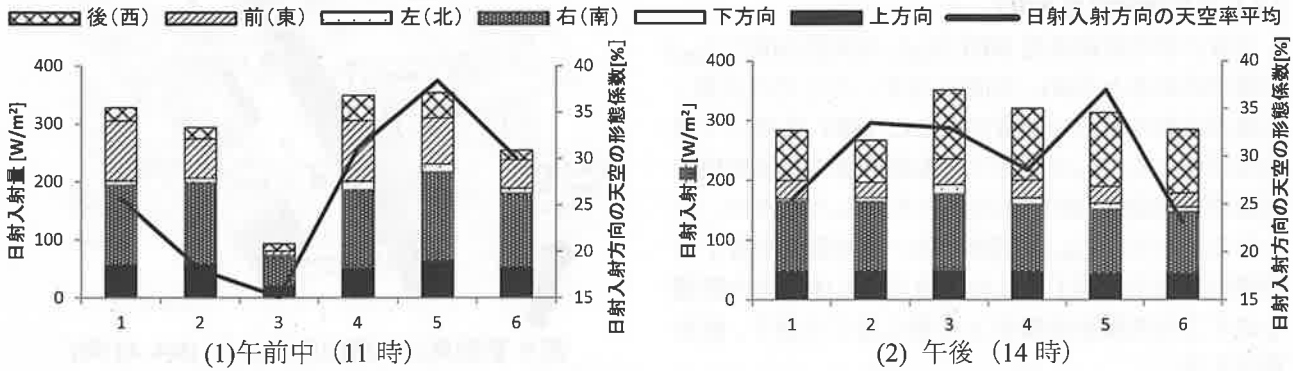


図7 方位別日射入射量・天空の形態係数（日射入射方向）の測定点毎の比較（8月4日）

を対象日として結果を評価する。

3.1.1 日射量・長波長放射量

図4に福井大学屋上で計測された全天日射量，下向き長波長放射量（大気放射量）の時間変化を示す。対象日は快晴であるため，日射量は最高約 1000W/m²を示し，長波長放射量は通日約 400W/m²を示した。

3.1.2 風向・風速

図5に福井地方気象台で計測された風向・風速（計測高さ 26.1m）の時間変化を示す。風速は約 5~7m/sの範囲で推移する。また風向は一日を通して概ね南を示した。夏季の福井市では，午前南からの陸風が，午後北の日本海からの海風が流入する海陸風循環^{文2)}が見られるのが一般的であるが，本実測期間中は例年稀にみる猛暑であったため，太平洋に勢力を伸ばす小笠原高気圧の影響による南風が卓越したためと推察される。

3.1.3 気温・相対湿度

図6に同気象台で計測された気温・相対湿度の時間変化を示す。気温は午前中から 33℃以上の値を示し，当日の猛暑がよく表れている。

3.2 測定点毎の熱環境

本稿では図1に示す測定点①~⑤を巡回して計測された5分間（計測間隔1分）の結果の平均値を各地点の代表値として評価に用いる。

3.2.1 日射量・長波長放射量

本研究では温熱快適性の評価対象となる歩行者の姿勢を立位と想定し，放射環境を詳しく評価する。歩行者に対する各方向からの日射・長波長放射量は式(1)~(3)により定義される。

$$S'_i = A_i a_i S_i / A \tag{1}$$

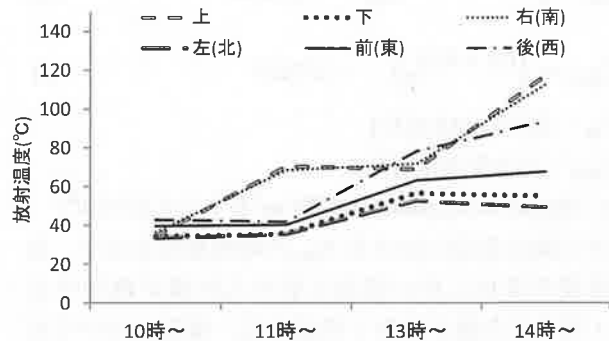


図8 方向別平均放射温度 T_{SR(i)}の時間変化（測定点③）

$$R'_i = A_i R_i / A \tag{2}$$

$$A = \sum_{i=1}^6 A_i \tag{3}$$

S_i: 各方位からの日射量(人体形状を考慮) [W/m²]

R_i: 各方位からの長波長放射量 (人体形状を考慮) [W/m²]

S_i: 各方位からの平均日射量 [W/m²]

R_i: 各方位からの平均長波長放射量 [W/m²]

A_i: 人体周囲の各方位からの投影面積率^{文3)} [-]

(上・下: 0.08, 左・右: 0.23, 前・後: 0.35)

a_i: 各方位から日射に対する吸収率 [-]

本実測では，全天日射計，赤外放射計で計測された3次元各方位（前，後，右，左，上，下）の R_i, S_i に人体形状を考慮した各方位からの投影面積率^{文3)} A_iを乗じることにより，歩行者の放射環境を3次元的に分析した。図7に各測定点の日射入射量（a_i = 1（完全吸収）の場合）の比較を示す。図中には，太陽方位を望む空の形態係数（図3）の測定点毎の比較を実線により併せて示す。午前中の値は測定点③を除き 250W/m²~400 W/m²程度，午後は全測定点で 250 W/m²~350 W/m²程度の値を示し，測定点③の午前，午後での値の変化が大きい。これは太陽方位を望む空の形態係数の推移からも明らかのように，午前中の時間帯では測定点③近傍の大型商業施設の影に入るためである。

3.2.2 平均放射温度 MRT

全身の平均放射温度 MRT (T_{SR}), 方向別 MRT ($T_{SR(i)}$) の算出式を各々式(4), 式(5)に示す. ここでは日射・長波長放射の双方の影響を併せた MRT を用いて結果を評価する. T_{SR} は後述する温熱快適性評価指標の新標準有効温度 SET*算出のための入力条件の一つとなる. また, $T_{SR(i)}$ は周囲の高い放射温度を有する要素の存在を把握するため, 敢えて人体形状の影響を表す方向別投影面積率 A_i を乗じること無く, 値を算出する.

$$T_{SR} = \left(\sum_{i=1}^6 (R'_i + S'_i) / \sigma \right)^{0.25} - 273.15 \quad (4)$$

$$T_{SR(i)} = \left((R_i + S_i) / \sigma \right)^{0.25} - 273.15 \quad (5)$$

T_{SR} : 全身の MRT [°C]

$T_{SR(i)}$: 方向別 MRT [°C]

σ : Stefan-Boltzmann 定数 [W/m²K⁴] (=5.67×10⁻⁸)

図 8 に測定点③における $T_{SR(i)}$ の時間変化を示す. 太陽位置の変化に伴い直達日射の入射量が増加する南・西・上の値が大きく昇温する. 東側についても増加傾向が見られるが, これは大型商業施設の白色の壁からの照り返しの影響である.

3.2.3 風向・風速

図 9 に 13 時の駅前周辺の風速ベクトル分布を示す. 図中のベクトルは移動計測により計測された各測定点の風向・風速の 5 分間平均値を基に推定されたものであり, 上空風向は南南東である. 西口では上空風に対応した南, 南南東の風向を, 東口では駅舎の長辺 (南南西-北北東) に沿った南西からの気流が流入する結果となった.

3.2.4 気温

各点の熱環境を簡易に予測する上で近傍の公共の気象観測データとの関連を分析することには大きな意味がある. 図 10 に本実測各測定点の定点測定による 10 時, 14 時の気温 (高さ 1.2m) の平均値と福井地方気象台での観測結果との差の比較を示す. ただし, 測定点③については定点測定が行われていないため, 移動計測の結果を用いる. 駅西口の測定点①②, 東口の⑥の値は気象台と比較的近い値を示すが, それ以外の測定点ではやや高い値を示す傾向がみられる. 特に測定点③では, 大型商業施設の影響の有無が強く表れた局所性の強い結果となった.

3.2.5 新標準有効温度 SET*

図 11 に各測定点の時間帯ごとの SET* の比較を示す. 全ての測定点において 30°C 以上の「暑くて不

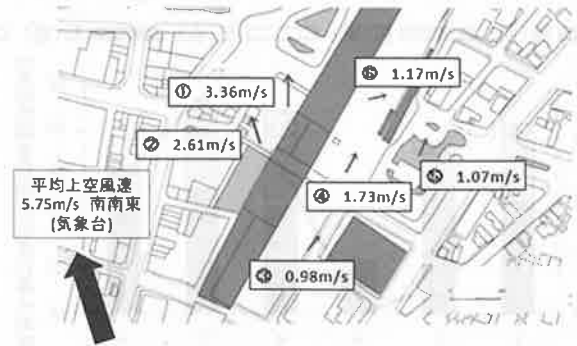


図 9 駅前周辺の風向風速分布 (8/4, 13 時)

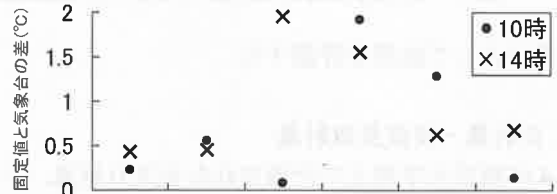


図 10 気象台と各測定点の気温比較 (8/4, 10・14 時)

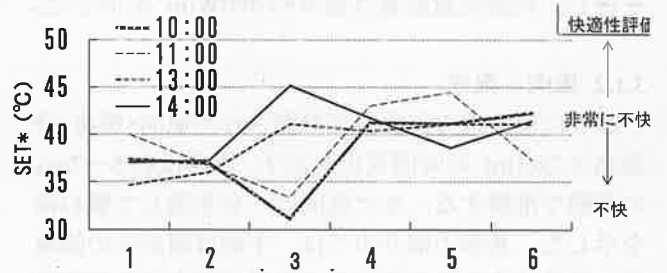


図 11 移動測定による SET* の変動 (8 月 4 日)

快」な状態を示す結果となり, 現状の駅前空間は快適性評価の上で極めて劣悪であることが分かる. また, 変化の傾向に着目すると, 特に測定点③では日影となり MRT が低い午前中から日向と変わり MRT が上昇する午後にかけて, その値が大きく上昇する結果となった. また, 本実測では東口に位置する測定点③~⑥の方が, 西口に位置する測定点①, ②より高い SET* の値を示す結果となった. これは, 今回の移動計測時間帯が 14 時までであり西日の影響の強まる夕方の時間帯の計測結果を含まないためと考えられ, これについては今後, 数値解析により検討する必要があると考えられる.

4. 放射環境の緩和による暑熱対策の簡易評価

前章で示された計測結果より, 福井駅前広場の夏季温熱環境が極めて劣悪であることが明らかとなった. 本章ではこの現状を緩和するための対策の効果を簡易に評価することを試みる.

4.1 評価手法の基本的な考え方

図 12 に本章で行う暑熱対策効果の評価手法の基本的考え方を示す. 本分析では, カートで計測され

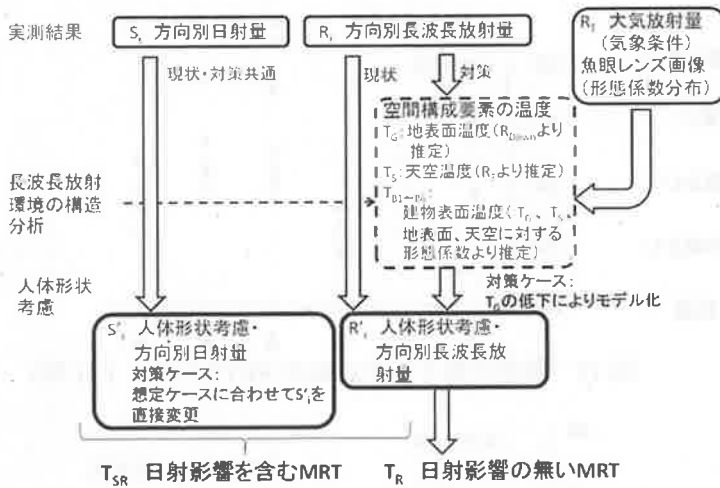


図12 暑熱対策効果の分析手法の考え方

各方位別の日射量 S_i 、長波長放射量 R_i 、気象条件として福井大学工学部1号館3号棟屋上で計測される長波長放射量 R_T 、魚眼レンズを用いて撮影される人体表面の各方位から周囲を望む場合に存在する物体・天空等の各要素の形態係数分布を用いる。日射については、人体形状を考慮した方向別日射量 S'_i を算出した後、対策ケースで想定する日射環境に応じた値に変更する。一方、長波長放射については、まず放射熱環境形成に寄与する要素の表面温度を推定し、放射熱環境の形成構造を分析する。次に対策ケースとして想定される効果（例えば、地表の芝生化に伴う地表面温度の低下）の内、対策の影響を受ける要素の表面温度を増減させる。新たに得られた表面温度を用いて方向別長波長放射量 R'_i を算出する。最後に、修正された S'_i 、 R'_i を用いて全身の平均放射温度 T_{SR} を算出し、これを SET*算入の入力条件に用いる。

図13に本分析で放射（特に長波長放射）熱環境形成に寄与すると考えられる構成要素のかかわりを示す。本分析では、実測により得られる各方位別長波長放射量が、天空面（添え字 S ）、地表面（添え字 G ）、建物表面等（添え字 B ）の3要素のみに影響されるものと仮定する。実際の街路空間は上記以外の要素（例えば樹木植栽等）も存在するため、この取り扱いはやや乱暴なものとも考えられるが、今回の各計測点周囲には街路樹等の配置が少なく、それらの影響は小さいと判断したためである。そのため、これら取り扱わない要素の影響は「建物表面等」の温度 T_B に含まれるものとする。

4.2 対策ケースの検討・方法

4.2.1 ケース①：着衣の色の変更

人体が周囲から受ける日射量の計算式(5)式において、各方位に対する日射吸収率 a_i を変更すること

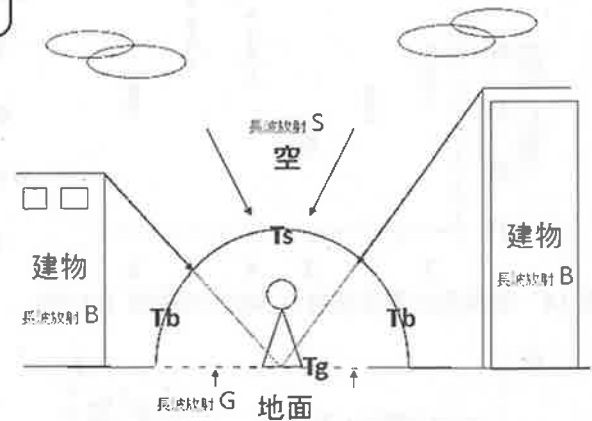


図13 放射環境形成に寄与する周辺要素の区分

によりモデル化する。本ケースでは a_i は全ての方向で一様と仮定する。基本ケースは $a_i=0.5$ (白色を想定) とする。

$$AS = \sum_{i=1}^6 A_i a_i S_i \quad (5)$$

4.2.2 ケース②：日傘の活用

各方位からの入射日射量の吸収率 a_i を変更することによりモデル化する。ただし、②では方向別に a_i の低減効果を定めることで日傘の効果をモデル化する。具体的には、上方からの日射受熱無し、側面(side)からの日射半減、下方からの日射受熱は基本ケースと同様と設定する。

$$a_{up} = 0, a_{side} = 0.5 \times 0.5 = 0.25, a_{down} = 0.5$$

4.2.3 ケース③：地表被覆改変による表面温度低下

本分析では、まず実測より得られる各方位別長波長放射量 R_G が、天空面 S 、地表面 G 、その他（建物表面、緑等） B の3要素のみに影響されると仮定し、各要素からの長波長放射量を次式に基づき推定する。

$$R_i = F_{iG} R_G + F_{iS} R_S + F_{iB} R_B \quad (6)$$

F_{iG}, F_{iS}, F_{iB} : 人体の i 方向から地表面 G 、天空面 S 、建物表面 B を望む場合の形態係数[-]
 R_G, R_S, R_B : 地表面 G 、天空面 S 、建物表面 B からの長波長放射量 [W/m^2]

ここで、 F_{iG}, F_{iS}, F_{iB} は魚眼レンズ付きカメラによる画像より推定される（写真1）。 R_S は気象条件として福井大学工学部1号館屋上での計測値、また R_G は各測定点における下方からの長波長放射量そのものとする事により値が定まる。 R_B は(6)式の残差として推定される。

(6)式の各項が得られた上で具体的な地表被覆の改変の効果をモデル化する。具体的には、改変に伴い表面温度 T_G が T'_G に増減（ここでは $20^\circ C$ 低下）し、結果として地表からの長波長放射量 R_G も R'_G に変化

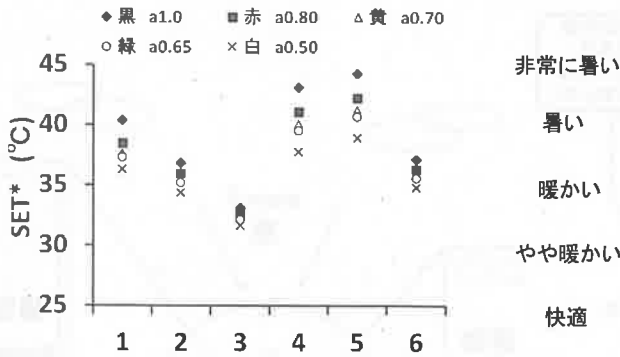


図 14 着衣色と測定点毎の SET* の関係 (11 時)

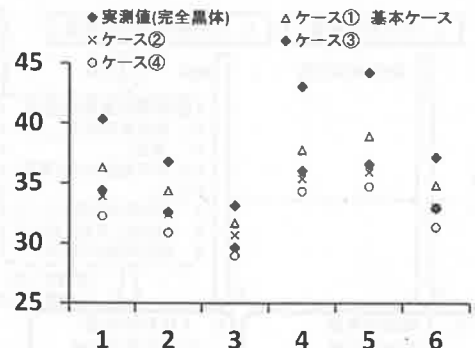
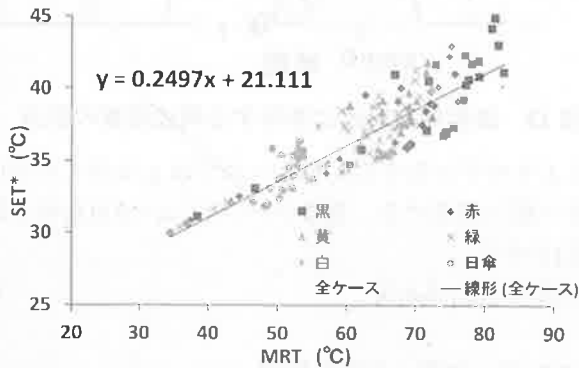
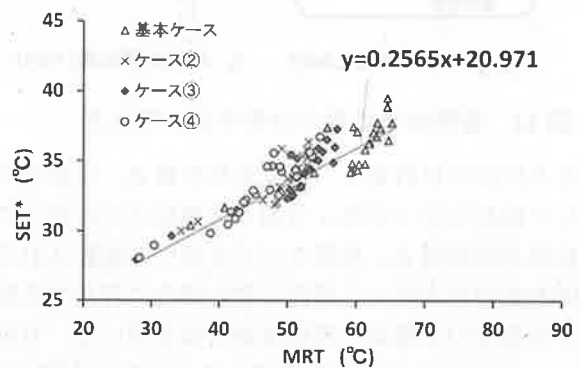


図 15 暑熱対策と測定点毎の SET* の関係 (11 時)



(1) 着衣の色の変更の影響



(2) 全ケース

図 16 暑熱対策に伴う MRT の増減に伴う SET* の増減の関係 (11 時の計測結果に基づく)

すると考えることによりモデル化する (式(7), (8)).

$$R''_G = \sigma T_G^4 \quad (7)$$

$$R''_i = F_{iG}R''_G + F_{iS}R''_S + F_{iB}R''_B \quad (8)$$

4.2.4 ケース④：樹木の植栽

上記ケース②, ③の複合(上方からの日射量減少+地表面温度の低下)を樹木の植栽の効果と考える。

4.3 対策ケースの評価結果

4.3.1 着衣の色の変更 (ケース①) の効果

図 14 に対策ケース①により得られる SET* の差異を測定点毎に示す。着衣の色の変化に伴う日射吸収量の増加に従い SET* が最大 5°C 程度昇温することが分かる。

4.3.2 各対策ケースの SET* の比較

図 15 に各対策ケースにより得られる SET* の比較を示す。当然ながら、最も大きな対策となるケース④が最も高い効果が得られ、基本ケース(ケース①)に対して約 3°C の SET* の低下がみられる。

4.3.3 SET* と MRT の関係

図 16 は対策ケース毎の MRT (T_{SR}) と SET* の関係を散布図にまとめたものである。今回の対策は全て MRT の増減に反映されるものであるため、この分析

結果より、本実測対象における放射熱環境の改善が空間の温熱快適性に与える効果を包括的に推定することが可能と考えられる。回帰式より、本実測対象では MRT 1°C の増減に寄与する対策により SET* が約 0.25°C 増減することが分かる。これは本対象における SET* 1°C の低下を実現させる際の放射環境の寄与度が 25% 程度であることを示しており、放射以外の環境要素、特に気流に着目した対策を併用する重要性が示唆される結果となった。

5. まとめ

- (1) 福井駅前広場空間での夏季の温熱快適性に与える影響を実測評価し、現状は暑くて不快な温熱環境という結果を示した。
- (2) 実測結果から考えられる暑熱対策として植樹により放射環境を改善することが最も効果の高い対策であり、適切な高木等の配置が望まれる。
- (3) CFD 連成数値解析による詳細な熱環境評価が今後の課題である。

参考文献

[1] 岸, 吉田, 日本建築学会北陸支部研究報告集, 51号, 217-220, 2008.7.
 [2] 竹内, 吉田他, 日本建築学会北陸支部研究報告集, 52号, 259-262, 2009.7.
 [3] Thermal Comfort, ASHRAE Fundamentals Handbook, 2001.

塩水貯留量が円筒型太陽熱淡水化装置(TSS)の造水性能に及ぼす影響

寺崎 寛章* 山路 昂央** 福原 輝幸*

Effects of Saline-Water Volume on Production Performance of Tubular Solar Still

Hiroaki TERASAKI*, Takahiro YAMAJI** and Teruyuki FUKUHARA*

(Received February 8, 2013)

A solar still can make distilled water, not only while daytime, also after sunset due to remaining solar heat (designated as production inertia). In order to better understand the production inertia, we measured the production, evaporation and temperatures in a Tubular Solar Still (TSS) by turning infrared lamps on and off under three different radiant intensity, R_s , and two different water depths in a trough, H_w (amount of supplied water). The amount of production due to the production inertia, M_{pi} , after six hours of infrared heating, was about from three to four times greater for $H_w=0.04\text{m}$ than for $H_w=0.01\text{m}$, regardless of R_s . This result may be caused by the fact, evaporation from the water surface during the production inertia was relatively greater for $H_w=0.04\text{m}$ because the water temperature fell more slowly for $H_w=0.04\text{m}$ than for $H_w=0.01\text{m}$. Furthermore, the ratio of M_{pi} to the total production over the experiment became large with the decrease in R_s . It could be seen that the effect of the production inertia on the daily production of the TSS cannot be disregarded.

Key Words : Tubular Solar Still, production inertia, solar energy, desalination, evaporation, production

1. はじめに

近年,世界的に深刻化している環境問題の一つに,飲料水不足が挙げられる.この問題の背景には水資源の枯渇だけでなく,水質汚染の拡大や公衆衛生施設の未整備などがあり,多くの人々が不衛生な水の飲用を余儀なくされている.世界保健機構(WHO)の報告によると,安全な飲料水確保が難しい発展途上国および貧困国では,不衛生な水の飲用が疾病原因の約80%を占めており,年間約1700万人以上がコレラや腸チフスなどを発病し,そのうち約170万人が命を落としている^{1),2)}.従って,一日も早く飲料水不足の対策を講じる必要がある.

その一つとして,海水から淡水を製造する淡水化が挙げられる(表1を参照).例えば,多段フラッシュ

法(MSF)^{3),4)}は海水を沸騰・蒸発させ,発生した蒸気を凝縮させることにより淡水を得る手法で,最も高い造水能力を有しており,世界最大のシェア(特に湾岸諸国では約80%)を誇る.逆浸透膜法(RO)^{5),6)}は加圧した海水を半透膜に供給し,淡水を得る手法で,MSFに比べると建設費やエネルギー消費は少ないが,海水による膜汚染を少なくするための前処理が必要となる.多重効用法(MED)⁷⁾はMSFと同じ蒸発法に分類されるものの,MSFと比して環境に与える温排水負荷が比較的に少ないことからMSFに代わる次世代の蒸発法として期待が寄せられている.また,イオン交換樹脂法(IER)⁸⁾は膜状イオン交換樹脂に海水を通過させて,淡水を製造する手法であるが,交換容量に制限があるため連続稼働出来ない.そこで,その課題を解決するために電気透析法(ED)⁹⁾と組合せた装置の開発が進められている.これらの淡水化手法は中東を中心に使われており,一日に大量の造水が可能であり,飲料水不足解決に大きく貢献している.

しかしながら,これらの淡水化装置は高い技術力

* 福井大学大学院工学研究科

** 福井大学大学院工学研究科建築建設工学工学専攻

* Dept. of Architecture and Civil Engineering

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

と適切な維持管理に加えて、大量のエネルギーを必要とするため、インフラ整備が不十分な発展途上国および貧困国、あるいは電力供給が不安定な国での普及は困難である。

一方で造水能力は低いものの、太陽エネルギーのみを使って蒸留水を製造する太陽熱淡水化装置の研究が進められており、代表的なものに水盤型太陽熱淡水化装置¹⁰⁾がある。例えば、田中ら¹¹⁾は三角形屋根を持つ水盤型装置のカバーを冷却した場合、造水量が増すことを示した。しかしながら、ガラス製カバーを使用しているため、装置の高コスト化およびカバーが破損し易いなどの課題を有する。伊良部ら¹²⁾は装置下部に凹反射板を設置した下方集熱方式の太陽熱淡水化装置を提案したが、従来の水盤型に比べ構造が複雑化しており、実用化には至っていない。

筆者らは円筒型太陽熱淡水化装置 (Tubular Solar Still, TSS)¹³⁾を提案し、その造水性能を調べている(図1を参照)。TSSの主な特徴は筆者らによって述べられている¹⁴⁾。

既往のTSSの研究では、Islam et al.¹⁵⁾がTSS内の熱収支に水蒸気の質量収支を考慮した造水モデルを構築し、蒸発量およびTSS内温度の変化を再現した。さらにAmimul et al.¹⁶⁾は、Islam et al.のモデルを改良し、凝縮過程を含めた造水モデルを構築した。また、寺崎ら¹⁷⁾は実用面から日造水量と日積算日射量の相関関係を定量評価した。

このように、従来の研究の多くは造水機構の解明や装置の工夫、造水量の改善に着目してきた。しかしながら、今後、太陽熱淡水化の実用化を目指すに

は造水性能の低さと造水価格に鑑み、利用場所および利用目的を明確にする必要がある。加えて、従来十分に議論されてこなかった維持管理の観点から、太陽熱淡水化装置への給水頻度を規定するトラフへの供給水量の最適化に関する検討が重要となる。その際、日没後も造水が続く(筆者らはこれを造水慣性と呼称)ことから、トラフへの供給水量(初期水深)と日造水量の関係および日造水量に及ぼす造水慣性の影響を明らかにする必要がある。

そこで本研究では、造水慣性の特性を明らかにすることを主たる目的として、初期水深が異なるTSS内の熱・水分移動および造水量をヒートランプ照射から消灯後にわたって調べたので、その結果をここに報告する。

2. 実験概要

室内造水実験は福井大学内の恒温恒湿室(温度:25°C, 湿度:50%)にて、TSS(長さ:0.60m, 直径:0.20m)および黒色のアクリル製矩形トラフ(内法:0.50×0.10m, 高さ:0.065m)を用いて行われた。TSSはヒートランプおよびTSS本体を固定するためのフレーム(内法:1.5×0.6m, 高さ:1.8m)中央に設置し、トラフ内の水(トラフ水と呼称)の蒸発を促進するため、TSS上方にヒートランプを4基設置した(図2を参照)。

実験ではTSS周辺温度 T_a (°C)、円筒カバー温度 T_c (°C)およびトラフ内水温 T_w (°C)を熱電対により、TSS内湿り空気の温度 T_{ha} (°C)および相対湿度 R_{ha} (%)を温湿度センサー(Vaisala製)により、それぞれ

表1 既往の淡水化装置

淡水化手法	最大規模の造水能力 ^{4),6)}	シェア率 ⁴⁾	環境負荷	備考 ^{4),5)}
多段フラッシュ法(MSF)	100万 m ³ /日	46%	非常に大きい	電力コストが高く、装置は大規模
逆浸透膜法(RO)	33万 m ³ /日	43%	大きい	膜は汚れ易く、海水の前処理が必要
多重効用法(MED)	27万 m ³ /日	6%	大きい	MSFより省エネルギーで低環境負荷
円筒型太陽熱淡水化(TSS)	0.001m ³ /日	—	非常に小さい	太陽エネルギーを使用し、作製が容易

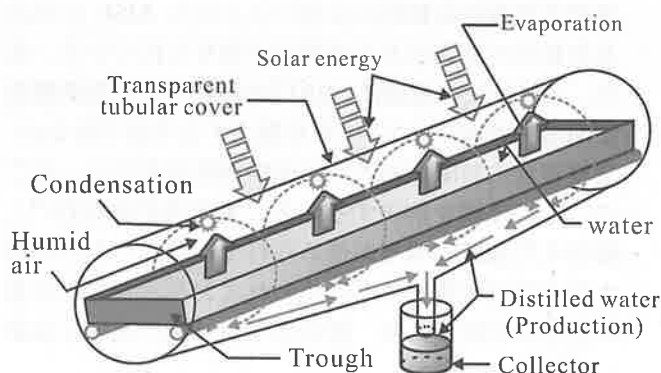


図1 円筒型太陽熱淡水化装置(TSS)概要

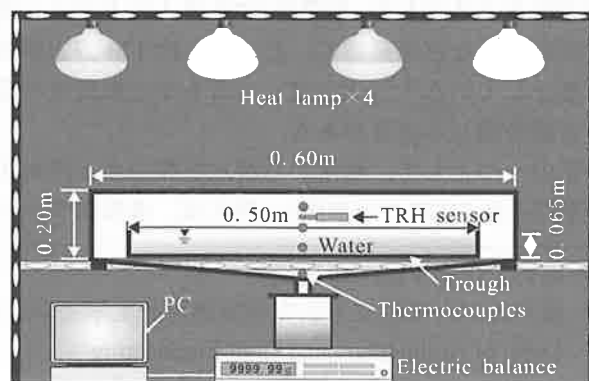


図2 実験装置概要

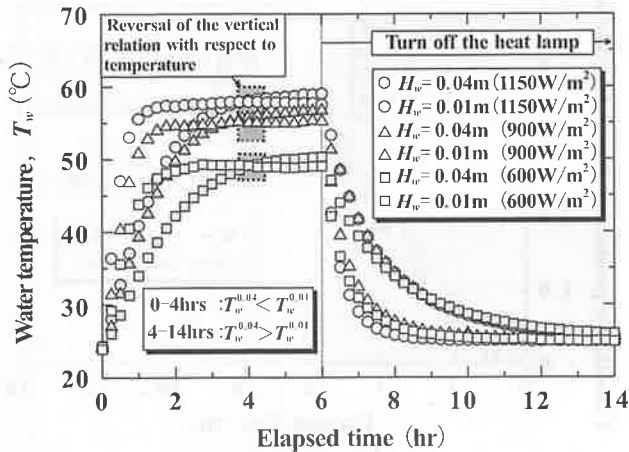


図3 水温の経時変化

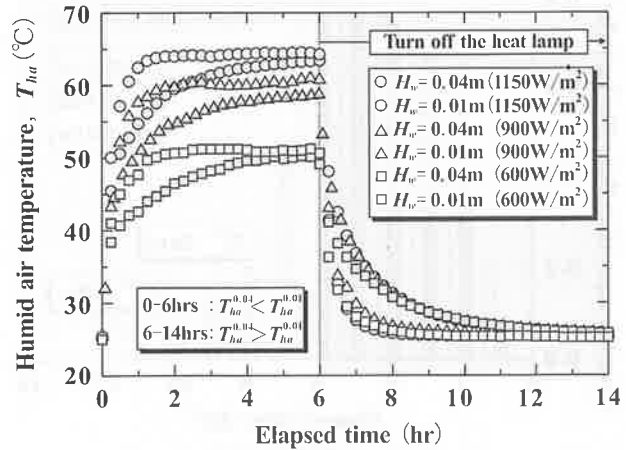


図4 湿り空気温度の経時変化

れ測定した。 T_c はカバーの外周に沿って 45° 毎に測定された計 5ヶ所の平均値を、 T_w は半水深で測定された値を、 T_{ha} および R_{ha} は TSS 中央のカバー上端から下方 0.05m で測定された値を、それぞれ用いた。また、時間蒸発密度 M_{ne} ($\text{kg}/\text{m}^2\text{hr}$) はカメラにより撮影された画像の解析に基づくトラフ内水深の減少分より、時間造水密度 M_{np} ($\text{kg}/\text{m}^2\text{hr}$) は集水器の質量増加分より、それぞれ求めた。

次に、実験手順について述べる。

- 1) 実験開始前のトラフおよび集水器の質量を最小読み $1/100\text{g}$ の重量計 (Mettler Toledo製) でそれぞれ測定する
- 2) 初期水深 H_w (m) が 0.04m または 0.01m となるようにトラフに室温と等しい淡水を供給し、トラフを TSS 内に挿入後、TSS の両端を密閉する
- 3) TSS 上端でのヒートランプ照射強度 R_s (W/m^2) が 1150 、 900 または $600\text{W}/\text{m}^2$ となるようにヒートランプの高さを調整した後、6時間照射して蒸発を促進させる
- 4) 照射終了 (消灯) 後、造水が確認できなくなるまで実験を継続する
- 5) 実験終了後、吸水紙を用いてカバー内側の水滴を採取する。

上述の実験手順により、 H_w と R_s を変えた 6 ケースの実験をそれぞれ 2 回ずつ行った。

3. 実験結果

3.1 水温

トラフからの蒸発量はトラフ水面と TSS 内湿り空気の水蒸気密度差に比例する¹⁵⁾と考えられる。そこでトラフ水面の水蒸気密度を規定するトラフ内水温 T_w ($^\circ\text{C}$) に注目し、 T_w の変動を明らかにする。

図 3 は T_w ($T_w^{0.04}$ および $T_w^{0.01}$) の経時変化を示す。

ここに、 $T_w^{0.04}$ は $H_w=0.04\text{m}$ の T_w 、 $T_w^{0.01}$ は $H_w=0.01\text{m}$ の T_w である。以後、上添字は初期水深を意味する。

照射前の全ての実験ケースで T_w は約 25°C であった。照射開始直後から $T_w^{0.01}$ は R_s が 1150 、 900 、 $600\text{W}/\text{m}^2$ の順に上昇し始め、最高水温 $T_{w\max}^{0.01}$ はそれぞれ 58°C 、 54°C 、 49°C に達した。また、温度上昇から T_w がほぼ一定になるまでの時間 t_{eq} は、 $R_s = 1150\text{W}/\text{m}^2$ で 1 時間 20 分、 $900\text{W}/\text{m}^2$ で 2 時間 10 分、 $600\text{W}/\text{m}^2$ で 3 時間 25 分となり、 R_s が小さいほど長くなった。

一方、 $T_w^{0.04}$ は $T_w^{0.01}$ と同様に照射直後から上昇するが、 $H_w=0.01\text{m}$ よりも $H_w=0.04\text{m}$ の方がトラフ水の内部エネルギーが大きいいため、 $T_w^{0.04}$ の上昇率は $T_w^{0.01}$ のそれより小さい。また、照射期間中の $T_w^{0.04}$ は緩やかに上昇し続けた。なお、 $T_{w\max}^{0.04}$ は $R_s = 1150\text{W}/\text{m}^2$ で 59°C 、 $900\text{W}/\text{m}^2$ で 56°C 、 $600\text{W}/\text{m}^2$ で 50°C となり、 R_s に関わらず $T_{w\max}^{0.04} > T_{w\max}^{0.01}$ であった。

また消灯後、 T_w は低下するものの、 R_s に関わらず H_w が大きいほど、消灯から造水が観られなくなるまでの時間 t_{end} は長くなった。これは消灯後のトラフ水の内部熱エネルギーが H_w に比例して大きく、冷め難いことに起因すると推察される。なお、 $t_{end}^{0.04}/t_{end}^{0.01} \approx 3$ であった。

3.2 湿り空気温度

湿り空気温度 T_{ha} ($^\circ\text{C}$) はトラフからの蒸発量のみならず、カバー内面での凝縮量 (TSS 内湿り空気とカバー内面の水蒸気密度差に比例¹⁵⁾) にも影響を及ぼす。 T_{ha} による湿り空気の相対湿度の変化が小さい場合、 T_{ha} が高くなると蒸発は抑制される一方、凝縮は促進されることが予想される。そのため、照射終了後の T_{ha} の低下を吟味することは、造水慣性と H_w の関係を明らかにするために不可欠である。

図 4 は T_{ha} の経時変化を示す。 T_{ha} の経時変化および R_s と H_w による T_{ha} の大小関係は T_w と同様の傾向

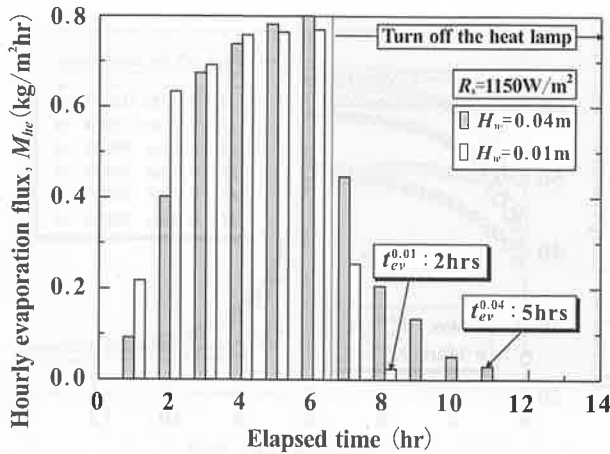


図5 時間蒸発密度

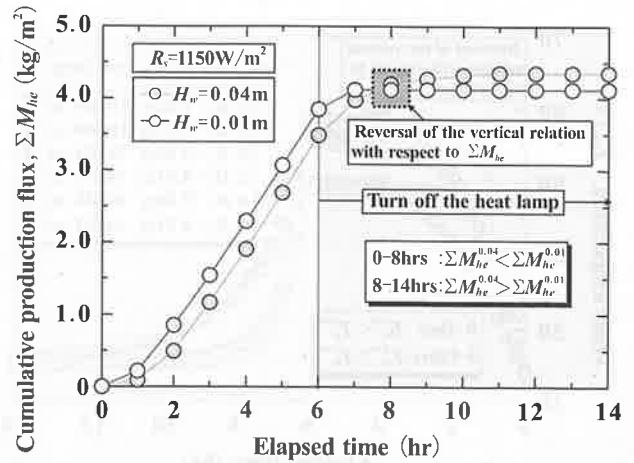


図6 積算蒸発密度

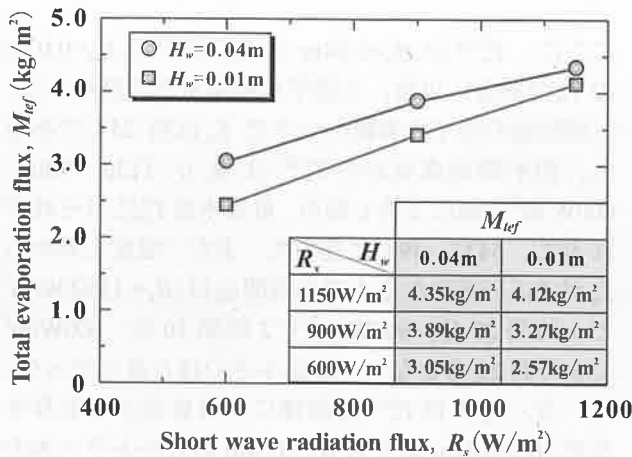


図7 全蒸発密度と照射強度の関係

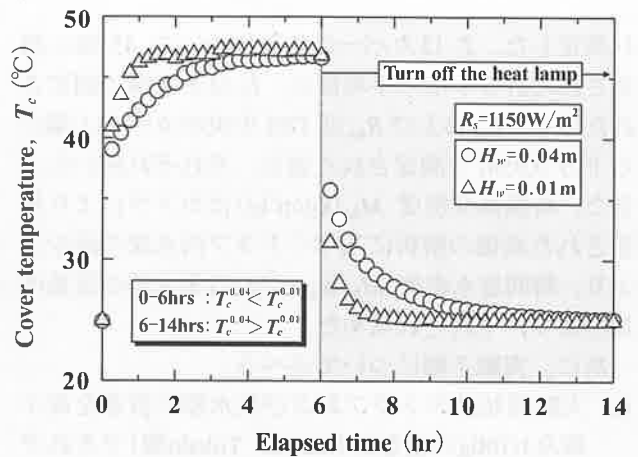


図8 カバー温度の経時変化

を呈したが、湿り空気の高温度 T_{hamax} は $T_{hamax}^{0.01} > T_{hamax}^{0.04}$ であった。 T_{ha} の t_{eq} 後から消灯までの間における $H_w = 0.01m$ の T_{ha} と T_w の平均温度差 $\Delta T_{ha-w}^{0.01}$ は、 $R_s = 1150W/m^2$ で $6^\circ C$ 、 $900W/m^2$ で $4^\circ C$ 、 $600W/m^2$ で $2^\circ C$ となり、 R_s の減少に伴い小さくなった。 また、各 R_s に対する T_{ha} の $t_{eq}^{0.01}$ は、 $T_w^{0.01}$ のそれと一致した。 なお、消灯後の T_{ha} の時間的低下は T_w と同様に H_w が大きいほど緩やかであった。

3.3 蒸発密度

図5は $R_s = 1150W/m^2$ における時間蒸発密度(トラフ水表面積当りの時間蒸発量) M_{he} (kg/m^2hr) の経時変化をそれぞれ示す。 全てのケースで照射開始から1時間後には蒸発量が確認でき、時間の経過に伴い M_{he} は増大した。 照射開始から4時間までは、 $M_{he}^{0.01}$ の方が $M_{he}^{0.04}$ より大きいものの、照射開始5時間後に逆転した。

消灯後の M_{he} の低下は $H_w = 0.04m$ よりも $H_w = 0.01m$ の方が著しい。 従って、蒸発継続時間 $t_{ev}^{0.01}$ は $t_{ev}^{0.04}$ よりも短く、それぞれ2および5時間であった。 この消灯後も蒸発が続く現象(蒸発慣性と呼称)の違いは

$H_w = 0.04m$ の方が $H_w = 0.01m$ よりも T_w が低下し難いことに起因する。

図6は $R_s = 1150W/m^2$ における積算蒸発密度 ΣM_{he} (kg/m^2) の経時変化を示す。 照射開始後の M_{he} の差に起因して、照射開始から7時間までは $\Sigma M_{he}^{0.01}$ の方が $\Sigma M_{he}^{0.04}$ よりも大きい、その後の蒸発慣性により、照射開始から8時間後、 ΣM_{he} の大小関係は逆転した。 なお、 R_s に関わらず実験終了後の $\Sigma M_{he}^{0.04}$ は $\Sigma M_{he}^{0.01}$ よりも大きくなった。

最後に図7は実験期間中の蒸発密度(全蒸発密度) M_{tef} (kg/m^2) と R_s の関係を H_w 毎に示す。 M_{tef} は H_w に関係なく R_s とともに増大する。 また、 H_w の違いによる M_{tef} の差 $\Delta M_{tef} (= M_{tef}^{0.04} - M_{tef}^{0.01})$ は、 R_s が大きくなるにつれて小さくなった。

3.4 カバー温度

カバー温度 T_c ($^\circ C$) は3.2で述べたようにTSS内の凝縮量に關与するため、 T_w および T_{ha} とどのように連動して変化するかが重要となる。

図8は $R_s = 1150W/m^2$ における T_c の経時変化を示す。 照射開始後、 T_w および T_{ha} と同様に急上昇した。

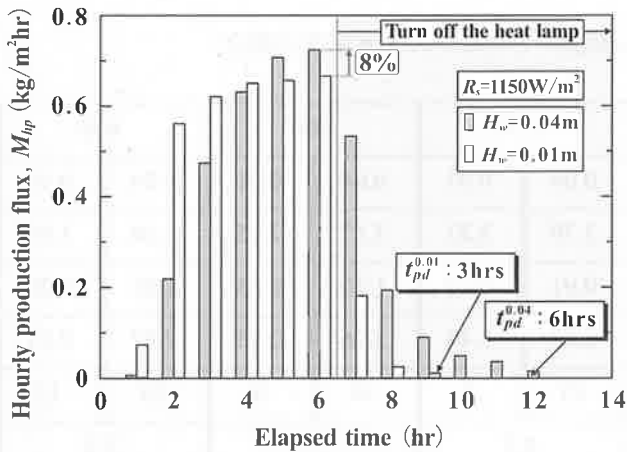


図9 時間造水密度

表2 水収支 ($R_s=1150\text{W/m}^2$)

初期水深 H_w	m	0.04	0.01
蒸発量 M_{ev}	kg	0.218	0.206
造水量 M_{pr}	kg	0.185	0.172
TSS 内水滴量 M_v	kg	0.009	0.008
漏気量 M_{miss}	kg	0.024	0.026
誤差 (M_{miss}/M_{ev})	%	11	12

また、照射期間における $H_w=0.01\text{m}$ は1時間30分後にほぼ一定になったものの、 $H_w=0.04\text{m}$ は T_{ha} と同様に緩やかに上昇を続けた。これは T_{ha} の影響を受けているものと推察される。

3.5 造水密度

図9は $R_s=1150\text{W/m}^2$ における時間造水密度(トラフ水表面積当りの時間造水量) M_{hp} ($\text{kg/m}^2\text{hr}$) の経時変化を示す。 M_{he} と同様に照射開始から1時間以内に、両 H_w で造水が確認された。照射開始から4時間までは、 $M_{hp}^{0.01} > M_{hp}^{0.04}$ であったが、その後は $M_{hp}^{0.04} > M_{hp}^{0.01}$ となり、時間最大造水密度 $M_{hpmax}^{0.04}$ は $M_{hpmax}^{0.01}$ のそれよりも約8%大きくなった。なお、本文中には示さないが、上述した M_{hp} の特性は、 R_s が異なる場合においても同様であった。

消灯後、 M_{he} と同様に M_{hp} は低下するものの、その時間低下率は $M_{hp}^{0.04}$ の方が $M_{hp}^{0.01}$ のそれよりも小さい。また、消灯後の造水継続時間(造水慣性時間) $t_{pd}^{0.04}$ および $t_{pd}^{0.01}$ は、それぞれ6および3時間となり、造水慣性は $M_{hp}^{0.04}$ の方で明瞭となった。

以上より、造水特性はトラフからの蒸発慣性の影響を大きく受けることが確認された。

図10は積算造水密度 ΣM_{hp} (kg/m^2) の経時変化を示す。照射直後は H_w が小さく、かつ R_s が大きいほど、

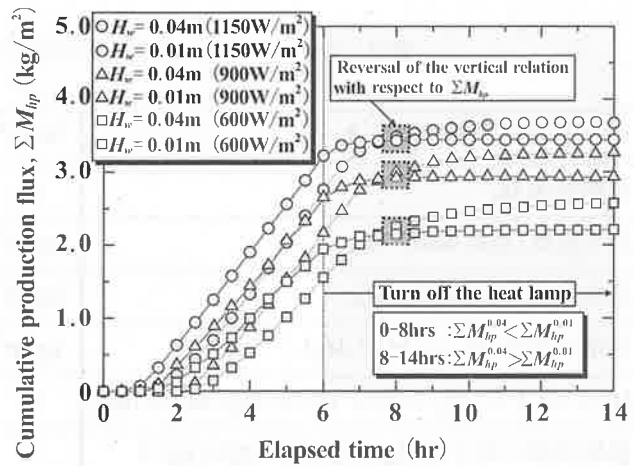


図10 積算造水密度

ΣM_{hp} は急激に増加した。その後、 ΣM_{hp} は H_w および R_s に関わらず照射終了までの間、概ね線形的に増加した。

消灯後は R_s に関わらず、 $\Sigma M_{hp}^{0.01}$ に比べて $\Sigma M_{hp}^{0.04}$ の増加が明瞭となる。 H_w の違いによる実験期間中の造水密度(全造水密度) M_{hp} (kg/m^2) の差 ΔM_{hp} ($=M_{hp}^{0.04} - M_{hp}^{0.01}$) は、 ΔM_{ref} と同じく R_s が大きいほど小さくなる。これより改めて蒸発量と造水量の密接な関係が理解できる。

3.6 水収支

TSS の水収支は装置からの漏気を考慮すると、式(1)で表される。

$$M_{ev} = M_{pr} + M_v + \Delta M_{vha} + M_{miss} \quad (1)$$

ここに、 M_{ev} は蒸発量(kg)、 M_{pr} は造水量(kg)、 M_v はTSS 内水滴量(kg)、 ΔM_{vha} は湿り空気中の水蒸気の実験初期からの増分量(kg)および M_{miss} は漏気量(kg)を意味する。なお、 M_{miss} はTSS内に設置した計測機器周辺からの漏気によって失われた水蒸気量である。また、 ΔM_{vha} は式(1)中の他項に比して非常に小さいために無視した。

表2は実験終了時の $R_s=1150\text{W/m}^2$ に対する $H_w = 0.04$ および $H_w = 0.01\text{m}$ の水収支を示す。表中には示していないが、 R_s に関わらず、蒸発量の約9~12%の水が造水に関与することなく失われた。

3.7 造水慣性の特性

表3は M_{hp} (kg/m^2) に対する消灯後から実験終了時まで(消灯期間)の造水密度 M_{pi} (kg/m^2) の割合 R_{pi} ($=M_{pi} / M_{hp} \times 100$) を、 R_s 毎に比較したものである。

造水慣性の指標の一つである R_{pi} は、 $H_w = 0.04$ および 0.01m に対して $R_s=1150\text{W/m}^2$ で25および6%、 900W/m^2 で34および9%、さらに 600W/m^2 で39および12%であり、 H_w に対する R_{pi} の比 $R_c (=R_{pi}^{0.04} / R_{pi}^{0.01})$

表3 全造水密度に対する消灯後から実験終了時までの造水密度の割合

ヒートランプ照射強度 R_s	W/m ²	1150		900		600	
初期水深 H_w	m	0.04	0.01	0.04	0.01	0.04	0.01
造水密度(照射期間) M_{pf}	kg/m ²	2.79	3.22	2.17	2.65	1.56	1.95
造水密度(消灯期間) M_{pi}	kg/m ²	0.91	0.22	1.10	0.25	1.01	0.26
全造水密度 $M_{tpf}(=M_{pf}+M_{pi})$	kg/m ²	3.70	3.44	3.26	2.93	2.57	2.21
M_{tpf} に対する M_{pi} の割合 $R_{pf}(=M_{pi}/M_{tpf}\times 100)$	%	25	6	34	9	39	12
初期水深に対する R_{pf} の比 $R_c(=R_{pf}^{0.04}/R_{pf}^{0.01})$	—	4.2		3.8		3.3	
造水慣性時間 t_{pd}	hr	6.0	3.0	6.5	3.0	6.5	3.0
造水慣性時間の比 $R_t(=t_{pd}^{0.04}/t_{pd}^{0.01})$	—	2.0		2.2		2.2	

は 3.2~4.2 となった。なお、 $t_{pd}^{0.04}$ および $t_{pd}^{0.01}$ は、 $R_s=1150\text{W/m}^2$ で 6.0 および 3.0 時間、 900W/m^2 で 6.5 および 3.0 時間、さらに 600W/m^2 で 6.5 および 3.0 時間であり、造水慣性時間の比 $R_t(=t_{pd}^{0.04}/t_{pd}^{0.01})$ は 2.0 ~ 2.2 となり、造水慣性は $H_w = 0.01\text{m}$ よりも $H_w = 0.04\text{m}$ でより顕著に現れた。

4. おわりに

本研究では、TSS の維持管理の適正化を検討する前段として、トラフへの供給水量(初期水深 H_w)およびヒートランプ照射強度 R_s を変えて、円筒型太陽熱淡水化装置(TSS)の造水がヒートランプ消灯後も続く現象(造水慣性)の特性を調べた。

その結果を以下に列挙する。

- (1) R_s に関わらず全造水密度、時間最大蒸発密度および時間最大造水密度は、 $H_w=0.04\text{m}$ の方が $H_w=0.01\text{m}$ のそれよりも大きい。
- (2) 消灯後の水温および時間蒸発密度の時間低下は、 $H_w=0.04\text{m}$ の方が $H_w=0.01\text{m}$ よりも緩やかとなる。
- (3) (2)に起因して、 H_w が大きいほど造水継続時間は長く、全造水密度に対する消灯後から実験終了後までの造水密度の割合は大きくなり、造水慣性は顕著となる。
- (4) 造水慣性に及ぼす R_s の影響は、 R_s が小さく、また H_w が大きいほど明瞭となる。

今後は本実験結果を基に漏気を考慮した TSS 内の熱・水分移動モデルを構築するとともに、熱・水分移動パラメーターの再検討および補正を行う。

参考文献

- [1] 佐々木洋介：途上国の水問題と対策について，日本機械工学，Vol. 112，pp. 26-27，2009.
- [2] ロビン・クラーク：水の世界地図，沖大幹，沖明訳，丸善株式会社，pp. 11-49，2006.
- [3] Darwish, M.A, El-Refae, M.M. and Abdel-Jawad, M.: Developments in the multi-stage flash desalting system, *Desalination*, Vol. 100, pp. 35-64, 1995.
- [4] 海外における水ビジネス最前線 水の関連産業の動向・海水淡水技術・水の循環および排水再利用技術，株式会社エヌ・ティー・エス，pp. 43-135，2009.
- [5] 水と水技術，株式会社オーム，No. 8，pp. 9-11，2011.
- [6] 小西貴久：世界の水不足に取り組む膜分離技術，日本化学学会，化学と教育，Vol. 59, No. 5，pp. 274-277，2011.
- [7] スティーブン・ホフマン：水ビジネスの世界—ポスト石油時代の投資戦略，種本廣之訳，株式会社オーム社，pp. 230，2011.
- [8] 水と水技術，株式会社オーム，No. 9，pp. 11-45，2011.
- [9] 佐藤利夫，大家晴彦：イオン交換膜電気透析法を用いた新しい殺菌法，日本鉄鋼協会々誌，Vol. 76, No. 9，pp. 41-46，1990.
- [10] 永井二郎，福原輝幸，浅野文郎：UAEにおける太陽熱淡水化の開発，日本機械学会熱工学コンファレンス 2003 講演論文集，No. 03-30，pp. 339-340，2003.

- [11] 田中大, 平濤国男, 野底武浩, 長田孝志, 工藤鴻基: 太陽熱海水淡水化蒸留器の実用化への挑戦, 日本機械学会熱工学講演会講演論文集, No. 02-22, pp. 65-66, 2002.
- [12] 伊良部邦夫, 新垣洋作, 照屋功, 原田周作: 太陽熱利用による海水淡水化装置の開発, 日本機械学会講演論文集, No. 048-1, pp. 199-200, 2004.
- [13] Islam, K.M.S, Fukuhara, T. and Asano, F.: Mass transfer in tubular solar still, 土木学会第59回年次学術講演概要集, Vol. 59/VII-236, pp. 471-472, 2004.
- [14] 山路昂央, 寺崎寛章, 福原輝幸, 石井義裕: 円筒型太陽熱淡水化装置(TSS)の造水性能に及ぼす外気温の影響, 土木学会第67回年次学術講演概要集, Vol. 67/VII-001, pp. 1-2, 2012.
- [15] Islam, K.M.S. and Fukuhara, T.: Heat and mass transfer in tubular solar still under steady condition, *Annul Journal of Hydraulic Engineering*, Vol. 49, pp. 727-732, 2005.
- [16] Amimul, A. and Fukuhara, T.: Condensation mass transfer in unsaturated humid air inside tubular solar still, *Journal of Hydrosience and Hydraulic Engineering*, Vol. 28, pp. 31-42, 2010.
- [17] 寺崎寛章, 山路昂央, 草間政寛, 福原輝幸: アラブ首長国連邦における円筒型太陽熱淡水化装置(TSS)の造水性能評価, 土木学会第66回年次学術講演概要集, Vol. 66/VII-003, pp. 5-6, 2011.

沖縄県における潮風害(塩害)の現状と その対策に基づく新ビジネス創出の可能性検討

寺崎 寛章* 朱 啓銘** 福原 輝幸**

Present Sea-Breeze Hazards in Okinawa and Examination of Possibility of New Business Creation Derived from Its Countermeasures

Hiroaki TERASAKI*, Chiming CHU** and Teruyuki FUKUHARA

(Received February 8, 2013)

This study describes the possibility of new business creation of countermeasures against sea-breeze hazards based on a survey in Okinawa.

Consequently, it was found that (1) sea-breeze hazards are serious and results from inherent properties of weather and topography of Okinawa, especially weak rainfall and strong wind due to typhoon, (2) washing away is the best way to reduce salinity hazards, (3) a compact washing/dryer and halotolerant mechanical parts have a high potential to create a new business, and (4) understanding history, economy and people character of Okinawa is essential to extend a new business in Okinawa.

Key Words : Okinawa, New business, Sea-breeze hazards, Weather condition, Washing away

1. はじめに

昭和47年5月15日の沖縄の本土復帰以来、2012年までに3度に亘る沖縄振興開発計画に基づいて、道路、鉄道、港湾等の社会経済基盤および上下水道、電気、学校等の社会生活基盤が着実に整備されてきた。その結果、早期の経済・社会復帰が実現し、本土との格差が是正されてきた。

しかしながら、沖縄県の経済は依然として、国からの財政補助ならびに米軍基地経済に依存しており、財政構造は脆弱である。事実、平成20年度の沖縄県の県税や地方消費税などの自主財源は全体の歳入の28%(1,707億円)であり、残りの72%を国庫支出金や地方交付税等の財源に頼っているのが現状である¹⁾。依存財源が歳入の殆どを占める一方で、歳出は人件費などの経費が全体の32%(1,937億円)を占め、財政

が硬直化している。加えて、近年、地方交付税の大幅な削減、社会保障関係費の制度改正および団塊世代の大量退職などの理由から、沖縄県の財政は年々厳しさを増している。

さらに図1に示すように、昭和47年以降、沖縄県の失業率は高く、過去10年間(平成11~平成21年度)の完全失業率は約7~8%で推移しており、全国のその約1.5倍に相当する。沖縄県の失業者の特徴として、若年者層(15~24歳)の占める割合が高いことが挙げられる(表1を参照)。平成22年度における完全失業者全体に占める若年者層の割合は37.2%(約18,000人)²⁾であり、全国平均(18.9%)よりも約18%高い。この原因には沖縄県特有の歴史事情に加えて、①沖縄県内の雇用が少ないこと、②若年者層の県内就職思考が強いこと、③日本の景気低迷、④若年者層の就職に対する意識、などが挙げられる。

次に、沖縄県の産業構造を詳細に述べる。沖縄県の年平均就業者数は約61万5千人であり、必ずしも低くないことが分かる。また平成22年の沖縄県の労働力人口比率(労働力人口/15歳以上の人口)は59.0%であり、全国の労働力人口比率(59.6%)と概ね同じで

* 福井大学大学院工学研究科

** 福井大学大学院工学研究科

(台湾 華夏技術学院 室内設計系 助教授)

* Dept. of Architecture and Civil Engineering

** Dept. of Interior Design, Hwa Hsia Institute of Tech.

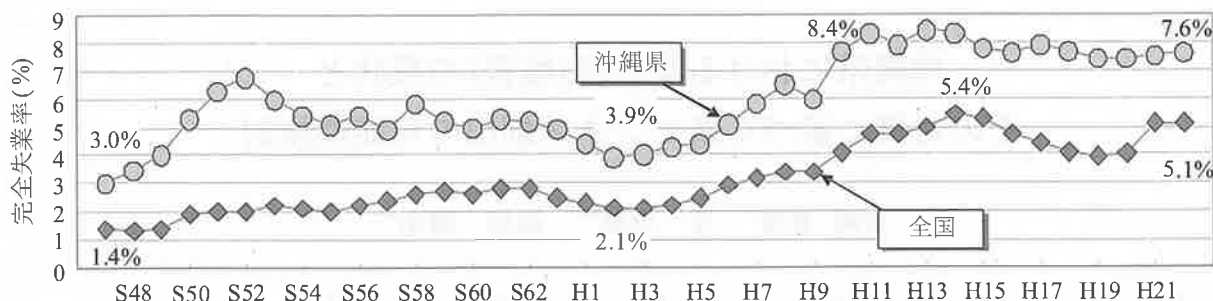


図1 完全失業率の推移

表1 年齢別失業率

区分 \ 年齢	15-19歳	20-24歳	25-29歳	30-34歳	35-39歳	40-54歳	55-64歳	65歳以上	
沖縄県	S52	25.1%	12.8%	7.6%	5.4%	4.1%	4.4%	0.0%	
	H02	20.0%	8.9%	5.9%	4.0%	3.7%	2.3%	0.0%	
	H07	25.0%	13.6%	7.7%	4.7%	4.2%	3.7%	0.0%	
	H15	25.0%	15.5%	9.9%	7.7%	7.2%	5.8%	0.0%	
	H22	22.2%	15.0%	9.5%	7.4%	7.1%	6.4%	0.0%	
全国	H22	9.8%	9.1%	7.1%	5.4%	4.8%	4.0%	4.9%	2.4%

ある。産業別就業者数に着目すると、平成22年の第一次産業(農業、林業、漁業、鉱業)の就業者数は全体の5.6%(3万5千人)を占め、そのうち農林業が95%(3万3千人)を占める。また、第二次産業(製造業、建設業、電気・ガス・水道業)の就業者数は全体の15.4%(9万6千人)を占め、そのうち建設業が10.5%および製造業が5.0%を占める。全産業の中で最も高い割合を占めるのが、第三次産業(情報通信業、金融業、運輸業、販売業、サービス業)であり、全体の78.3%を占める。第三次産業および第二次産業の全国平均³⁾はそれぞれ70.2%および24.8%であり、沖縄県は全国と比べて第三次産業の割合が高く、第二次産業の割合が低いのが特徴である。この第二次産業が低い理由には、①沖縄県で第二次産業を興して製品を生産しても、沖縄県内だけで消費する量は限られていること、②本土までの輸送コストが高いために採算が合わず、沖縄県外での消費が見込めないこと、が挙げられる。その一方で、沖縄県の平成22年度の観光客数は570万人(うち外国人観光客数は約28万人)を越えるなど、沖縄県の経済は観光産業に支えられているのが現状である。

以上のように、沖縄県では今後も厳しい財政状況が続くことが予想される。しかしながら、沖縄県には若年層の働き手は少ないとは言えず、労働ポテンシャルは決して低くはない。沖縄県に新たな産業が創出されれば、財政状況が改善されると同時に地域の活性化が期待できる。とりわけ、全国平均よりも低い第二次産業分野には新産業の可能性が潜在していると思われる。その理由として、①沖縄独自の気象条件、地理、歴史背景に加えて、日本の高い技術

力が融合することで、新産業が創出されやすいこと、②今後、沖縄県がアジアのハブとして貿易や輸送の拠点になれば、従来の製造業における輸送コストを大幅に削減することができ、大規模流通ネットワークを形成することができること、③日本の中でも東京、大阪、広島、長崎と並んで沖縄県の知名度は高く、独自ブランドの確立と発信が容易であること、が挙げられる。

今後、新産業または新ビジネスを考える際に沖縄県の環境問題を無視することはできない。沖縄県は周囲を海で囲まれた面積2,277km²の小さな県であり、ビーチレジャー産業やリゾート開発が進む一方で、海風や波飛沫の飛散による潮風害(本論文では塩害と呼称する)が深刻化している。特に、台風時の風速は30m/sを越え、農作物や自動車などの塩害が拡大する(図2を参照)。付着した塩分をそのまま放置すれば、農作物は枯死し、自動車や橋梁では腐食や錆が生じ、劣化を促進させる。本土における塩害は台風時の海岸部や一部地域を除けば、殆ど問題視されることはないが、沖縄県では塩害を克服するための対策技術の開発が望まれている。

そこで本研究では、沖縄県の塩害を対象とした既存産業の新展開および新産業の創出を最終目標に、沖縄県で社会調査を実施し、塩害の現状を分析するとともに、新ビジネスの可能性を検討したので、その結果をここに報告する。

2. 気象特性

沖縄県は北緯 24~28 度、東経 122~132 度の海域

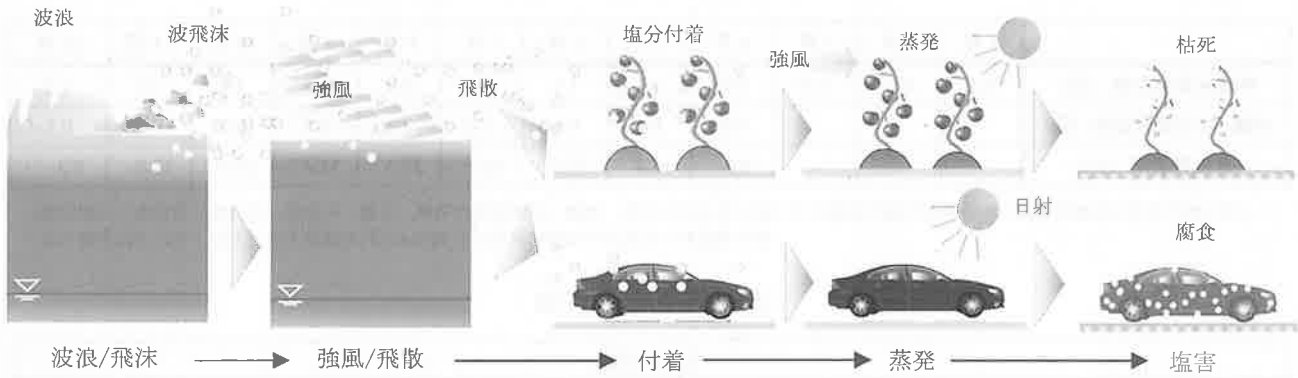


図2 潮風害(塩害)のメカニズム

表2 那覇市および福井市の気象データ一覧(2002年～2011年)

	単位	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月
月間降水量	mm	97.5 (291.9)	108.0 (160.3)	116.1 (179.5)	137.7 (134.8)	214.9 (169.9)	357.1 (130.4)	160.5 (267.2)	226.5 (139.4)	230.0 (186.0)	185.8 (147.5)	125.8 (203.4)	115.1 (332.0)
日平均気温	℃	16.9 (2.8)	17.9 (4.1)	18.8 (6.9)	21.4 (12.7)	24.3 (17.8)	26.9 (22.3)	29.1 (25.8)	29.0 (27.4)	28.1 (23.5)	25.6 (17.1)	22.6 (11.3)	18.9 (5.8)
日最高気温	℃	19.4 (6.4)	20.6 (8.3)	21.7 (11.9)	24.3 (18.2)	27.2 (22.8)	29.5 (27.0)	32.0 (30.0)	31.9 (32.1)	30.9 (28.1)	28.2 (22.1)	25.0 (15.9)	21.4 (9.6)
日最低気温	℃	14.5 (0.1)	15.4 (0.5)	16.3 (2.5)	18.9 (7.7)	22.1 (13.3)	25.0 (18.4)	27.1 (22.5)	26.9 (23.7)	25.9 (19.8)	23.5 (13.1)	20.4 (7.5)	16.5 (2.7)
平均湿度	%	65.4 (81.8)	68.8 (77.2)	68.6 (72.0)	72.4 (67.2)	77.2 (69.0)	81.2 (72.7)	76.5 (76.5)	75.7 (72.6)	73.7 (74.7)	70.1 (75.7)	68.7 (78.6)	64.4 (82.1)
平均風速	m/s	5.3 (2.7)	5.1 (2.7)	5.3 (3.0)	5.1 (3.2)	4.8 (3.1)	5.6 (2.6)	5.4 (2.6)	5.3 (2.8)	5.4 (2.8)	5.5 (2.5)	5.4 (2.5)	5.5 (2.7)
最大瞬間風速	m/s	22.0 (22.0)	20.8 (20.3)	21.4 (20.9)	20.2 (22.3)	24.2 (20.0)	24.7 (17.4)	28.2 (18.4)	31.6 (18.1)	32.2 (21.3)	25.3 (20.6)	20.4 (20.0)	23.1 (21.0)
日照時間	時間	89.0 (66.5)	100.0 (94.9)	117.8 (129.3)	124.1 (171.4)	138.7 (173.0)	147.2 (154.1)	230.0 (141.1)	200.4 (203.2)	187.6 (156.7)	159.8 (158.6)	109.3 (109.1)	108.3 (7.4)
全天日射量	MJ/m ²	8.7 (6.0)	11.1 (9.0)	13.3 (12.1)	15.8 (16.1)	17.2 (17.5)	18.2 (17.7)	21.6 (16.0)	19.5 (18.1)	17.8 (14.4)	14.1 (11.3)	10.5 (7.4)	9.0 (5.2)

※括弧内表記は福井市のデータ

に散在する4つの島嶼群からなる日本唯一の海洋性亜熱帯気候の県⁴⁾であり、本州とは大きく気象条件が異なる。表2は那覇市および福井市における過去10年間(2002年～2011年)の気象データ(月間降水量、日平均気温、日最高・最低気温、平均湿度、平均風速、最大瞬間風速、日照時間および全天日射量)⁵⁾の平均値を示す。沖縄県の気温の特徴として、日最高気温は高くはないが、日最高気温と日最低気温の差が小さいことが挙げられる。例えば、福井県福井市の8月の平均最高気温および平均最低気温は32.1℃および23.7℃であり、その差 ΔT_{air} は8.4℃であるのに対して、那覇市の ΔT_{air} は5.0℃(31.9℃および26.9℃)であり、福井市の ΔT_{air} よりも約3.4℃小さい。なお、那覇市の年間平均気温は23.3℃であり、一年を通して温暖な気候であることが分かる。

また、一年間を通して全天日射量が高く、日照時間も長いいため、季節を問わず人の皮膚や車の塗装、

家屋の外壁を傷める原因となる。なお、7月は全天日射量が最も高く、かつ日照時間も最も長くなる一方で、月間降水量は夏季(7月～9月)で最も低くなることから、後述するように降雨による脱塩作用が低い時期と言える。

風速に関して、那覇市の年間平均風速は5.3m/sであり、福井市のそれ(2.7m/s)の約2倍大きい。また沖縄県は地理上、毎年4～7回程度、台風が接近する台風常襲地帯(表3を参照)⁶⁾であり、本州とは大きく気象条件が異なる。なお、8月および9月には最大瞬間風速が30m/sを超える日が珍しくない。

以上のように、沖縄県では強風や台風の影響から海水が飛散し易く、かつ日照時間が長く、日射量も高いため、後述する塩害が生じやすい。なお、日本海に面する福井県では海岸部の一部の地域や台風時を除けば、塩害は殆どない。

表3 台風の発生数と沖縄県への接近数(1981年～2010年)

	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月
平均台風発生数(回)	0.3	0.1	0.3	0.6	1.1	1.7	3.6	5.9	4.8	3.6	2.3	1.2
沖縄への台風接近数(回)	-	-	-	0.0	0.4	0.6	1.4	2.2	1.7	0.9	0.3	0.1
台風接近率(%)	-	-	-	0.0	36.4	35.3	38.9	37.3	35.4	25.0	13.0	8.3

※台風の発生は熱帯低気圧の中心付近の最大風速が17.2m/s以上のものを、沖縄への接近数は那覇、名護、久米島、宮古島、西表島、与那国島、南大東島のいずれかの気象官署等から300km以内を通過することを、それぞれ意味する。

表4 塩害地域の定義

塩害地域					
地域	海岸からの距離				
	～500m	500～1km	1～2km	2～7km	7km以上
沖縄・離島	塩害地域				
瀬戸内海	重塩害地域	塩害地域	一般地域		
北海道・東北日本海側		塩害地域			一般地域
その他		塩害地域		一般地域	



① 生育不良のサトウキビ



② 葉が枯れたマンゴー



③ 室外機



④ 崩落した橋



⑤ 自動車に析出した塩



⑥ 自動車底面部



⑦ バイクのチェーン部



⑧ 自転車

図3 潮風害(塩害)の一例

3. 潮風害(塩害)の現状

先述のように、周囲を海で囲まれた沖縄県では、海水が防波堤や岸壁に打ち付けられ、舞上がった波飛沫が強風によって飛散し、建物や農作物などに付着することで塩害が生じる。この塩害は、沖縄県の特異な地理および気象条件が重なることで、本州よりも更に深刻化する。

通常、表4に示すように電気関連分野では、海岸からの直線距離が500m圏内を重塩害地域に、距離が離れるに従って塩害が軽減され、北海道では7km以上離れた地域は一般地域に指定される。しかしながら、強風や台風の影響を強く受ける沖縄県では、7km以上離れた地域においても塩害地域に指定され、十分な塩害対策が必要とされている。

図3は沖縄県における塩害の一例を示す。海水が付着したサトウキビやマンゴーでは落葉や落果などが生じ⁷⁾、深刻な場合には枯死に至る。また室外機や電線では錆が通常よりも急速に進行し、鋼材を使っている橋梁では内部の桁材などの腐食が進み、最悪の場合には落橋⁸⁾に至るなど、その被害は甚大である。また自動車の外装や下部、家屋の鉄筋コンクリートの劣化・腐食も著しい^{9),10)}。これら塩害の原因である飛来塩は、強風時や台風時に大量に運ばれるが、降雨量が多い場合には自然に脱塩されるため塩害は軽減される。しかしながら、強風かつ降雨量が少ない場合には、飛来した塩分が洗脱(脱塩洗浄)されず、塩害は拡大する。

図4は2011年5月(図中○)および2006年9月(図中◇)における那覇市の日最大風速 V_{wmax} と日降水量

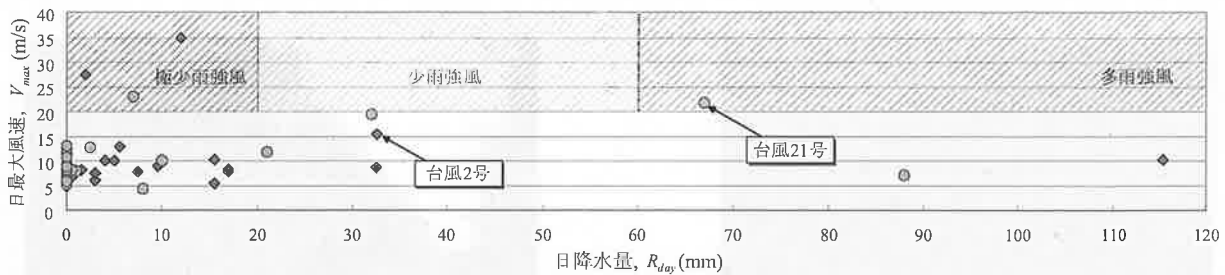


図4 2011年5月および2006年9月における那覇市の日最大風速と日降水量の関係

表5 台風による農作物の塩害対策

対象	事前対策	事後対策
野菜	事前収穫、冠水防止、苗の収納、防風垣設置	散水洗脱、早期排水、防風ネット除去
花器	排水路点検、防風ネット設置	散水洗脱、圃場の排水促進、土壌塩分除去
果樹	散水量確保、防風ネット設置	スプリンクラー等による散水洗脱
サトウキビ	排水路整備、防風垣設置	スプリンクラー等による散水洗脱

R_{day} の関係を示す。2011年5月27日に沖縄県を襲った台風2号は、 V_{wmax} が35m/sに達した一方で、27日午前0時から29日午前9時までの57時間の那覇市の降水量は31mmと極めて少なかった。また、その他の沖縄県の地域でも30~60mmと少雨であった。さらに、2006年9月の台風21号では2011年と同様に瞬間風速が30m/s以上を記録したが、降雨量は少なく R_{day} は約7mmであった。その結果、通常の大雨と強風を伴う“多雨強風型”の台風と比べて、上述の1996年の台風21号や2011年の台風2号などの(極)少雨強風型台風の場合、飛散・拡散した海水が殆ど洗脱されないため、塩害が拡大する結果に至った。このような(極)少雨強風型台風による塩害は、沖縄県のみならず、九州地方(長崎県や佐賀県など)、中国地方(山口県など)および東北地方(山形県など)をはじめとする本州の沿岸部でも、同様の事例が多数報告されている^{11)~15)}。

4. 現状の塩害対策

先述のように、台風時には強風により大量の海水が広範囲に亘って飛来・飛散するため、塩害が拡大する。ここでは、特に深刻な沖縄県の農作物と日常交通の要となる自動車および自動二輪車の塩害対策について考察する。

4.1 農作物の潮風害対策

多岐に亘る塩害の中でも、農作物(例えば、サトウキビ¹⁶⁾)の被害は深刻である。農作物の塩害の事前対策には、事前収穫、排水路整備、苗の収納および

防風垣・防風ネットの設置などが行われ、事後対策にはスプリンクラーや灌水ホース、鉄砲ノズルによる散水洗浄、圃場の排水促進および早期排水が行われている(表5を参照)。とりわけ、農作物の塩害を防ぐためには、塩分付着後6時間以内に10a当たり2~3tの散水洗脱を行うことが効果的とされている(図5a)を参照)^{17)~19)}。

また、海岸付近では①潮風に強いフクギ、環境適応性の大きいイヌマキ(図5b)を参照)やイスノキなどの防風・防潮林や②土壌を選ばず、扱いが容易なブツウゲやイトバショウなどの防風垣の設置により、潮風の減風効果が得られ、大規模な塩害が軽減されている(図6を参照)⁷⁾。

4.2 自動車やバイクの潮風害対策

沖縄県の日常交通生活では欠かせない自動車の下部やエンジンルームでは金属が露出しているため、塩害対策を施さなければ、錆びにより腐食が生じる。そこで、沖縄県ではフッ素コーティングや電子防錆などの錆止め加工(表面加工)を施すことが多い。

これらの錆止め加工に加えて、台風後にはガソリンスタンドにて洗車を行うことが多い(図7を参照)。表面に付着した塩分を直接洗い流す洗車は、農作物同様に塩害軽減効果が最も高い。その他、ガレージやバイクカバーなどで直接潮風を遮断することで、塩害を防ぐことができる。ただし、カーポートなどは強い日差しを遮るが、洗脱を促進する上方からの降雨も遮ってしまうため、塩害軽減の観点からは逆効果に働く場合があり、注意を要する。



a) スプリンクラー散水による洗脱



b) 防潮林(イヌマキ)

図5 農作物の塩害対策



a) 防風・防潮林がない区画



b) 防風・防潮林による塩害軽減区画

図6 防風・防潮林の効果



a) 沖縄県における洗車機



b) 家庭用洗浄機

図7 自動車の塩害対策

5. 社会調査概要

上述の沖縄県における塩害の現状と対策を踏まえて、沖縄県内の産業の新たな展開を目指して社会調査を実施した。表6は、5月29日から6月3日の6日間に亘って行われた社会調査の概要を示す。本調査では、まず①各分野における有識者へのヒアリングを行い、新ビジネスの可能性を調べた。次に、②洗車場、バイクショップ、レンタサイクルショップにおける従業員へのアンケートを実施し、③ホームセンターにて現状の洗浄機の普及率や市場ニーズを調べた。さらに、④琉球大学観光産業科学部 観光科学科の片岡英尋 先生のもとを訪問し、沖縄県におけ

る塩害事情および新技術の開発に関する意見交換を行った。最後に、⑤無作為に抽出された20代～60代の沖縄県民20人を対象に、新たな塩害対策技術に対するアンケートを実施した。

6. 社会調査結果

表7は社会調査結果を、図8は本調査状況を、それぞれ示す。農作物の塩害に対して、地下ダム建設により水不足が解消された今、現状のスプリンクラーを用いた洗脱が普及していることが分かった。なお、大規模防風林の設置により、現在では台風以外の塩害は殆ど見られない。加えて、先述の塩害が深

表 6 社会調査概要

	調査内容	ヒアリング実施者・調査	調査場所	調査日
①	農作物への脱塩方法	沖縄県農林水産部 河野伸二 氏	沖縄県庁	5/29
	沖縄県民の塩害意識	那覇市議会議員 仲松寛 氏	那覇市内事務所	5/30
	沖縄県の産業の歴史	沖縄県前副知事 牧野浩隆 氏	那覇市内事務所	
	沖縄県の産業の振興策	沖縄県産業振興公社 永山浩 氏	沖縄県産業振興公社	
②	脱塩方法と塩害対策	バイクショップ	那覇市内	6/1
	洗車の方法と利用率	ガソリンスタンド、洗車場	那覇市内	
	洗浄機の普及見込み	レンタサイクルショップ	那覇市内	
③	洗浄機の購買意欲	ホームセンター	那覇市内	
④	除塩に関する新産業可能性	琉球大学 片岡英尋 氏	琉球大学	5/31、6/2
⑤	購買意欲、市場ニーズ、シーズ	ショップ、地元住民	那覇市、名護市周辺	5/29-6/3

表 7 社会調査結果

塩害対策 / 除塩 / 洗浄	ヒアリング結果 (現状と対策)	その他、備考	塩害・除塩の新産業可能性
農作物	<ul style="list-style-type: none"> 台風以外の塩害は殆ど生じない 土壌塩害は少なく、飛来塩による塩害が主問題 スプリンクラー洗浄は有効だが、排水設備が必要 以前は、水不足のため洗脱が困難な地域が存在 地下ダム建設以降、水不足は改善 排水スプリンクラー設置等は県の補助事業(農家負担無) 	<ul style="list-style-type: none"> 灌漑設備などは国や県の補助事業に頼っている 補助事業なしでは農業はできない 殆どの朴ウレビ畑に灌漑設備設置済 TPP 参加で沖縄県の農業は大打撃 野菜のブランド化を目指している 	<p>×</p> <p>現状の除塩及び塩害対策で十分</p>
家屋	<ul style="list-style-type: none"> 台風時には家の中の家電製品も塩害 台風後は外壁の洗浄を行う家庭も在り しかしながら、殆どの家屋は特別な対策はしない 	<ul style="list-style-type: none"> 飛来塩による塩害も深刻だが、建造時の海砂使用による塩害も深刻 海岸部の家屋の傷みは特に早い 	<p>△</p> <p>現状の対策は少ない</p>
自動車	<ul style="list-style-type: none"> 最近では、殆どの車がコーティングを実施する 塩害に対する塗装技術は年々向上している 日頃から洗車はしている 洗車は1-2回/週、または1回/2週が多い 海岸部を走行した後は洗車を行うことが多い 	<ul style="list-style-type: none"> 沖縄県の交通手段の86%が自動車に依存(全国66%) 近年、自動車保有率が上昇 ※沖縄県の平均年収は必ずしも高くはないため、自動車の長期利用が望ましい 	<p>○</p> <p>現対策で十分。市場規模は大きい</p>
バイク/自転車	<ul style="list-style-type: none"> バイクや二輪車の塩害対策は殆どしていない バイクショップでの洗浄は5分間程度の水洗い 洗車後は必ずふき取りを実施(ウォータースポット防止) 沖縄県民は塩害に対して手間隙をかける 	<ul style="list-style-type: none"> 濡れたままでは痛みやすい 拭き取り作業に時間を要する 塩害がひどいネイキッドバイクよりも、外装が覆われた原付が主流 	<p>◎</p> <p>未開発部分が多く市場も大きい</p>
洗浄機/洗車場	<ul style="list-style-type: none"> 家庭用洗浄機の売れ筋は9,800~19,800円 洗浄機にはマルチ機能がある方が望ましい 台風後の洗車機(200~300円)は大渋滞が生じる 	<ul style="list-style-type: none"> 洗車の生涯費用(約22万円)は高い ※200円/回×1週間/回×54週×20年 マンションでの洗車はできない 	<p>◎</p> <p>洗浄機は本州と同じ</p>
その他	<p>現在、沖縄県はIT産業・環境ビジネスを推進 ・沖縄県民は性格が大らかで、手間を嫌う</p>		<p>—</p>



a) 沖縄県庁



b) マリンショップ



c) レンタルバイクショップ



d) バイクショップ



e) ホームセンター



f) 産業振興公社



g) 琉球大学



h) ホテル会議室

図 8 調査風景

表 8 新たな塩害対策技術に関するアンケート結果

質問	Yes	No	無回答	その他コメント
日頃から車の塩害を気にしていますか？	70%	30%	—	汚れが気になる
塩害がひどくなると分かったら対策をしますか？	90%	5%	5%	
それはどんな対策ですか？	ガソリンスタンドで洗車 90%、カバー10%			車庫・ガレージは少数
一週間に洗車はどのくらいの頻度で行いますか？	3回以上:5%、2回:20%、1回:60%、0.5回:15%			タクシーはほぼ毎日
塩害の時期や場所の正確な情報を必要ですか？	70%	30%	—	
洗淨機をお持ちですか？	10%	90%	—	
洗淨機を購入して使ってみたいですか？	40%	40%	20%	

※母集団：20～60代の沖縄県民 20人

※抽出法：無作為抽出

刻化する少雨強風型台風の発生頻度は少ないため、農作物に対する塩害軽減に関する産業新興の可能性は高くはないと思われる。

家屋の塩害に関して、本調査では十分に検討はできなかったものの、殆どの家屋で特別な塩害対策は実施されていない。しかしながら、住宅のコストを考えれば、塩害による家屋の劣化診断や効果的な脱塩方法、塩害対策技術の開発は重要であると思われる。なお、台風時の海岸部の家屋では屋内にも潮風が侵入するため、家電製品にも塩害が生じてしまうことがヒアリングにより明らかになった。

次に、自動車の塩害対策について述べる。10年前と比して、塩害に対する自動車のコーティング技術は年々向上しており、殆どの車に施されているのが現状である。また、普通乗用車で3万円前後と価格も安価である。なお、コーティング技術の中には10万円前後とコストは高くなるが、耐塩、耐候、耐熱、抗菌に優れたガラスコーティングを行う場合もある。

また、コーティングに加えて、洗車を実施する割合が多い。台風後にはガソリンスタンドに併設された洗車機を目的に沖縄県内各地で渋滞が生じるなど、台風後の塩害意識は高い。なお、日常時においても給油と同時に洗車することが多い。

洗車場の整備や塩害コーティングなどの自動車の塩害対策が普及する一方で、原動機付自転車や自動二輪車に関する塩害対策は殆ど行われていないことが、ヒアリング調査により明らかになった。バイク専門店における塩害対策は、一般的に、簡単な水洗いと拭き取りのみが行われる。なお、拭き取り作業を行わない場合、ウォータースポット(ガラスや塗装に付着した水滴の蒸発時に、汚れの原因となる物質と一緒に固化させる現象)やレンズ効果による焼きつきにより、塗装やガラスの劣化を促進させてしまう。これは降雨後も同様のことが言えるため、日射量が強く、日照時間の長い沖縄県では水滴が付着し

た状態で放置することは望ましくない。沖縄の交通事情を考えれば、自動車より安価な原動付自転車や自動二輪車は不可欠であり、これらの塩害対策技術の開発は、日常生活の向上ならびに産業の新展開が望めるとと思われる。

表8は塩害対策に関する意識調査の結果を示す。台風時は勿論のこと、日頃から塩害に気を配る人の割合が多く、また定期的に洗車を行っていることが分かる。また、塩害の進行の程度や洗車の適切な実施時期などの塩害に関する情報は乏しく、塩害対策の殆どが経験則に委ねられており、現状では数値化されていないことが分かった。洗車の実施時期や方法、頻度に関する適切な情報を提供できれば、塩害を軽減するだけでなく、新ビジネスの創出が期待できるとと思われる。

なお、1週間または2週間に1度の割合で洗車機を利用する人が多い一方で、家庭用洗淨機の普及率は極めて低い。この理由として、那覇市では持ち家ではなく、マンションやアパートで居住している家庭が多く、賃貸駐車場で洗車が困難であることが挙げられる。

7. 新ビジネスの可能性検討

上述の社会調査で得られた結果を基に、沖縄県における産業の新展開および新ビジネスの可能性を、以下に列举する。

7.1 塩害情報配信サービス

沿岸部や強風時には、台風時以外にも塩害が生じる恐れがある。表8のように、塩害が深刻になるという情報を事前に知ることができれば、多くの沖縄県民は塩害対策を施すことから、塩害に関する情報は有益であると考えられる。そこで、潮風害ネット

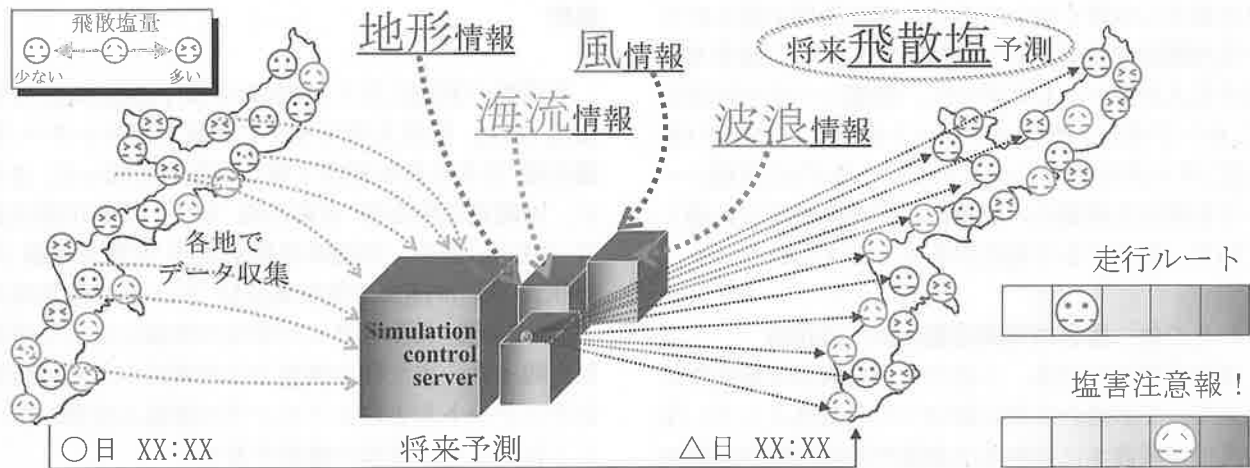


図9 潮風害シミュレーション

表9 家庭用洗浄機の開発コンセプト

開発に必要な要素	利用技術	開発アイデア
・少量の水で脱塩	ボトルカートリッジ	【スチームクリーナー】 【強力ブロワー】 ⇒加圧噴射 ⇒強力送風 ⇒塩分除去OK ⇒低コスト ⇒操作容易 ⇒短時間利用
・低コストかつコンパクト設計	コードレス+既存技術応用	
・老若男女問わず、使いやすい	ワンスイッチ	【新製品開発】
・短時間での洗浄可能	高圧蒸気+強力噴射	
・洗浄後の拭き取り作業なし	強力送風	

ワークに基づく塩害情報配信サービスを以下に提案する。

まず飛来塩量を各地でモニタリングし、中央サーバーへ逐次記憶し、塩害ネットワークを形成する。次に、海流や風などの天候および地形データを組み合わせることで、将来に亘る塩害を予測(シミュレーション)することができる(図9を参照)。それらの予測情報を適時、配信することで、適切な対策を施すことができると思われる。

この情報配信サービスをGPSと組み合わせることで、走行ルートに応じた塩害の度合いをカーナビや携帯端末などで示すことが可能となり、またガソリンスタンドや洗車場に塩害情報を配信することで、自動車ユーザーに洗車のタイミングを知らせることが可能となる。なお、本サービスは沖縄県が推進するIT産業²⁰⁾の振興と発展に関連しており、発展の可能性は低い。

7.2 家庭用小型洗浄機および二輪専用自動洗車機

上述のように、自動車は洗車機で自動洗浄が可能であるが、自動二輪車の場合、洗浄はできないため、外装やマフラー、チェーン部の劣化が早い。そこで、現在、殆ど普及に至っていない家庭用洗浄機に着目した。社会調査の結果を基に、家庭用洗浄機で求め

られる要素をまとめた結果を表9に示す。開発イメージは脱塩や汚れを除去するコンパクト高温スチームクリーナーに、水滴や拭き取りの手間を省くブロワー(送風機)機能を備えた家庭用小型洗浄機の開発が望ましい。なお、本社会調査の範囲内においては、スチームクリーナーやブロワーの製品化が進んでいるものの、両者の機能を兼ね備えた製品は見当たらなかった。

一方、沖縄県では塩害に関して、時間や労力をかけることを煩わしく考える人が多い。すなわち、洗車機に代表されるように短時間かつ全自動で洗浄が行われることを好む傾向が強い。そこで、自動車の洗車機と同様のコンセプトのもと、二輪車専用洗車機の開発が進めば、自動車と同程度の使用頻度で利用され、既存産業の進展が望められると思われる。

7.3 二輪車専用潮風害対策パーツ

二輪車のマフラー部やチェーン部などは外気に晒されているため、劣化や錆が生じやすいが、自動車同様にコーティングを行う二輪車は極めて少ない。そこで劣化が生じやすい部分を特定し、塩害シールド(防塩パーツ)で補うことで劣化を防ぎ、塩害を軽減することができると思われる。

なお、本土では雨天時にバイクや原動機付き自転

車に乗る人は多くないものの、交通手段が限られている沖縄県では雨天時や強風時でも自動二輪車を運転する人が多い。したがって、防塩シールドに加えて、ルーフキットやサイドキットを備えたバイク(例えば、ホンダのジャイロキャノピーなど)に防塩シールドを備えた新製品の開発は、沖縄県の風土に適しており、定着する可能性があると考えられる。

7.4 その他、塩害対策関連製品または技術

本社会調査の結果、上述のような塩害対策技術に加えて、その他の産業に結びつく可能性として、①台風後の灌漑水に植物共生細菌や好塩性微生物群の散布による耐塩性の向上および付加価値創出、②沿岸部に特化した耐塩・耐湿用家電製品の開発、③色差で分かる塩害指標の導入、④空気膜を用いた簡易塩害シェルターの開発、⑤沖縄県における塩害暴露試験技術の確立、⑥家庭用防塩コーティングスプレーの開発、などが挙げられる。

8. おわりに

本研究では、沖縄県における既存産業の新展開および新産業の創出を最終目標に、沖縄県の潮風害(塩害)に関する社会調査を実施するとともに、現状の塩害とその対策を分析し、新ビジネスの可能性を検討した。

その結果を以下に列挙する。

- (1) 塩害を深刻化させる要因には、沖縄県特有の気象要因(日常の強風、長い日照、強い日射、台風の常襲など)や地形要因(周囲が海、海岸部に近い)が密接に関係している。
- (2) とりわけ雨が少ない台風や強風時の後に、晴天となる場合には塩害が一層深刻化する。
- (3) 塩害は農作物、家屋、自動車など多岐に亘り、現状の対策では飛来塩を洗い流す“洗脱”がどの分野でも有効である。
- (4) 社会調査の結果、①塩害情報配信サービス、②家庭用小型洗浄機および二輪車専用洗車機、③二輪車専用潮風害対策パーツの開発などが、沖縄県の塩害に関する新ビジネスの創出に繋がる可能性がある。
- (5) 沖縄県の新ビジネスの創出には、沖縄県独自の気候、風土に加えて、沖縄県の歴史、県民性や経済事情などを十分に考慮することが必要不可欠である。
- (6) 今後の塩害に関する産業の進展を考えれば、沖縄独自の塩害対策技術の確立ならびにそのブランド化を行う必要がある。

謝辞

本調査の実施に当り、福井大学産学連携本部 竹本拓治 先生、福井大学キャリア開発支援センター 佐藤直樹 先生に終始懇切丁寧な御指導を賜った。さらに、沖縄県前副知事 牧野浩隆 先生、那覇市議会議員 仲松寛 先生、沖縄県農林水産部 営農支援課 河野伸二 氏、沖縄県産業振興公社 永山浩 氏、琉球大学 片岡英尋 先生とゼミの学生の皆様に多大な御意見を賜った。また社会調査では沖縄県の多くの皆様にアンケートおよびヒアリングの御協力を頂いた。ここに記して、深甚の謝意を表す。

参考文献

- [1] 沖縄県総務部財政課：沖縄県の財政状況 2010, 2010.
- [2] 総務省企画部：労働力調査, 2010.
- [3] 総務省統計局：労働力調査年報, 2010.
- [4] 沖縄県企画部市町村課：沖縄県市町村概要, (財)沖縄県市町村振興協会, 2009.
- [5] 気象庁：気象統計情報, 2002~2011年.
- [6] 気象庁：気象庁予報部予報課太平洋台風センター資料, 2002~2011年.
- [7] 下里哲弘：腐食による崩落に至った鋼橋の変状モニタリングと崩落過程について, 第2回 CAESAR 講演会, 2009.
- [8] 沖縄県農林水産部：沖縄県における台風とその対策—現地事例から学ぶその効果的な防ぎ方—, Vol. 38, No. 1, pp. 139-141, 2007.
- [9] 松村卓郎, 西内達雄：沖縄における13年間の暴露実験による鉄筋コンクリートの塩害劣化に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol. 30, No. 1, pp. 795-800, 2008.
- [10] 梶川俊二, 伊藤智子, 磯部保明, 興戸正純：自動車塩害模擬環境での各種ステンレス鋼の腐食評価, 日本金属学会誌, Vol. 75, No. 2, pp. 131-140, 2011.
- [11] 山本晴彦, 岩谷潔, 鈴木賢士, 早川誠而, 鈴木義則：1999年台風18号による九州・山口地方の農業災害の概要と水稻塩害の実態, 日本作物学会記事, Vol. 69, No. 3, pp. 424-430, 2000.
- [12] 森静香, 松田裕之, 柴田康志, 藤井裕志：2004年台風15号の潮風害による水稻被害の特徴と減収率の推定, 日本作物学会記事, Vol. 77, pp. 13-21, 2008.
- [13] 森静香, 柴田康志, 藤井弘志：2004年台風15

号で潮風害を受けた水稲と塩分を付着させた水稲との被害程度の把握, 日本作物学会紀事, Vol. 78, pp. 87 - 91, 2009.

- [14] 緒方達志, 村松昇, 高辻豊二, 高原利雄: カンキツの潮風害とその回復対策-第2報 潮風害樹に対する摘果および秋梢除去の効果-, 果樹試験報告集, Vol. 28, pp. 61 - 67, 1995.
- [15] 玉城磨: 沖縄県南西諸島における園芸施設の台風対策に関する研究, 沖縄県農業研究センター研究報告, Vol. 6, pp. 1 - 59, 2012.
- [16] 平良正彦, 上原数見, 砂川正幸, 知念潤, 上地克美, 手登根正, 奥浜正明: 台風後のさとうきび葉面塩分付着量の分布調査, 沖縄県農業研究センター試験研究成績書, pp. 316 - 319, 2007.
- [17] 平良正彦, 宮城克浩, 砂川正幸, 知念潤, 上地克美, 手登根正: 台風後のかんがいによる潮害軽減効果試験-除塩かんがいによる収量, 品質の影響-, 沖縄県農業研究センター試験研究成績書, pp. 286 - 287, 2008.
- [18] 前田剛希, 宮城克浩, 手登根正, 砂川正幸, 知念潤, 上地克美: 台風後のかんがいによる潮害軽減効果試験-台風後のスプリンクラーかん水によるサトウキビ葉面付着塩分除去-, 沖縄県農業研究センター試験研究成績書, pp. 321 - 324, 2009.
- [19] 前田剛希, 下地格, 宮城克浩, 手登根正, 下地浩之, 伊志嶺弘勝: 台風後のかんがいによる潮害軽減効果試験-サトウキビの除塩に必要なスプリンクラーかん水量および除塩かん水がサトウキビの収量・品質に与える影響の検討-, 沖縄県農業研究センター試験研究成績書, pp. 318 - 321, 2010.
- [20] 内閣府沖縄総合事務局経済産業部: 沖縄 I T 産業振興の位置づけと方向性について, pp. 1 - 13, 2010.

台北市の「国民住宅」における改修実態と公室空間

朱 啓銘* 寺崎 寛章** 菊地 吉信**

Actual Conditions of the Repair and the Dining-Living Room Composition in “Public Housing” at TAIPEI City

Chiming CHU*, Hiroaki TERASAKI** and Yoshinobu KIKUCHI**

(Received February 8, 2013)

This article was analyzed for repair conditions and characteristics of dining-living room composition according to building time, dwelling unit area, acquisition pattern and plan type, respectively. All results carried out for 14 national housing estates, 262 households, based on observing and hearing survey in Taipei city. This result showed that over 80% tenants repaired their house, and over 40% tenants selected extension work, and the repair cost is 5~40% of house's cost, and the rate of repair execution is high in small-size and old houses. And we cleared that the repair execution has influence on the composition of space and function in dining-living room.

Key Words : Taipei City, Public Housing, 2nd gradual plan, Repair, Dining-Living Room

1. 研究の目的と方法

国際化と学術交流の進展に伴い、アジア諸国を対象とした住宅事情・住宅計画に関する研究が増加しつつある。台湾についても、①青木正夫らによる一連の研究^{注1)}のほか、②国民住宅の住戸計画に関する研究^{注2)}、③旧住宅営団に関する歴史的研究^{注3)}、④伝統住宅・伝統建築・歴史的環境の空間特性に関する研究^{注4)}等の蓄積がみられるが、現代住宅の解明は必ずしも十分ではない。

このような背景のもと、筆者らは台湾の中でも特異的に共同住宅が普遍化し、高密度の集住形態を創り出している台北市の大規模積層集合住宅に注目し、公共住宅政策の基盤である「国民住宅条例」が公布(1975年)された1970年代以降の30年間の住宅供給実態と住棟配置、住棟形態、住棟ユニット形態および住戸平面構成の実態を、公共部門(国民住宅)と民間部門を比較しながら検討してきた^{注5)}。

その結果、住戸平面構成に関しては、動線的には客厅(リビング)と餐厅(ダイニング)によって構成される「公室」を通過して「私室(各居室)」に至る公室通過型が基本であるが、公室と私室の関係からみると「公私分離型(公室ゾーンと私室ゾーンが明確に分離するタイプ)」「一部一体型(一部の私室が公室に接続し開かれるタイプ)」「公私一体型(全ての私室が公室に接続し開かれるタイプ)」の3タイプに類型化できることを明らかにした。一方、台湾における分譲集合住宅においては「2段階供給方式」が広く

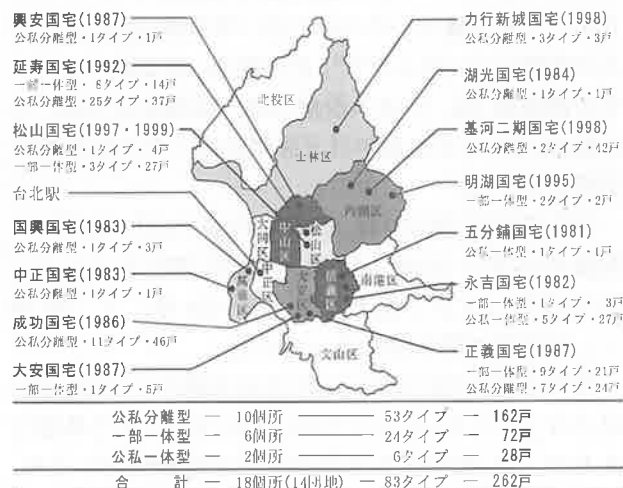


図 1 調査対象の分布

* 福井大学大学院工学研究科 (台湾 華夏技術学院 室内設計系 助教授)
 ** 福井大学大学院工学研究科
 * Dept. of Interior Design, Hwa Hsia Institute of Tech.
 ** Dept. of Architecture and Civil Engineering

採用されており、供給業者による建設時の「住戸平面(第1段階平面)」を基にして、購入者(居住者)自らが入居時に何らかの改修と内装や家具の作り付けを行う「住戸平面(第2段階平面)」を完成させることが一般的となっている。

以上を踏まえて本研究では、1980年代～1990年代に建設された台北市の公共部門大規模積層集合住宅(国民住宅)を対象に、訪問観察・ヒアリング・アンケート調査によって、その「住み方」を明らかにすることを基本的な目的とし、本稿では特に居住者の「住み方」意向を反映する「改修(その結果としての第2段階平面)」の全体像を整理した上で、主として「公室空間」の特性を明らかにすることを目的とする。

調査対象は図1に示すように、住戸内部での観察ヒアリングを許可された14団地から抽出した83タイプ^{注6)}、262戸(公私分離型162戸、一部一体型72戸、公私一体型28戸^{注7)})であり、調査期間は2007年6月～2008年12月である。

2. 調査対象住戸と世帯の概要

調査対象住戸と世帯の概要を建設時期別(1980年代前半・後半、1990年代前半・後半の4分類)に示したものが図2a～jである。

①図1で抽出した住戸平面タイプ(図2a)は、公私分離型62%、一部一体型28%、公私一体型11%である。80年代前半は公私一体型が約8割を占めているが、80年代後半以降は公私分離型が約7割、一部一体型が約3割で推移している^{注8)}。

②入居時期(図2b)は、建設時期に応じて多様ではあるが、いずれも建設時期と同年代(5年間)に概ね4～5割が入居している。

③入手方法(図2c)については「新築購入」「中古購入」「保障住宅(当該敷地の元住人や他の都市計画移転保障住宅)」「その他(相続や賃貸)」に分けられるが、「中古購入」については「中古微改修」と「中古大改修」に二分した^{注9)}。その結果、新築購入32%、中古微改修6%、中古大改修31%、保障住宅22%、その他9%であるが、近年ほど保障住宅・その他の割合が増えている。

④住戸面積(図2d)は、1980年代前半は「～21坪」、同後半は「22～25坪」がそれぞれ約7割を占めるが、90年代には大きく拡大して「26～29坪」と「30坪～」の両方で約8割となっている。

⑤入手価格(図2e)は、200万円未満から1000万円以上(1元≒2.5～3.5円で20年間に変動)まで多様であるが、90年代前半までの急激な高騰傾向により、90年代後半にはやや下落に転じている。

⑥家族人数(図2f)は、1人から5人以上まで多様に分散し、90年代前半に1人が少ない点を除けば時期による変化は小さい。

⑦家族構成(図2g)は、核家族が約4割、単身・夫婦が3割弱、単親・二世帯が2割弱である。90年代前半に単身が少なく核家族が多い点を除けば時期による変化は小さいが、近年ほど「その他(間借り人や使用人がいる世帯)」が増加傾向にある。

⑧世帯主年齢(図2h)は、20歳代から80歳以上まで多様であるが、80年代は60歳以上、90年代前半は40歳代、同後半は30歳代の割合が相対的に高くなっている。

⑨世帯主職業(図2i)は、自営自由業、勤労者層(管理専門技術職、労務職)、退職軍人^{注10)}、無職、主婦と多様で、近年ほど勤労者層の割合が高いが、80年代でも約半数は有職層となっている。

⑩世帯主出身地(図2j)は、台湾各地から中国大陸を含めて多様であるが、近年ほど台北市の割合が高くなっている。

⑪続いて、入手方法別に住戸面積と入手価格を示したものが図3abである。住戸面積については、保障住宅が圧倒的に広く、新築購入と中古購入の差は小さいが、中古大改修がやや多くなっている。入手価格については、無料(保障住宅)から1000万円以上まで多様であるが、新築購入の約7割が400万円未満であるのに対して、中古購入の約6割は600万円以上と大きな差がみられる(地価高騰と改修による価値増加の反映とみなせる)。

⑫続いて、住戸平面タイプ別に入手方法・住戸面積・入手価格を示したものが図4a～cである。全体の6割を占める公私分離型は全体傾向に近似しているが、公私一体型は新築購入が多く、住戸面積は狭く、また入手価格も低いのに対して、一部一体型の住戸面積は広く、入手価格も高額となっている(ただし、保障住宅としての無料住宅と高額住宅に分化している)。

3. 改修の概要

改修内容は極めて多様であるが、費用関係を含めてその概要を13項目に整理し、建設時期、住戸面積、入手方法および平面タイプ別にそれぞれ示したものが図5a～mである。

①「床仕上げ変更(低品質タイルから高品質タイルへの張替や板張化)」(図5a)については、「全面変更」64%、「一部変更」18%、「なし」18%である。「全面変更」は中古大改修で特に高く、80年代後半と小規模面積(～21坪)でもやや高くなっている。

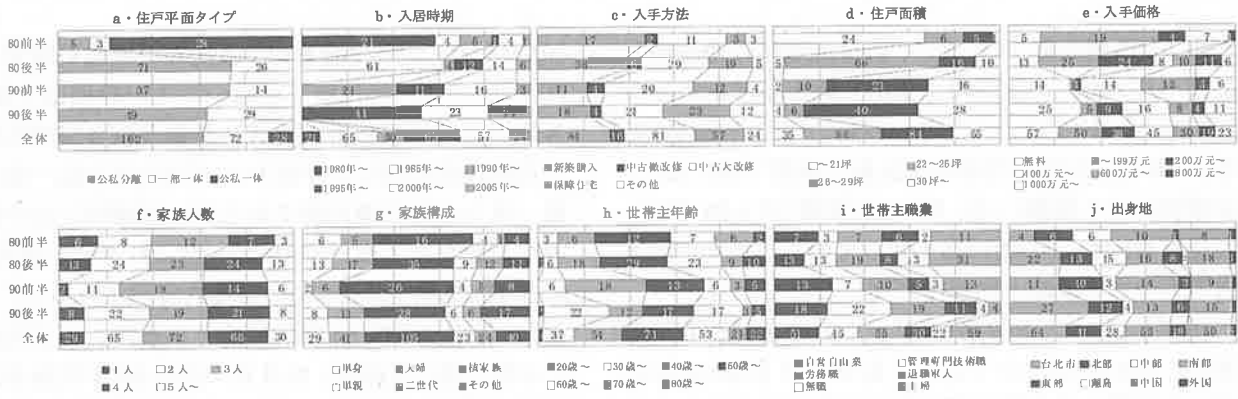


図2 建設時期別にみた住宅と世帯の概要

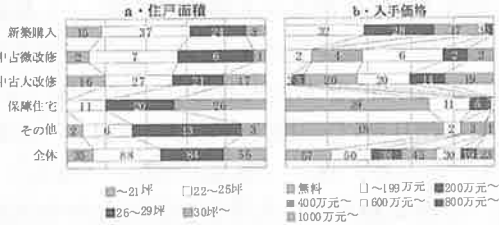


図3 入手方法別にみた住戸面積と入手価格



図4 平面タイプ別にみた入手方法・住戸面積・入手価格

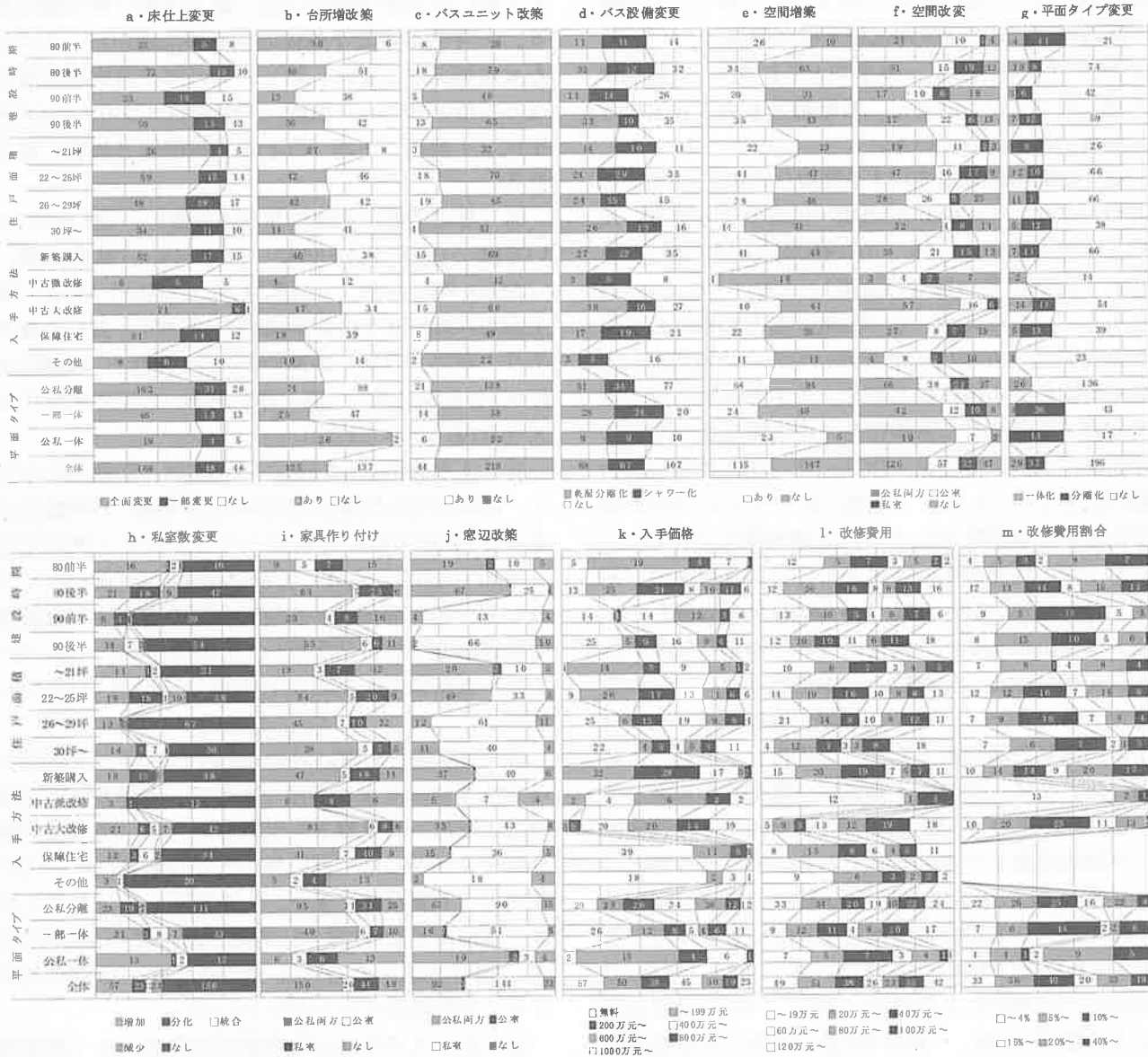


図5 改修の概要

②「台所増改築(キッチン、隣接洗濯室の増改築およびバルコニーの室内化や張出し拡大などを含む)」(図5b)については、「あり」48%、「なし」52%である。「あり」は80年代前半と公私一体型で特に高く、面積別には小規模(～21坪)＞中規模(22～29坪)＞大規模(30坪～)の順に高くなっている。また、新築購入も中古大改修と同程度に高くなっている。

③「バスユニット改築(ユニット数の増減や面積変更)」(図5c)については、「あり」が17%と少ないが、中規模と中古微改修にやや目立っている。

④「バス設備変更」(図5d)については、「乾湿分離化(バスからシャワーへの変更と乾湿分離仕切り設置)」33%、「シャワー化」26%、「なし」41%である。「乾湿分離化」は中古大改修と大規模と90年代後半でとくに高く、「シャワー化」は逆に小規模(～25坪)と80年代で特に高くなっている。

⑤「空間増築(バルコニーや共用部分への増築や張出増築^{註11)})」(図5e)については、「あり」が44%であるが、上記の台所増改築とほぼ同様に、「あり」は80年代前半と公私一体型でとくに高く、小規模ほど高くなっている。また、新築購入も中古大改修と同程度に高くなっている。

⑥「空間改変(壁改変による間取りの変更)」(図5f)については、「公私両方(公室・私室の両方あるいは相互関係の改変)」48%、「公室(公室部分の改変)」22%、「私室(私室部分の改変)」12%、「なし」18%である。「公私両方」と「公室」を合わせた公室部分の改変は、90年代後半を除いて古い時期ほど、大規模を除いて小規模ほど高く、入手方法別には中古大改修＞新築改修≒保障住宅＞中古微改修の順に、平面タイプ別には公私一体＞一部一体＞公私分離の順に高くなっている。「私室」がやや目立つのは80年代後半と中規模(22～25坪)と新築購入である。

⑦上記の空間改変の結果としての「平面タイプ変更」(図5g)については、「一体化(公私分離から一部一体や公私一体への変化、一部一体から公私一体への変化)」11%、「分離化(一体化とは逆方向への変化)」14%、「なし」75%であるが、平面タイプ別みると、公私分離の約2割が「一体化」を実施し、公私一体と一部一体の約4割が「分離化」を実施している。その他で「一体化」が目立つのは80年代後半と中規模面積と中古大改修である。逆に「分離化」が目立つのは80年代前半と保障住宅であり、面積別には小規模と大規模の両極で相対的に目立っている。

⑧「私室数の変更」(図5h)については、「増加(公室部分の私室化による増加)」22%、「分化(私室分割による増加)」9%、「統合(私室の統合による減少)」5%、「減少(私室の公室化による減少)」5%、「なし」

60%である。合計実施率は、上記の公室部分改変とほぼ同様に、90年代後半を除いて古い時期ほど高く、入手方法別には中古大改修＞新築改修≒保障住宅＞中古微改修の順に、平面タイプ別には公私一体＞一部一体＞公私分離の順であるが、面積別には中規模の中に際だって高い部分(22～25坪)と低い部分(26～29坪)が混在している。実施内容別にみると、「増加」が目立つのは80年代前半と小規模と中古大改修と公私一体、「分化」が目立つのは80年代後半と中規模(22～25坪)と新築購入と公私分離、「統合」が目立つのは90年代後半と大規模(30坪～)と保障住宅と一部一体、「減少」が目立つのは80年代後半と中規模(22～25坪)と中古大改修と一部一体である。

⑨「家具作り付け」(図5i)については、「公私両方」57%、「公室」8%、「私室」17%、「なし」18%である。合計実施率は、入手方法別には中古大改修＞新築改修≒保障住宅＞中古微改修の順に、平面タイプ別には公私分離≒一部一体＞公私一体の順であり、80年代前半と小規模の実施率は低いが、必ずしも大規模ほど、また、新しいものほど実施率が高くなってはいない。「私室」が相対的に目立つのは80年代と小規模(～25坪)と中古微改修と公私一体である。

⑩「窓辺改築(出窓化や花台設置)」(図5j)については、「公私両方」35%、「公室」1%、「私室」55%、「なし」9%である。「公私両方」が高い(「私室」を上回る)のは80年代と小規模(～25坪)と公私一体であり、逆に「私室」が高いのは90年代と大規模(26坪～)と公私分離・一部一体である。入手方法別には大きな違いがみられない。

⑪「入手価格」(図5k)については、面積別にみると、無料住宅と低廉住宅(200万円未満)の構成比が変わる(面積増加にともなって保障住宅＝無料住宅が増加すること以外に特別な傾向はみられない。すなわち、住戸面積よりも建設時期の方が強い価格決定要因とみなせる。ただし、大規模(30坪～)については、無料住宅と高額住宅(600万円以上)に分化している。

⑫「改修費用」(図5l)については、20万円未満から120万円以上まで多様であるが、入手方法別には中古大改修＞新築購入≒保障住宅＞中古微改修の順、平面タイプ別には一部一体＞公私分離＞公私一体の順に大きく異なり、また、大規模そして近年のものほど概ね高くなっている(それぞれ中間の80年代後半と90年代前半の差や22～25坪と26～29坪の差は小さく逆転傾向がみとまっている)。

⑬上記の入手価格と改修費用の関係から「改修費用割合」(図5m)を算出すると、5%未満から40%以上

表1 公室の空間構成

原型		公室拡大型							公室縮小型			
Bあり原型	Bなし原型	B内部化		隣室一体化			両面拡大化		私室増加化			
		K分離	K一体	K分離	K一体	K削減	K分離	K一体	K分離		K一体	
									Bあり	B私室化	Bなし	B内部化
55	69	69	4	8	1	1	14	1	8	17	1	14
		73		10			15		40			

注) B: バルコニー K一体: KとLDの壁を削除して一体化 K削減: Kの設備削除(Kの機能なし)



図6 公室空間構成の概要

まで多様であるが、中古微改修の大半が5%未満であるのに対して、新築購入の4割強が20%以上、中古大改修の半数強が5~15%未満であり、平面タイプ別には公私一体の費用割合が際だって高くなっている(半数強が20%以上)。また、概ね建設時期の新しいものほど費用割合は小さくなるが、面積別には拡大に伴って10%未満および20%以上の割合がともに減少する。一方、10~20%未満の割合は増加する傾向がみられる(ただし、30坪以上の大規模で10%未満の割合が増加に転じている)。

4. 公室の構成

以上の改修全体像を踏まえて、以下に公室の空間構成(第2段階平面)と機能構成(家具配置にみる住み方)を検討する。

4.1 公室の空間構成

公室の第2段階平面を分類整理したものが表1である。細分類化した場合の公室の第2段階平面は13タイプに分けられるが、大分類では「原型(改変なし)」47%、「公室拡大型」38%、「公室縮小型」15%の3タイプ、中分類では「Bあり原型」21%、「Bなし原型」26%、「B内部化」28%、「隣室一体化」4%、「両面拡大化」6%、「私室増加化」15%の6タイプに分けられる。この中分類を建設時期・住戸面積・入手方法・平面タイプ別に示したものが図6である。

①「原型」の割合が相対的に高いのは小規模(~21坪)と中古微改修と公私一体であり、逆に低いのは90年代後半と中古大改修と一部一体である。中分類

で「Bあり原型」が相対的に高いのは90年代と大規模(26坪~)と中古微改修・保障住宅と一部一体であり、逆に「Bなし原型」が高いのは80年代と小規模(~21坪)と新築購入・中古微改修と公私一体である。

②「公室拡大型」は、時期別には近年ほど高く、面積別には「小規模(~21坪)」を除く中規模以上(とくに「26~29坪」)、入手方法別には中古大改修>新築改修≒保障住宅>中古微改修の順に、平面タイプ別には一部一体≧公私分離>公私一体の順に高くなっている。中分類の「B内部化」や「両面拡大化」についてもほぼ同様の傾向がみられるが、「隣室一体化」については逆に80年代と小規模(~25坪)と公私一体型で相対的に高くなっている。

③「私室増加型(公室縮小型)」については、80年代前半に顕著に高く、平面タイプ別には公私一体>一部一体>公私分離の順に高いが、面積別には中規模(26~29坪)で顕著に低い点を除けば、大差はみられず、入手方法別にも差はみられない。

4.2 公室の機能構成

公室内での「観察(家具配置の把握)」と「ヒアリング(生活実態の把握)」を基に、公室の機能構成(LD機能以外の玄関コーナー・祭壇コーナー・書斎コーナー等の付加機能による空間の分節化)の実態を分類整理したものが表2である。細かくは15タイプに分けられるが、大分類ではLD型72%、L型(D機能のないタイプ^{注12)})22%、その他(L機能やLD機能のないタイプ^{注13})+L機能とD機能が分化したタイプ)6%の3タイプ、中分類ではLD型30%、[LD+1]型29%、[LD+2]型13%、L型6%、[L+1]型10%、[L+2]型

表2 公室の機能構成 (付加機能による空間の分節実態)

LD型				L型				D型		LDなし型		LD分化型	
2分節	3分節	4分節	5分節	1分節	2分節	3分節	4分節	1分節	2分節	1分節	2分節	3分節	
79	75	32	2	6	9	25	14	5	1	2	1	2	
LD型		[LD+2]型		L型		[L+1]型		[L+2]型		その他		9	

注) : 公室縮小

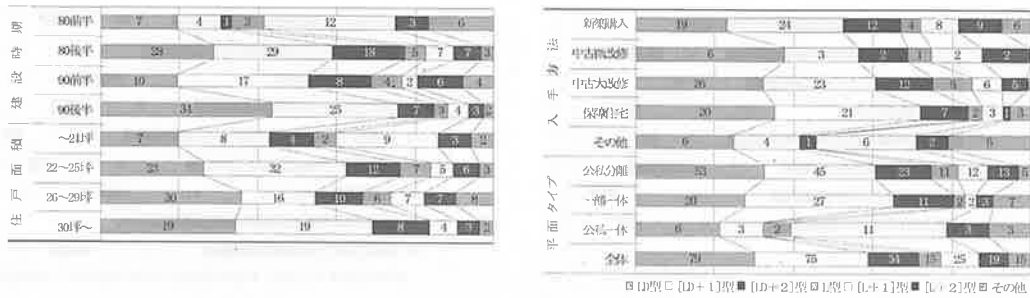


図7 公室機能構成の概要

7%、その他 6%に分けられる。この中分類を建設時期・住戸面積・入手方法・平面タイプ別に示したものが図7である。

①大分類LD型は、時期別には概ね近年ほど、面積別には概ね大規模ほど高く(90年代前半と26~29坪の中規模はやや低い)、入手方法別には保障住宅>中古大改修>中古微改修≧新築購入の順、平面タイプ別には一部一体≧公私分離>公私一体の順に高くなっている。中分類で[L+2]型が特に高いのは80年代後半~90年代前半、[LD+1]型が特に高いのは90年代と保障住宅と一部一体型である。

②大分類L型は、80年代前半と小規模(~22坪)と公私一体で顕著に高く、中古微改修でもやや高くなっているが、いずれも中分類ではL型よりも[L+1]型と[L+2]型が中心となっている。その他で[L+1][L+2]型が相対的に目立つのは80年代後半~90年代前半と中規模(26~29坪)と新築購入と公私分離型である。

③「その他」は、L型と同様に80年代前半と公私一体で顕著に高くなっているが、面積別には中規模(26~29坪)、入手方法別には新築購入と保障住宅に目立っている。

④続いて、付加機能の内容を平面タイプ別・公室空間構成タイプ別に整理したものが表3である(1分節、2分節、3分節ごとに集計している)。1分節では、「祭壇」「書斎(家族共用の読書学習コーナー)」が各30%程度、「高床(高床板張コーナー^{注14)}」「玄関^{注15)}」「仕事(夫あるいは妻の専用仕事コーナー)」が各10%程度である。2分節では、「祭壇」「書斎」が各60%程度、「玄関」が30%程度、「高床」が20%程度

に増加し、「仕事」「趣味(麻雀・音楽等)」「バー(バーカウンター)」も5~10%程度で続いている。1分節・2分節を通して、これを平面タイプ別にみると、公私分離の付加機能は実数の多さを反映して多様であるが、相対的には「玄関」の高さが目立っている。一部一体も多様であるが、相対的には「仕事」と「高床」の高さが目立っている。それに対して公私一体では「祭壇」の高さが顕著である。また、2分節における「玄関」の割合は、公私分離45%>一部一体21%>公私一体0.0%の順に対して、「祭壇」の割合は公私一体100.0%>一部一体71%>公私分離55%と逆転している。一方、公室空間構成タイプ別にみると、「Bあり原型」「Bなし原型」では「玄関」と「書斎」、「B内部化」では「書斎」と「高床」、「隣室一体化」では「祭壇」、「両面拡大化」では「高床」、「私室増加化」では「玄関」の高さがそれぞれ相対的に目立っている。

なお、3分節については、公私分離と「Bなし原型」「B内部化」の7件のみであるが、その付加機能は「玄関」が86%、「祭壇」「書斎」が各71%、「高床」が43%、「バー」が29%である。

4.3 公室の空間構成と機能構成の関係

最後に、上述の空間構成と機能構成の関係を示したものが表4である。最も多様に分散しているのは「Bなし原型」であり、「Bあり原型」はLD型と「その他」、「B内部化」「隣室一体化」「両面拡大化」の公室拡大型は[L+1]型と[L+2]型、「私室増加化(公室縮小化型)」はL型と[L+1]型の割合が相対的に高くなっている。なお、[L+2]型がやや目立つの

表3 公室の付加機能

付加機能 平面タイプ 公室の空間構成	表 間			祭 壇			書 斎			仕 事			趣 味			バ ー			高 床		
	1 分節	2 分節	3 分節	1 分節	2 分節	3 分節	1 分節	2 分節	3 分節	1 分節	2 分節	3 分節	1 分節	2 分節	3 分節	1 分節	2 分節	3 分節	1 分節	2 分節	3 分節
公私分離 (61・29・7)	13.1	44.8	85.7	29.5	55.2	71.4	37.7	65.5	71.4	3.3	0.0	—	3.3	6.9	—	0.0	10.3	28.6	13.1	17.2	42.9
一部一体 (33・14・—)	6.1	21.4	—	30.3	71.4	—	30.3	50.0	—	18.2	21.4	—	0.0	0.0	—	3.0	7.1	—	12.1	28.6	—
公私一体 (17・3・—)	5.9	0.0	—	52.9	100.0	—	23.5	100.0	—	17.6	0.0	—	0.0	0.0	—	0.0	0.0	—	0.0	0.0	—
Bあり原型 (21・6・—)	9.5	50.0	—	23.8	81.3	—	47.6	66.7	—	19.0	0.0	—	0.0	0.0	—	0.0	0.0	—	0.0	0.0	—
Bなし原型 (23・14・3)	8.7	50.0	100.0	39.1	57.1	66.7	39.1	64.3	66.7	4.3	0.0	—	8.7	14.3	—	0.0	7.1	33.3	0.0	7.1	33.3
B内部化 (32・17・4)	9.4	17.6	75.0	21.9	58.8	75.0	37.5	70.6	75.0	3.1	0.0	—	0.0	0.0	—	3.1	11.8	25.0	25.0	41.2	50.0
隣室一体化 (21・2・—)	9.5	0.0	—	66.7	100.0	—	19.0	0.0	—	0.0	100.0	—	0.0	0.0	—	0.0	0.0	—	4.8	0.0	—
両面拡大化 (8・3・—)	12.5	33.3	—	25.0	33.3	—	12.5	66.7	—	12.5	33.3	—	0.0	0.0	—	0.0	0.0	—	37.5	33.3	—
私室増加化 (6・4・—)	16.7	50.0	—	0.0	75.0	—	16.7	50.0	—	66.7	0.0	—	0.0	0.0	—	0.0	25.0	—	0.0	0.0	—
全 体 (111・46・7)	9.9	34.8	85.7	33.3	63.0	71.4	33.3	63.0	71.4	9.9	6.5	—	1.8	4.3	—	0.9	8.7	28.6	10.8	19.6	42.9

注) () 内数値はサンプル実数 (1分節サンプル、2分節サンプル、3分節サンプル)。

表4 公室の空間構成と機能構成の関係

付加機能 公室の空間構成	LD型	[LD+1]型	[LD+2]型	L型	[L+1]型	[L+2]型	その他	総 計
Bあり原型	24(43.6%)	12(21.8%)	4(7.3%)	2(3.6%)	4(7.3%)	2(3.6%)	7(12.7%)	55(100.0%)
Bなし原型	25(36.2%)	14(20.3%)	10(14.5%)	4(5.8%)	6(8.7%)	7(10.1%)	3(4.3%)	69(100.0%)
B内部化	19(26.0%)	27(37.0%)	13(17.8%)	1(1.4%)	3(4.1%)	8(11.0%)	2(2.7%)	73(100.0%)
隣室一体化	2(20.0%)	4(40.0%)	2(20.0%)	0(0.0%)	1(10.0%)	0(0.0%)	1(10.0%)	10(100.0%)
両面拡大化	3(20.0%)	8(53.3%)	3(20.0%)	1(6.7%)	0(0.0%)	0(0.0%)	0(0.0%)	15(100.0%)
私室増加化	6(15.0%)	10(25.0%)	2(5.0%)	7(17.5%)	11(27.5%)	2(5.0%)	2(5.0%)	40(100.0%)
全 体	79(30.2%)	75(28.6%)	34(13.0%)	15(5.7%)	25(9.5%)	19(7.3%)	15(5.7%)	262(100.0%)

は、相対的に分散している「Bなし原型」と「B内部化」である。

5. おわりに

本研究では、1980年代～1990年代に建設された台北市の公共部門大規模積層集合住宅(国民住宅)を対象に、居住者の「公室空間」の特性を明らかにすることを目的として、訪問観察・ヒアリング・アンケート調査を行った。

その結果を、以下に列挙する。

- (1) 分析対象の平面タイプは、これまでの研究成果を踏まえて(台北市の全体像に対応させて)、公私分離型62%、一部一体型28%、公私一体型11%としているが、過半数を占める公私通過型の面積・価格は平均的で中間帯が多いのに対して、公私一体型は80年代前半の小規模・低廉住宅に特化し、一部一体型は大規模ではあるが高額住宅と無料住宅(保障住宅)に分化している。
- (2) 入手方法については、新規購入と中古購入がほぼ半々であるが、近年ほど保障住宅の割合が増加している。また、中古購入を「中古微改修」と「中古大改修」に分けると中古大改修が8割強となる。
- (3) 入手価格については、住戸面積や平面タイプ以上に建設時期と入手方法による違いが大きく(中古大改修 \geq 中古微改修 $>$ 新規購入)、地価の

動向と「改修による価値増加」が入手価格を大きく左右していることが伺われる。

- (4) 改修内容別の実施率をみると、床仕上げ変更・家具作り付け・窓辺改築と空間改変(壁改変による間取りの変更)については8割以上、バス設備変更については6割以上、台所増改築・空間増築・私室数変更については4割以上が実施し、空間改変の結果、公私分離から「一体化」したケースが約2割、一部一体・公私一体から「分離化」したケースが約4割みられる。
- (5) 改修実施率は、程度の差はみられるものの概ね建設時期が古く小規模のものほど高くなっている(床仕上げ変更・家具作り付けについては例外的に広く実施されている)。平面タイプ別には、台所増改築・空間増築・窓辺改築の実施率は公私一体で際だって高く、空間改変・私室数変更は公私一体 $>$ 一部一体 $>$ 公私分離の順、バス設備変更・平面タイプ変更は公私一体 \approx 一部一体 $>$ 公私分離という順であるが、家具作り付けは公私分離 \approx 一部一体 $>$ 公私一体の順であり、床仕上げ変更については差がみられない。一方、入手方法別の改修実施率をみると、やはり程度の差はみられるものの概ね中古大改修 $>$ 新築購入 \approx 保障住宅 $>$ 中古微改修の順であり、このことは、中古住宅の前居住者(非定住層)の改修実績が相対的に小さいことと、中古大改修層の改修指向(\approx 住居における自己実現指向)が新築購

入層以上に極めて強いことを意味するものと考えられる。

- (6) 改修費用は 20 万元未満から 120 万元以上まで、費用割合は 5%未満から 40%以上まで多様であり、費用は中古大改修>新築購入≒保障住宅>中古微改修、一部一体>公私分離>公私一体の順であるが、費用割合は入手価格の違いを反映して新築購入≒中古大改修>中古微改修、公私一体>公私分離>一部一体の順となっている。
- (7) 改修結果としての公室の空間構成をみると、「原型(改変なし)」47%、「公室拡大型」38%(B 内部化 28%+隣室一体化 4%+両面拡大化 6%)、「公室縮小型」15%である。公室拡大型は近年ほど高く、中古大改修>新築購入≒保障住宅>中古微改修、一部一体≒公私分離>公私一体の順に高くなっている(ただし「隣室一体化」のみ 80 年代の小規模と公私一体で相対的に高くなっている)。公室縮小型は逆に 80 年代前半で顕著に高く、公私一体>一部一体>公私分離の順に高くなっている。
- (8) 公室の機能構成をみると、D 機能を削除した L 型が 2 割ほどみられる反面、祭壇・書斎・玄関・高床コーナー等の機能を付加させるものが 6 割ほどみられる。上記の原型では付加機能のない LD 型が相対的に高いのに対して、公室拡大型では [LD+1] [LD+2] 型、公室縮小型では L 型および [L+1] 型が相対的に高くなっている。
- (9) 以上のように「国民住宅」における改修は、建設時期・住戸面積・平面タイプによる影響を受けつつも極めて広く実施されており、公室の性格をも強く規定している。

注記

- 1) 青木正夫ほか(1998)：「台湾における集合住宅の平面構成に関する研究」(日本建築学会九州支部研究報告集)，同「台湾における公的分譲マンション(国民住宅)の平面構成と住まい方」(同)，同「台湾における都市集合住宅の発展に関する試論」(同)，同「台湾における住宅の変遷と住様式の調査研究」(同)等。
- 2) 圓野謙治，江上徹，吳明修，吳昇泰，中井賢一：台湾国民住宅の計画課題に関する研究，日本建築学会大会学術講演梗概集，pp. 7-8, 1997.
- 3) 冨井正憲，川野久雄，吉田忠史，渋谷猛：日本・韓国・台湾の旧住宅営団に関する建築学的研究，日本建築学会大会学術講演梗概集，pp. 23-24, 1991.

- 4) 玉置伸悟ほか(1996)「台湾における山間地域の街屋に関する研究鍵」(日本建築学会計画系論文集)，茶谷正洋ほか(1985)「中国南東部および台湾における客家の住居に関する研究」(日本建築学会大会学術講演梗概集)，浅野聡ほか(1990)「台湾における歴史的建造物・歴史的環境の保全に関する研究」(都市計画論文集)，郭雅雯ほか(2008)「日本統治時期以降における台北市青田街の日式住宅の使用状況と増改築に関する考察」(日本建築学会計画系論文集)，同(2009)「日本統治時期における昭和町の形成過程と日本人居住者による居住状況」(同)等。
- 5) 参考文献 1~5 参照。
- 6) 同一住戸平面タイプの中でも、「住戸面積」や「間取り」にはいくつかのバリエーションがある。その合計が 83 タイプとなる。
- 7) 参考文献 3 で明らかにしているように、民間部門では公私分離型 33%，一部一体型 46%，公私一体型 21%と多様な構成をみせているのに対して、公共部門では公私分離型 71%，一部一体型 19%，公私一体型 8%のように公私分離型の比重が高くなっている(公私いずれもフリープランを除く構成比)。そこで、公共部門を対象とする本調査では、実数的に少なくなる一部一体型と公私一体型の調査対象数を増やしている。その結果、調査対象の構成比は公私分離型 62%，一部一体型 28%，公私一体型 11%となる。
- 8) 参考文献 3 で明らかにしているように、公私一体型は 1970~1980 年代の小規模面積帯に集中し、一部一体型は 1980 年代以降の大規模面積帯に増えてきている。これらを踏まえて今回の調査対象を抽出しており、建設時期別住戸平面タイプの構成も現状をほぼ反映している。
- 9) 本研究では「住み方」の反映としての「改修(その結果としての第 2 段階平面)」に注目しているが、大きな改修を加えていない「中古微改修」の住戸平面は前居住者の意向を反映している可能性が高いため、大きな改修を加えている「中古大改修」と分けて分析することとした。その明確な区分線はないが、図 5m に示すように、住宅入手価格に対する改修費用の割合が「5%」程度を区分線としている。
- 10) 参考文献 1 の注 17) で詳述しているように、国民住宅の供給には「軍眷村(台湾国軍の職業軍人家族向け低層住宅団地)の改築再開発」が一定の役割を果たしており、居住者の中には元住人としての退職軍人が一定程度含まれている。
- 11) 共用部分での増築は「玄関増築」のケースである。

- 12) 食生活が「外部化(外食化)」したライフスタイルである。
- 13) SOHO 的オフィスをもつ併用住宅である。
- 14) 「高床板張コーナー」は日本の nLDK タイプにおける「畳コーナー」的性格で、その使われ方は多様である。
- 15) 「玄関」の増改築の詳細については次稿で述べる。

参考文献

- [1] 朱政徳, 商聖宜, 菊地吉信, 桜井康宏: 台北市における大規模積層集合住宅の供給実態—台北市における大規模積層集合住宅に関する研究その 1—, 日本建築学会計画系論文集, Vol. 569, pp. 161-168, 2003.
- [2] 朱政徳, 李宗翰, 菊地吉信, 桜井康宏: 台北市における大規模積層集合住宅の住棟構成—台北市における大規模積層集合住宅に関する研究・その 2—, 日本建築学会計画系論文集, Vol. 601, pp. 17-23, 2006.
- [3] 朱政徳, 李宗翰, 菊地吉信, 桜井康宏: 台北市における大規模積層集合住宅の住戸平面構成—台北市における大規模積層集合住宅に関する研究・その 3—, 日本建築学会計画系論文集, No. 616, pp. 15-21, 2007.
- [4] 商聖宜, 朱政徳, 菊地吉信, 桜井康宏: 台湾の三大都市圏における民間分譲住宅の開発実態, 都市計画論文集, No. 37, pp. 631-636, 2002.
- [5] 商聖宜, 桜井康宏: 台湾三大都市圏における民間分譲住宅の面積と価格の動向, 都市計画論文集, Vol. 38, No. 3, pp. 307-312, 2003.

アジア4ヶ国における住意識の比較検討 —日本・韓国・台湾・タイの民間集合住宅居住者について—

朱 啓銘* 寺崎 寛章** 菊地 吉信**

Public Research of Urban Housing Development in Modern Society

—Comparative survey analysis based on residential housing complexes, in Japan, Korea, Taiwan and Thailand—

Chiming CHU*, Hiroaki TERASAKI** and Yoshinobu KIKUCHI**

(Received February 8, 2013)

In this study, we paid attention to the “multi-housing complex” developments in Osaka, Japan, Taipei, Taiwan, Busan, Korea, and Bangkok, Thailand. In these cities, the “multi-housing complex” is the most major type of residential development. The purpose of this research is to examine how residents from these types of urban housing developments have selected their primary residence, and to determine the underlying factors involved in the selection process of being part of those residential communities in these four countries.

Key Words : multi-family housing, Consciousness, Osaka City, Pusan City, Taipei City, Bangkok City

1. 研究の目的と方法

人々の生活と空間との対応関係を主要な検討テーマとする建築計画学において、空間に対する人々の考え方や価値観(住意識や住居観)を把握することも重要な研究課題である。しかし、欧米化が主目標とされてきたアジア諸国においては、各国独自の住意識・住居観の研究やアジア諸国間の比較研究は十分とは言えない。

そこで本論文では、東アジアの日本・韓国・台湾に東南アジアのタイを加えた4ヶ国の民間マンション居住者の住意識を、同一様式のアンケート用紙によって把握し、その結果を比較分析することを目的とする。

調査対象とした4ヶ国の調査対象都市、調査期間、対象団地および対象戸数等は表1に示すとおりであり、総配布数800件に対して695件の有効回収(回収

率86.9%)を得ている。

住意識の分析項目については、表2に示すように、「基本項目(住居についての基本的な価値観)」として7項目(a1~a7)、「近隣項目(近隣の環境や人間関係についての考え方)」として4項目(b1~b4)、「室内項目(室内空間の設計や使い方についての考え方)」として8項目(c1~c8)を取り上げ、それぞれ対立する左右2項の回答から構成される物指し(左項、やや左項、どちらともいえない、やや右項、右項の5段階の物指し)上での位置を質問した。なお、左右2項の回答本文と略称は表2に示すとおりである。

2. 調査対象団地と回答者概要

調査対象団地と回答者の概要を4ヶ国別に示したものが図1である。韓国については、団地規模や住戸規模が大きく、購入層(とくに新築購入層)の割合が際立って高く、経済階層も高い。ただし、家族人数はむしろ少な目となっている。

韓国と対極的性格をみせているのが日本とタイであり、規模が小さな賃貸層の割合や若年齢層の割合が高い。また、タイでは家族人数4人以上の単親や三世帯世帯の割合が相対的に高くなっている。

* 福井大学大学院工学研究科
(台湾 華夏技術学院 室内設計系 助教授)

** 福井大学大学院工学研究科

* Dept. of Interior Design, Hwa Hsia Institute of Tech.

** Dept. of Architecture and Civil Engineering

表1 調査対象と調査票の配布回収状況

日本国	大韓民国	中華民国	タイ王国
調査地区 : 大阪市	調査地区 : 釜山市	調査地区 : 台北市	調査地区 : バンコク市
調査期間 : 2010/9～2011/12	調査期間 : 2010/9～2012/4	調査期間 : 2009/9～2012/2	調査期間 : 2012/3～2012/4
調査団地数 : 7団地(民間)	調査団地数 : 3団地(民間)	調査団地数 : 6団地(民間)	調査団地数 : 5団地(民間)
団地立地 : 旧市街地(25.9%) 新市街地(74.1%)	団地立地 : 旧市街地(26.0%) 新市街地(74.0%)	団地立地 : 旧市街地(53.0%) 新市街地(47.0%)	団地立地 : 旧市街地(20.7%) 新市街地(79.3%)
団地規模 : ～100戸(36.4%) 100戸～(63.6%)	団地規模 : 1000戸～(34.7%) 2000戸～(65.3%)	団地規模 : ～600戸(100.0%)	団地規模 : ～100戸(53.1%) 100戸～(46.9%)
団地階数 : ～5階(22.2%) 5階～(77.8%)	団地階数 : 10階～(65.3%) 15階～(34.7%)	団地階数 : 5階～(14.1%) 10階～(85.9%)	団地階数 : ～5階(32.0%) 5階～(67.9%)
配布回収数 : 200件/162件	配布回収数 : 200件/173件	配布回収数 : 200件/185件	配布回収数 : 200件/175件
有効回収率 : 81.0%	有効回収率 : 86.5%	有効回収率 : 92.5%	有効回収率 : 87.5%
協力人数 : 9人	協力人数 : 12人	協力人数 : 17人	協力人数 : 6人

大阪府・東京都
大阪市

首都・ソウル市
釜山市

首都
台北市

首都
バンコク市

注) 総計調査団地 : 21 団地 配布数 : 800 件 回収数 : 695 件 有効回収率 : 86.9% 協力人数 : 44 人

表2 住意識の分析項目

設問項目	回答左項目		回答右項目		
	本文	略称	略称	本文	
基本項目	a1. 持家長所	自由に好みの家を作れる	自由設計	財産価値	財産としての価値である
	a2. 投資性向	値上がりは気にしていない	投資不問	投資指向	将来高く売れそうな住宅を買いたい
	a3. 住宅様式	住宅は伝統的スタイルのものがよい	伝統指向	現代指向	住宅はモダンスタイルのものがよい
	a4. 集住形式	一戸建て住宅のほうが住みやすい	戸建形式	集合形式	集合住宅のほうが住みやすい
	a5. 変化対応	家族構成の変化には住替えて対応する	住替指向	改修指向	家族構成の変化には増改築して対応する
	a6. 地位表現	住宅は社会地位を表すものである	地位表出	地位不問	住宅は社会地位を表すものではない
	a7. 家相性向	住宅の家相が気にしない	家相不問	家相重視	住宅の家相が気にする
近隣項目	b1. 近隣交流	近所付き合いには必要の最少限で良い	交流不問	交流指向	近所の人との付き合いが大切
	b2. 環境性向	いい住宅あれば立地や環境には拘らない	住宅重視	環境重視	住宅の立地や環境が大切
	b3. 環境要素	身近に各種の都市的施設があること	施設環境	自然環境	身近に豊かな自然があること
	b4. 共同性向	良い住宅あれば施設はなくても良い	住宅重視	施設重視	オープンスペースや共同施設が大切
室内項目	c1. 設計性向	外観やデザインよりいい間取りが大切	間取重視	外観重視	間取りより外観やデザインが大切
	c2. 間取性向	間取りはゆったりしたものが良い	余裕重視	合理重視	間取りは無駄なく合理的なものが良い
	c3. 公私性向	LDKよりも個室を重視したい	私室重視	公室重視	個室よりもLDKを重視したい
	c4. 公室形式	LDKは閉鎖的にはっきり分割したい	閉鎖指向	開放指向	LDKは開放的に広くしたい
	c5. 室内性向	出来れば置かずに空間を広く使いたい	空間重視	家具重視	空間が狭くなっても揃えて置きたい
	c6. 室内環境	自然の日照と通風が大切	自然設備	機械設備	エアコンや人工環境の役割が重要
	c7. 家具性向	愛着ものを長く大事に使いたい	愛着指向	買替指向	流行に合わせて買い換えたい
	c8. 儀礼空間	住宅内での儀礼空間は現代でも重要	儀礼指向	儀礼不問	儀礼空間よりも家族の日常生活が大切

台湾はこれらの中間的性格を示すが、高年齢層の割合が際立って高い点が特徴的である。

以上のように、今回の回答者については国ごとに階層的な違いがあり、各国内の階層間の幅もみられるため、以下の住意識の分析においては、【中間層(図1の経済階層の中下層～中上層)】および【持家層(図1の入手方法の新築購入と中古購入)】に分析対象を限定した上で、4ヶ国の比較を行うこととし

た。また、購入層と賃貸層がほぼ半々にみられる日本とタイについては、購入層と賃貸層の比較検討も行った。

3. 中間層の住意識の比較検討

中間層の住意識の結果を4ヶ国の相対的關係ごとに集約整理したものが図2である。

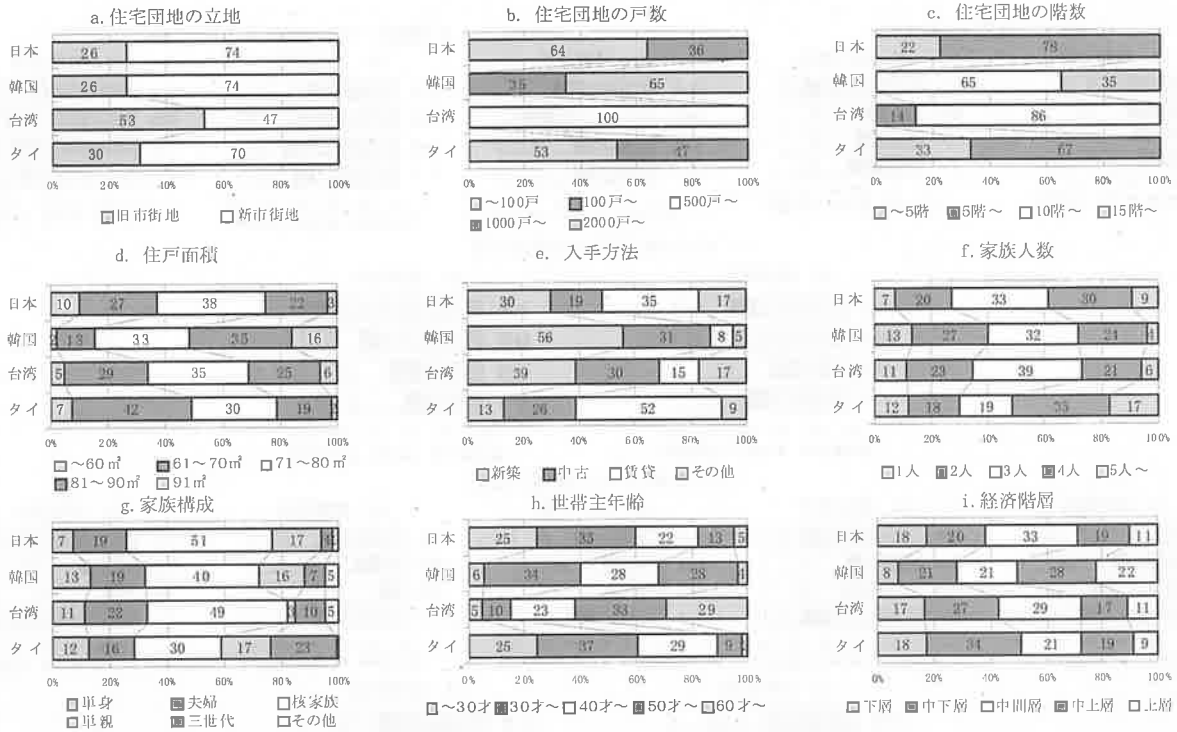


図1 調査対象団地および回答者の概要

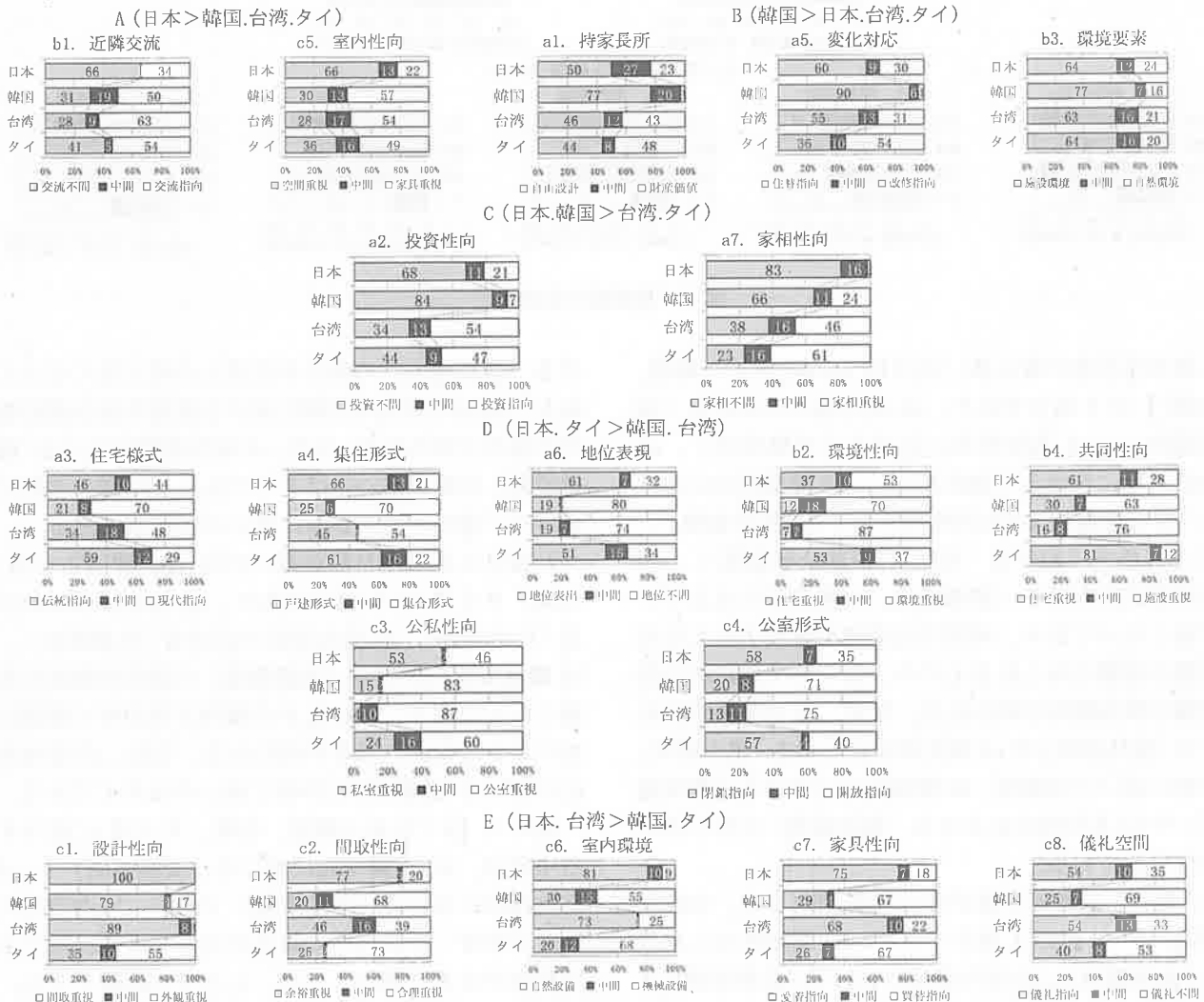


図2 中間層の意識

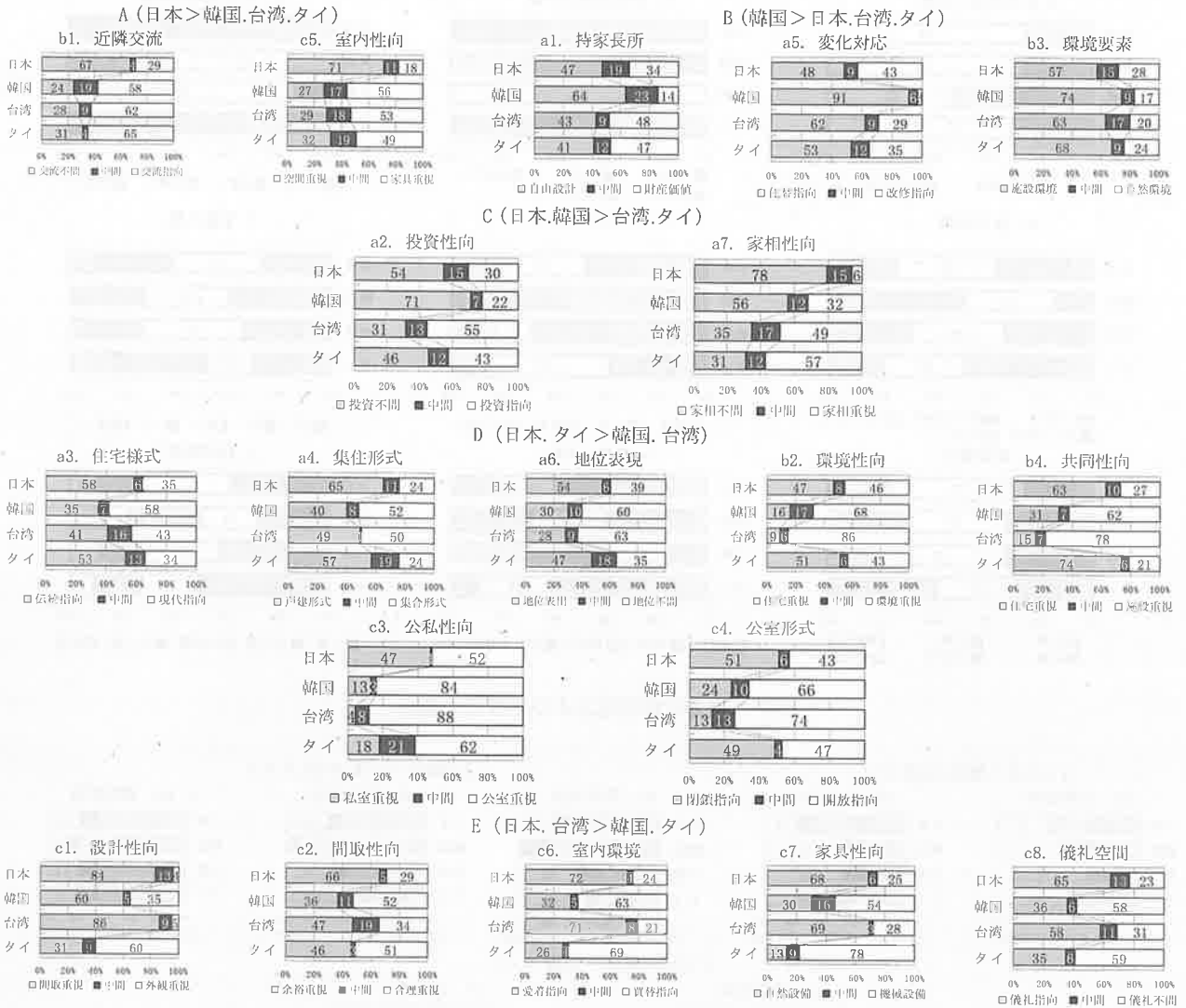


図3 持家層の注意意識

該当項目数が最も多いのは【E (日本、タイ>韓国、台湾)】の7項目であり、a3住宅様式における「伝統指向」、a4集住形式における「戸建形式」、a6地位表現における「地位表明」、b2環境性向における「住宅重視」、b4共同性向における「住宅重視」、c3公私性向における「私室重視(非公室重視)」、c4公室形式における「閉鎖指向」の割合が日本とタイで高くなっており、両国では環境や施設よりも住宅重視の姿勢がみられるものの、保守的で閉鎖的な注意意識の残存傾向が伺われる。なお、a3住宅様式における「現代指向」やa4集住形式における「集合形式」が特に高いのは韓国、b2環境性向における「環境重視」やb4共同性向における「施設重視」が特に高いのは台湾である。

2番目に該当項目数が多いのは【F (日本、台湾>韓国、タイ)】の4項目であり、c2間取性向における「余裕重視」、c6室内環境における「自然設備」、c7家具性向における「愛着指向」、c8儀礼空間にお

ける「儀礼指向」の割合が日本と台湾で高くなっており、両国では室内空間に対する愛着や非合理的指向の強さが伺われる。なお、c6室内環境における「機械設備」が特に高いのはタイであり、c8儀礼空間における「儀礼不問」が特に高いのは韓国である。

3番目に該当項目数が多いのは【B (韓国>日本、台湾、タイ)】の3項目であり、a1持家長所における「自由設計」、a5変化対応における「住替指向」、b3環境要素における「施設環境」の割合が韓国のみ高くなっており、上記E、Fの傾向と合わせて韓国における合理指向の強さが伺われる。なお、a5変化対応における「改修指向」が特に高いのはタイである。

続いて【A (日本>韓国、台湾、タイ)】に該当する項目は、b1近隣交流における「交流不問」とc5室内性向における「空間重視」であり、室内空間に対する愛着・非合理性の高さの反面で近隣に対する閉鎖性が日本で高いことが、ここでも確認できる。ただし、a2投資性向における「投資不問」とa7家

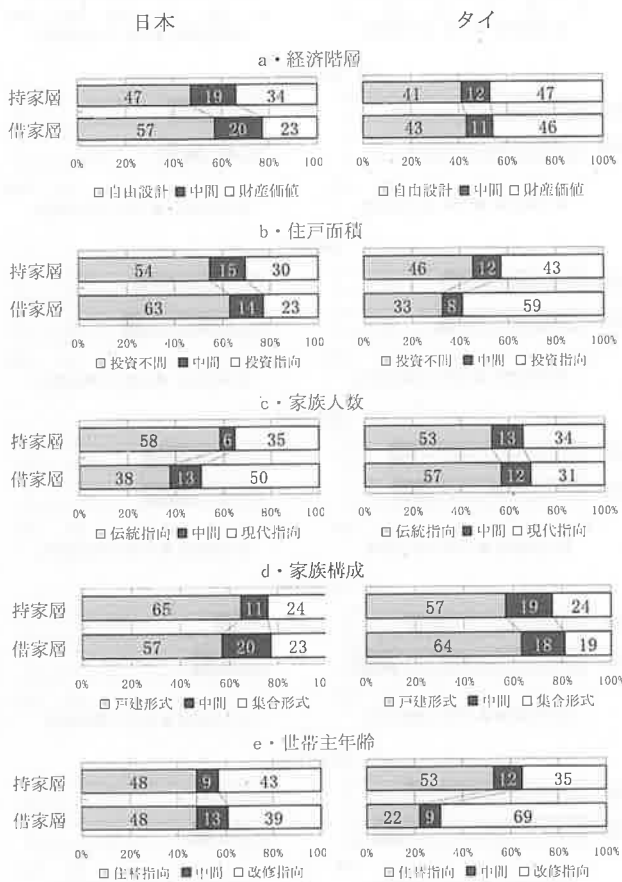


図4 持家層と借家層の階層

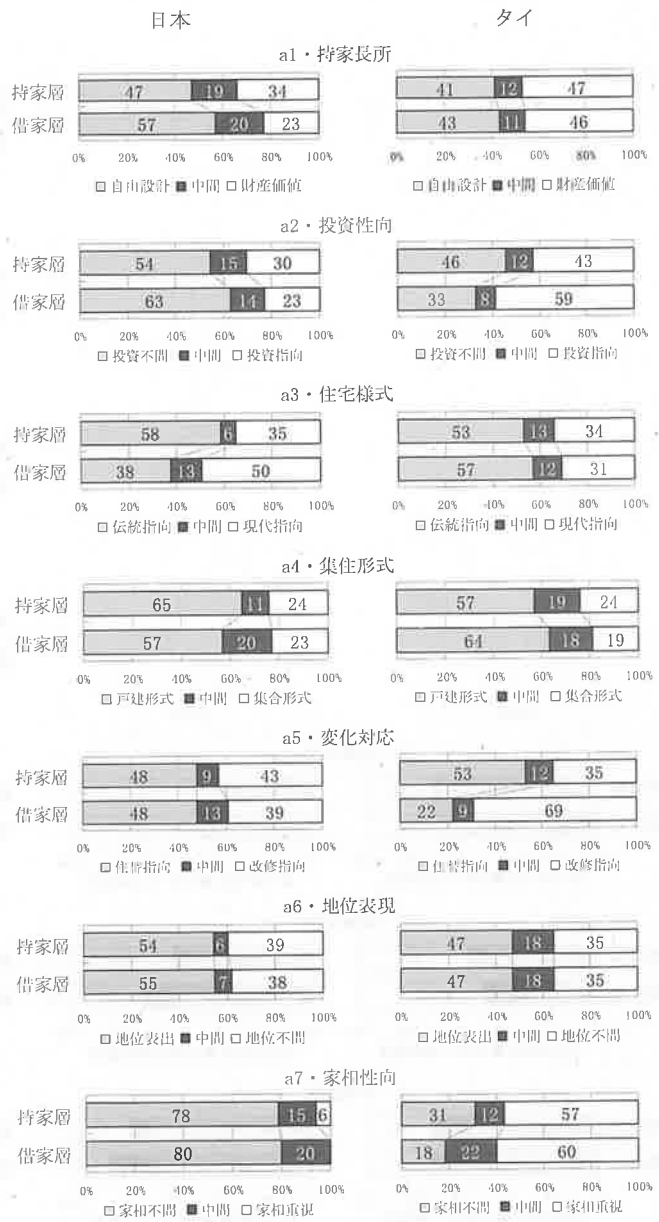


図5 持家層と借家層の住意識（基本項目）

相性向における「家相不問」の2項目については【B(日本、韓国>台湾、タイ)】であり、この点では日本にも韓国と同程度の合理指向が伺われる。

一方、【D(タイ>日本、韓国、台湾)】に示すように、c1設計性向における「外観重視」はタイにおいてのみ際立って高くなっている。

4. 持家層の住意識の比較検討

図3は持家層の住意識の結果を図2と同様に集約・整理した結果である。4国間の相対的關係において、図2とは僅かな差はみられるものの、基本的には全く同様の集約結果となっている。

5. 持家層と借家層の比較（日本とタイ）

図4は持家層と借家層の階層を示す。日本とタイともに、持家層は借家層に比して経済階層が高く、住戸面積が広く、家族人数が多く(家族構成としては単身・夫婦が少なく核家族が多い)、世帯主年齢も高くなっている。

図5は基本項目における持家層と借家層の住意識を示す。日本では、a1持家長所における「財産指向」、a2投資性向における「投資指向」、a3住宅様式における「伝統指向」、a4集住形式における「戸建形式」の割合が持家層で高くなっているが、タイでは差がみられないか、あるいは逆転傾向(a2投資性向)となっている。一方、a5変化対応やa7家相性向について

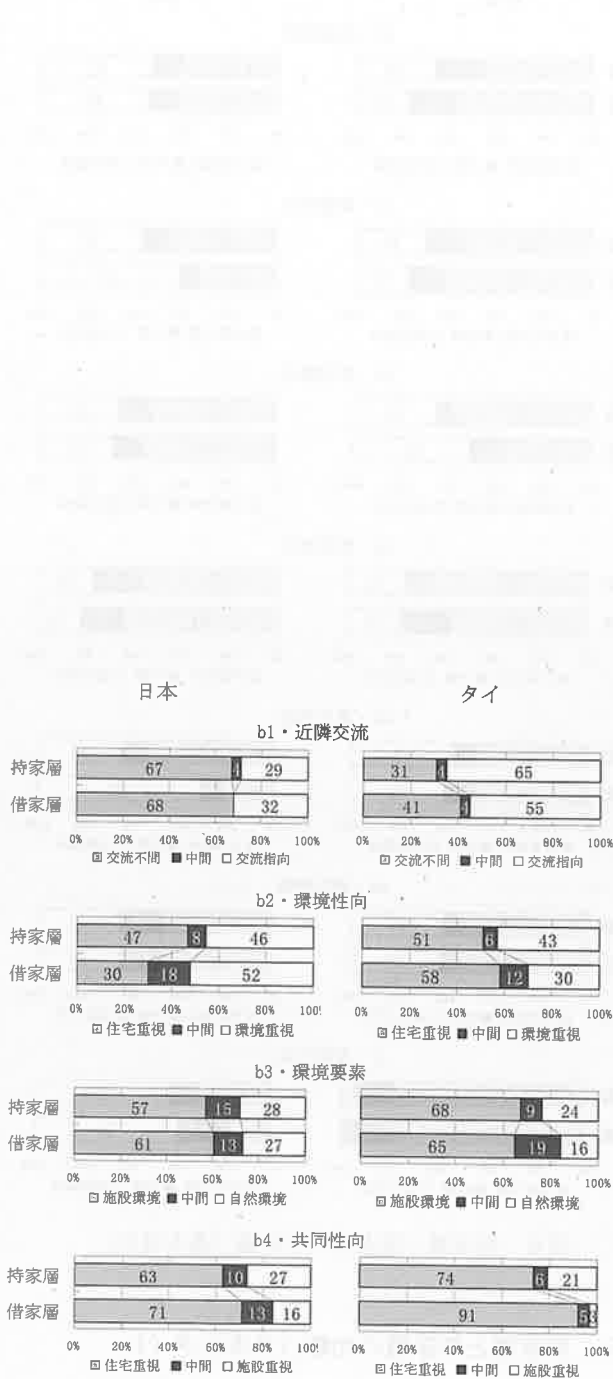


図6 持家層と借家層の住意識 (近隣項目)

ては、日本では差がみられないのに対して、タイでは「住替指向」「家相不問」の割合が持家層で高くなっている。A6 地位表現については、日本・タイともに差がみられない。

持家層と借家層での性格の違いが大きいのは、日本では a3 住宅様式(持家層は「伝統指向」、借家層は「現代指向」、タイでは a2 投資性向(持家層は「投資不問」、借家層は「投資指向」と a5 変化対応(持家層は「住替指向」、借家層は「改修指向」)である。

図6は近隣項目における持家層と借家層の住意識

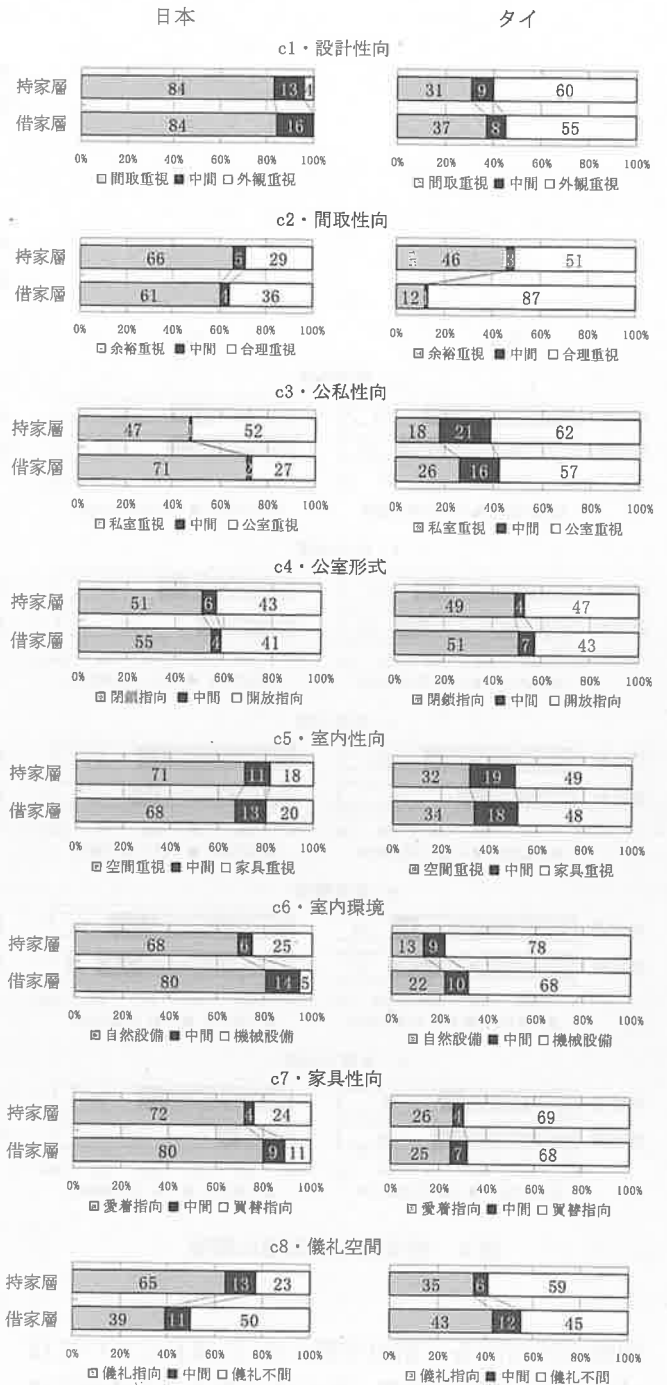


図7 持家層と借家層の住意識 (室内項目)

を示す。タイでは、b1 近隣交流における「交流指向」、b2 環境性向における「環境重視」、b3 環境要素における「自然環境」の割合が持家層で高くなっているが、日本では差がみられないか逆転傾向(b2 環境性向)となっている。b4 共同性向については、日本・タイともに「施設重視」は持家層の方が高くなっている。

持家層と借家層での性格の違いが大きいのは、日本の b2 環境性向(持家層は「住宅重視」、借家層は「環境重視」)である。

図7は室内項目における持家層と借家層の注意意識を示す。日本・タイともに、c1 設計性向、c4 公室形式、c5 室内性向の3項目については持家層と借家層の差はみられない。c3 公私性向、c6 室内環境、c7 家具性向の3項目については、日本では持家層の「公室重視」「機械設備」「買替指向」が顕著に高くなっているが、タイでは差が小さくなっている。

c2 間取性向については、逆にタイでは持家層の「余裕指向」が顕著に高くなっているが、日本では差が小さくなっている。一方、c8 儀礼空間については、日本では持家層の「儀礼指向」が強いのにに対して、タイでは逆転している。

持家層と借家層での性格の違いが大きいのは、日本ではc3 公私性格(持家層は「公室重視」、借家層は「私室重視」とc8 儀礼空間(持家層は「儀礼指向」、借家層は「儀礼不問」、タイではc2 間取性向(持家層は「余裕重視」、借家層は「合理重視」とc8 儀礼空間(日本とは逆に持家層は「儀礼不問」、借家層は「儀礼重視」)である。

6. おわりに

今回の調査対象は、必ずしも各国を代表するものではなく、階層的な偏りはあるものの、経済的中間層や持家層に限定してみると、注意意識の傾向には各国による違いがみられた。

以下に、本調査で得られた結果を列挙する。

- (1) 地理的にも経済の発展段階的にも互いに近い関係にある日本と韓国の注意意識の違いが顕著であり、日本では室内空間に対する愛着や非合理的指向を含む保守的で閉鎖的な注意意識が残されているのに対して、韓国では都市的で開放的な注意意識が形成されている。
- (2) タイについては、日本と同様に保守的で閉鎖的な側面も多く残されているが、室内空間に対しては韓国同様に合理的である。ただし、家相性向における「家相重視」の姿勢が最も強く、また、設計性向における「外観重視」の姿勢が特異的に高くなっている。
- (3) 台湾については、タイとは逆の性質を示し、室内空間に対する愛着や非合理的指向の強さは日本と同様であるが、都市的で開放的な注意意識は韓国と同様となっている。
- (4) 一般的に持家層と借家層の注意意識には大きな違いがみられ、今回分析した日本とタイにおいても、幾つかの項目で持家層と借家層注意意識が対照的性格を見せているが、その現れ方は日本とタイで異なっており、持家・借家の意味自体に

も国による違いが存在することが推察される。

今後は各国の住宅事情に関する統計を把握しながら、住宅事情を反映した調査対象の拡大と調査内容の精緻化が必要である。

謝辞

本研究は2012年、福井大学グローバル産業人材育成プログラムから助成を得て行ったものである。現地の調査実施にあたり、大阪市内3団地・釜山市内3団地・台北市内8団地・バンコク市内5団地の皆様には、度重なる多くのご協力をいただいた。また、台湾の雲林科技大学(Yunlin University)聶志高教授およびタイ王国のタンマサート大学(Thammasat University)桑野淳一客員教授と学生諸氏には、多大なるご教示とご助言をいただいた。ここに記して深甚の謝意を表す。

参考文献

- [1] 朱啓明：台北市の「国民住宅」における住み方に関する研究—居住者による入居時改修と居室の使われ方—、福井大学、博士論文、2010。
- [2] 朱啓明・朱政徳・桜井康宏：台北市の「国民住宅」における改修実態と居室の使われ方—台北市の「国民住宅」の住み方に関する調査研究・その1—、日本建築学会計画系論文集、No. 657, pp. 2527-2536, 2010。
- [3] 朱政徳・李宗翰・菊地吉信・桜井康宏：台北市における大規模積層集合住宅の住戸平面構成—台北市における大規模積層集合住宅に関する研究・その3—、日本建築学会計画系論文集、No. 616, pp. 15-21, 2007。
- [4] 朱政徳・李宗翰・菊地吉信・桜井康宏：台北市における大規模積層集合住宅の住棟構成—台北市における大規模積層集合住宅に関する研究・その2—、日本建築学会計画系論文集、No. 601, pp. 17-23, 2006。
- [5] 朱政徳・商聖宜・菊地吉信・桜井康宏：台北市における大規模積層集合住宅の供給実態—台北市における大規模積層集合住宅に関する研究・その1—、日本建築学会計画系論文集、No. 569, pp. 161-168, 2003。
- [6] SEO HYEMIN・松本直司：韓国のブランド集合住宅における住戸平面構成の特性に関する研究、日本建築学会大会学術講演梗概集、pp. 51-52, 2009。
- [7] 鈴木雅史・菱田紘子・垣花逸子・三浦丈典・田中智之・古谷誠章：現代韓国の集合住宅におけ

- る居住空間研究—家具配置の傾向にみる都市居住の形—, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp. 535-536, 2001.
- [8] 堀之内裕輔・張曉林・安森亮雄・三橋伸夫: 中国における集合住宅の平面構成の変化について—中国北京市集合住宅における平面構成と住まい方に関する研究—その 1—, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp. 29-30, 2010.
- [9] 金永男・宇杉和夫・李公朴: 中国集合住宅住戸の平面類型とその変化に関する研究—吉林省建築学科学生の体験された住戸プラン事例による調査—, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp. 61-62, 2004.
- [10] 東樋口護・デンパイブーン チャウィーワン・松田博幸・松田博幸: バンコク大都市の運河沿い居住地の変容, 日本建築学会計画系論文集, No. 551, pp. 245-252, 2002.
- [11] 田中麻里: タイの住宅における多目的な居間空間について, 日本建築学会関東支部研究報告集, No. 71, pp. 177-180, 2000.
- [12] 佐野こずえ・松田博幸・東樋口護・DENPAIBOON Chaweewan: タイ・水上住宅と居住者の生活スタイルに関する研究, 日本建築学会近畿支部研究報告集, No. 39, pp. 77-80, 1999.
- [13] 東樋口護・巽和夫・安在洛・松田博幸: タイ国の都市居住 3—日本・韓国・タイ国の公共集合住宅居住者の意識調査による比較—, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp. 805-806, 1991.
- [14] 富井正憲・川野久雄・吉田忠史・渋谷猛: 日本・韓国・台湾の旧住宅営団に関する建築学的研究—旧台湾住宅営団の住宅について—, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp. 23-24, 1991.
- [15] 佐野紀美子・城谷豊・桜井康宏・橋本史一: コーポラティブ住宅居住者の人間関係と生活実態—コーポラティブ住宅居住者の余暇生活グループ傾向と住様式・住意識の連関に関する研究—, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp. 105-106, 1991.
- [16] 西島芳子: 公営住宅の改善に関する居住者の住意識—低所得階層の住宅需要に関する研究—, 日本建築学会計画系論文報告集, No. 371, pp. 95-103, 1987.

フッ素化ポリ(ジフェニルアセチレン)誘導体の合成 および酸素透過性

佐藤 稔* 阪口 壽一* 橋本 保*

Synthesis and Oxygen Permeability of Fluorinated Poly(diphenylacetylene) Derivatives

Minoru SATO*, Toshikazu SAKAGUCHI* and Tamotsu HASHIMOTO*

(Received January 22, 2013)

High-molecular-weight poly(diphenylacetylene)s were synthesized by metathesis polymerization, and their membranes were prepared by solution casting. F-containing membranes were synthesized by fluorination of poly(diphenylacetylene) membranes using fluorine gas. Gas transport properties of these membranes were measured. Fluorination of Si-containing polymer by fluorine gas did not proceed, while the other polymers were fluorinated in the same conditions. Fluorination increased gas permeability of membranes, and the oxygen permeability coefficients of fluorinated polymer membranes were approximately twice as large as those before fluorination.

Key Words : Fluorination, Fluorine Gas, Membrane, Gas Permeability, Poly(diphenylacetylene)

1. 緒言

高分子膜は気体を透過させる性質を有し、気体の種類により透過係数が異なるため気体の分離に応用できる。様々な気体分離膜の中で酸素富化膜は、空気から酸素濃度が30～40%の空気を取り出すことを目的とする場合が多いため、酸素/窒素の分離比はそれほど高い必要はないが、効率良く酸素富化空気を得るために高い気体透過性が求められる。高気体透過性を有するポリマー膜の特徴として、広い分子鎖間隙を持つことが挙げられる。例えばポリ置換アセチレンは主鎖が剛直であり、側鎖に嵩高い置換基を持つ場合、置換基の立体反発により高い自由体積を有し高気体透過性を示す。^[1]またフッ素原子を多く含む化合物は相互の分子間力が弱く、揮発し易い、昇華し易い等の性質を示すため、フッ素原子を多く含む置換ポリアセチレンは分子鎖の凝集が妨げられ、疎な構造となり高気体透過性を示すと考えられる。^{[2],[3]}

そこで本研究では、より高い酸素透過性を示すポリマー膜の開発を目的としてポリ(ジフェニルアセチレン)誘導体へのフッ素ガスによるポリマー膜の直接フッ素化を検討した。

2. 実験

2.1 試薬

ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)の合成はナスフラスコにトリフェニルホスフィン(3.1 g, 0.012 mol), 塩化パラジウム(II)(1.1 g, 0.0060 mol), ジメチルホルムアミド(250 mL)を入れ攪拌しながら、オイルバスで60℃に加熱し、4時間攪拌後、氷水で冷やして結晶化させ、ろ過して結晶を回収した。結晶をメタノールで洗浄し、その後ジエチルエーテルで洗浄して、真空乾燥させた。

モノマー(1a)は日油株式会社から提供されたものを使用した。

その他のモノマー原料試薬、有機溶媒は市販品をそのまま使用した。

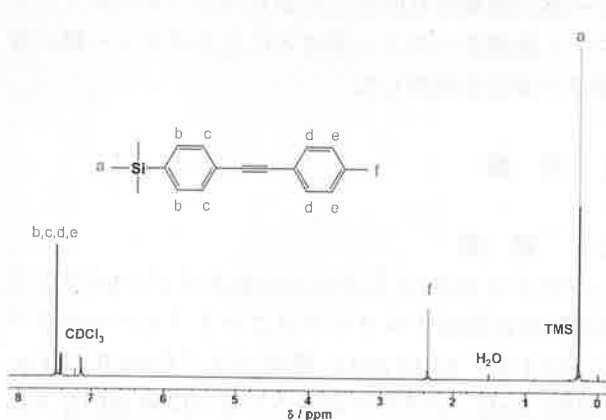
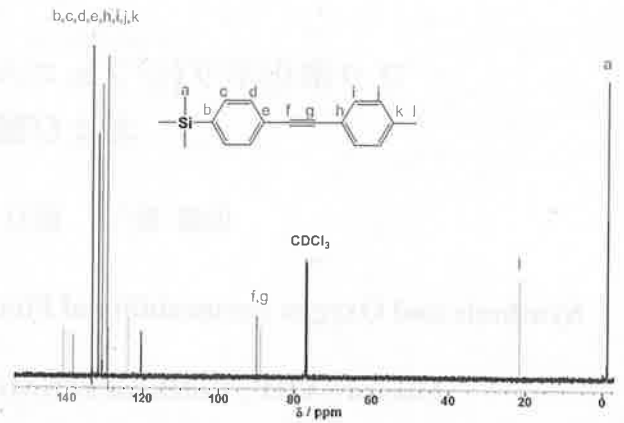
* 大学院工学研究科材料開発工学専攻

* Materials Science and Engineering Course, Graduate School of Engineering

2.2 モノマー合成

2.2.1 1-(*p*-メチルフェニル)-2-(*p*-トリメチルシリルフェニル)アセチレン(**1b**)の合成

三口フラスコに還流管を付け窒素置換し、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(2.0 g, 2.8 mmol), ヨウ化銅(I)(1.6 g, 8.4 mmol), トリフェニルホスフィン(1.4 g, 5.3 mmol)を入れ窒素置換した。そこに少量のトリエチルアミンに溶かした *p*-ヨードトルエン(25 g, 0.11 mol), *p*-トリメチルシリルアセチレン(20 g, 0.11 mol)の混合溶液を入れ、次いでトリエチルアミン(約 200 mL)を加え、室温で一晩攪拌した。トリエチルアミンを減圧留去した後、ジエチルエーテル(約 400 mL)を加え分液ロートに移して希塩酸で3回洗浄した。硫酸ナトリウムで脱水後ろ過し、溶媒を減圧留去した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィー(固定相:シリカゲル, 移動相:ヘキサン)により精製した(収率 92%)。生成物の ^1H および ^{13}C -NMR スペクトルを図1と図2に示す。

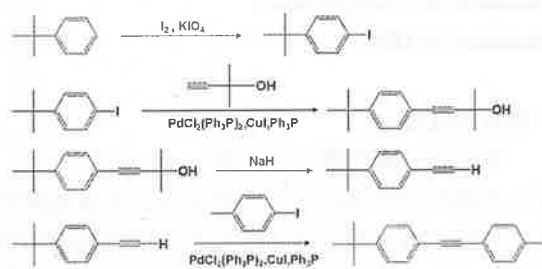
Scheme 1 Synthesis of monomer(**1b**)Figure 1. ^1H -NMR spectrum of **1b** in CDCl_3 Figure 2. ^{13}C -NMR spectrum of **1b** in CDCl_3 2.2.2 1-(*p*-*t*-ブチルフェニル)-2-(*p*-メチルフェニル)アセチレン(**1c**)の合成

三口フラスコに還流管を付け窒素置換し、*t*-ブチルベンゼン(25 mL, 0.16 mol)を酢酸(250 mL)に溶解させたものを入れ、硫酸(50 mL)を少しずつ加えた後、水(25 mL)を加え攪拌した。そこへヨウ素(20 g, 0.080 mol), 過ヨウ素酸カリウム(9.2 g, 0.040 mol)を加え、5時間オイルバス 80 °Cで攪拌した。反応後、溶液を分液ロートに移してジエチルエーテルを加えチオ硫酸ナトリウム水溶液で洗浄して硫酸ナトリウムで脱水した。得られた溶液を減圧蒸留(125 °C, 5 mmHg)した(収率, 71%)。

次に合成した *p*-ヨード-*t*-ブチルベンゼンから4-(*p*-*t*-ブチルフェニル)-2-メチル-3-ブチン-2-オールを合成した。三口フラスコに還流管を付け、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(0.56 g, 0.77 mmol), ヨウ化銅(I)(0.49 g, 2.3 mmol), トリフェニルホスフィン(0.45 g, 1.5 mmol)を入れ、窒素置換した。そこへ *p*-ヨード-*t*-ブチルベンゼン(20 g, 0.076 mol), 2-メチル-3-ブチン-2-オール(7.7 g, 0.090 mol)をそれぞれトリエチルアミン(150 mL)に溶解させたものを入れ、5時間オイルバス 80 °Cで攪拌した。トリエチルアミンを減圧留去した後、溶液を分液ロートに移してジエチルエーテルを加え希塩酸で洗浄して硫酸ナトリウムで脱水した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィー(固定相:シリカゲル, 移動相:ヘキサン)により精製した(収率, 86%)。

続いて水素化ナトリウムを用いて脱離を行い *p*-*t*-ブチルフェニルアセチレンを合成した。三口フラスコに還流管を付け、4-(*p*-*t*-ブチルフェニル)-2-メチル-3-ブチン-2-オール(14 g, 0.070 mol)を入れ、窒素置換した。そこへトルエン(300 mL)を入れた後、水素化ナトリウム(1.6 g, 0.070 mol)を少しずつ加え、3時間オイルバス 100 °Cで攪拌した。溶液を分液ロートに移してジエチルエーテルを入れ、希塩酸で洗浄して硫酸ナトリウムで脱水した。得られた粗生成物

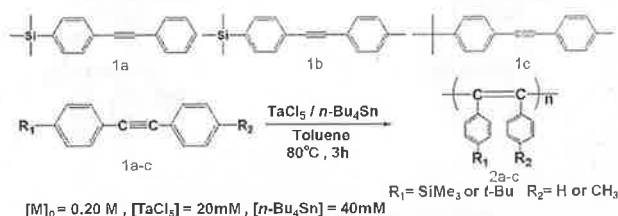
をカラムクロマトグラフィー(固定相:シリカゲル, 移動相:ヘキサン)により精製した(収率, 73%). 生成物に 1b と同様に *p*-ヨードトルエンとのカップリング反応を行い 1-(*p*-*t*-ブチルフェニル)-2-(*p*-メチルフェニル)アセチレン(1c)を合成した. 得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィー(固定相:シリカゲル, 移動相:ヘキサン)により精製した(収率, 59%). 全収率 26%. 生成物の ^1H および ^{13}C -NMR スペクトルを図 3 と図 4 に示す.



Scheme 2 Synthesis of monomers

2.3 重合

モノマー 1a-c の重合は乾燥窒素雰囲気下で三方コックを付けた 2 本のシュレンク管を用いて行った. モノマー濃度は 0.20 M で 1 本にはモノマー(1.0 g)とトルエン(4.0 mL). また一方には TaCl_5 (0.020 M)と $n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ (0.040 M)とトルエン(3.0 mL)を入れ 80 °C に加熱した. 80 °C になったら, モノマー溶液へ加えよく攪拌した. 3 時間で重合を停止してメタノールで再沈殿した. 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.



Scheme 3 Metathesis polymerization

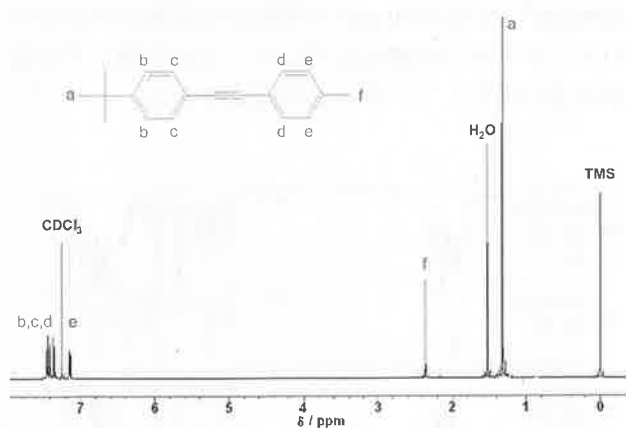


Figure 3. ^1H -NMR spectrum of 1c in CDCl_3

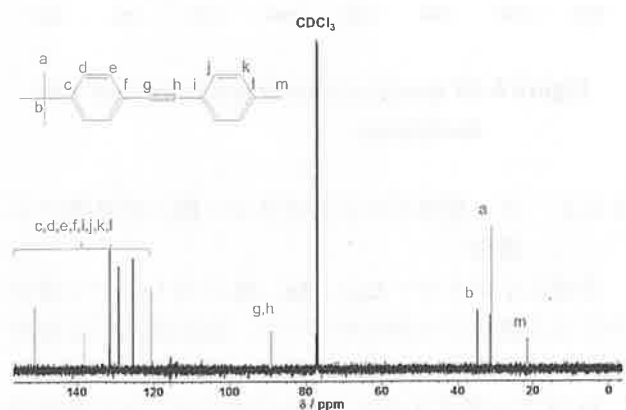


Figure 4. ^{13}C -NMR spectrum of 1c in CDCl_3

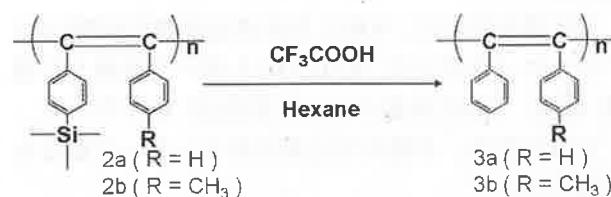
2.4 自立膜の調製

合成したポリマーをトルエンに溶解し, ガラスフィルターでろ過してガラスシャーレに移した. 2, 3 日常温で放置し溶媒を蒸発させ, シャーレからはがしてメタノールに 1 日浸し, 乾燥させた.

2.5 高分子反応

2.5.1 ポリマー膜の脱シリル化

製膜したシリル基を有するポリマー 2a, 2b をメタノールに 1 日浸し, 乾燥させた. ビーカーにトリフルオロ酢酸(20 mL), ヘキサン(20 mL)を入れ, 均一になるまで攪拌した. 溶媒が均一になったら乾燥させたポリマー膜を 24 時間浸した. 反応後メタノールに 1 日浸し, 乾燥させた.

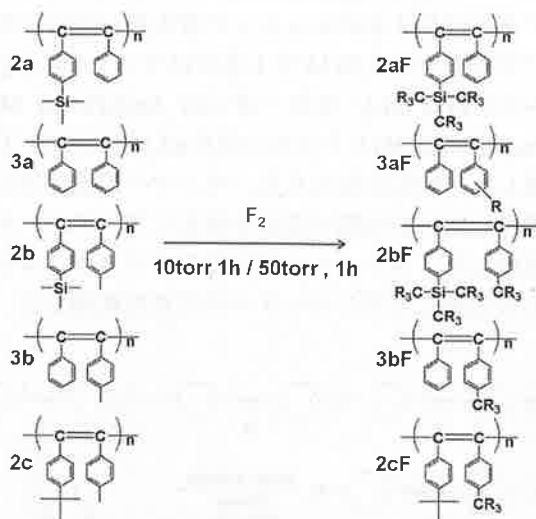


Scheme 4 Desilylation of membrane

2.5.2 フッ素ガスによるポリマー膜への直接フッ素化

ポリマー膜 2a, 2b をフッ素ガス 10 torr と 50 torr, 1 時間の条件でフッ素化させた. ポリマー膜 2c, 3a, 3b は 50 torr, 1 時間の条件でフッ素化させた. その後フッ素化したポリマー膜はメタノールに一日浸し,

その後真空乾燥した。



Scheme 5 Fluorination by F_2 -Gas

2.6 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, ゲル浸透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, それらのクロマトグラムから求めた.

核磁気共鳴スペクトルは, JEOL, LA-500, FT-NMR 分光計で溶媒に重水素化クロロホルムを用いて室温で測定した.

赤外吸収スペクトル(IR)は, Nicolet MAGNA 560 spectrometer を用いて測定した. 測定用サンプルは, KBr プレートにポリマーの薄膜を作製したものを使用した.

気体透過測定は, 本体に気体透過率測定装置(ツクバリカセイ株式会社, K-315-N)を用いて乾燥した窒素, 酸素, 二酸化炭素について常温(25 °C)で行った.

元素分析は, 京都大学元素分析センターに測定を依頼した.

3. 結果と考察

3.1 重合

モノマー(1a-c)は $TaCl_5/n-Bu_4Sn$ 触媒によりトルエン中で重合すると, それぞれ収率 80, 69, 75% と高く, 数平均分子量(M_n)も 2810000, 1810000, 221000 の高分子量ポリマーが得られた(表 1).

Table 1. Polymerization of 1a-c by $TaCl_5/n-Bu_4Sn$ ^{a)}

	Yield (%) ^{b)}	M_n ^{c)}	M_w / M_n ^{c)}
1a	80	2,810,000	2.25
1b	69	1,810,000	2.85
1c	75	221,000	3.69

a) In toluene at 80 °C for 3h; $[M]_0 = 0.20$ M,

$[TaCl_5]_0 = 20$ mM, $[n-Bu_4Sn]_0 = 40$ mM.

b) Methanol-insoluble product.

c) Measured by GPC.

3.2 高分子反応

3.2.1 ポリマー膜の脱シリル化

フェニル基のパラ位にトリメチルシリル基を有するポリマー 2a, 2b を脱シリル化した. 反応前のポリマー膜(2a, 2b), 反応後のポリマー膜(3a, 3b)の IR スペクトルを図 5 に示した. 反応前のポリマーのスペクトルに見られる, シリル基に由来する Si-C-H 1200 cm^{-1} , Ph-Si 1150 cm^{-1} の吸収が反応後のポリマーのスペクトルでは消失していることから脱シリル化が完全に進行していることが確認できた.

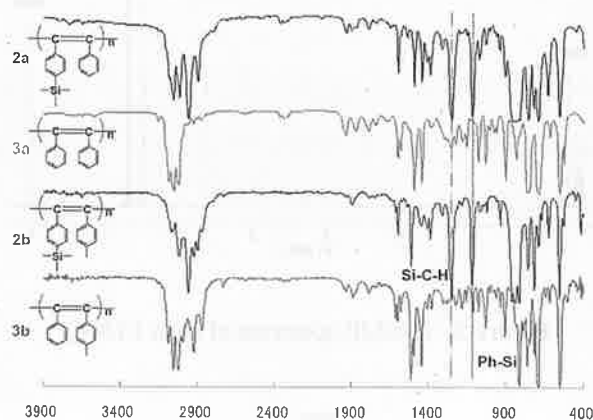


Figure 5. IR spectra of membranes before and after desilylation

3.2.2 フッ素ガスによるポリマー膜への直接フッ素化

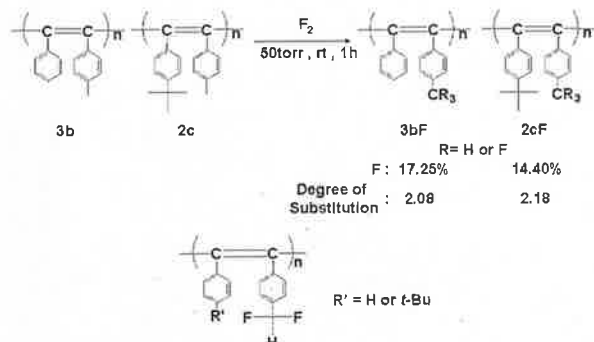
合成したポリマー 2a-c, 3a, 3b に対してフッ素ガスによる直接フッ素化を行った. 反応前, 反応後の IR スペクトル測定の結果を図 6 および図 7 に示す.

2a はフッ素ガスの圧力にかかわらず, 反応前後で吸収に変化は見られなかった. 2b は 10 torr ではあまり変化が見られないが, 50 torr ではシリル基由来の吸収が減少し, わずかではあるが C-F 結合の吸収が現れた. 脱シリル化とフッ素化が同時進行した, あ

るいはフッ素原子とシリル基の置換反応が考えられる (図 6).

3a では 1200 cm^{-1} 付近に C-F と考えられる吸収が現れたことからフッ素化の進行が確認できた. **3b**, **2c** も同様に 1200 cm^{-1} 付近に C-F と考えられる吸収が顕著に現れていることからフッ素化の進行が確認できた(図 7). **3b**, **2c** が最も強く C-F 結合の吸収を示したのは, フッ素化反応がラジカル的に進行するため, ラジカルが安定なベンジル位に水素を持つ構造であることが理由として考えられる.

また, フッ素化膜 **3bF**, **2cF** の元素分析では, ポリマー中のフッ素原子の含有率がそれぞれ 17.25%, 14.40%であった. この測定結果から置換度はそれぞれ 2.08, 2.18 であり, 繰り返し単位あたりに 2 個のフッ素原子を含む式 6 のような構造をとっていると考えられる.



Scheme 6 Fluorination by F_2 -Gas of **3b** and **2c**

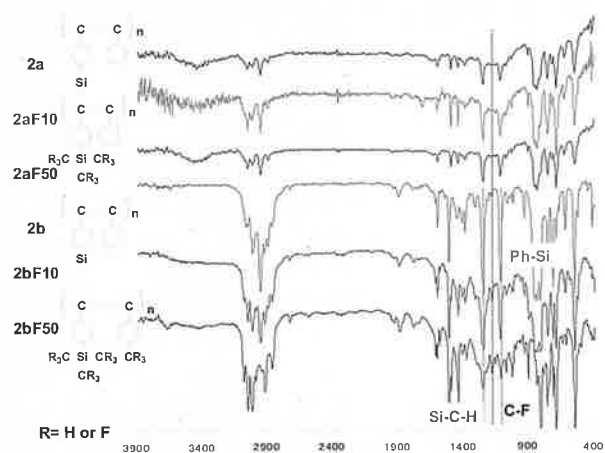


Figure 6. IR spectra of membranes before and after fluorination of **2a** and **2b** by F_2 -gas

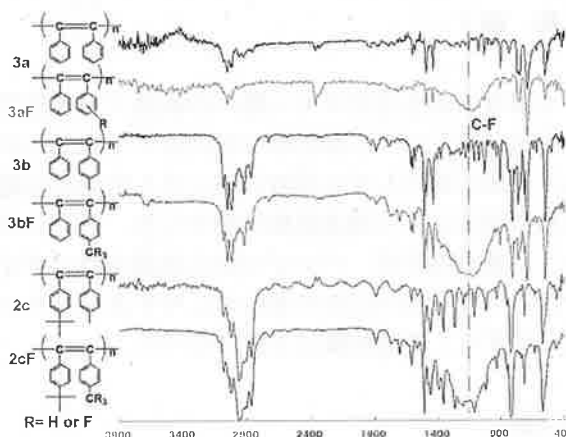


Figure 7. IR spectra of membranes before and after fluorination of **3a**, **3b** and **2c** by F_2 -gas

3.3 気体透過測定

透過測定の結果を表 2 に示した. 10 torr の条件のものは **2a**, **2b** 共に IR 測定に変化が見られなかったため, 透過測定は行わなかった.

50 torr の条件でフッ素化した場合, フッ素化前後で **2a** は IR 測定に変化がなかったことと同様に透過係数にも変化はなかった. **2b** は反応前後で透過係数が減少した. これはフッ素化でなく脱シリル化が起こり, 嵩高いトリメチルシリル基の脱離によって間隙が狭まったためであると考えられる.

3a, **3b**, **2c** はフッ素化後に透過係数が上昇した. これらはポリマー内にフッ素が導入されたため, 分子鎖の凝集が妨げられ, 間隙が広がったためだと考えられる. **3a** に比べ **3b**, **2c** のほうがより透過係数が上昇したことは, **3b**, **2c** がベンジル位に水素を持ったためラジカル反応が起こりやすく, フッ素化がより進行したためと考えられる.

Table 2. Gas permeability coefficients of membranes

Polymer	$P_{\text{N}_2}^{\text{a)}$ (barrer)	$P_{\text{O}_2}^{\text{a)}$ (barrer)	$P_{\text{CO}_2}^{\text{a)}$ (barrer)	$P_{\text{N}_2} / P_{\text{O}_2}$
2a	916	1740	6470	1.9
2aF50	878	1690	6490	1.9
2b	682	1340	4560	2.0
2bF50	530	850	2450	1.5
3a^{b)}	413	910	-	2.2
3aF	736	1410	4610	1.9
3b	690	1220	4650	1.8
3bF	1120	2160	8130	1.9
2c	619	1200	4390	1.9
2cF	1340	2220	7850	1.7

a) In the units of $1 \times 10^{-10} \text{ cc(stp) cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$ (= 1 barrer).

b) Date from reference [3].

4. 結 論

フッ素ガスによるポリマー膜への直接フッ素化では、トリメチルシリル基を持つものはフッ素化しにくく、反応が進行しても同時に脱シリル化反応も起こるため結果として透過係数は減少した。トリメチルシリル基を持たず、ベンジル位に水素を持つポリマーはそのラジカル反応の進行のしやすさからフッ素化しやすく、透過係数は2倍になった。

参考文献

- [1] Nagai, K.; Masuda, T.; Nakagawa, T.; Freeman, B.; Pinnau, I. *Prog. Polym. Sci.*, **2001**, *26*, 721-798.
- [2] 伊藤 亮太, 卒業論文, 福井大学工学部材料開発工学科 **2010**.
- [3] Sakaguchi, T.; Sanda, F.; Shiotsuki, M.; Freeman, B. D.; Masuda, T. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8327-8332.

試料名	透過係数 (初期)	透過係数 (フッ素化後)	透過係数 (脱シリル化後)	備考
PMMA	1.0	1.0	1.0	参照
PMMA-TMS	1.0	0.5	1.0	脱シリル化後
PMMA-Bz	1.0	2.0	2.0	フッ素化後
PMMA-TMS-Bz	1.0	0.5	1.0	脱シリル化後
PMMA-TMS-Bz-F	1.0	2.0	2.0	フッ素化後
PMMA-TMS-Bz-F	1.0	0.5	1.0	脱シリル化後
PMMA-TMS-Bz-F	1.0	2.0	2.0	フッ素化後
PMMA-TMS-Bz-F	1.0	0.5	1.0	脱シリル化後
PMMA-TMS-Bz-F	1.0	2.0	2.0	フッ素化後
PMMA-TMS-Bz-F	1.0	0.5	1.0	脱シリル化後

ポリ(ジフェニルアセチレン)誘導体のニトロ化とアミノ化 および生成ポリマーの特性

篠田 祐作* 阪口 壽一* 橋本 保*

Nitration and Amination of Poly(diphenylacetylene)s and Their Properties

Yusaku SHINODA*, Toshikazu SAKAGUCHI* and Tamotsu HASHIMOTO*

(Received January 22, 2013)

Poly[1-phenyl-2-[*p*-(trimethylsilyl)phenyl]acetylene] [PTMSDPA] was synthesized by metathesis polymerization. PTMSDPA was nitrated using the mixture of sulfuric acid and nitric acid to give a nitrated polymer. Amination of the nitrated polymer was achieved by the reduction of nitro groups with $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ using polymer membrane. Nitration and Amination were confirmed by comparison of IR spectra before and after reaction, although the molecular weights of polymers were decreased during nitration reaction. Nitrated poly(diphenylacetylene) exhibited high gas permeability. Aminated polymers was much higher the CO_2 permselectivity of than that of the other poly(diphenylacetylene)s. Aminated polymers exhibited high CO_2 permselective and relatively high gas permeability, and hence they are promising candidates for CO_2 separation membranes.

Key words : Poly(diphenylacetylene), Gas Separation, Gas Permeability, Nitration, Amination Membrane

1. 緒言

気体の分離・回収技術は排出される CO_2 を抑制し地球温暖化防止に応用することが可能なことから研究が進められている。特に高分子材料を用いた膜分離法は吸収法、吸着法といったアミン系溶液や固体の吸着剤を用いる方法に比べ分離装置がシンプルかつコンパクトで保守が容易という利点があり、さらにプロセスが省エネルギー・低コストで済むため実用化が期待されている。^[1]そのため分離技術を発展させていくためには高い気体透過性と共に目的の気体に対する高い分離性能を有する新素材を開発することが不可欠である。

多様な高分子の気体透過性が研究されている中でもポリ[1-フェニル-2-[*p*-(トリメチルシリル)フェニル]アセチレン][PTMSDPA]を始めとするポリ(ジフェニルアセチレン)[PDPA]類は主鎖が二重結合で構成され剛直であることや側鎖に嵩高い置換基を持つことから立体障害が生まれ、多くの間隙を有している。それにより高い気体透過性を示すことが知られている。^{[2]-[5]}また当研究室では以前からPDPA類に対しスルホン酸基など極性基を導入することで二酸化炭素分離能を示すことを報告している。^{[6]-[9]}そこで極性基として二酸化炭素と相互作用を持ち、高い親和性を示すアミノ基を導入することで高い二酸化炭素選択性・気体透過性を示す気体分離膜材料となることが期待される。^{[10]-[13]}しかしPDPA類のような二置換アセチレンの重合に用いられる触媒はタンタル、ニオブなどの前周期遷移金属塩化物に限られ、これらの触媒は極性基の存在下で失活す

*大学院工学研究科材料開発工学専攻

* Materials Science and Engineering Course, Graduate School of Engineering

るため極性基を有するモノマーの直接重合によりポリマーを得ることは容易ではない。そのため前駆体となるポリマーを合成し、その後高分子反応を用いることで様々な極性基の導入を行ってきた。

本研究では高分子反応を用いた PTMSDPA のニトロ化およびアミノ化を検討し、得られた生成ポリマーの特性や気体透過性・CO₂/N₂ 選択性などを調べることを目的とした。

2. 実験

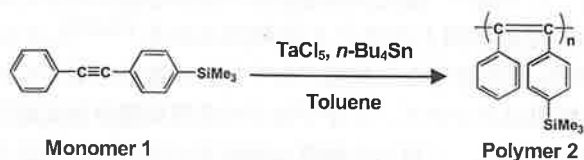
2.1 試薬

トルエンは塩化カルシウム中で一晚乾燥後、水素化カルシウム上で2回蒸留を行った。テトラ *n*-ブチルスズは水素化カルシウム上で1回減圧蒸留し、褐色アンブルに分けて使用した。五塩化タンタルは窒素雰囲気下で褐色アンブルに分けて使用した。ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)は以下のように合成した。ナスフラスコにジメチルホルムアミド(250 mL)、トリフェニルホスフィン(3.1 g)、塩化パラジウム(II)(1.1 g)を加え60 °Cに加熱しながら4時間攪拌した。その後室温で冷ましてから氷水上で冷却し結晶化させた。黄色結晶はろ過によって回収しメタノールとジエチルエーテルで洗浄後、真空乾燥したものを使用した。*p*-トリメチルシリルジフェニルアセチレン(モノマー1)は日油株式会社より提供されたものを使用した。

その他の試薬は市販品をそのまま使用した。

2.2 重合

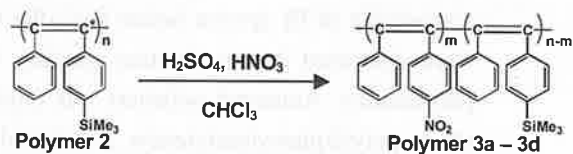
重合条件は窒素雰囲気下[M]₀ = 0.50 M, [TaCl₅] = 40 mM, [*n*-Bu₄Sn] = 80 mM, トルエン中80 °Cで24時間行った。手順は以下の通りである。シュレンク管にTaCl₅(0.11 g), *n*-Bu₄Sn(0.8 mL), トルエン(4.0 mL)を入れ、触媒溶液を調製した。フラスコにモノマー1(1.0 g)とトルエン(4.0 mL)を入れ、モノマー溶液を調製した。モノマー溶液と触媒溶液は80 °Cで10分間加熱した。次いでモノマー溶液に触媒溶液を加えて、80 °Cで24時間重合した。その後少量のメタノールを加えて重合を停止させた。得られたポリマー2は大過剰のメタノールで再沈殿し、ガラスフィルターによって回収してからデシケーターを用いて真空乾燥した。収率は重量法により求めた。



Scheme 1. Polymerization of monomer 1

2.3 ニトロ化

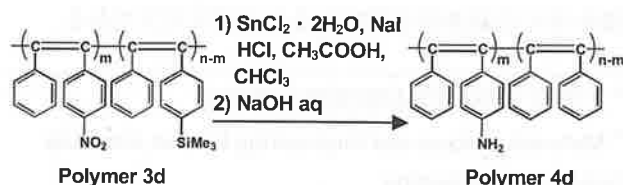
ニトロ化は文献を参考に以下の通りに行った。^{[12]-[13]} 三方コックと還流管を付けた三口フラスコに乾燥窒素雰囲気下でポリマー2(0.5 g)[モノマーユニット換算 2.0 × 10³ mol]とクロロホルム(230 mL)を入れ0 °Cで攪拌した。2つの100 mL サンプル管それぞれにポリマーのユニットモル数に対して100当量の硫酸(11 mL)と、クロロホルム(10 mL)硝酸(9.1 mL)とクロロホルム(10 mL)を入れ、0 °Cに冷却した。冷却後、硝酸クロロホルム溶液に硫酸クロロホルム溶液を発熱しないようにゆっくり攪拌しながら加え、再度冷却した。その後窒素流入下でポリマー溶液にゆっくりと流し込んだ。反応時間を30分、1時間、2時間、3時間と変化させて反応を行い、それぞれ3a, 3b, 3c, 3dとした。反応終了後、反応溶液にメタノールを加え反応を停止させた。続いて多量のメタノールにポリマー溶液を注ぎ生成ポリマーを析出、沈殿させた。メタノール不溶部はガラスフィルターにより濾過した。回収したポリマーは再度THFに溶かし、多量の水で再沈殿を行い精製した。得られたポリマーはデシケーターを用いて真空乾燥した。



Scheme 2. Nitration of polymer 2

2.3 アミノ化

アミノ化は文献を参考に以下の通りに行った。^{[12]-[13]} 三方コックと還流管を付けた三口フラスコに乾燥窒素雰囲気下でニトロ化ポリマー3d(0.3 g)とクロロホルム(15 mL)を加え60 °Cで攪拌した。SnCl₂ · 2H₂O(30 g)とNaI(1.0 g)を溶かした塩酸(48 mL)と酢酸(24 mL)の混合溶液を窒素流入下でポリマー溶液にゆっくりと流し込んだ。15分後少量のメタノールを加え、それから3時間攪拌し続けた。反応終了後、反応溶液を室温まで冷却してから2N NaOH溶液に注いでポリマーを沈殿させた。析出したポリマーはガラスフィルターで回収し、中性になるまで水で数回洗浄した。生成ポリマーは再度クロロホルムに溶かしメタノールに再沈殿させることによって精製した。その後デシケーターを用いて真空乾燥し、得られたポリマーは4dとした。



Scheme 3. Amination of nitrated polymer 3d

2. 4 膜調製

ポリマー2はトルエン溶液(0.25 wt%), 3a-3dはクロロホルム溶液(0.6 wt%)による溶媒キャスト法で製膜を行った。ポリマー溶液を調製し、セライトを敷き詰めたガラスフィルターでろ過してシャーレに流し込んだ。数日間室温で静置し、溶媒を蒸発させて膜を得た。

2. 5 膜反応によるアミノ化

三方コックと還流管を付けたセパラブルフラスコにニトロ化ポリマー膜3d(0.085 g)を入れN₂置換後, 60 °CでSnCl₂・2H₂O(8.5 g)とNaI(0.29 g)を溶かした塩酸(14 mL)と酢酸(6.8 mL)の混合溶液をN₂流入下で注ぎ膜を浸した。3時間反応後, ポリマー膜を2N NaOH溶液に浸し数回洗浄した。続いて水で数回洗浄し, ポリマー膜をメタノールに一晩浸した。室温下で一日乾燥させアミノ化ポリマー膜4dを得た。ポリマー3a, 3bでも同様の反応を行い, 得られたポリマーを4a, 4bとした。

2. 7 測定

生成したポリマーの分子量分布はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて測定し, 標準ポリスチレンにより作成した検量線からポリマーの重量平均分子量 M_w , 数平均分子量 M_n , 多分散度 M_w/M_n をポリスチレン換算で求めた。GPCの本体にはSHIMADZU LC-10AD, 示差屈折計にはSHIMADZU RID-6Aを使用した。カラムにはShodex A-80M 2本とShodex KF-8025 1本を使用し, カラム温度室温でTHF溶媒を用いて流速1.0 mL/minで測定した。

赤外線吸収スペクトル(IR)はNicolet MAGNA 560 spectrometerを用いて測定した。

気体透過率は気体透過率測定装置(理化精機工業株式会社, K-315-N)を用いて常温(25 °C)でN₂, O₂, CO₂について測定した。膜密度は硝酸ナトリウム水溶液中で膜の浮力を測定, 膜の体積を計算して測定した。

3. 結果と考察

3. 1 重合

モノマー1の重合結果を表1に示す。1からは高収率でポリマー2を得ることが出来た。ポリマー2は高分子量体で, 自立膜の形成が可能であった。

Table 1. Result of polymerization^{a)}

Monomer	Yield(%) ^{b)}	M_w	M_n	M_w/M_n
1	93	2,060,000	429,000	4.81

a) At 80 °C for 24 h,

[M]₀ = 0.5 M, [TaCl₅] = 40 mM, [n-Bu₄Sn] = 80 mM.

b) Methanol-insoluble product.

3. 2 ニトロ化

ポリマー2およびポリマー3a-3dのGPCによる分子量の測定結果を表2に, またニトロ化反応前後の各ポリマーのIRスペクトルを図1に示す。IRから1350 cm⁻¹のNO₂基由来の吸収がニトロ化反応後のIRスペクトルで現れていることからポリマー3a-3dにおいてNO₂基が導入されたことが確認できた。また反応時間が伸びるにつれてNO₂基由来の吸収が徐々に強くなった。各ニトロ化ポリマーの元素分析結果からニトロ化はそれぞれ, 13%, 32%, 33%, 41%の進行していることが分かった。また1100 cm⁻¹付近に見られるSiMe₃基とベンゼン環の結合に由来する吸収が反応後に減少していた。IRのC=C結合の吸収を基準に吸収強度を比較して脱シリル化度を求めた結果, 最大54%のSiMe₃基が脱離していることが分かった。

GPCの結果からニトロ化反応後, 生成ポリマーの分子量が大きく減少していた。これはニトロ化反応に用いた硫酸などの強酸によってポリマー主鎖の分解が生じているためであると考えられる。ニトロ化の反応時間が長くなるにつれて, 分子量低下や多分散度の増加が見られ, 主鎖分解がより進行していると考えられる。

Table 2. Molecular weight of polymers

Polymer	Time (hour)	M_w	M_n	M_w/M_n
2	-	2,060,000	429,000	4.81
3a	0.5	355,000	105,000	3.36
3b	1	248,000	25,600	9.67
3c	2	689,000	49,400	13.94
3d	3	601,000	53,300	11.27

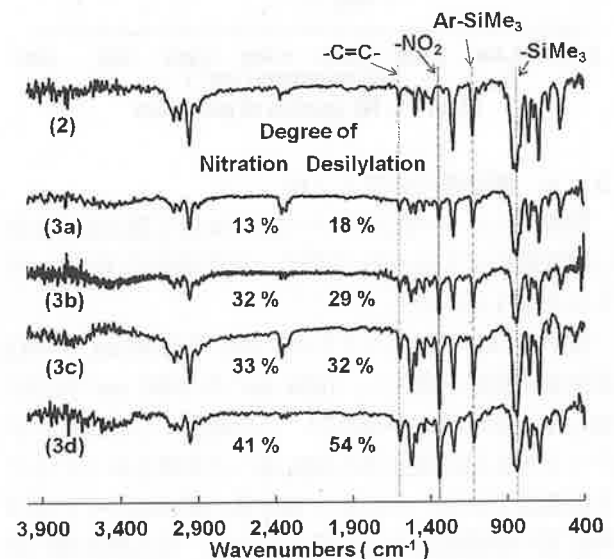


Figure 1. IR spectra of polymers

3. 3 アミノ化

ポリマー3d およびポリマー4d の GPC による分子量の測定結果を表 3 に、アミノ化反応前後の IR スペクトル測定結果を図 2 に示す。

ポリマー3d の IR スペクトルで見られた 1350 cm^{-1} の NO_2 基由来の吸収が反応後の 4d の IR スペクトルでは完全に消失していた。さらに 4d において 1600 cm^{-1} や 3400 cm^{-1} 付近に NH_2 基由来と見られる吸収が現れていることから還元反応により NO_2 基が還元され NH_2 基に変換されたことが確認できた。また 1100 cm^{-1} 付近の SiMe_3 基とベンゼン環の結合に由来する吸収が反応後消失したことからほぼ脱シリル化したことが分かった。

得られたアミノ化ポリマー4d はあらゆる溶媒に不溶となってしまったため GPC による分子量の測定を行うことが出来なかった。

Table 3. Molecular weight of polymers

Polymer	M_w	M_n	M_w/M_n
2	2,060,000	429,000	4.81
3d	601,000	53,300	11.27
4d	Insoluble		

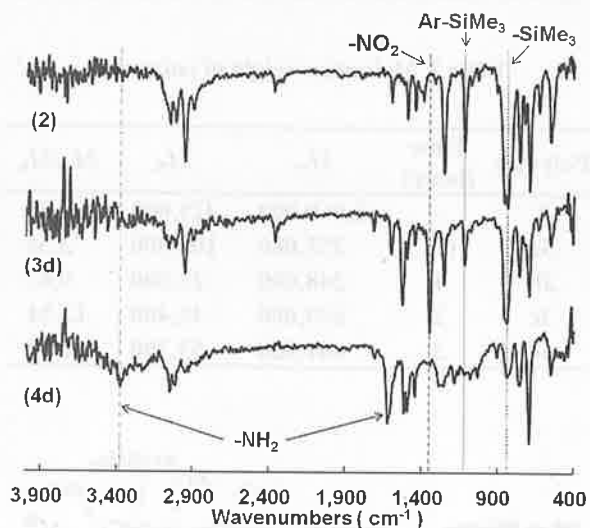


Figure 2. IR spectra of polymers

3. 4 膜状態でのアミノ化

製膜したニトロ化ポリマー3d に対して還元反応を行い膜状態のポリマー4d を得た。反応前後の IR スペクトルを図 3 に示す。

反応後、4d の IR スペクトルにおいて 1350 cm^{-1} の NO_2 基由来の吸収が消失し、 1600 cm^{-1} や 3400 cm^{-1} 付近に NH_2 基由来の吸収が現れた。この結果から膜反応においても NO_2 基が還元され NH_2 基へと変換されていることが確認できた。これより NO_2 基の置換度がそのまま NH_2 基の置換度になると考えられる。また膜状態においても 1100 cm^{-1} 付近に見られる SiMe_3 基とベンゼン環の結合に由来する吸収が消失しているため脱シリル化

がほぼ完了していることも分かった。4a, 4b の IR についても同様の変化が見られたためこれらもアミノ化および脱シリル化が完全進行していることが確認できた。

膜状態での反応前後では膜がかなり縮小したものの損傷などは見られなかった。そのため還元反応による主鎖分解は生じていないと考えられるが、GPC による分子量の測定が行えないため確認することは出来なかった。反応後に膜が縮小したのは、 NO_2 基から NH_2 基に変換されたことで分子間力が強まり、また脱シリル化によって嵩高い SiMe_3 基が失われたことで間隙が小さくなったためと考えられる。しかしながら 4d については前駆体ポリマーである 3d の製膜自体が困難であったため、気体透過測定が可能な自立膜を得ることが出来なかった。

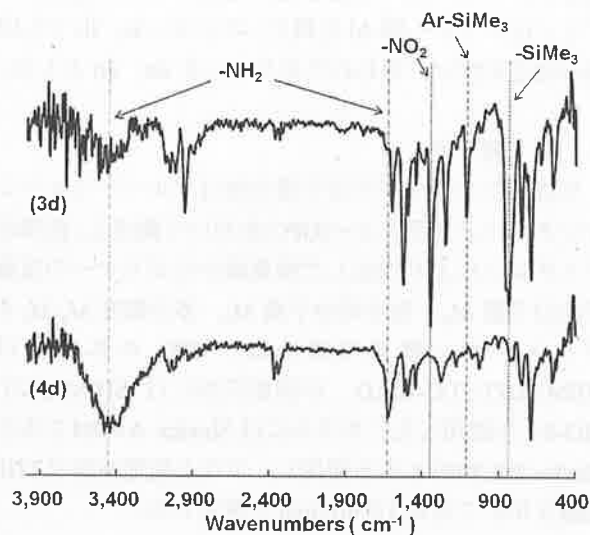


Figure 3. IR spectra of polymers

3. 5 溶解性

各ポリマーの溶解性を表 4 に示す。ポリマー2 はクロロホルムなど極性の低い溶媒に可溶で、メタノールのような極性の高い溶媒には不溶だった。ニトロ化ポリマーはニトロ化の反応時間が伸びるのに伴い溶解性が悪くなり、クロロホルムや THF にある程度溶解するだけであった。これは反応時間が長くなったことで、溶解性を向上させていた SiMe_3 基の脱離がより進行したためであると考えられる。アミノ化ポリマーは脱シリル化が完全に進行しており、あらゆる溶媒に不溶であった。

Table 4. Solubility of the resultant polymers

Polymer	Hexane	Toluene	Et_2O	CHCl_3	EtAc	THF	Acetone	DMF	DMSO	MeOH	H_2O
2	△	○	○	○	×	○	×	×	×	×	×
3a	×	○	○	○	×	○	×	×	×	×	×
3b	×	△	×	△	△	△	×	△	×	×	×
3c	×	×	×	△	△	△	×	○	×	×	×
3d	×	△	×	△	○	○	×	○	×	×	×
4d	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

○:soluble △:partly soluble ×:insoluble

3. 6 気体透過性

各ポリマーの N_2 , O_2 , CO_2 に対する気体透過性を表 5 に示す。ニトロ化ポリマー3a-3d は反応前に比べて気体透過性が増加した。また反応時間が長くなるにつれて気体透過性は徐々に減少し、気体選択性は増加していく傾向を示した。 NO_2 基が導入されたことやニトロ化反応の際に一部、脱シリル化が進行したことで間隙が増えたためと考えられる。しかし、脱シリル化の程度が大きくなると逆に間隙は減少してしまった。

一方、アミノ化ポリマー4a, 4b はポリマー2 やニトロ化ポリマー3a, 3b に比べて気体透過性は減少したが、気体選択性は大きく増加した。4d は十分に気体透過測定を行える膜が得られなかったため測定できなかった。膜状態で脱シリル化して得られたポリ(ジフェニルアセチレン)[PDPA]膜の気体透過性と比較しても今回得られたアミノ化ポリマーは明らかに高い二酸化炭素選択性を示していることから導入した NH_2 基と二酸化炭素の相互作用が選択性を向上させていると考えられる。気体透過性の減少についてはアミノ化の際に脱シリル化が生じ透過性を向上させていた間隙が減少したためであると考えられる。

今回得られたアミノ化ポリマー膜 4a, 4b は反応前のポリマー2 やニトロ化ポリマー3a, 3b に比べて比較的高い気体透過性を維持したまま CO_2/N_2 選択性が向上したことが分かった。

Table 5. Gas permeation of the resultant polymers

Polymer	DS ^{a)} (%)	PN_2 ^{b)}	PO_2 ^{b)}	PCO_2 ^{b)}	PO_2/PN_2	PCO_2/PN_2	ρ (g/cm^3)
2	-	960	1800	6700	1.9	7.0	0.906
3a	13	1000	1800	7400	1.8	7.4	0.938
3b	32	1800	3100	12000	1.7	6.7	0.908
3c	33	1400	2600	11000	1.9	7.9	0.927
3d	41	1100	2100	9800	1.9	8.9	0.955
4a	13	110	350	1800	3.2	16	1.075
4b	32	76	260	1500	3.4	20	1.064
PDPA ^{c)}	-	800	1300	5300	1.6	6.6	-

a) Degree of substitution.

b) In the units of $1 \times 10^{-10} \text{ cc(stp) cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$
(= 1 barrer).

c) Date from reference [14].

4. 結論

モノマー1 をメタセシス重合させ、ポリマー2 を高分子量、高収率で得た。ポリマー2 に対して反応時間を変えてニトロ化反応を行うことで NO_2 基の置換度の異なるニトロ化ポリマー3a-3d を合成することが出来た。ニトロ化の際に主鎖分解が生じ、生成ポリマーの分子量は大きく減少したが、今回得られたニトロ化ポリマー3a-3d は自立膜を調製することが可能だった。

ニトロ化ポリマー3a, 3b, 3d に対して還元反応を行い、アミノ化ポリマー4a, 4b, 4d を合成した。生成ポリマーはあらゆる溶媒に不溶であり GPC による分子量測定や製膜は出来なかった。膜状態で同様の還元反応を行いアミノ化ポリマー膜 4a, 4b, 4d を得た。

ニトロ化後、各気体に対する透過性が若干向上した。またニトロ化度が増加するのに伴い CO_2/N_2 選択性が徐々に増加する傾向を示した。一方、アミノ化ポリマー膜 4a, 4b は他のポリマー2 やニトロ化ポリマー3a-3d に比べて二酸化炭素選択性が大きく増加し、気体透過性は減少した。膜反応により脱シリル化して得られた PDPA 膜に比べても高い CO_2/N_2 選択性を示していることから、導入した NH_2 基が CO_2 とのみ相互作用することでポリマー膜への CO_2 の溶解性が向上したためであると考えられる。透過性の減少は脱シリル化により間隙が減ったためと考えられる。

今回得られたアミノ化ポリマー膜 4a, 4b は他のポリマー膜に比べて高い CO_2/N_2 選択性や比較的高い気体透過性を示すことが分かった。

参考文献

- [1] 高木 正人 : 生産と技術, **64**, 25, (2012).
- [2] T. Masuda, and T. Sakaguchi : *Mirai Zairyo*, **6**, 26, (2006).
- [3] T. Masuda, and T. Higashimura : *Adv. Polym. Sci.*, **81**, 122, (1987).
- [4] H. Kouzai, T. Masuda, and T. Higashimura : *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **32**, 2523, (1994).
- [5] K. Nagai : *Koubunshi Ronbunshu*, **61**, 420, (2004).
- [6] H. Lin, T. Kai, B. D. Freeman, S. Kalakkunnath, and D. S. Kalika : *Macromolecules*, **38**, 8381, (2005).
- [7] T. Sakaguchi, K. Kameoka, and T. Hashimoto : *Polym. Bull.*, **441**, 60, (2008).
- [8] T. Sakaguchi, K. Kameoka, and T. Hashimoto : *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 3504, (2009).
- [9] T. Sakaguchi, K. Kameoka, and T. Hashimoto : *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **47**, 6463, (2009).
- [10] K. Ghosal, R. T. Chern, and B. D. Freeman : *Macromolecules*, **29**, 4360, (1996).
- [11] S. Shishatskiy, J. R. Pauls, S. P. Nunes, and K. Peinemann : *J. Membr. Sci.*, **359**, 44, (2010).
- [12] Y. S. Bhole, P. B. Karadkar, and U. K. Kharaul : *Eur. Polym. J.*, **43**, 1450, (2007).
- [13] Y. Pan, Y. Huang, B. Liao, and G. Cong : *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1111, (1996).
- [14] T. Sakaguchi, K. Yumoto, M. Shiotsuki, F. Sanda, M. Yoshikawa, and T. Masuda : *Macromolecules*, **38**, 2704, (2005).

フルオレンを含む新しいポリマーの合成とその気体透過性

室賀 樹興* 阪口 壽一* 橋本 保*

Synthesis of Novel Polymers Containing Fluorenes and Their Gas Permeability

Tatsuoki MUROGA*, Toshikazu SAKAGUCHI* and Tamotsu HASHIMOTO*

(Received January 22, 2013)

To develop new membrane materials, poly(fluoreneethynylene)s [PFEs] having alkyl groups at 9-position of fluorene were synthesized by ADIMET polymerization. PFEs with 2-ethylhexyl groups (**2a**) and dodecyl groups (**2b**) were obtained in high yields and their weight-average molecular weights were as high as 524,000 and 781,000, respectively. The obtained polymers were soluble in CHCl_3 and partly soluble in toluene and THF. Polymer (**2d**) was synthesized by Pd/Cu-catalyzed polymerization. The free-standing membranes of (**2a**) and (**2d**) could be prepared by solvent-casting method, and the gas permeability was measured. Their gas permeability was almost the same as that of poly(*p*-phenyleneethynylene)s reported previously.

Key words: ADIMET Polymerization / Membrane / Gas Permeability / Gas Separation / Fluorene

1. 諸言

膜による気体分離は省エネルギー、低コストなどの利点があるため実用化が求められる技術である。現在までに置換ポリアセチレン、ポリイミド、ポリスルホンなど様々な種類のポリマーが合成され、気体分離膜材料及び気体富化膜材料への応用が検討されてきた。^{[1]~[4]} 効率的に気体の分離を実現するためには気体透過速度が大きく、気体透過選択性が高い気体分離膜が必要とされている。我々の研究室ではポリ(パラフェニレンビニレン) [PPV]、ポリ(パラフェニレンエチニレン) [PPE] など主鎖に芳香環、二重結合、三重結合といった剛直な成分を有する高分子膜を報告した。気体透過速度の向上のためには、そのようなポリマーの側鎖に嵩高い置換基を有していることが重要であると分かってきた。^{[5]~[7]} 最近、高分子の主鎖にねじれ部分を有することで高分子鎖同士のパッキングの制御を行い、非常に高い気体透

過性を有するポリマーが得られると報告されている。それらのポリマーは間隙の非常に大きなポリマー膜であり、Polymers of Intrinsic Microporosity [PIMs] と呼ばれている。^[8] このように高分子鎖間のパッキングを妨げるような分子設計をすることが高気体透過性ポリマーの開発には重要である。そこで我々はフルオレンに着目した。フルオレンの9位の炭素は sp^3 炭素であり、9位の炭素に結合した置換基は共役平面に対して上下方向に位置する。そのため、9位の炭素に結合した置換基が立体障害となり、分子鎖同士のパッキングが抑制されると考えられる。本研究では、まずフルオレンの9位に置換基を有するポリ(フルオレンエチニレン)を合成し、気体透過性を調べた。次にフルオレンの9位の炭素を主鎖に組み込んだジグザグ構造をとるポリマーを合成し、それらの気体透過性を検討した。

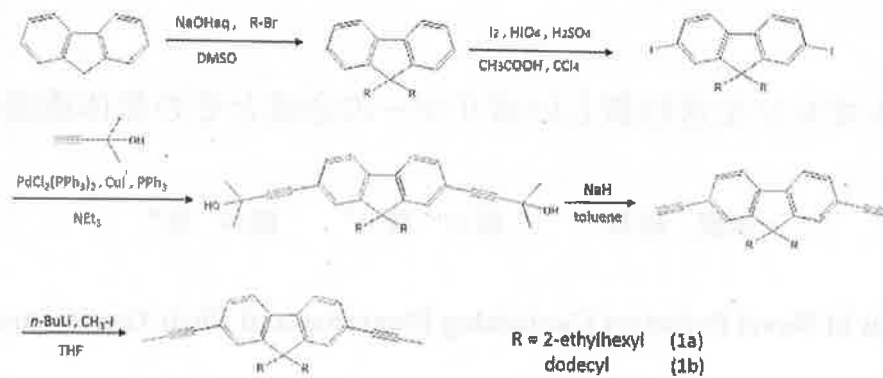
2. 実験

2.1 試薬

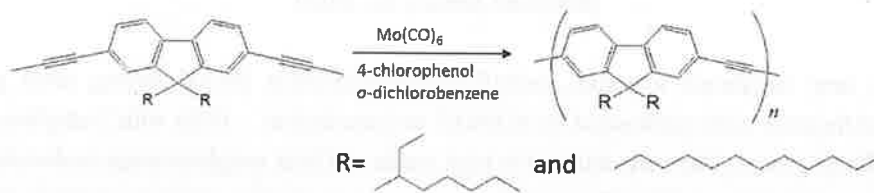
モノマーである 2,7-ジプロピニル-9,9-ジ(2-エ

* 大学院工学研究科材料開発工学専攻

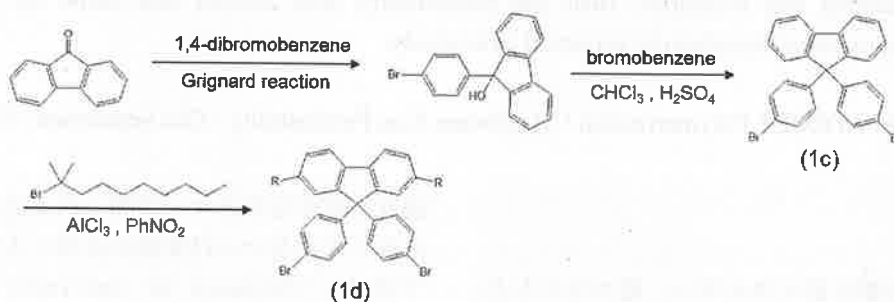
* Materials Science and Engineering Course,
Graduate School of Engineering



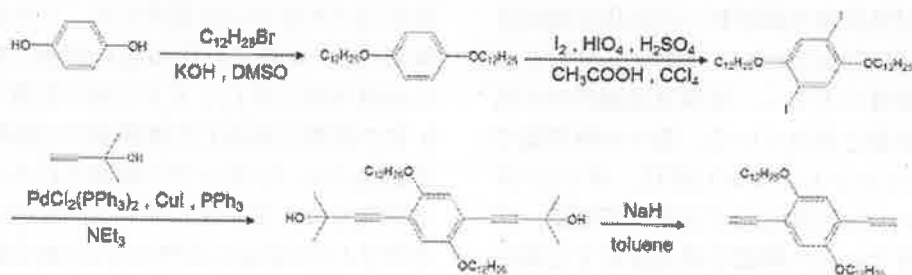
Scheme 1 Synthesis of monomer (1a), (1b)



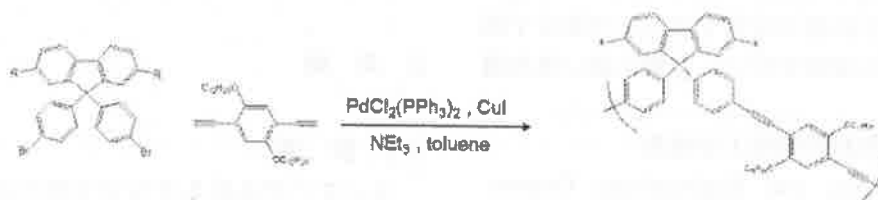
Scheme 2 DIMET polymerization



Scheme 3 Synthesis of monomer (1c), (1d)



Scheme 4 Synthesis of monomer (1e)



Scheme 5 Polymerization of (1c), (1d) and (1e)

チルヘキシル)フルオレン(1a), 2,7-ジプロピニル-9,9-ジ(ドデシル)フルオレン(1b), 9,9-ジ(*p*-プロモフェニル)フルオレン(1c), 9,9-ジ(*p*-プロモフェニル)-2,7-(1,1-ジメチルノニル)フルオレン(1d), 1,4-ビス(ドデシロキシ)-2,5-ジエチニルベンゼン(1e)はスキームに従い合成し, カラムクロマトグラフィーにより精製した. 重合溶媒であるトルエン(和光, 1級)は, 塩化カルシウム中で一晩乾燥後, 水素化カルシウム上で2回蒸留した. *o*-ジクロロベンゼンは二回蒸留を行った後, 褐色アンブ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 測定

生成ポリマーの分子量及び分子量分布はゲル浸透クロマトグラフィー[GPC]を用いて測定し, 標準ポリスチレンにより作成した検量線から精製ポリマーの数平均分子量 M_n と多分散度 M_w/M_n (M_w : 重量平均分子量)をポリスチレン換算で求めた. GPCの本体にはSHIMADZU LC-10AD, 示差屈折計は SHIMADZU RID-6A, カラムには Shodex K-804L, K-805L, K-807L を使用し, カラム測定温度 40.5°C で溶媒にクロロホルムを用い, 流速 1.0 mL/min で測定した.

核磁気共鳴スペクトルは, JEOL, LA-500, FT-NMR 分光計で溶媒に重水素化クロロホルムを用いて室温で測定した.

気体透過率測定装置(理化精機工業株式会社, K-315-N)を用いて常温(25°C)で窒素, 酸素, 二酸化炭素について透過率を測定した. 気体透過係数(P)は定常状態での傾きにより求めた. 気体拡散性(D)は‘タイムラグ’法により式(1)を用いて求めた.

$$D=l^2/\theta \quad (1)$$

ここで, l は膜厚, θ はタイムラグとする. 溶解度係数(S)は式(2)を用いて求めた.

$$S=P/D \quad (2)$$

2.3 重合

モノマー(1a), (1b)については ADIMET 重合を行った. 重合は乾燥窒素雰囲気下で, 三方コックを付けたシュレンク管にモノマー初期濃度 0.10M に相当する量を入れ, 溶媒として 1,2-ジクロロベンゼンを入れ, 140°C のオイルバスに入れた. そこへ $Mo(CO)_6$ 触媒(1.0mM)と *p*-クロロフェノール(100mM)を入れた. 重合後, 触媒及びクロロフェノールを除去するためにクロロホルムを加えて有機層を水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した. その後多量のメタノールに滴下し, メタノール不溶部としてポリマーを回収して減圧乾燥し, ポリマー(2a), (2b)を得た.

モノマー(1c), (1d), (1e)については Pd/Cu 触媒による重合を行った. 窒素置換したナスフラスコにジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II), ヨウ化銅(I), モノマーを入れた(モノマー比 1c:1d:1e=1:1:1). そこへ重合溶媒であるトルエンとトリエチルアミン(トルエン:トリエチルアミン=4:1)を加え, 80°C のオイルバスで加熱した. ポリマー溶媒を塩酸で洗浄した後, 水酸化ナトリウム水溶液で洗浄し, セルロース透析膜(分画分子量:10000)に入れて3日透析し, 低分子量部を取り除いてポリマー(2c), (2d)を得た.

2.4 自立膜の調製

合成したポリマー(2a), (2b)はクロロホルムに溶解し, テフロンシャーレに流し入れた. 数日間, 室温で放置して溶媒を自然蒸発させた. 溶媒が完全に蒸発したらシャーレから剥してメタノールに1日浸した. 再度乾燥させた後, 自立膜の気体透過率を測定した.

Table 1. ADIMET Polymerization ^{a)}

monomer	yield[%]	$M_n^{d)}$	$M_w^{d)}$	$M_w/M_n^{d)}$
(1a)	78 ^{b)}	17,100	524,000	30
(1b)	87 ^{c)}	19,800	781,000	39

a) In 1,2-dichlorobenzene at 150°C; $[M]_0 = 0.1M$,

$[Mo] = 1.0mM$, $[phenol] = 100mM$.

b) Methanol-insoluble part.

c) Methanol/acetone-insoluble part.

d) Measured by GPC.

3. 結果と考察

3.1 重合

フルオレンの9位に2-エチルヘキシル基を有するモノマー(1a)とドデシル基を有するモノマー(1b)の重合結果を表1に示す。いずれのモノマーからも収率良く高分子量のポリマーが得られた。しかし多分散度はそれぞれ30と39と大きかった。一般にADIMET重合では、重合が進むにつれ生成物の共役長が伸び、両末端アルキンの反応性がモノマーよりも重合体の方が高くなることによって、生成物の多分散度は大きくなることが知られている。また、今回のケースでは重合が進行するにつれて、重合系の粘度が極端に上がったため、多分散度が大きくなった。得られたポリマーはクロロホルムに溶解したが、トルエン、THFには一部不溶であった。

次にモノマー(1c)と(1e)を重合したところ、100%の収率でポリマー(2c)が得られたが、あらゆる溶媒に不溶であった。モノマー(1d)と(1e)を重合し、その生成物(2d)のGPCのクロマトグラムを図1に示す。GPCによる測定は透析前に測定した。ポリマー(2d)は乾燥後、あらゆる溶媒に不溶であった。高分子量から低分子量までの幅広い分布となっており、これは生成物の重合溶媒であるトルエンへの溶解性が悪く、重合と共に析出してしまうためであると考えられる。

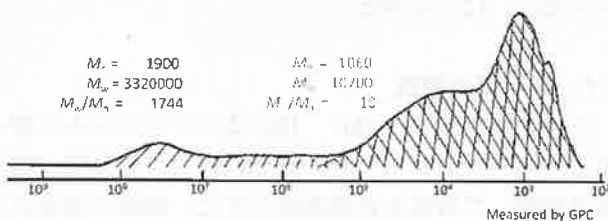


Figure 1 GPC curve of 2d

3.2 熱的安定性

ポリマー(2d)の示差熱重量測定(TG-DTA)を行い、ポリマーの熱分解温度を測定した。その結果を図2に示す。5%重量損失温度は250°Cであり、ポリ(パラフェニレンエチニレン)などの共役ポリマーに比べると低い熱的安定性であった。この原因として主鎖に含まれるフルオレンの9位の炭素が共役系でなく四級炭素であり、結合が切れやすいと考えられる。

3.3 ポリマー膜の気体透過性及び膜密度

ポリマー(2a)、(2d)について自立膜を作製し気体

透過性及び膜密度を測定し、その結果を表2に示す。

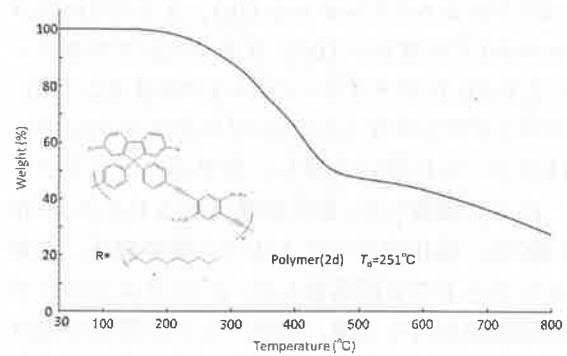


Figure 2 TGA analysis of polymers

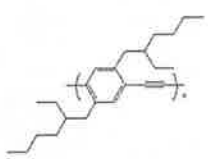
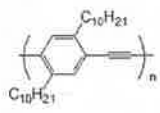
PPE^[10]の気体透過特性も表2示す。フルオレンの9位にエチルヘキシル基を有するポリマー(2a)の透過性はエチルヘキシル基を有するPPEと比較すると大きな違いは見られなかった。共役平面に対して上下方向にあるフルオレンの9位に置換したアルキル基の効果はPPEと同等であることが分かった。ポリマー膜の密度もPPEに比べて高くなっていることからポリマー鎖間のパッキングを抑制する効果は得られなかったことが分かる。

フルオレンの9位を主鎖に導入したポリマー(2d)の気体透過性はしかし、フルオレンによるジグザグ構造が形成したためかポリマー(2a)やエチルヘキシル基を有するPPEより高い気体透過性を示した。しかし、フルオレンとフェニレンのどちらにも長鎖のアルキル基を有しているため、気体透過性は低いものであった。

4. 結言

ポリマー(2a)、(2b)をADIMET重合により合成し、それらは可溶性の高分子量ポリマーであった。ポリマー(2a)は自立膜を調製できたが、ポリマー(2b)の膜は脆く、気体透過性は測定できなかった。ポリマー(2c)はあらゆる溶媒に不溶であった。ポリマー(2d)は乾燥後あらゆる溶媒に不溶であるが、透析膜による低分子量の除去を行うと、自立膜が調製できた。ポリマー(2a)の気体透過性はエチルヘキシル基を有するPPEの気体透過性と同等であり、共役平面の上下方向に位置するアルキル基のスタッキング抑制効果は見られなかった。また、ポリマー(2d)はフルオレンの9位を主鎖に組み込むことでポリマー主鎖がジグザグ構造を形成し、スタッキングしにくいいため他のポリマーよりも高い気体透過性を示した。しかし、ポリマーの溶解性を向上するために導入し

Table 2. Gas permeability and density of polymers

polymer	P_{N_2} (barrer)	P_{O_2} (barrer)	P_{CO_2} (barrer)	P_{O_2} / P_{N_2}	P_{CO_2} / P_{N_2}	Density (g / cm ³)
2a	1.00	4.70	18.3	4.70	18.3	1.01
2d	3.50	11.4	54.5	3.26	15.6	1.07
	1.26	4.85	17.5	3.85	13.9	0.98
	5.85	16.6	74.3	2.83	12.7	0.94

(1 barrer = 10⁻¹⁰cm³(STP)cm/(cm² · s · cmHg))

た。アルキル基の影響が大きく、気体透過性はそれほど高くなかった。

参考文献

- [1] K. Nagai, T. Masuda, T. Nakagawa, B. D. Freeman, I. Pinnau: Prog. Polym. Sci., **26**, 721 (2001).
- [2] T. Aoki: Prog. Polym. Sci., **26**, 721 (2001).
- [3] R. L. Burns, W. J. Koros: Macromolecules, **36**, 2374 (2003).
- [4] Y. Dai, M. D. Guiver, G. P. Robertson, Y. S. Kang, K. J. Lee, J. Y. Jho: Macromolecules, **37**, 1403 (2004).
- [5] T. Masuda, E. Isobe, T. Higashimura, K. Takada: J. Am. Chem. Soc., **105**, 7473 (1983).
- [6] T. Masuda, T. Sakaguchi: Mirai Zairyo, **5**, 26 (2006).
- [7] K. Nagai: Koubunshi Ronbunshu, **61**, 420 (2004).
- [8] P. M. Budd, E. S. Elabas, B.S. Ghanem, S. Majhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, D. Wang: J Membr Sci., **325**, 851 (2008).
- [9] T. Sakaguchi, K. Sanada, C. Nakasuji, T. Hashimoto: Polym. Bull. **66**, 1177 (2011).
- [10] T. Sakaguchi, D. Nojiri, T. Hashimoto: Polym. Bull. **66**, 1177 (2011).

ソフトセグメントに官能基を有する 全ポリビニルエーテル系熱可塑性エラストマーの合成

今枝 嗣人* 漆崎 美智遠* 阪口 壽一* 橋本 保*

Synthesis of Poly(vinyl ether) Thermoplastic Elastomers Having Functional Soft Segments

Tsuguto IMAEDA*, Michio URUSHISAKI*, Toshikazu SAKAGUCHI*
and Tamotsu HASHIMOTO*

(Received January 28, 2013)

The ABA-type triblock copolymers consisting of poly(2-adamantyl vinyl ether) [poly(2-AdVE)] as outer hard segments and poly(6-acetoxyhexyl vinyl ether) [poly(AcHVE)], poly(6-hydroxyhexyl vinyl ether) [poly(HHVE)], or poly(2-(2-methoxyethoxy)ethyl vinyl ether) [poly(MOEOVE)] as inner soft segments were synthesized by sequential living cationic polymerization. Despite the presence of polar functional groups such as ester, hydroxy, and oxyethylene units in their soft segments, the two polymer segments of these ABA-type triblock copolymers were segregated into microphase-separated structure, so that the block copolymers formed elastomeric films.

Key Words : Block Copolymer, Cationic Polymerization, Living Polymerization,
Vinyl Ether, Functional Groups, Thermoplastic Elastomer

1. 緒言

側鎖に直鎖状アルキル基を有するポリビニルエーテルは、一般にガラス転移温度 (T_g) が低く粘性の高い液状かゴム状ポリマーであり、接着剤や潤滑油として利用されている。^{[1],[2]} ゴム材料としては、以前から Goodyear のグループが、ポリアルキルビニルエーテルを過酸化物架橋して得られた弾性体の物性を検討している。^{[3]-[5]} しかし、この架橋工程の化学は複雑で、低分子揮発分が生じるなどの問題があった。^[6] 一方、熱可塑性エラストマーは、一般に ABA 型トリブロックコポリマーの分子構造からなり、共有結合の架橋を持たず、 T_g の高い A ポリマーセグメントと T_g の低い B ポリマーセグメントが別々に分子レベルで凝集しマイクロ相分離構造を形成することで、

A ポリマーハードセグメントが物理的な架橋点、B ポリマーソフトセグメントがゴム状成分として働きゴム弾性体となる。^{[7]-[9]}

我々はすでに、 T_g が約 100 °C の (トリシクロデカンビニルエーテル) [ポリ(TCDVE)] を A ポリマーハードセグメント、 T_g が約 -50 °C のポリ(*n*-ブチルビニルエーテル) [ポリ(NBVE)] を B ポリマーソフトセグメントとする全ポリビニルエーテル系の ABA 型トリブロックコポリマーを合成し、その熱可塑性エラストマーとしての性質を評価した。^[10] さらに、より高温までゴム弾性性質を示す熱可塑性エラストマーの合成を目的に、 T_g が約 180 °C のポリ(2-アダマンチルビニルエーテル) [ポリ(2-AdVE)]^[11] を A ポリマーハードセグメントに用いることを検討し、ポリ(NBVE)をソフトセグメントに、ポリ(2-AdVE)をハードセグメントにもつ ABA 型トリブロックコポリマーおよび星型ジブロックコポリマーを合成した。^[12] それらの性質を評価して、両セグメントがマイクロ相分離構造を形成し熱可塑性エラストマーとなること

* 大学院工学研究科材料開発工学専攻

* Materials Science and Engineering Course, Graduate School of Engineering

を報告した。^[12]

一方、熱可塑性エラストマーになるブロックコポリマーのソフトセグメントに官能基を導入すると、形成されるゴム状態のマイクロドメイン中のみに機能性基が存在することになる。すなわち、ソフトセグメントは官能基を含んだゴム状マトリックスを形成し、ハードセグメントは凝集して物理的架橋点を形成し、マイクロ相分離構造を有する高分子になると考えられる。このような高分子はゴム弾性を示す自立膜になり、なおかつ密集した官能基の存在に基づく機能を発揮すると期待される。そこで本研究では、A ポリマーハードセグメントにポリ(2-AdVE)を、B ポリマーソフトセグメントに種々の官能基を導入する目的で、側鎖にエステル基を有するポリ(6-アセトキシヘキシルビニルエーテル) [ポリ(AcHVE)], ポリ(AcHVE)のエステル基を還元して得られるヒドロキシ基を有するポリ(6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテル) [ポリ(HHVE)], さらに側鎖にオキシエチレン鎖を有するポリ(2-(2-メトキシエトキシ)エチルビニルエーテル) [ポリ(MOEOVE)] を有する ABA 型トリブロックコポリマーの合成とその性質を検討した。

2. 実験

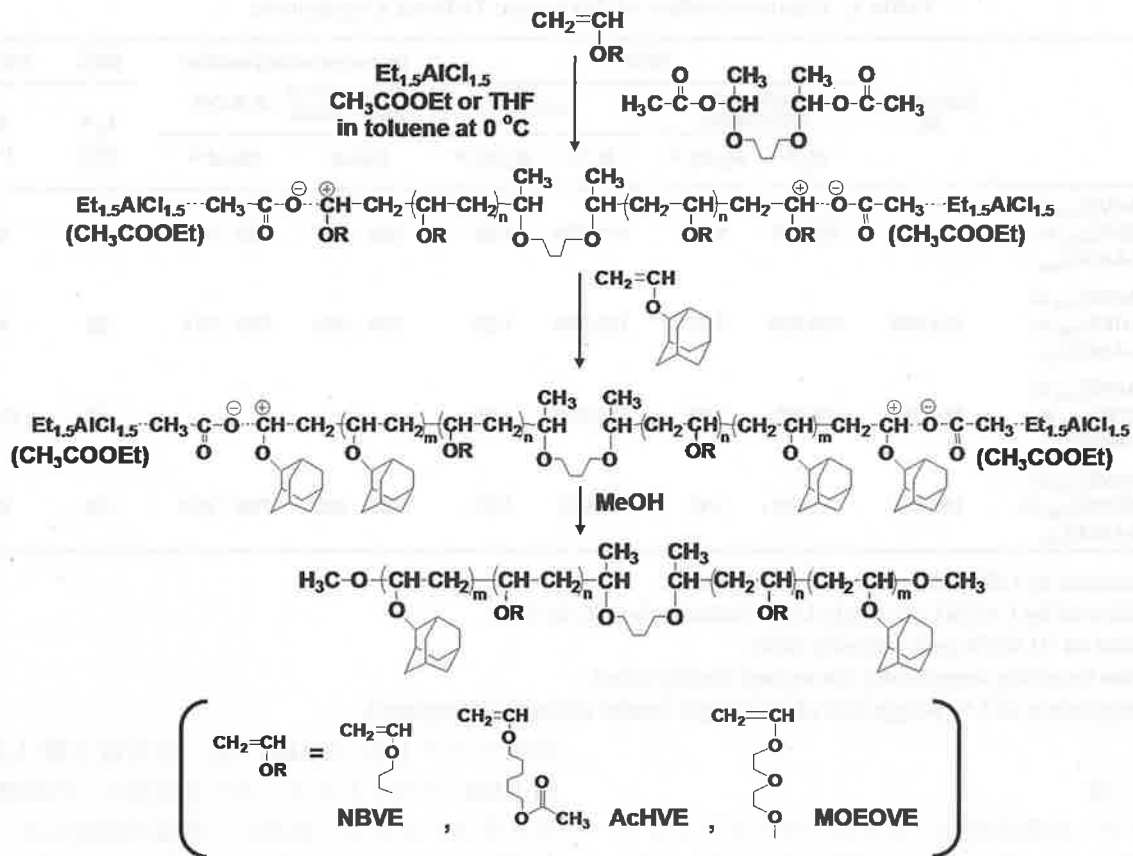
2.1 試薬

2-アダマンチルビニルエーテル(2-AdVE) (丸善石油化学; MW = 178.27 g/mol, d = 0.99 g/mL) は、水素化カルシウム(和光, 1 級) 上で 1 回減圧蒸留し(bp = 71 °C/5 mm Hg), アンプル詰めして冷蔵庫で保存した。n-ブチルビニルエーテル(NBVE) (日本カーバイド工業; MW = 100.16 g/mol, d = 0.764 g/mL) は、10 wt%水酸化ナトリウム水溶液(水酸化ナトリウム: 和光, 1 級) で 1 回、次いで洗液が中性になるまで水で洗浄し、水酸化カリウム(和光, 2 級) 上で一晩乾燥後、水素化カルシウム上で 2 回蒸留し(bp = 94 °C), アンプル詰めして冷蔵庫で保存した。6-アセトキシヘキシルビニルエーテル(AcHVE) (MW = 186.24 g/mol, d = 0.944 g/mL) は、NaOH 乾燥管を取り付けた還流管を備えた 3 つ口フラスコに、シクロヘキサン、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテル(HHVE) (丸善石油化学; MW = 144.18 g/mol, d = 0.903 g/mL) とトリエチルアミンを入れ、氷浴で約 0 °C に冷やし、スターラーでかくはんしながら CaCl₂ 乾燥管を取り付けた滴下ロートより塩化アセチル(和光, 特級) を滴下し、その後 30 分かかくはんして合成した。反応溶液を水に注ぎ、塩を溶解させた後、有機層を水で 4 回洗浄した。洗浄後の有機層溶液からエバポレーター

を用いて溶媒を除去し、生成物を硫酸ナトリウム(無水) (和光, 特級) 上で一晩乾燥した後、水素化カルシウム上で 2 回減圧蒸留(bp = 115 °C/17 mm Hg) し、アンプル詰めして冷蔵庫で保存した。2-((2-メトキシ)エトキシ)エチルビニルエーテル(MOEOVE) (丸善石油化学; MW = 146.18 g/mol, d = 0.923 g/mL) は、水素化カルシウム上で 2 回減圧蒸留し(bp = 80 °C/20 mm Hg), アンプル詰めして冷蔵庫で保存した。1,4-ビス(1-アセトキシエトキシ)ブタン [CH₃CH(OCOCH₃)-O[CH₂]₄O-CH(OCOCH₃)-CH₃] (BDAE) は、還流冷却管を取り付けたナス型フラスコに 1,4-ブタンジオールジビニルエーテル(Aldrich) と酢酸(和光, 1 級) を入れ、60 °C で 3 時間反応させ合成した。^[13] その後水素化カルシウム上で 3 回減圧蒸留(bp = 85 °C/0.35 mm Hg) し、トルエンで 1.0 M に希釈し、アンプル詰めして冷蔵庫で保存した。エチルアルミニウムセスキクロライド(Et_{1.5}AlCl_{1.5}) (Aldrich, 1.0 M トルエン溶液) は、市販品をそのままアンプル詰めして冷蔵庫で保存し、そのまま使用した。酢酸エチル(和光, 1 級; MW = 88.11 g/mol, d = 0.90 g/mL) は、塩化カルシウム(和光, 水分測定用) 上で一晩乾燥後、水素化カルシウム上で 2 回蒸留し(bp = 74 °C), アンプル詰めして冷蔵庫で保存した。テトラリンは、1 L 当たり、硫酸(和光, 1 級) 50 mL, イオン交換水 300 mL, 10 wt%水酸化ナトリウム水溶液 300 mL でこの順で各 3 回洗浄した。その後、イオン交換水で洗液が中性になるまで洗浄し、塩化カルシウム上で乾燥した。その後、水素化カルシウム上で 2 回減圧蒸留(bp = 76 °C/10 mm Hg) し、アンプル詰めして常温で保存した。ヘプタン(和光, 1 級) は、硫酸, イオン交換水, 10 wt%水酸化ナトリウム水溶液の順で各 3 回洗浄した。その後、イオン交換水で洗液が中性になるまで洗浄し、塩化カルシウム上で一晩乾燥した。その後、水素化カルシウム上で 2 回蒸留し(bp = 99 °C), アンプル詰めして常温で保存した。トルエン(和光, 1 級) は、塩化カルシウム上で予備乾燥させ、水素化カルシウム上で蒸留し(bp = 111 °C), 重合を行う前に再度水素化カルシウム上で蒸留して使用した。その他の試薬は市販品をそのまま使用した。

2.2 ABA 型トリブロックコポリマーの合成

重合はすべてヒートガンにより乾燥窒素を流しながら約 400 °C で 5 分間ベーキングをした三方コックを取り付けたナス型フラスコを用いて、乾燥窒素雰囲気下、0 °C で行った。中央のソフトポリマーセグメントポリマーになるモノマーである NBVE, AcHVE, または MOEOVE と添加塩基の CH₃COOEt



Scheme 1. Synthesis of ABA-type triblock copolymers.

または THF を含むモノマーのトルエン溶液 4 mL に、溶媒にトルエンを用いて調製した二官能性の開始剤 BDAE 溶液 0.5 mL, 溶媒にトルエンを用いて調製した $\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ 溶液 0.5 mL を加えて重合を開始した(重合溶液 5 mL). 重合がほぼ終了したところで外側ハードポリマーセグメントになる 2-AdVE を加え重合し, ABA 型トリブロックコポリマーを合成した (Scheme 1). 重合は少量のアンモニア水を加えたメタノールを加え, かくはんして停止した. 停止した反応溶液を塩化メチレンで希釈し, 0.1 mol/L 塩酸水溶液で 1 回洗浄後, 飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄が中性になるまで洗浄した. 洗浄後の有機層溶液からエバポレーターを用いて溶媒を除去し, さらに減圧乾燥させポリマーを回収した. 得られたポリマーは, THF 溶液をメタノールに滴下してポリマーを沈殿させることで精製した. その後減圧乾燥し, 2.5 wt% に調製したポリマー溶液をテフロンモールド上にキャストし, 室温で製膜した. ポリ (2-AdVE)-*b*-ポリ (NBVE)-*b*-ポリ (2-AdVE) の製膜にはトルエンを, ポリ (2-AdVE)-*b*-ポリ (AcHVE)-*b*-ポリ (2-AdVE) の製膜には THF を, ポリ (2-AdVE)-*b*-ポリ (MOEOVE)-*b*-ポリ (2-AdVE) の製膜にはクロロホルムを用いた. 溶媒が蒸発した後に無色透明のフィルム状のポリマーが得られた. 得られたフィルム状の

ポリマーを減圧乾燥して測定試料として用いた.

2.3 ポリ (2-AdVE)-*b*-ポリ (AcHVE)-*b*-ポリ (2-AdVE) の側鎖エステル還元によるポリ (2-AdVE)-*b*-ポリ (HHVE)-*b*-ポリ (2-AdVE) の合成

滴下ロートを取り付けたナスフラスコに水素化リチウムアルミニウム 0.135 g (エステル基に対して 3 等量) を THF 6 mL に加えスターラーチップを用いて氷浴中 0 °C でかくはんし, ポリ (2-AdVE)-*b*-ポリ (AcHVE)-*b*-ポリ (2-AdVE) 0.30 g を THF 6 mL に溶かしたポリマー溶液を滴下ロートを用いてゆっくり滴下した. 4 時間かくはんした後, 反応溶液をセライトろ過し, ろ液からエバポレーターを用いて溶媒を除去してポリマーを回収した. 得られたポリマーの THF 溶液をメタノールに滴下しポリマーを沈殿させ精製した. 得られたポリ (2-AdVE)-*b*-ポリ (HHVE)-*b*-ポリ (2-AdVE) を減圧乾燥し, THF/メタノール (1/1 v/v) の混合溶媒に溶かして 2.5 wt% のポリマー溶液に調製し, テフロンモールド上にキャストし, 室温で製膜した. 溶媒が蒸発した後に無色透明のフィルム状のポリマーが得られた. 得られたフィルム状ポリマーを減圧乾燥して測定試料として用いた.

Table 1. Characterization of ABA-type Triblock Copolymers

	Calculated M_n	GPC				Monomer composition		DSC	TG-DTA
		polystyrene calibration		LALS		Monomer of Inner Block : 2-AdVE		T_g ^{d)} (°C)	T_d ^{e)} (°C)
		M_n ^{a)}	M_w/M_n ^{a)}	M_n ^{b)}	M_w/M_n ^{b)}	Calcd	Obsd ^{c)}		
poly(2-AdVE) ₁₅₀ - <i>b</i> -poly(NBVE) ₇₀₀ - <i>b</i> -poly(2-AdVE) ₁₅₀	124,000	95,800	1.22	111,000	1.08	700 : 300	700 : 309	-51	331
poly(2-AdVE) ₁₅₀ - <i>b</i> -poly(AcHVE) ₇₀₀ - <i>b</i> -poly(2-AdVE) ₁₅₀	184,000	109,000	1.47	139,000	1.23	700 : 300	700 : 311	-68	316
poly(2-AdVE) ₁₅₀ - <i>b</i> -poly(HHVE) ₇₀₀ - <i>b</i> -poly(2-AdVE) ₁₅₀	154,000	49,100	1.48	176,000	1.09	-	-	-47	(142)
poly(2-AdVE) ₁₅₀ - <i>b</i> -poly(MOEAVE) ₇₀₀ - <i>b</i> -poly(2-AdVE) ₁₅₀	156,000	93,800	1.41	88,400	1.07	700 : 300	700 : 267	-70	272

a) Measured by GPC with polystyrene calibration.

b) Measured by LALS(Low Angle Light Scattering)-GPC in THF.

c) Based on ¹H NMR peak intensity ratio.

d) Glass transition temperature (on second heating scan).

e) Temperature of 5 % weight loss of the sample (under nitrogen atmosphere).

2.4 測定

各モノマーの重合率は、ガスクロマトグラフィー(GC)を用いて、停止した反応溶液中の内部標準のテトラリンまたはヘプタンとモノマーの残存量の比から計算した。本体には、島津製作所製ガスクロマトグラフィーGC-8Aを使用した。ポリマーの数平均分子量(M_n)および多分散度(M_w/M_n)(M_w :重量平均分子量)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて、標準ポリスチレン(分子量:775000,355000,168000,50000,17700,2800)により作成した検量線を基にポリスチレン換算で求めた。GPC本体に島津製作所製LC-10AD,示差屈折計(RI)に島津製作所製RID-6Aを用い、昭和電工製Shodex K-Gプレカラムに昭和電工製ポリスチレンゲルカラムShodex K-807L,K-805L,K-804Lを直列につなぎ、溶媒にクロロホルムを用いて、0.5 wt/vol%に調製した試料溶液を装置に注入し、流速1.0 mL/min,温度40°Cで測定した。ポリマーの絶対分子量は、低角光散乱検出器とRI検出器を備えたGPC(LALS-GPC)を用いて測定した。GPC本体に島津製作所製LC-10AD,カラムに昭和電工製ポリスチレンゲルカラムShodex KF-806M,光散乱検出器に旭テクネイオン製Viscotek 270,RI検出器にGL science製RI Model 504を、計算ソフトウェアに旭テクネイオン製OmniSECを使用した。溶媒にTHFを用い、カラム温度は40°C,0.5 wt/vol%に調製した試料溶液を装置に注入し、流速1.0 mL/minで測定した。核磁気

共鳴スペクトル(NMR)は、日本電子製LA-500 FT-NMRスペクトルメーターを使用し、内部標準にテトラメチルシランを用い、室温で測定した。測定溶媒に、ポリ(2-AdVE)-*b*-ポリ(NBVE)-*b*-ポリ(2-AdVE),ポリ(2-AdVE)-*b*-ポリ(AcHVE)-*b*-ポリ(2-AdVE),ポリ(2-AdVE)-*b*-ポリ(MOEAVE)-*b*-ポリ(2-AdVE)はクロロホルム-*d*を用い、ポリ(2-AdVE)-*b*-ポリ(HHVE)-*b*-ポリ(2-AdVE)はTHF-*d*₆とCD₃ODの混合溶媒を用いた。ポリマーの T_g は、示差走査熱量測定(DSC)により測定した。本体には、リガク製Thermo Plus DSC 8230Lを使用し、標準サンプルにはアルミナを入れたアルミパンを用い、窒素雰囲気下で測定した。温度変化の設定は、室温から昇温速度10°C/minで250°Cにした後、昇温、降温速度5°C/minで-100°Cから250°Cの範囲で測定した。ポリマーの熱分解温度(T_d)は熱重量測定-示差熱分析(TG-DTA)により測定した。本体にはリガク製TG-DTA8071G1を使用し、標準サンプルにはアルミナの入ったプラチナパンを用い窒素雰囲気下で測定した。 T_d は5%重量損失時の温度とした。

3 結果と考察

3.1 ポリ(2-AdVE)-*b*-ポリ(NBVE)-*b*-ポリ(2-AdVE)の合成

BDAEとEt_{1.5}AlCl_{1.5}を組み合わせたリビング重合開始剤を用いて、添加塩基として酢酸エチルの存在下、トルエン中、0°Cにて行った。NBVEのリビング

ポリマーを与え重合がほぼ終了したところで 2-AdVE を添加し、重合することで ABA 型トリブロックコポリマーを合成した。図 1(A) に示すように、2-AdVE の添加後に生成したポリマーの分子量分布曲線は、単峰性に狭く、添加前に比べて高分子量側にシフトし、両モノマーのホモポリマーの生成はほとんど見られなかった。このことから ABA 型トリブロックコポリマーが生成したことがわかった。図 2(A) にポリ(2-AdVE)₁₅₀-*b*-ポリ(NBVE)₇₀₀-*b*-ポリ(2-AdVE)₁₅₀ の ¹H NMR スペクトルを示す。スペクトルには、ポリ(ビニルエーテル)主鎖および側鎖のアダマンチル基と *n*-ブチル基に由来するピークがみられた。2-AdVE と NBVE 単位の組成比を、0.95 ppm 付近にみられる NBVE 単位の側鎖末端メチルのピーク **o** に対する 2-AdVE 単位のエーテル酸素に隣接する主鎖のメチン **b** と側鎖のメチン **c** (3.2 ~ 3.8 ppm) との積分強度比から求めた。ここで、2-AdVE 単位のエーテル酸素に隣接する主鎖のメチン **b** と側鎖のメチン **c** とのピーク強度は、NBVE 単位の側鎖末端メチルのピーク **o** を基に求めた NBVE 単位のエーテル

酸素に隣接した主鎖のメチン **k** と側鎖のメチレン **l** のピーク強度を 3.2 ~ 3.8 ppm にみられるピークの強度から差し引くことで求めた。¹H NMR スペクトルより求めた組成比 [NBVE]/[2-AdVE] は 700/309 であり、これは仕込み比 ([NBVE]₀/[2-AdVE]₀ = 700/300) とよく一致した。また、LALS-GPC により測定した絶対分子量は、111,000 であり、リビング重合機構を基にして求めた分子量 124,000 とよく一致した (Table 1)。これらの結果より、ABA 型トリブロックコポリマーを合成できたことがわかった。

3.2 ポリ(2-AdVE)-*b*-ポリ(AcHVE)-*b*-ポリ(2-AdVE)の合成

BDAE と Et_{1.5}AlCl_{1.5} を組み合わせたリビング重合開始剤を用いて、添加塩基として酢酸エチルの存在下、トルエン中、0 °C にて行った。AcHVE のリビングポリマーを与え重合がほぼ終了したところで 2-AdVE を添加し、重合することで ABA 型トリブロックコポリマーを合成した。図 1(B) に示すように、2-AdVE の添加後に生成したポリマーの分子量分布曲線は、単峰性に狭く、添加前に比べて高分子量側

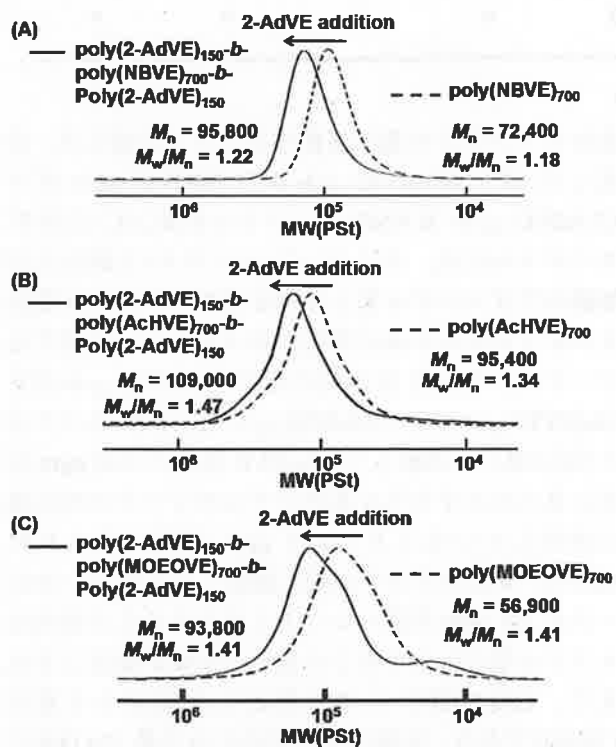


Figure 1. GPC traces of the products: synthesis of (A) poly(2-AdVE)₁₅₀-*b*-poly(NBVE)₇₀₀-*b*-poly(2-AdVE)₁₅₀, poly(2-AdVE)₁₅₀-*b*-poly(AcHVE)₇₀₀-*b*-poly(2-AdVE)₁₅₀ and poly(2-AdVE)₁₅₀-*b*-poly(MOEOVE)₇₀₀-*b*-poly(2-AdVE)₁₅₀ with BDAE/Et_{1.5}AlCl_{1.5}/CH₃COOEt in toluene at 0 °C: [NBVE]₀ or [AcHVE]₀ or [MOEOVE]₀ = 1.4 M; [2-AdVE]₀ = 0.6 M; [BDAE]₀ = 2.0 mM; [Et_{1.5}AlCl_{1.5}]₀ = 40 mM; [CH₃COOEt]₀ or [THF]₀ = 1.0 M.

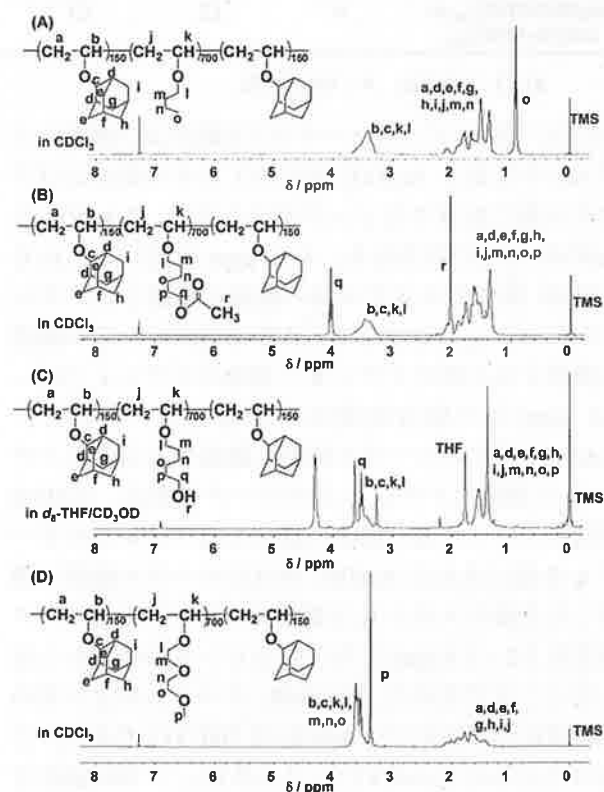


Figure 2. ¹H-NMR spectra of (A) poly(2-AdVE)₁₅₀-*b*-poly(NBVE)₇₀₀-*b*-poly(2-AdVE)₁₅₀, (B) poly(2-AdVE)₁₅₀-*b*-poly(AcHVE)₇₀₀-*b*-poly(2-AdVE)₁₅₀, (C) poly(2-AdVE)₁₅₀-*b*-poly(MOEOVE)₇₀₀-*b*-poly(2-AdVE)₁₅₀ and (D) poly(2-AdVE)₁₅₀-*b*-poly(MOEOVE)₇₀₀-*b*-poly(2-AdVE)₁₅₀.

にシフトし, 両モノマーのホモポリマーの生成はほとんど見られなかった. このことから ABA 型トリブロックコポリマーが生成したことがわかった. 図 2(B) にポリ(2-AdVE)₁₅₀-*b*-ポリ(AcHVE)₇₀₀-*b*-ポリ(2-AdVE)₁₅₀ の ¹H NMR スペクトルを示す. スペクトル

3.3 ポリ(2-AdVE)-*b*-ポリ(HHVE)-*b*-ポリ(2-AdVE)の合成

ポリ(2-AdVE)₁₅₀-*b*-ポリ(HHVE)₇₀₀-*b*-ポリ(2-AdVE)₁₅₀ は得られたポリ(2-AdVE)₁₅₀-*b*-ポリ(AcHVE)₇₀₀-*b*-ポリ(2-AdVE)₁₅₀ を還元し, エステル

Table 2 Solubility of Triblock Copolymers and Related Homopolymers^{a)}

	<i>n</i> -hexane	toluene	CHCl ₃	THF	acetone	DMSO	MeOH	H ₂ O
poly(2-AdVE) ₃₀₀	×	○	○	○	×	×	×	×
poly(NBVE) ₇₀₀	○	○	○	○	×	×	×	×
poly(AcHVE) ₇₀₀	×	○	○	○	○	×	×	×
poly(HHVE) ₇₀₀	×	×	×	○	×	○	○	×
poly(MOEOVE) ₇₀₀	×	○	○	○	○	○	○	○
poly(2-AdVE) ₁₅₀ - <i>b</i> - poly(NBVE) ₇₀₀ - <i>b</i> - poly(2-AdVE) ₁₅₀	×	○	○	○	×	×	×	×
poly(2-AdVE) ₁₅₀ - <i>b</i> - poly(AcHVE) ₇₀₀ - <i>b</i> - poly(2-AdVE) ₁₅₀	×	○	○	○	×	×	×	×
poly(2-AdVE) ₁₅₀ - <i>b</i> - poly(HHVE) ₇₀₀ - <i>b</i> - poly(2-AdVE) ₁₅₀	×	×	×	○	×	×	×	×
poly(2-AdVE) ₁₅₀ - <i>b</i> - poly(MOEOVE) ₇₀₀ - <i>b</i> - poly(2-AdVE) ₁₅₀	×	○	○	○	×	×	×	×

a) ○ : soluble, × : insoluble.

ルには, ポリ(ビニルエーテル)主鎖および側鎖のアダマンチル基と AcHVE 単位のアルキル鎖およびアセチル基に由来するピークがみられた. 2-AdVE と AcHVE 単位の組成比を, 4.05 ppm 付近にみられる AcHVE 単位のエステル基の酸素に隣接したメチレンのピーク **q** に対する 2-AdVE 単位のエーテル酸素に隣接する主鎖のメチン **b** と側鎖のメチン **c** (3.2 ~ 3.8 ppm) との積分強度比から求めた. ここで, 2-AdVE 単位のエーテル酸素に隣接する主鎖のメチン **b** と側鎖のメチン **c** とのピーク強度は, AcHVE 単位のエステル基の酸素に隣接したメチレンのピーク **q** を基に求めた AcHVE 単位のエーテル酸素に隣接した主鎖のメチン **k** と側鎖のメチレン **l** のピーク強度を 3.2 ~ 3.8 ppm にみられるピークの強度から差し引くことで求めた. ¹H NMR スペクトルより求めた組成比 [AcHVE]/[2-AdVE] は 700/311 であり, これは仕込み比 ([AcHVE]₀/[2-AdVE]₀ = 700/300) とよく一致した. また, LALS-GPC により測定した絶対分子量は, 139,000 であり, リビング重合機構を基にして求めた分子量 184,000 に近い値だった (Table 1). これらの結果より, 目的通りのソフトセグメントにエステル基を導入した ABA 型トリブロックコポリマーを合成できたことがわかった.

基をヒドロキシル基に変換することで合成した. 合成したポリ(2-AdVE)₁₅₀-*b*-ポリ(HHVE)₇₀₀-*b*-ポリ(2-AdVE)₁₅₀ の ¹H NMR スペクトルを図 2(C) に示す. スペクトルには, ポリ(ビニルエーテル)主鎖および側鎖のアダマンチル基と HHVE 単位のアルキル鎖およびヒドロキシル基に隣接するメチレンに由来するピークがみられた. 反応前のポリ(2-AdVE)₁₅₀-*b*-ポリ(AcHVE)₇₀₀-*b*-ポリ(2-AdVE)₁₅₀ の ¹H NMR スペクトル [図 2(B)] と比較して, AcHVE 単位の 2.05 ppm 付近に見られたアセチル基のメチルのピークが反応後に消失していること, 4.05 ppm 付近に見られた AcHVE 単位のエステル基に隣接したメチレンのピークが 3.6 ppm 付近へシフトしたことから定量的なエステル基のヒドロキシル基への変換が確認できた. また, LALS-GPC により測定した絶対分子量は 176,000 であり, 計算により求めた分子量 154,000 に近い値であり, 反応後も分子量分布は単峰性を維持していることから主鎖の分解などの副反応は起こっていないと思われる. これらの結果より, 目的のソフトセグメントにヒドロキシル基を導入した ABA 型トリブロックコポリマーが得られたことがわかった.

3.4 ポリ(2-AdVE)-*b*-ポリ(MOEOVE)-*b*- ポリ(2-AdVE)の合成

BDAE と $\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ を組み合わせたリビング重合開始剤を用いて、添加塩基として THF の存在下、トルエン中、 0°C にて行った。MOEOVE のリビングポリマーを与え重合ほぼ終了したところで 2-AdVE を添加し、重合することで ABA 型トリブロックコポリマーを合成した。図 1(D) に示すように、2-AdVE の添加後に生成したポリマーの分子量分布曲線には、低分子量側に 2-AdVE のホモポリマーと思われるピークがわずかに見られ、それに加えて、2-AdVE 添加前のポリ(MOEOVE)に対応する位置にブロック共重合していない MOEOVE のホモポリマーの存在を示すショルダーが見られた。しかし、添加前に比べて主ピークが高分子量側にシフトしていることから ABA 型トリブロックコポリマーが生成したことはわかった。図 2(D) にポリ(2-AdVE)₁₅₀-*b*-ポリ(MOEOVE)₇₀₀-*b*-ポリ(2-AdVE)₁₅₀ の ^1H NMR スペクトルを示す。スペクトルには、ポリ(ビニルエーテル)主鎖および側鎖のアダマンチル基とオキシエチレン鎖に由来するピークがみられた。2-AdVE と MOEOVE 単位の組成比を、3.35 ppm 付近にみられる MOEOVE 単位のオキシエチレン側鎖末端メチルのピーク **p** に対する 2-AdVE 単位のエーテル酸素に隣接する主鎖のメチン **b** と側鎖のメチン **c** (3.2~3.8 ppm) との積分強度比から求めた。ここで、2-AdVE 単位のエーテル酸素に隣接する主鎖のメチン **b** と側鎖のメチン **c** とのピーク強度は、MOEOVE 単位のオキシエチレン側鎖末端メチルのピーク **p** を基に求めた MOEOVE 単位のエーテル酸素に隣接した主鎖のメチン **k** と側鎖のオキシエチレン鎖中のエチレン **l**, **m**, **n**, **o** のピーク強度を 3.2~3.8 ppm にみられるピークの強度から差し引くことで求めた。 ^1H NMR スペクトルより求めた組成比 $[\text{MOEOVE}]/[\text{2-AdVE}]$ は 700/267 であり、これは仕込み比 $([\text{MOEOVE}]_0/[\text{2-AdVE}]_0 = 700/300)$ と近い値だった。また、LALS-GPC により測定した絶対分子量は 88,400 であり、リビング重合機構を基にして求めた分子量 156,000 よりも低い値だった (Table 1)。分子量が計算値よりも低いのは、ABA 型トリブロックコポリマーに、比較的低い分子量の 2-AdVE および MOEOVE のホモポリマーが含まれているためと考えられる。これらのことから、両セグメントのホモポリマーが含まれているものの、仕込み比にほぼ一致した組成比であるソフトセグメントにオキシエチレン鎖を導入した ABA 型トリブロックコポリマーが得られたことがわかった。

3.5 ポリマーの性質

熱的性質を DSC と TG-DTA により測定した。図 3 に合成した ABA 型トリブロックコポリマーとそれぞれのポリマーセグメントに対応するホモポリマーの DSC サーマグラムを示す。ハードセグメントとなるポリ(2-AdVE)は 183°C に、ソフトセグメントとなるポリ(NBVE)は -54°C に、ポリ(AcHVE)は -66°C に、ポリ(HHVE)は -62°C に、ポリ(MOEOVE)は -72°C に、ガラス転移温度 (T_g) が観測された。ABA 型トリブロックコポリマーでは、ハードセグメントであるポリ(2-AdVE)に由来する T_g は観察できなかったが、ポリ(2-AdVE)₁₅₀-*b*-ポリ(NBVE)₇₀₀-*b*-ポリ(2-AdVE)₁₅₀ は -51°C に、ポリ(2-AdVE)₁₅₀-*b*-ポリ(NBVE)₇₀₀-*b*-ポリ(2-AdVE)₁₅₀ は -68°C に、ポリ(2-AdVE)₁₅₀-*b*-ポリ(HHVE)₇₀₀-*b*-ポリ(2-AdVE)₁₅₀ は -47°C に、(2-AdVE)₁₅₀-*b*-ポリ(MOEOVE)₇₀₀-*b*-ポリ(2-AdVE)₁₅₀ は -70°C に T_g が観測された。これらは、それぞれのソフトセグメントのホモポリマーであるポリ(NBVE)、ポリ(AcHVE)、ポリ(HHVE)、ポリ(MOEOVE)の T_g とよく一致した。このことは、各セグメントポリマーが独立したドメインを形成してい

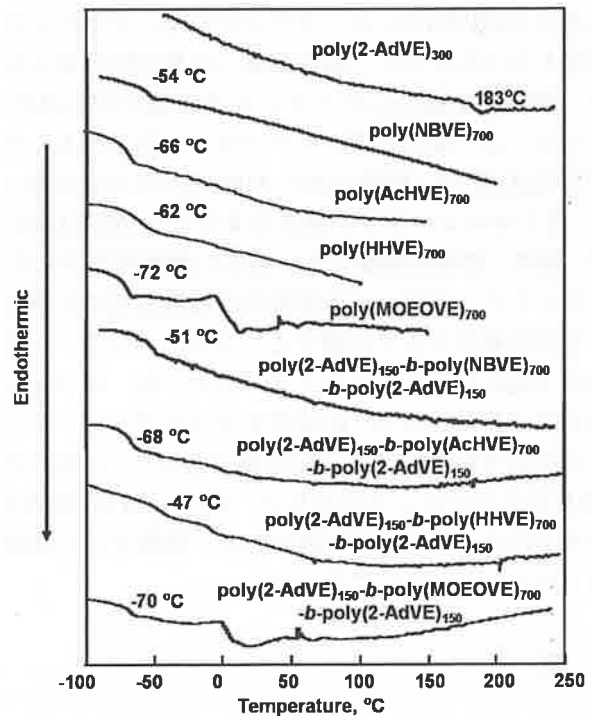


Figure 3. DSC thermograms of poly(2-AdVE), poly(NBVE), poly(AcHVE), poly(HHVE), poly(MOEOVE), poly(2-AdVE)-*b*-poly(NBVE)-*b*-poly(2-AdVE), poly(2-AdVE)-*b*-poly(AcHVE)-*b*-poly(2-AdVE), poly(2-AdVE)-*b*-poly(HHVE)-*b*-poly(2-AdVE), and poly(2-AdVE)-*b*-poly(MOEOVE)-*b*-poly(2-AdVE); measured by DSC on second heating scan.

ることを示す。従って、今回合成したこれらの ABA 型トリブロックコポリマーは、ハードセグメントとソフトセグメントがマイクロ相分離構造を形成していることが示唆される。

表 1 に示した ABA 型トリブロックコポリマーの熱分解温度 (T_d) を比較すると、官能基をもたないポリ (2-AdVE)₁₅₀-*b*-ポリ (NBVE)₇₀₀-*b*-ポリ (2-AdVE)₁₅₀ が 331 °C の最も高い T_d を示し、官能基をもつポリ (AcHVE) やポリ (MOEOVE) をソフトセグメントにもつコポリマーの T_d はやや低下した。ヒドロキシル基を有するポリ (2-AdVE)₁₅₀-*b*-ポリ (HHVE)₇₀₀-*b*-ポリ (2-AdVE)₁₅₀ の T_d が他のコポリマーと比べて極端に低い値であるが、これは親水性のヒドロキシル基の影響でサンプル中の水分を十分に除去できていないため、ポリマーの重量損失が正しく評価できなかったと考えられる。

次に、ABA 型トリブロックコポリマーの溶媒への溶解性を、それぞれのブロックコポリマーの各ポリマーセグメントに対応するホモポリマーと比較して表 2 に示す。側鎖に官能基をもたないポリ (NBVE) は、無極性溶媒に広く可溶であり、極性溶媒への溶解性は低かった。それに対してエステル基を導入したポリ (AcHVE) は、*n*-ヘキサンに不溶、アセトンに可溶となったように、極性溶媒への親和性が高くなり、極性基を導入したことによる影響がみられた。さらに、より極性の高いヒドロキシル基を導入したポリ (HHVE) は、極性の高い THF にのみ可溶となった。またオキシエチレン鎖を有するポリ (MOEOVE) は、極性、無極性溶媒ともに幅広い溶解性を示した。このように、ポリマーの溶解性には置換基中に存在する官能基が大きく影響することがわかった。いずれの ABA 型トリブロックコポリマーも、ポリマー分子中に存在する A, B 両ポリマーセグメントがともに可溶である溶媒にのみ可溶であった。これらの ABA 型トリブロックコポリマーは、いずれも溶液キャスト法により成形が可能であり、製膜すると弾性体 (エラストマー) になった。

4. 結 言

二官能性開始剤である BDAE とルイス酸である Et_{1.5}AlCl_{1.5} を組み合わせたリビング重合開始剤系を用いて、NBVE, AcHVE, MOEOVE の二官能性のリビングポリマーを生成し、2-AdVE を逐次添加し重合することでポリ (2-AdVE)-*b*-ポリ (NBVE)-*b*-ポリ (2-AdVE), ポリ (2-AdVE)-*b*-ポリ (AcHVE)-*b*-ポリ (2-AdVE), ポリ (2-AdVE)-*b*-ポリ (MOEOVE)-*b*-ポリ (2-AdVE) を合成した。また、ポリ (AcHVE) のエス

テル基を還元反応によりヒドロキシル基へ変換することでポリ (2-AdVE)-*b*-ポリ (HHVE)-*b*-ポリ (2-AdVE) を合成した。このように、ソフトセグメントに様々な官能基を有する全ポリビニルエーテル系の ABA 型トリブロックコポリマーを合成することができた。

これらの ABA 型トリブロックコポリマーは、溶媒に可溶性で、溶液キャスト法により無色透明の弾性のあるフィルムに成形することができた。さらに、すべての ABA 型トリブロックコポリマーにおいて、DSC 測定によりソフトセグメントポリマー単独の T_g が観測され、マイクロ相分離構造の形成が示唆された。また、ポリ (NBVE) とポリ (AcHVE) をソフトセグメントにもつブロックコポリマーは T_d が 300 °C 以上であり、高い熱的性質を示した。これらのことから、合成されたポリビニルエーテル主鎖のみからなる ABA 型トリブロックコポリマーは、新規の官能基を持った機能性熱可塑性エラストマーとして期待される。

参考文献

- [1] E. C. Leonard: Vinyl and Diene Monomers, Part 1, John Wiley & Sons: New York, Chapter 7, pp 365-411 (1970).
- [2] M. Biswas, A. Mazumdar, and P. Mitra: In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd ed., Volume 17; John Wiley & Sons: New York, pp 446-468 (1989).
- [3] J. Lal and J. E. McGrath: *Rubber Chem. Tech.*, **36**, 248-258 (1963).
- [4] J. Lal and J. E. McGrath: *Rubber Chem. Tech.*, **36**, 1159-1172 (1963).
- [5] J. Lal and J. E. McGrath: *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 3471-3487 (1965).
- [6] J. Lal and J. E. McGrath: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **5**, 785-793 (1967).
- [7] 浅井治海 編著: 熱可塑性エラストマーの展望, シーエムシー出版 (1992).
- [8] N. R. Legge, G. Holden, and H. E. Schroeder: In Thermoplastic Elastomers, A Comprehensive Review; Legge, N. R.; Holden, G.; Schroeder, H. E., Eds.; Hanser: Munich, Chapter 1, pp 1-12 (1987).
- [9] G. Holden: Understanding Thermoplastic Elastomers; Hanser: Munich, Chapter 2, pp 9-14 (2000).
- [10] T. Hashimoto, T. Namikoshi, S. Irie, M. Urushisaki, T. Sakaguchi, T. Nemoto, and S. Isoda: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **46**, 1902-1906 (2008).
- [11] T. Hashimoto, Y. Makino, M. Urushisaki, and T.

Sakaguchi: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 46, 1629-1637 (2008).

[12] T. Imaeda, T. Hashimoto, S. Irie, M. Urushisaki, and T. Skaguchi: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 51, in press (2013).

[13] T. Hashimoto, A. Takahashi, M. Urushisaki, and T. Sakaguchi: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 48, 1641-1648 (2010).

種々の側鎖置換基を有する環化ジビニルエーテルポリマーの カチオン環化重合による合成

森田 一弘* 漆崎 美智遠* 阪口 壽一* 橋本 保*

Synthesis of Cyclopoly(divinyl ether)s with Various Pendant Substituents by Cationic Cyclopolymerization

Kazuhiro MORITA*, Michio URUSHISAKI*, Toshikazu SAKAGUCHI*
and Tamotsu HASHIMOTO*

(Received January 28, 2013)

Cationic cyclopolymerization of 2,2-bis(vinylloxymethyl)bicyclo[2.2.1]heptane (1), 5,5-bis(vinylloxymethyl)-2-bicyclo[2.2.1]heptene (2), 1,1-bis(vinylloxymethyl)cyclohexane (3), and 4,4-bis(vinylloxymethyl)cyclohexene (4), divinyl ethers with norbornane, norbornene, cyclohexane, and cyclohexene units, respectively, were investigated with BF_3OEt_2 initiator in toluene in the wide range of temperature ($-30 \sim 70$ °C). All the cationic polymerizations proceeded in cyclopolymerization manner to give almost completed cyclized polymers (cyclopolymer). At higher polymerization temperatures, the molecular weight distributions (MWDs) of the obtained cyclopolymer became narrower, indicating that the degree of cyclization of the polymers could be higher at higher temperatures under the present polymerization conditions. Cyclopolymerizations of divinyl ether 1 with 2-vinylloxymethylbicyclo[2,2,1]heptane (5), *n*-butyl vinyl ether (6), *n*-decyl vinyl ether (7), 2-methoxyethyl vinyl ether (8), 2-(2-methoxy)ethoxyethyl vinyl ether (9), and 2-[2-(2-methoxy)ethoxy]ethoxy ethyl vinyl (10) were carried out to produce a series of new cyclopolymer with a variety of pendant substituents.

Key Words : Cationic Polymerization, Cyclopolymerization, Vinyl Ether, Divinyl Ether, Cyclopolymer, Glass Transition Temperature

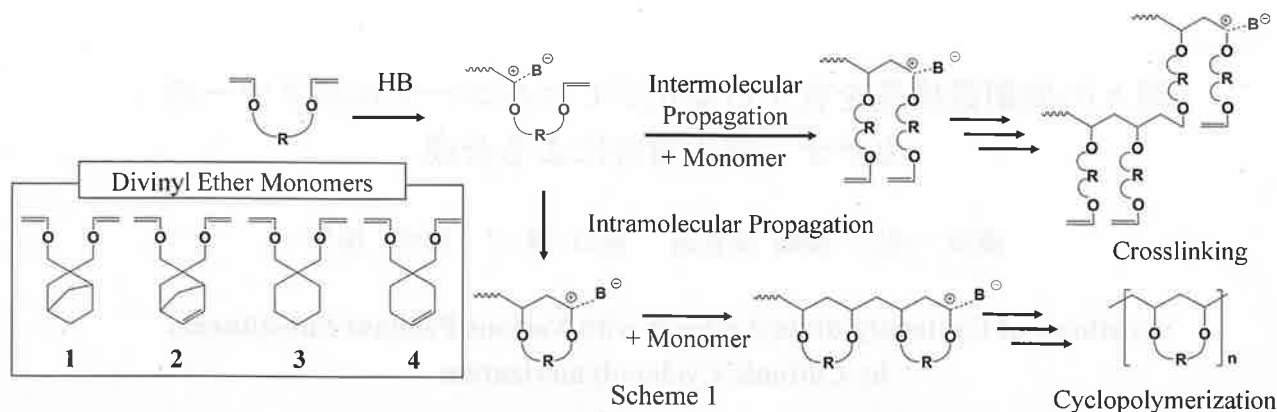
1. 緒言

ビニルエーテル (VE) は典型的なカチオン重合可能なモノマーであり、^{[1],[2]} Reppe 法を用いたアルコールのアセチレンへの付加反応が、主な工業的な製造方法として利用されている。^[3] 直鎖状のアルキル基を置換基とする従来のビニルエーテルは、カチオン重合により高分子ポリマーを容易に生成する。そ

れらのポリマーは、一般にガラス転移温度 (T_g) が室温より低く、古くにはゴム材料としての利用が検討された。^{[4]~[7]} 一方、我々が報告したトリシクロデカン単位を持つビニルエーテル(8-ビニロキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン; TCDVE)のポリマーは、高い T_g (~ 100 °C) と、高い熱安定性を有していた(熱分解温度(T_d) = ~ 350 °C)。また、ポリ(TCDVE)は、屈折率が比較的高く、軽量で耐水性の光学プラスチックになることを報告した。^{[8],[9]} しかし、強度の高いプラスチック成形体にするために、他の置換基を有する VE との共重合体になると、 T_g がかなり低下した。^{[8],[9]} そのために、さらに高い T_g を持つ新しい

* 大学院工学研究科材料開発工学専攻

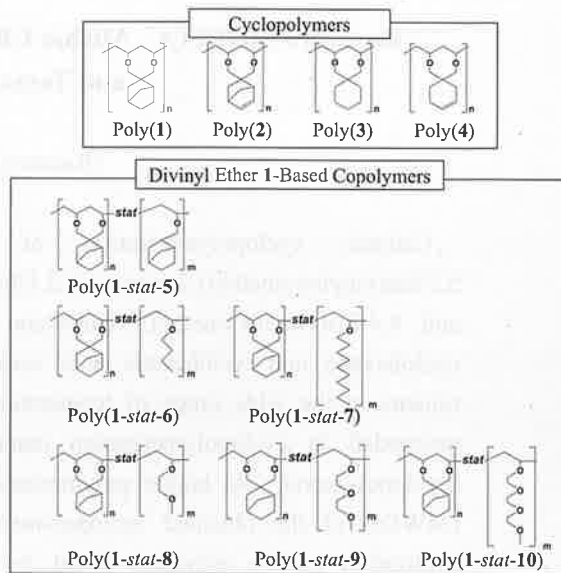
* Materials Science and Engineering Course, Graduate School of Engineering



脂肪族多環式置換基を有するポリ(VE)の合成が望まれている。

一般に、ポリマーの T_g を上昇させるには、側鎖だけでなく主鎖にも環構造を導入することが有効と考えられる。ビニルモノマーの連鎖重合において、二官能性のビニルモノマーの環化重合は、生成ポリマーの主鎖の繰り返し単位に環構造を導入できる重合反応である。^{[10]~[17]} 二官能性ビニルエーテル(ジビニルエーテル)は、一般には両方の官能基が独立して重合し、溶媒に不溶性の架橋したポリマーを生成するが、二つの重合官能基が分子内で成長反応を起こすと、環状単位が繰り返した主鎖を持つ環化ポリビニルエーテルが生成する(Scheme 1)。^{[15]~[17]} 我々は、塩化水素/塩化亜鉛(HCl/ZnCl₂)開始剤系を用いてノルボルナン、ノルボルネン、およびアダマンタンの多環式の脂肪族置換基を有する二官能性のビニルエーテル(ジビニルエーテル)、2,2-ビスビニロキシメチルビスクロ[2.2.1]ヘプタン(1)、5,5-ビスビニロキシメチル-2-ビスクロ[2.2.1]ヘプテン(2)、および2,2-ビスビニロキシメチルトリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカンのカチオン環化重合を達成し、主鎖の繰り返し単位に単環式構造、側鎖に多環式構造を有する T_g が高い耐熱性のポリ(VE)を合成した。^[18] また、これらの環化重合をリビング重合機構で達成し、分子量が規制された分子量分布の狭い環化ポリマーを合成した。^[18] しかし、HCl/ZnCl₂開始剤系による環化重合は、一般に低温で行うのが適しており、また、重合速度が比較的遅かった。これらの点は、環化ポリマーの工業的な製造の観点から不利である。

本研究では、一般的なルイス酸で、HCl/ZnCl₂開始剤系よりも活性が高い三フッ化ホウ素エーテル錯体(BF₃OEt₂)開始剤を用いて、室温以上の温度で、かつ高速の重合により、環化ポリビニルエーテルの合成を検討した。また、ノルボルナンとノルボルネンの二環式置換基に加え、単環式のシクロヘキサンとシクロヘキセンを有するジビニルエーテル、1,1-ビ



スビニロキシメチルシクロヘキサン(3)と4,4-ビスビニロキシメチルシクロヘキセン(4)の環化重合を行った。さらに、得られた環化ポリマーの靱性を高めるため、二官能性ビニルエーテルとして1を用い、様々な置換基を有する一官能性ビニルエーテルとの環化共重合体の合成を検討した。モノマーとして、対応する置換基を有する一官能性ビニルエーテル、2-ビニロキシメチルシクロ[1.4]ヘプタン(5)を用いて、同じ側鎖を有する環化主鎖、非環化主鎖からなる特異な構造のコポリマー[ポリ(1-stat-5)]の合成を行った。また、他のモノマーとして、極性が小さく疎水性のアルキル鎖を有する *n*-ブチルビニルエーテル(6)と *n*-デシルビニルエーテル(7)、および、極性が大きく親水性であるオキシエチレン鎖を有する2-メトキシエチルビニルエーテル(8)、2-(2-メトキシ)エトキシエチルビニルエーテル(9)、および2-[2-(2-メトキシ)エトキシ]エトキシエチルビニルエーテル(10)を用いて、種々の側鎖置換基を有する共重合体タイプの環化ポリマー[ポリ(1-stat-6)、ポリ(1-stat-7)、ポリ(1-stat-8)、ポリ(1-stat-9)、ポリ(1-stat-10)]の合成を検討した(Scheme 2)。

2. 実験

2.1 試薬

2,2-ビスビニロキシメチルビシクロ[2,2,1]ヘプタン(1)(日本カーバイド工業)は褐色アンプル管に入れ冷凍庫で保存し,そのまま使用した. 5,5-ビスビニロキシメチル-2-ビシクロ[2,2,1]ヘプテン(2)(日本カーバイド工業)は褐色アンプル管に入れ冷凍庫で保存し,そのまま使用した. 1,1-ビスビニロキシメチルシクロヘキサン(3)(日本カーバイド工業)は水素化カルシウム上で一回蒸留(bp = 74 °C/13mmHg)して精製した. 4,4-ビスビニロキシメチルシクロヘキセン(4)(日本カーバイド工業)は水素化カルシウム上で一回蒸留(bp = 74 °C/13mmHg)して精製した. 2,2-ビニロキシメチルシクロ[1,4]ヘプタン(5)(日本カーバイド工業)は褐色アンプル管に入れ冷凍庫で保存し,そのまま使用した. *n*-ブチルビニルエーテル(6)(日本カーバイド工業)は水素化カルシウム上で一回蒸留(bp = 94 °C)して精製した. *n*-デシルビニルエーテル(7)(日本カーバイド工業)は水素化カルシウム上で一回減圧蒸留(98 °C/5mmHg)して精製した. 2-メトキシエチルビニルエーテル(8)(日本カーバイド工業)は水素化カルシウム上で一回蒸留(bp = 109 °C)して精製した. 2-(2-メトキシ)エトキシエチルビニルエーテル(9)(丸善石油化学)は水酸化カリウムで一晩予備乾燥し,水素化カルシウム上で一回減圧蒸留(71 °C/20mmHg)して精製した. 2-[2-(2-メトキシ)エトキシ]エトキシエチルビニルエーテル(10)(日本カーバイド工業)は水素化カルシウム上で一回減圧蒸留(98 °C/5mmHg)して精製した. 三フッ化ホウ素エーテル錯体(BF₃OEt₂, 塩化メチレン溶液中1.62 M)(シグマ アルドリッチ ジャパン)は,褐色アンプル管に入れ,冷凍庫で保存し,そのまま使用した. トルエン(和光, 一級)(重合溶媒)は塩化カルシウムで一晩乾燥し,水素化カルシウム上で二回蒸留を行い,褐色アンプル管に入れ冷凍庫で保存した. テトラリン(ガスクロマトグラフィーの内部標準)(和光, 一級)は1 L当たり,硫酸(和光, 1級)50 mL, イオン交換水 300 mL, 10 wt %水酸化ナトリウム水溶液 300 mLでこの順で各三回洗浄した. その後,イオン交換水で洗液が中性になるまで洗浄し,塩化カルシウムで乾燥した. その後,水素化カルシウム上で二回減圧蒸留(76 °C/10 mmHg)し,褐色アンプル管に入れ,室温で保存した. その他の試薬はそのまま使用した.

2.2 カチオン重合

重合は,ヒートガンを用いて約 400 °C でベーキン

グを行った三方コックを取り付けたシュレンク管内で,窒素雰囲気下にて行った. 重合溶液の体積は 5.0 mL で行った. 開始剤系として BF₃OEt₂ を使い,反応は BF₃OEt₂ のトルエン溶液(0.5 mL)をモノマーのトルエン溶液(4.5 mL)に加えることで開始した. 重合は少量のアンモニア水を加えたメタノールを重合溶液に加えることで停止した. 重合溶液は塩化メチレンで希釈し,イオン交換水を用いて3回洗浄した. その後,減圧下で溶媒を蒸発させ,次いで真空乾燥した. NMR 分析と熱的性質に用いたポリマーサンプルは,ポリマーの THF 溶液をメタノールに注いで沈殿させて,未反応モノマーやテトラリンを除去し精製した.

2.3 測定

各モノマーの重合率は,ガスクロマトグラフィー(GC)を用いて,内部標準としてテトラリンを使用し,残存モノマー濃度を測定して求めた. 本体には,島津製作所製ガスクロマトグラフ GC-8A を使用した. ポリマーの分子量(M_n)および多分散度(M_w/M_n)(M_w :重量平均分子量)はゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)を用いて,標準ポリスチレン(分子量:775000, 355000, 168000, 50000, 17700, 2800)により作成した検量線を基にポリスチレン換算で求めた. GPC 本体に島津製作所製 LC-10AD, 示差屈折計(RI)に島津製作所製 RID-6A を用いて,プレカラムとして昭和電工製 Shodex K-G とカラムとして昭和電工製ポリスチレンゲルカラム K-807L, K-805L, K-804L を直列につなぎ,溶媒にクロロホルムを用いて,0.5 wt/vol %に調製した試料溶液を装置に注入し,流速 1.0 mL/min, 温度 40 °C で測定した. ポリマーの分子量分別は,分取用ゲルパーミエーションクロマトグラフ(分取 GPC)で行った. 本体に日本分光製 Tri Rotar-II, 示差屈折計(RI)に昭和電工製 Shodex RI SE-31, プレカラムに昭和電工製 Shodex GPC K-LG, カラムに昭和電工製ポリスチレンゲルカラム Shodex Megapak GEL201 を使用した. 流速は 3.0 mL/min, カラム温度は室温で,溶媒にクロロホルムを用いて行った. 核磁気共鳴(NMR)スペクトルは,日本電子製 LA-500 FT-NMR スペクトルメーターを使用し,内部標準にテトラメチルシラン(TMS)を用いてトルエン-*d*₈中,室温で測定した. ポリマーの T_g は,示差走査熱量測定(DSC)により測定した. 本体には,リガク製 Thermo Plus DSC 8230L を使用し,標準サンプルにはアルミナを入れたアルミパンを用い,窒素雰囲気下で測定した. 温度変化の設定は,室温から昇温 10 °C/min で 220 °C にした後,降温,昇温速度 5 °C/min で,0 °C から 220 °C の範囲

で測定した。ポリマーの熱分解温度 (T_d) は、熱重量測定-示差熱分析 (TG-DTA) により測定した。本体には、リガク製 TG-DTA 8071G1 を使用し、標準サンプルにはアルミナの入ったプラチナパンを用い、窒素雰囲気下で測定した。室温から 650 °C までの温度範囲で 10 °C /min の昇温速度で測定した。 T_d は 5% 重量損失した時の温度とした。

3. 結果と考察

3.1 様々な温度条件下での重合

二官能性ビニルエーテル **1**, **2**, **3**, および **4** を, BF_3OEt_2 開始剤を用いて, トルエン中で重合を行った。各試薬濃度は, $[\text{Monomer}]_0 = 0.30 \text{ M}$, $[\text{BF}_3\text{OEt}_2]_0 = 5.0 \text{ mM}$ とし, 重合温度は $-30 \sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$ とした。重合時間は主に 2 分程度とした。図 1 と図 2 に, 生成したポリ (**1**) とポリ (**2**) の分子量分布 (MWD) 曲線, 重合率, M_n と M_w/M_n をそれぞれ示す。モノマーの重合率は, 25 °C 以上の重合温度では 2 分以内にほぼ 100% に達した。**1** と **2** の重合において, 40 °C より低い重合温度では, 重合初期から不溶部が生じる場合もあった。一方, 40~60 °C の重合温度では, 高分子量体で分子量分布の広い多峰性のポリマーが得られた。そして, 70~90 °C の重合温度では, 高分子量体で分子量分布の狭い単峰性のポリマーが得られた。40 °C 以上での重合では, ゲル化は起こらず溶媒に可溶性ポリマーが得られた。

図 1 と図 2 に示すように, 高温にするほど分子量が低下し, 分子量分布が狭い単峰性のポリマーとなる傾向が見られた。二官能性ビニルエーテルの重合においては, 主鎖に環構造を与える分子内環化成長反応だけでなく, 未閉環成長種とモノマーとの間の分子間成長反応が進行すると, ポリマー中に未反応ビニル基が生じる (Scheme 1)。この未反応ビニル基が成長ポリマー鎖と反応すると, ポリマー中に分岐鎖や架橋鎖を生じさせて, ポリマーの分子量分布が多峰性になったり, 非常に広がったりする。そこでポリマー中の未反応ビニル基含量を測定した。図 3 に 70 °C の条件下で得られたポリ (**1**) の $^1\text{H NMR}$ スペクトルを示す。ポリマー中の未反応ビニル基含量は, 未反応ビニル基の強度 (**b'**) と主鎖のメチン基 (**b**, **d**) と側鎖のメチレン基 (**e**, **f**) のピーク強度を比較して求めた。しかし, 得られたスペクトルには, 未反応のビニルエーテル基のピーク **b'** (δ 6.4) が全く観測されなかった。(未反応ビニル基が 100 mol% のとき, これは, ポリマーのすべての繰り返し単位の側鎖に, 1 個のビニル基が存在することを意味する)。さらに, いずれの温度で得られたポリマーも未反応ビニル基

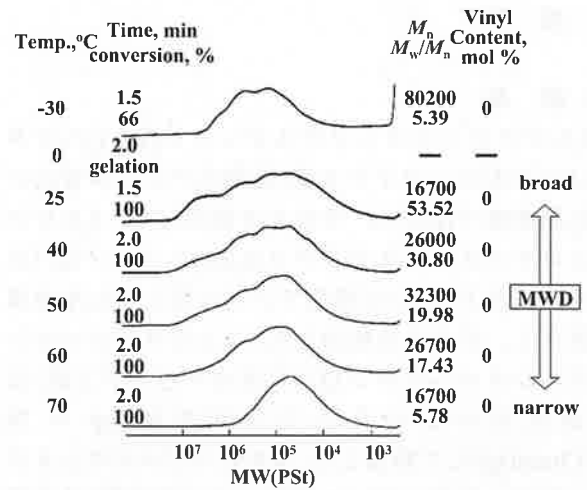


Fig 1. MWD curves of the products obtained by the polymerizations of **1** with BF_3OEt_2 in toluene: $[\mathbf{1}]_0 = 0.30 \text{ M}$; $[\text{BF}_3\text{OEt}_2]_0 = 5.0 \text{ mM}$.

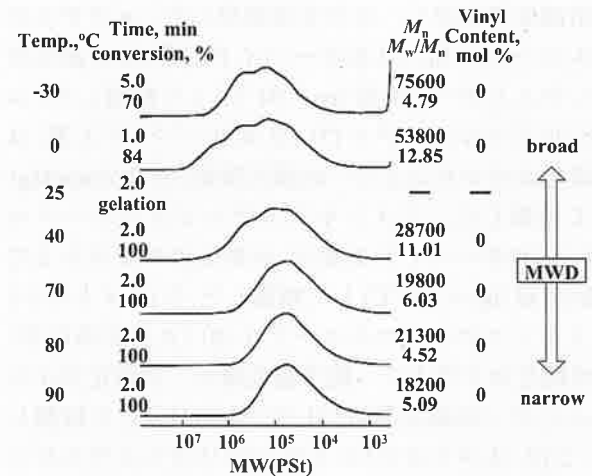


Fig 2. MWD curves of the products obtained by the polymerizations of **2** with BF_3OEt_2 in toluene: $[\mathbf{2}]_0 = 0.30 \text{ M}$; $[\text{BF}_3\text{OEt}_2]_0 = 5.0 \text{ mM}$.

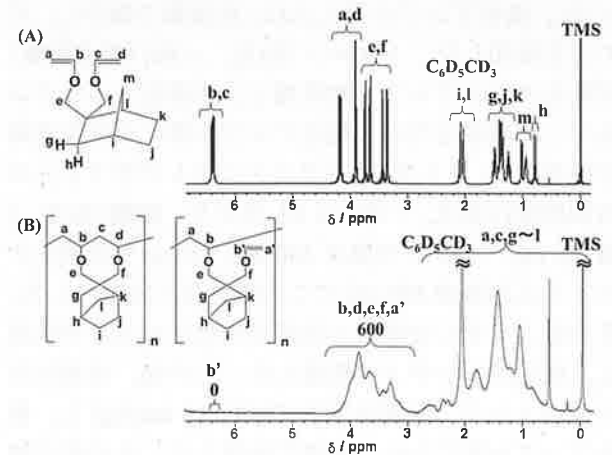


Fig 3. $^1\text{H NMR}$ spectra of (A) **1** and (B) Poly(**1**) in $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$. Polymerization condition: $[\mathbf{1}]_0 = 0.30 \text{ M}$, $[\text{BF}_3\text{OEt}_2]_0 = 5.0 \text{ mM}$, in toluene at 70 °C.

Table 1. Thermal Property of Cyclopolymers^{a)}

Polymer	Temp., °C	$M_n^a)$	$M_w^b)$	$M_w/M_n^b)$	$T_g^c), °C$	$T_d^d), °C$
Poly(1)	-30	95400	418000	4.38	179	325
	60	47600	337000	7.08	194	350
Poly(2)	-30	67200	325000	4.83	167	265
	60	50600	545000	10.78	183	274

^{a)} Polymerizations were carried out with BF_3OEt_2 in toluene: $[\text{Monomer}]_0 = 0.30 \text{ M}$, $[\text{BF}_3\text{OEt}_2]_0 = 5.0 \text{ mM}$.

^{b)} Measured by GPC with polystyrene calibration.

^{c)} Measured by DSC.

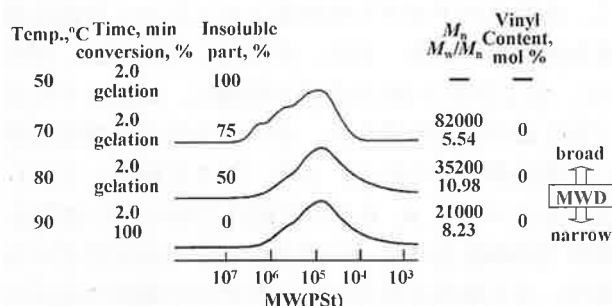


Fig 4. MWD curves of the products obtained by the polymerizations of **3** with BF_3OEt_2 in toluene: $[\mathbf{3}]_0 = 0.30 \text{ M}$; $[\text{BF}_3\text{OEt}_2]_0 = 5.0 \text{ mM}$.

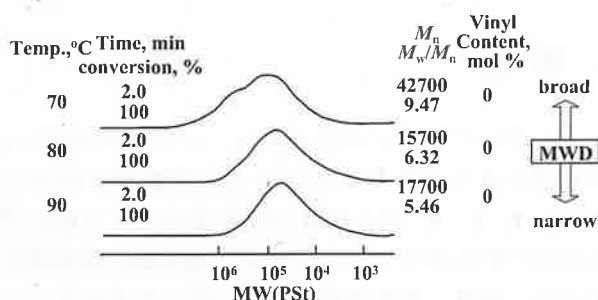


Fig 5. MWD curves of the products obtained by the polymerizations of **4** with BF_3OEt_2 in toluene: $[\mathbf{4}]_0 = 0.30 \text{ M}$; $[\text{BF}_3\text{OEt}_2]_0 = 5.0 \text{ mM}$.

含量は 0 mol%であった(図1と図2).このことから、すべての重合において、未閉環成長種が分子内環化成長反応のみを起こした(環化率 100%),または、ポリマー中に未反応ビニル基は生じるが(環化率 100%未満)、ポリマー鎖間での反応により後に消費されたかのどちらかである。図1と図2の生成ポリマーのMWDを見ると、多峰性であったり単峰性でも最確分布($M_w/M_n = 2$)よりかなり広がったりするので、ポリマー中には、分岐構造やわずかな架橋構造が含まれていると考えられる。しかし、得られたポリマーのMWDは、高温で重合するほど狭くなった(図1と図2).したがって、高温で得られたポリマーほど、ポリマー中の分岐や架橋の程度は小さいこと

がわかる。したがって高温での重合ほど、環化率の高いポリマーが生成していると考えられる。

表1に -30°C の低温での重合で得られた環化ポリビニルエーテルと、 60°C の高温での重合で得られた環化ポリビニルエーテルのガラス転移温度(T_g)を示す。ポリ(1)の T_g は、 -30°C の重合温度では 179°C で、 60°C の重合温度では 194°C であった。また、ポリ(2)の T_g は、 -30°C の重合温度では 167°C で、 60°C の重合温度では 183°C であった。すなわち、高温で生じた環化ポリマーほど T_g が高いことがわかる。ポリマーの T_g は、主鎖に剛直な環構造単位が導入されることによって上昇するので、高温での重合で得られたポリマーのほうが、環化構造単位の多い、すなわち環化率の高いポリビニルエーテルであると考えられる。このことから、高温での重合の方が、環化率のより高い環化ポリマーを生じる重合が起こっていることが示唆される。

次に、ポリ(3)とポリ(4)のMWD曲線、重合率、 M_n と M_w/M_n を図4と図5に示す。3の重合では、重合温度が 80°C でも不溶部が生じた。また、4の重合では、重合温度が 70°C でも多峰性のポリマーが生成した。不溶部が生じたり、ポリマーのMWDが多峰性になったりするのは、ポリマー中に生成した未反応ビニル基が架橋反応や分岐反応を起こすためであるので、生成したポリ(3)とポリ(4)中の未反応ビニル基含量が多かった、すなわち3と4の重合では、1と2の重合に比べ、生成ポリマーの環化率は低いと考えられる。逆に言うと、1と2は、環化重合が進行しやすいジビニルエーテルであるとわかる。高環化率の環化ポリマーが生じるためには、分子内の成長反応に比べ分子間の成長反応が抑制されなければならない(Scheme 1)。1と2は二環式のかさ高い置換基を有しており、その立体障害により分子内成長反応が抑制されるのに対し、3と4の置換基は単環式でかさ高さが乏しく、分子間成長反応を抑制する効果が小さいので、生成ポリマーの環化率がやや低くなったと推定される。

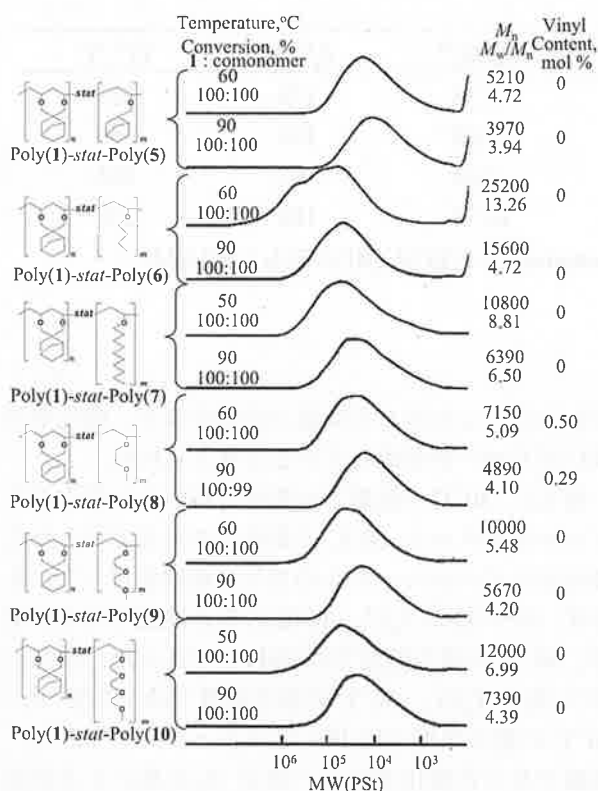


Fig 6. MWD curves of poly(1)-based copolymers by copolymerization of 1 with comonomers 5 – 10 with BF_3OEt_2 in toluene for 2 min: $[\mathbf{1}]_0 = 0.30 \text{ M}$, $[\text{Comonomer}]_0 = 0.30 \text{ M}$; $[\text{BF}_3\text{OEt}_2]_0 = 5.0 \text{ mM}$.

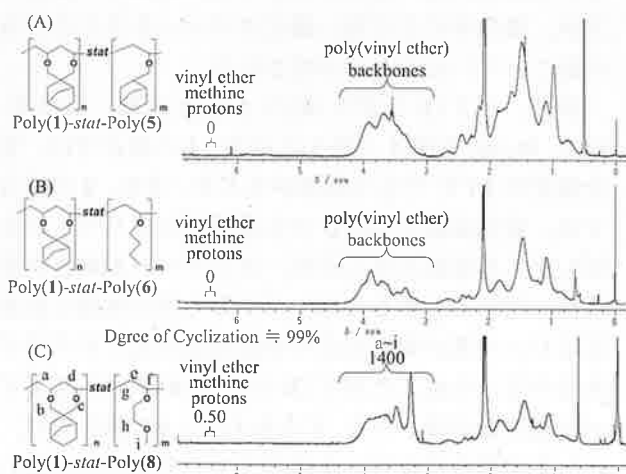


Fig 7. ^1H NMR spectra of poly(1)-based copolymers with (A) 5, (B) 6, and (C) 8 in $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$. Polymerization conditions: $[\mathbf{1}]_0 = 0.30 \text{ M}$, $[\text{Comonomer}]_0 = 0.30 \text{ M}$, $[\text{BF}_3\text{OEt}_2]_0 = 5.0 \text{ mM}$, in toluene at 60°C .

3.2 環化主鎖と非環化主鎖からなる共重合体の合成

ポリマーの主鎖の繰り返し単位に環構造を与える二官能性ビニルエーテルとして **1** を使い、種々の一官能性ビニルエーテルとの共重合を行ない、ポリ(1)

と同じ側鎖置換基や、柔軟で疎水性であるアルキル基や柔軟で親水性のオキシエチレン鎖を側鎖置換基として有する、環化主鎖と非環化主鎖からなる特異な構造を有する環化共重合体の合成を検討した。

BF_3OEt_2 開始剤を用いて、トルエン中、 $50\sim 90^\circ\text{C}$ で共重合を行った。各モノマーの重合率は、重合時間 2 分でほぼ 100% であった。各試薬濃度は、 $[\mathbf{1}]_0 = 0.30 \text{ M}$, $[\text{Comonomer}]_0 = 0.30 \text{ M}$, $[\text{BF}_3\text{OEt}_2]_0 = 5.0 \text{ mM}$ とした。得られた共重合体の MWD 曲線、重合率、 M_n と M_w/M_n を図 6 に示す。すべての重合において、高温条件下でゲル化が起こることなく可溶性共重合体が得られた。また、ポリ(1)、ポリ(2)、ポリ(3)、およびポリ(4)の合成と同様に、高温にするほど分子量の低下が見られ、分子量分布が単峰性で狭い共重合体が得られた。また、図 7 に例として、**1** とモノマー **5**, **6**, **8** との共重合で得られた共重合体の ^1H NMR を示す。コポリマー中の未反応ビニル基は、全く検出されないか、わずかに観測されるのみであった。このことから、共重合においても、ジビニルエーテルは環化重合をもっぱら起こし、一官能性ビニルエーテルの置換基由来の様々な側鎖置換基を有する環化共重合体が得られたことがわかった。

4. 結論

ノルボルナン、ノルボルネン、シクロヘキサン、およびシクロヘキセンを有する二官能性ビニルエーテル **1**, **2**, **3**, および **4** の環化重合による環化ビニルエーテルポリマーの合成を、 BF_3OEt_2 開始剤を用いて、高温、高速で達成した。得られたポリマーは高分子量体であり、重合温度を高温にするほどポリマーの分子量分布は狭く、環化率の高い環化ポリビニルエーテルとなることを見出した。また、様々な側鎖置換基を有する環化主鎖と非環化主鎖からなる特異な構造を持つ環化共重合体の合成も達成した。

参考文献

- [1] M. Sawamoto: *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 111 (1991).
- [2] S. Aoshima and S. Kanaoka: *Chem. Rev.*, **109**, 5245 (2009).
- [3] K. Weissmehl, H. J. Arpe: *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH: Weinheim, Chapter 9, p 237 (2003).
- [4] J. Lal and J. E. McGrath: *Rubber Chem. Tech.*, **36**, 248 (1963).
- [5] J. Lal and J. E. McGrath: *Rubber Chem. Tech.*, **36**, 1159 (1963).

- [6] J. Lal and J. E. McGrath: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 5, 785 (1967).
- [7] J. Lal and J. E. McGrath: *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 3471 (1965).
- [8] T. Namikoshi, T. Hashimoto, and M. Urushisaki: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 45, 4389 (2007).
- [9] T. Namikoshi, T. Hashimoto, Y. Suzuki, M. Urushisaki, and T. Sakaguchi: *J. Appl. Polym. Sci.*, 126, E307 (2012).
- [10] G. B. Butler: *Cyclopolymerization and Cyclocopolymerization*, Marcel Decker: New York, Chapter 1, p 1 (1992).
- [11] W. E. Gibbs, J. M. Barton: In *Kinetics and Mechanisms of Polymerization*, Volume 1, Vinyl Polymerization; Ham, G. E., Ed.; Marcel Dekker: New York, Chapter 2, p 59 (1967).
- [12] T. Kodaira: *Prog. Polym. Sci.*, 25, 627 (2000).
- [13] H. J. Lee, T. Kodaira, M. Urushisaki, and T. Hashimoto: *Polymer*, 45, 7505 (2004).
- [14] H. J. Lee, H. Nakai, T. Kodaira, M. Urushisaki, and T. Hashimoto: *Eur. Polym. J.*, 41 1225 (2005).
- [15] S. Rahman, T. Hashimoto, and T. Kodaira: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 41, 281 (2003).
- [16] T. Hashimoto, K. Watanabe, and T. Kodaira: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 42, 3373, (2004).
- [17] T. Hashimoto, H. Takagi, Y. Hasegawa, H. Matsui, M. Urushisaki, and T. Sakaguchi: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 48, 952 (2010).
- [18] K. Morita, T. Hashimoto, M. Urushisaki, and T. Sakaguchi: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 51, in press (2013).

分解性熱硬化性樹脂開発のための ヘミアセタールエステル結合を有する 多官能性モノマーの合成と重合

水口 順子* 漆崎 美智遠* 阪口 壽一* 橋本 保*

Synthesis and Polymerization of Multifunctional Monomers with Hemiacetal Ester Linkages for Degradable Thermosetting Resins

Junko MIZUGUCHI*, Michio URUSHISAKI*, Toshikazu SAKAGUCHI*
and Tamotsu HASHIMOTO*

(Received January 29, 2013)

The reaction of methacrylic acid with vinyl ethers with an epoxy group, 4-vinylxybutyl glycidyl ether (VBGE) and cyclohexane dimethanol vinyl glycidyl ether (CHDMVG) provided two sorts of triple functional monomers with a polymerizable vinyl group, a curable epoxy group, and an acid-sensitive degradable hemiacetal linkage (GBEM and GMCHMEM, respectively). GBEM and GMCHMEM were polymerized with 2,2'-isobutyronitrile (AIBN) to give relatively high-molecular-weight soluble polymers. Poly(GBEM) and poly(GMCHMEM) were then cured through their pendant epoxy functions with amine curing agents at 100 °C for 2 h to produce the insoluble crosslinked poly(GBEM) and poly(GMCHMEM) thermosets. These cured thermosets were glassy and tough polymers and underwent degradation to give poly(methacrylic acid) and crosslinking chain residues via acid-catalyzed hydrolysis of the hemiacetal ester linkages in the polymers at room temperature.

Key Words : Multifunctional Monomer, Methacrylate, Hemiacetal Ester, Epoxy Resin, Vinyl Ether, Thermosetting Resin, Degradable Polymer

1. 緒言

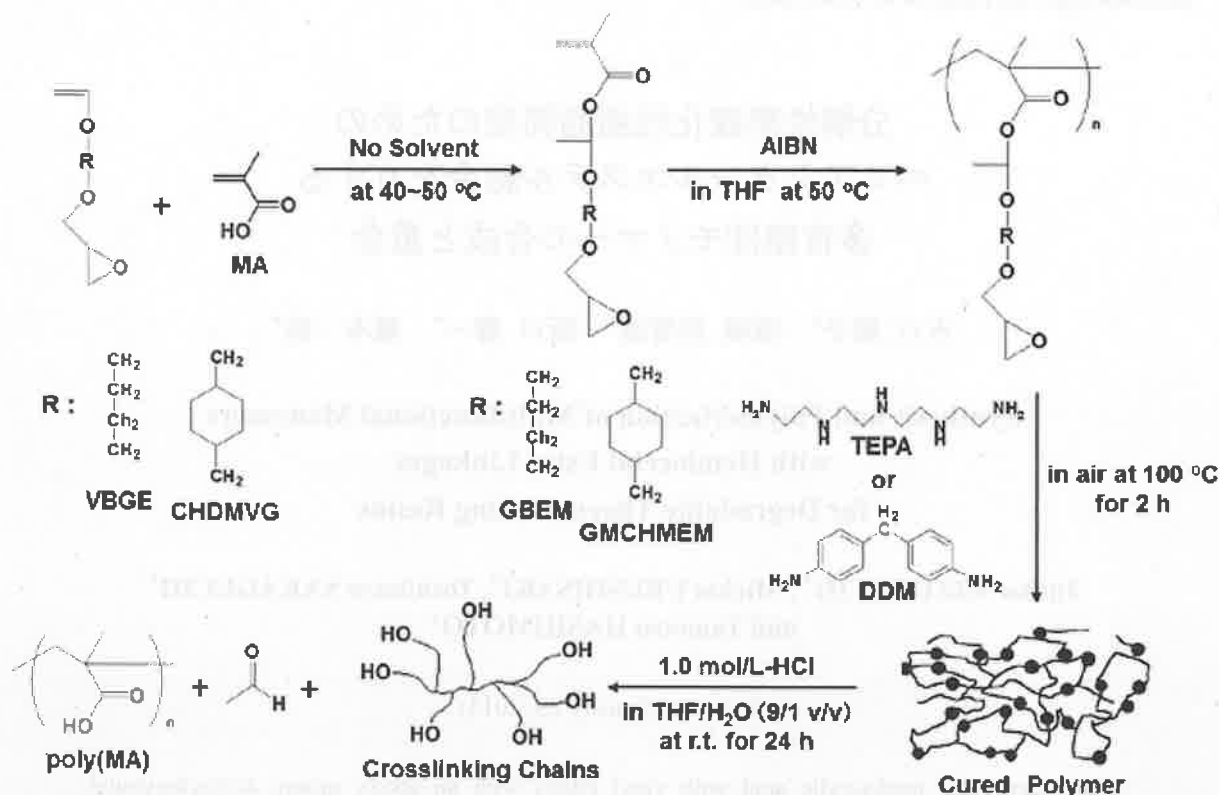
熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂は、エポキシ環を持つエポキシ化合物とアミンなどの硬化剤とを熱硬化させることによって合成され、高度に架橋した三次元の網目構造を有している。^{[1]-[4]}例えば、ビスフェノール-A型エポキシ樹脂などの重要な応用としては、炭素繊維強化プラスチックや電子回路などの工業製品を接着するための接着剤がある。^{[1],[5]}エ

ポキシ樹脂は、高強度であり耐熱性や耐薬品性にも優れているという利点がある。^{[1],[5]}しかし、不溶、不融であるため使用後剥離除去することが困難であり、製品の再利用の妨げになっている。^[4]もし、エポキシ樹脂が使用後、特定の条件下で分解、可溶化できれば、使われた部品の回収、再利用に役立つ。さらに、分解生成物を再びエポキシ樹脂の原料に利用するケミカルリサイクルも可能になる。^{[6]-[8]}

我々は、酸の作用により分解可能なアセタール結合を有するビスフェノール-A型およびノボラック型のエポキシ樹脂を合成し、アミン硬化剤を用いて硬化したエポキシ樹脂を合成した。^[9]その硬化物は酸の作用により分解し、分解生成物としてもとのエ

* 大学院工学研究科材料開発工学専攻

* Materials Science and Engineering Course, Graduate School of Engineering



Scheme 1. Synthesis and degradation of methacrylate-type epoxy resins with hemiacetal esters.

ポキシ樹脂の原料であるビスフェノール-A とノラックを高収率で生成した。^[9]したがって、エポキシモノマー中に酸分解性の官能基を導入することにより、その硬化後も酸により分解し、分解生成物は再利用可能なことがわかった。そこで本研究では、新たな分解性エポキシ樹脂の開発のため、主鎖骨格になる重合性のメタクリル基、分解性基となるヘミアセタールエステル結合、架橋部位になるエポキシ基を有する多官能のエポキシモノマーを合成した。さらに、合成したモノマーをメタクリル基のラジカル重合によりポリマー化し、ついでアミン硬化剤を用いて硬化したエポキシ樹脂を合成し、その性質を検討した。そして、酸的作用により、ヘミアセタール基のみを選択的に加水分解し、このエポキシ樹脂が分解・可溶化・リサイクル可能かどうか検討した。

2. 実験

2.1 試薬

丸善石油化学製4-ビニロキシブチルグリシジルエーテル(VBGE)は、水素化カルシウム上で減圧蒸留し(64 °C/0.3 mmHg)、褐色アンプル管に入れ、使用直前まで冷蔵庫で保存した。丸善石油化学製シクロヘキサジメタノールビニルグリシジルエーテル(CHDMVG)は、そのまま使用した。メタクリル酸

(MA) (和光, 特級)は、4-*tert*-ブチルカテコール存在下で減圧蒸留し(61 °C/13 mmHg)、褐色アンプル管に入れ、使用直前まで冷蔵庫で保存した。テトラヒドロフラン(純正化学, 一級)は、モレキュラーシーブスで一晩乾燥させ、水素化リチウムアルミニウム上で2回蒸留し、褐色アンプル管に入れ、使用直前まで冷蔵庫で保存した。2,2-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)は、エタノールで再結晶をして使用した。その他の試薬は、市販品をそのまま使用した。

2.2 モノマー合成

三方コックをつけた50 mLナスフラスコ中に窒素置換を行いながら、4-ビニロキシブチルグリシジルエーテル(VBGE)10 mL(0.058 mol)とメタクリル酸(MA)7.4 mL(0.087 mol)を入れ、その溶液をかきはんしながら無溶媒、無触媒で50 °C、66時間反応させた([VBGE]₀:[MA]₀=1:1.5)。同様に、シクロヘキサジメタノールビニルグリシジルエーテル(CHDMVG)10 mL(0.044 mol)とメタクリル酸(MA)5.6 mL(0.066 mol)を入れ、その溶液をかきはんしながら無溶媒、無触媒で40 °C、68時間反応させた([CHDMVG]₀:[MA]₀=1:1.5)。それらの反応物を塩化メチレンに溶かし、1.0 mol/L水酸化ナトリウム水溶液で3回洗浄し、未反応のMAを除去した。その後、水で洗液が中性になるまで洗浄した。洗浄

後、有機層に塩化カルシウムを入れ、2時間置いて乾燥させた。その後塩化カルシウムを取り除き、エバポレーションで塩化メチレンを留去した。得られた GBEM と GMCHMEM を真空乾燥し、褐色アンブル管に入れ、冷蔵庫で保存した。GBEM の収量は 13.38 g (収率 89%)、GMCHMEM の収量は 10.63 g (収率 77%) であった。

2.3 重合

重合管はガラスを用いて作成した。重合管は一晩強アルカリ洗浄液に浸した後、水蒸気洗浄を2時間行い、よく乾燥させた後使用した。必要量の AIBN、GBEM または GMCHMEM、THF をメスフラスコに入れて溶液を調製し、その溶液を重合管に入れた。その後真空ラインに接続し、凍結-脱気-解凍サイクルを3回行い、重合管を熔封した。重合はあらかじめ温めておいた 50 °C のオイルバスに重合管を全て浸すことで開始した。重合の停止は重合管を氷水で急冷して行った。反応溶液をメタノールに注ぎ、ポリマーを沈殿させた。生成ポリマーはその THF 溶液をメタノールに注いで再沈殿させることにより精製した。

2.4 硬化反応

テフロンシート上に少量の THF に溶かしたポリ(GBEM) 溶液をキャストした。そこにテトラエチレンペンタアミン(TEPA)あるいはジアミノジフェニルメタン(DDM)を[エポキシ基]₀: [アミノ基 (-NH₂ + -NH-) の水素]₀ = 1:1 になるように加え、スパチュラでよく混ぜ合わせた。その後真空下で溶媒を除去し、その上にテフロンシートを重ね、さらに二枚の鉄板にはさみ、100 °C に温めたホットプレス機に入れて2時間反応させた。同様の方法を用いて、ポリ(GMCHMEM)も硬化させた。

2.5 分解反応

硬化させた樹脂を 1.0 mol/L の濃度の塩化水素を含む THF と水の混合溶媒中 (THF/H₂O = 9/1 (v/v))、室温で24時間かくはんした。反応後の生成物は、エバポレーターを用いて溶媒を除去し、その後真空乾燥して回収した。

2.6 測定

核磁気共鳴(NMR)スペクトル測定は、核磁気共鳴測定装置に日本電子製 LA-500 FT-NMR を使用した。内部標準にテトラメチルシラン(TMS)、溶媒に重水素化ジメチルスルホキシド(DMSO-*d*₆)と重水素化クロロホルム(CDCl₃-*d*)を用いて、室温で ¹H NMR

スペクトルを測定した。ポリマーの分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて測定し、標準ポリスチレンにより作成した検量線を基に数平均分子量(M_n)と重量平均分子量(M_w)と多分散度(M_w/M_n)を求めた。GPC本体に島津製作所製 LC-10AD、示差屈折計(RI)に島津製作所製 RID-6A、ポリスチレンゲルプレカラムに昭和電工製 Shodex A-800P、ポリスチレンカラムに昭和電工製 Shodex A-80M を2本、Shodex KF-802.5 を1本直列に接続して使用した。カラム温度は室温、溶媒に THF を用い、流速 1.0 mL/min で測定した。赤外吸収スペクトル(IR)測定は、Nicolet MAGNA IR-560 を用いて行った。熱分解温度(T_d)は、熱重量測定-示差熱分析(TG-DTA)により検討した。本体には、リガク製 TG-DTA 8078G1 を使用し、標準サンプルにはアルミナの入ったプラチナパンを用い、窒素雰囲気下で測定した。室温から 650 °C までの温度範囲で昇温速度 10 °C/min の条件で測定した。熱分解温度(T_d)は、5%重量損失時の温度とした。ガラス転移温度(T_g)は、示差走査熱量測定(DSC)により検討した。本体には、リガク製 Thermo Plus DSC 8230L を使用し、標準サンプルにはアルミナを入れたアルミパンを用い、窒素雰囲気下で測定した。ポリ(GBEM)とポリ(GMCHMEM)は、室温から昇温速度 10 °C/min で 100 °C にした後、昇温、降温速度 5 °C/min で -100 °C から 100 °C の範囲で測定した。それらの硬化物は、室温から昇温速度 10 °C/min で 120 °C にした後、昇温、降温速度 5 °C/min で 0 °C から 120 °C の範囲で測定した。

3. 結果と考察

3.1 モノマー合成と重合

GBEM は過去に合成例があるが、^[10] GMCHMEM は新規物質である。得られた GBEM と GMCHMEM の ¹H NMR スペクトルを Figure 1 と 2 に示す。両モノマーの構造に基づく各ピークが所定の強度で観測され、純度よく合成できたことがわかった。

こうして合成した二種類のモノマーのラジカル重合を THF 溶媒中、50 °C で、開始剤に AIBN を用いて行った。それぞれの重合条件と結果を Table 1 に示す。得られたポリマーは、溶媒に可溶性で数平均分子量が 10 万以上の高分子量体であった。開始剤濃度を低くすることで、分子量を高くすることができ、分子量の規制も可能であった。こうして得られた各ポリマーの ¹H NMR スペクトルを Figure 1 と 2 に示す。側鎖のエポキシ環や主鎖のピークの他にヘミアセタールエステルの水素のピーク d がはっきりと見

Table 1. Radical Polymerization of Multifunctional Monomers GBEM and GMCHMEM

Monomer	[AIBN] ₀ (mM)	Time (h)	Conversion (%)	$M_n^a)$	$M_w^a)$	$M_w/M_n^a)$
GBEM ^{b)}	8	3	16	171000	396000	2.3
GBEM ^{b)}	8	5	29	183000	473000	2.6
GMCHMEM ^{c)}	5	3	27	168000	426000	2.5
GMCHMEM ^{c)}	5	5	34	158000	417000	2.6

^{a)} Measured by GPC, polystyrene calibration.

^{b)} At 50 °C in THF : [GBEM]₀ = 1.0 M, GBEM : AIBN = 200 : 1.

^{c)} At 50 °C in THF : [GMCHMEM]₀ = 1.0 M, GMCHMEM : AIBN = 200 : 1.

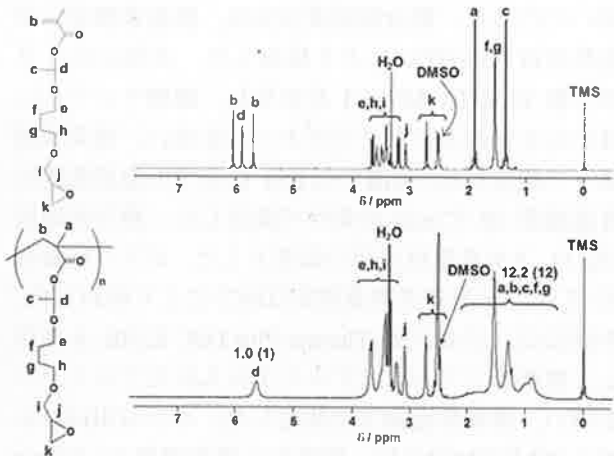


Figure 1. ¹H NMR Spectrum of GBEM and poly(GBEM). The reaction conditions for the synthesis of GBEM: [VBGE]₀ : [MA]₀ = 1 : 1.5, at 50 °C for 66 h. The reaction conditions for the synthesis of poly(GBEM): at 50 °C in THF; [GBEM]₀ = 1.0 M; GBEM:AIBN=200:1; M_n = 119000, M_w = 414000, M_w/M_n = 2.8.

られる。この d のピークと主鎖などの一連の高磁場側のピークの強度比がポリ (GBEM) が 1 : 12.2, ポリ (GMCHMEM) が 1 : 19.4 となり, これらの構造から計算される強度比 (1 : 12 と 1 : 18, Figure 1 と 2 中のカッコ内に示す) にほぼ一致し, 目的のポリマーを合成できた。

3.2 硬化反応

ポリ (GBEM) とポリ (GMCHMEM) は二種類の硬化剤 TEPA と DDM によって, それぞれシート状の成形体に固まり, あらゆる溶媒に不溶となった。このことより, 得られた 4 種類の硬化物は, アミンの活性水素とエポキシ基が架橋反応して網目構造を持つポリマーであると考えられる。また, IR スペクトル測定により両硬化物の構造を解析し, 硬化前のポリマーと比較した。Figure 3 に示すように, 硬化後

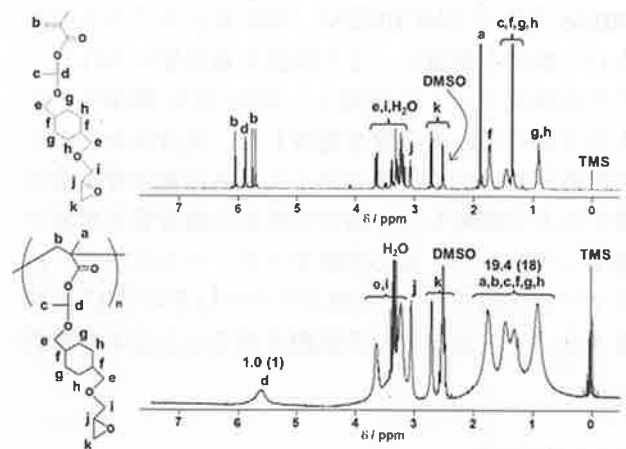


Figure 2. ¹H NMR Spectrum of GMCHMEM and poly(GMCHMEM). The reaction conditions for the synthesis of GMCHMEM: [CHDMVGE]₀ : [MA]₀ = 1 : 1.5, at 40 °C for 68 h. The reaction conditions for the synthesis of poly(GMCHMEM): at 50 °C in THF; [GMCHMEM]₀ = 1.0 M; GMCHMEM : AIBN = 200 : 1; M_n = 168000, M_w = 426000, M_w/M_n = 2.5.

のポリマーには, 硬化前のポリマーには見られなかった 3400 cm^{-1} 付近に見られるアミンの活性水素とエポキシ基が反応して生成するヒドロキシ基による吸収と, 900 cm^{-1} 付近に見られる未反応のエポキシ基による吸収などが観測された。未反応のエポキシ基の吸収が見られたのは, 熱硬化により架橋度が増し樹脂が固まっていくにつれて, ポリマー鎖の動きが制限され, 反応できないエポキシ基が残るためだと考えられる。

3.3 熱的性質

ポリ (GBEM) とポリ (GMCHMEM) とそれらの硬化物の熱的性質を DSC と TG-DTA により検討した。Table 2 にその結果を示す。硬化前のポリマーである Poly (GBEM) と Poly (GMCHMEM) のガラス転移温度 (T_g) は 0 °C 付近であったが, 硬化したポリマー

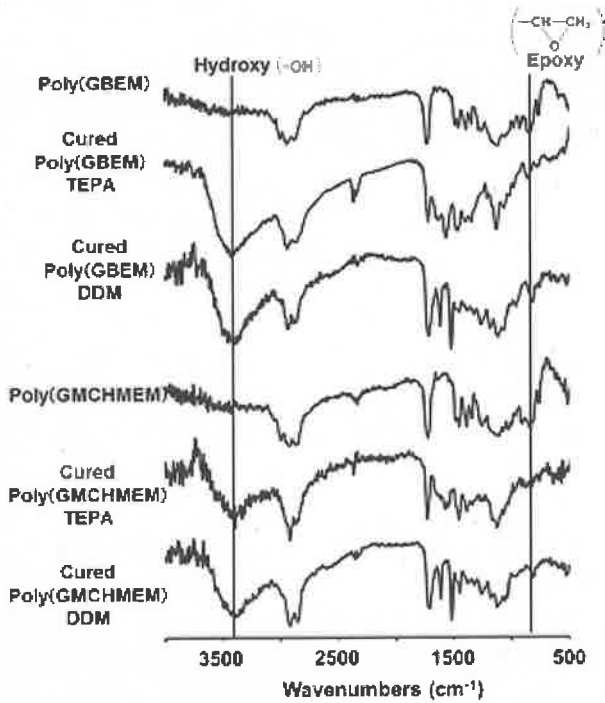


Figure 3. IR Spectrum of cured poly(GBEM): at 100 °C for 2 h with TEPA or at 100 °C for 2 h with DDM and cured poly(GMCHMEM): at 100 °C for 2 h with TEPA or at 100 °C for 2 h with DDM.

Table 2. Thermal Properties of Multifunctional Monomers, Their Polymers, and Their Cured Polymers

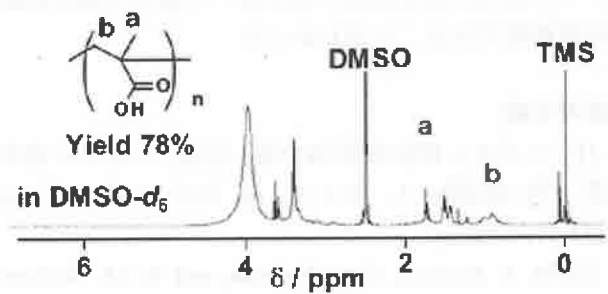
Polymer	Curing Agent	T_g ^{a)} (°C)	T_d ^{b)} (°C)
GBEM	-	-	141
Poly(GBEM)	-	0	176
Cured Poly(GBEM)	TEPA	64	184
Cured Poly(GBEM)	DDM	61	198
GMCHMEM	-	-	137
Poly(GMCHMEM)	-	2	198
Cured Poly(GMCHMEM)	TEPA	65	190
Cured Poly(GMCHMEM)	DDM	67	189

^{a)} Measured by DSC on second heating scan.

^{b)} Measured by TG-DTA, 5 % weight loss.

である Cured Poly(GBEM) と Cured Poly(GMCHMEM) の T_g は 65 °C 前後であり、硬化によって約 65 °C 増加した。しかし、側鎖の中央スペーサーがブチレン鎖であるか、シクロヘキサン環であるかは、 T_g にあまり影響しなかった。硬化前のポリ(GBEM) とポリ(GMCHMEM) の熱分解温度 (T_d) は、176 °C と 198 °C であり、硬化したポリ(GBEM) とポリ(GMCHMEM) の T_d は、190 °C 前後であった。比較的低い熱分解温度を示したのは、最

(a) Cured Poly(GBEM) with TEPA



(b) Cured Poly(GMCHMEM) with TEPA

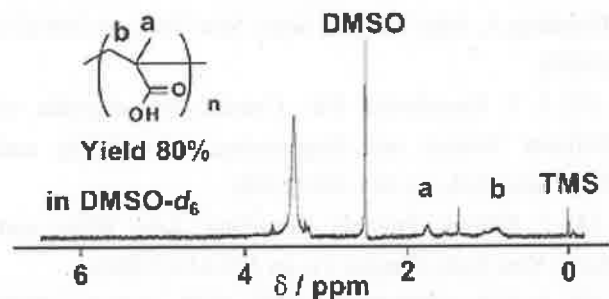


Figure 4. ¹H NMR Spectra of degradation products.

初にヘミアセタール結合が熱により分解し、側鎖が切断されて揮発したためと考えられる。ヘミアセタール結合の熱分解は、一般に 160~200 °C 程度で起こることがこれまでも知られている。^{[11],[12]}

3.4 分解反応

硬化させた樹脂を THF と水の混合溶媒中、塩化水素を作用させ、室温、不均一系で分解した。Figure 4(a) と (b) の分解生成物の ¹H NMR スペクトルに示すように、アセタール結合のピークが消失し、分解生成物であるポリメタクリル酸の各ピークと側鎖であった部分のアルコールや架橋鎖であったポリアルコールのピークが見られた。したがって、ポリマー中のアセタール部分が加水分解したと考えられる。回収されたポリ(MA)の収率は、硬化物中に含まれていたポリ(MA)単位の含量を基に計算すると、ともに約 80%であった。

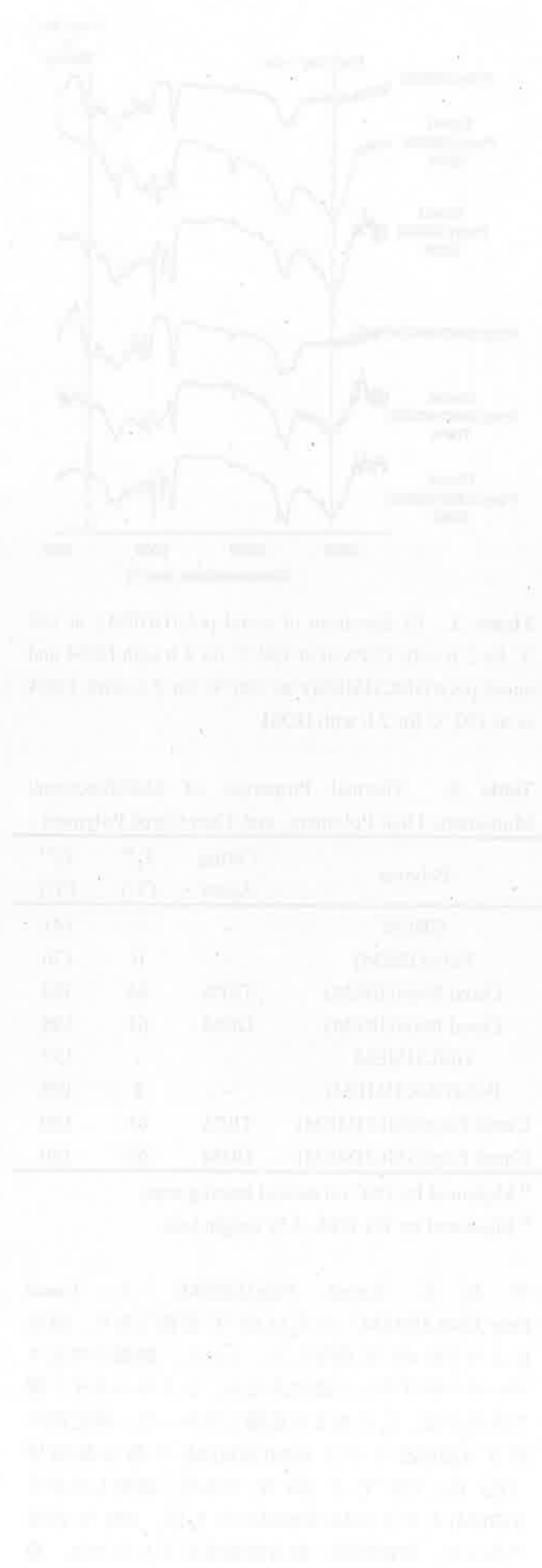
4. 結論

エポキシ基を有する側鎖にスペーサーにブチレン鎖とシクロヘキサン環を持つビニルエーテルとメタクリル酸を無触媒、無溶媒で反応させるという簡便な方法で、酸分解性のヘミアセタール結合を有するエポキシモノマーを合成した。これらのモノマーの重合を初めて検討し、高分子量のエポキシ含有ポリマーを合成した。さらにこのポリマーを硬化させた

エポキシ樹脂は、酸の作用により、室温でヘミアセタール結合が加水分解する分解・可溶化可能な熱硬化性樹脂であることがわかった。

参考文献

- [1] エポキシ樹脂技術協会編: 総説 エポキシ樹脂 第1巻 基礎編 I, 第2章, pp 19-116, 第5章, pp 253-310 (2003).
- [2] M. F. Herman, G. G. Norman, and B. M. Norbert: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology: Plastics, Resins, Rubbers, Fibers, Vol.6: Enzymes to Finishing A*, John Wiley & Sons: New York, pp 209-271 (1997).
- [3] J. I. Kroschwitz, Ed.: *Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley and Sons: New York, pp 344-349 (1990).
- [4] J. Scheirs: *Polymer Recycling*, John Wiley and Sons: New York, Chapter 11, pp 379-410 (1998).
- [5] エポキシ樹脂技術協会編: 総説 エポキシ樹脂 第4巻 応用編 II, 第2章, pp 45-125 (2003).
- [6] M. Shirai: *Prog. Org. Coat.*, **58**, 158-165 (2007).
- [7] M. Shirai: *Kobunshi Ronbunshu*, **65**, 113-123 (2008).
- [8] エポキシ樹脂技術協会編: 総説 エポキシ樹脂 第2巻 基礎編 II, 第4章, pp 139-166 (2003).
- [9] T. Hashimoto, H. Meiji, M. Urushisaki, T. Sakaguchi, K. Kawabe, C. Tsuchida, and K. Kondo: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **50**, 3674-3681 (2012).
- [10] M. Y. Khil'ko, N. A. Nedolya, E. P. Vyalykh, V. K. Voronov, and B. A. Trofimov: *Zh. Org. Khim.*, **18**, 2494-2497 (1982).
- [11] Y. Nakane, M. Ishidoya, and T. Endo: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **37**, 609-614 (1999).
- [12] H. Otsuka, H. Fujiwara, and T. Endo: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **37**, 4478-4482 (1999).



アセタール結合を有する 三官能性ポリプロピレングリコールの合成と それによる分解・リサイクル可能な架橋ポリウレタンの合成と性質

水口 順子* 中野 宏美* 漆崎 美智遠* 阪口 壽一* 橋本 保*

Synthesis of Trifunctional Poly(propylene glycol) with Acetal Linkages and Properties of Chemically Recyclable Crosslinked Polyurethanes Prepared Therefrom

Junko MIZUGUCHI*, Hiromi NAKANO*, Michio URUSHISAKI*, Toshikazu SAKAGUCHI*
and Tamotsu HASHIMOTO*

(Received January 29, 2013)

The synthesis and characterization of chemically recyclable crosslinked polyurethanes were studied in this work. Acetal units were introduced into polypropylene glycol having three hydroxyl terminal groups (PPG) by the reaction of the hydroxy groups of PPG with 4-acetoxybutyl vinyl ether followed by conversion of the acetate groups into hydroxy groups. Crosslinked polyurethanes were prepared by the reaction of the acetal-containing polyols (PPG-acetal-OH) with tolylene diisocyanates (TDI) at 120 °C under vacuum. The obtained polyurethanes formed elastomeric films and exhibited good mechanical properties. The treatment of the polyurethane films with aqueous acid at room temperature caused smooth hydrolysis of their acetal units to give PPG as a degradation product.

Key Words : Polyurethane, Polyol, Poly(propylene glycol), Degradable Polymer, Acetal, Chemical Recycling

1. 緒言

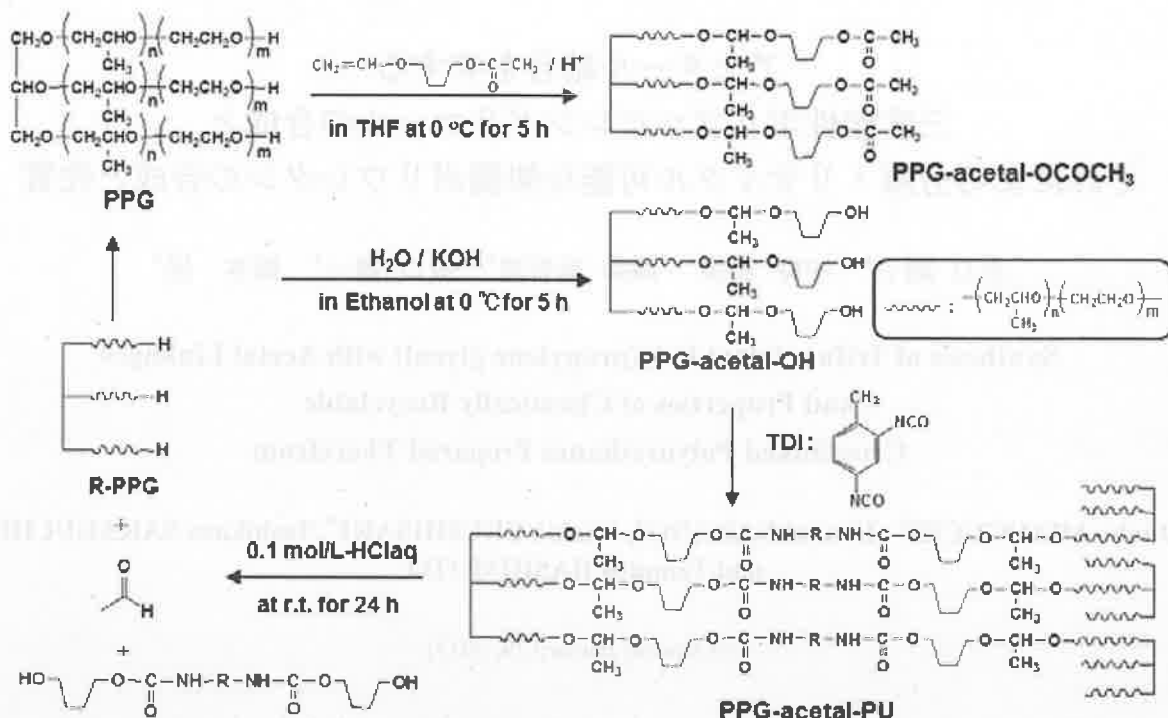
汎用高分子材料の一つであるポリウレタンは自動車のバンパーやシート, クッション材, 断熱材, ゴム材料, 弾性繊維などとして工業的に広く利用されている.^[1] 最も広く用いられているポリオールである三官能性のポリプロピレングリコールから合成される架橋ポリウレタンは, その三次元の分子構造ゆえに不溶, 不融であり, 熔融再成形に基づくマテリアル(材料)リサイクルができない.^{[2],[3]} 一方, 化学的に分解して原料のポリオールを再生させ, 再び

原料としてポリウレタンを合成するケミカル(化学)リサイクルするには, 熱的にも化学的にも安定なウレタン結合を分解する必要がある. たとえば, ポリウレタンのウレタン結合を加水分解, アミン分解, アルコール分解等により切断して原料ポリオールなどを再生するケミカルリサイクルが検討されているが, 通常かなりの高温 (~200 °C 以上) で分解反応を行わなくてはならない.^{[4],[5]} さらに様々な分解生成物の混合物よりポリオールを分離回収するのも容易ではない場合が多い. また, 回収されるポリオールは反応試剤の付加物の状態が一般的で, 再びポリウレタンの合成に使用できたとしても同じ種類やグレードの製品にはならない.

本研究では, 温和な条件下での分解が可能で原料ポリオールを再生できるポリウレタンの開発を目指し, 酸の作用により室温で加水分解可能なアセター

* 大学院工学研究科材料開発工学専攻

* Materials Science and Engineering Course, Graduate School of Engineering



Scheme 1. Synthesis and chemical recycling of acetal-containing crosslinked polyurethanes.

ル結合を導入した三官能性のポリプロピレングリコールを合成した。^[6]そして、この分解性基含有ポリプロピレングリコールを用いて架橋ポリウレタンを合成した。さらに、その性質と分解して原料ポリオールを再生するケミカルリサイクルについて検討した (Scheme 1)。

2. 実験

2.1 試薬

4-ヒドロキシブチルビニルエーテル (丸善石油化学) は、無水炭酸カリウムで一晩乾燥して使用した。ポリプロピレングリコール (トリオール型、分子鎖末端にオキシエチレン単位を数量体含む (含量約 13 mol%); 三洋化成工業) は、乾燥窒素を導入しながら、80 °C、2 mmHg の減圧下で 6 時間乾燥した。テトラヒドロフラン (THF; 純正化学、一級) は、モレキュラーシーブスで一晩乾燥させ、水素化リチウムアルミニウム上で 2 回蒸留して使用した。その他の試薬は、市販品をそのまま使用した。

2.2 4-アセトキシブチルビニルエーテル (AcBVE) の合成^{[6],[7]}

NaOH 乾燥管を取り付けた 1 L の 3 つ口フラスコに、シクロヘキサンを 500 mL、トリエチルアミンを 205 mL (1.48 mol)、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル (HBVE) を 100 mL (0.80 mol) を入れた。そ

して氷浴中で約 0 °C に冷やし、かくはんしながら塩化カルシウム乾燥管を備えた滴下漏斗より塩化アセチル 86 mL (1.2 mol) をゆっくり滴下した。滴下終了後、そのまま 30 分かくはんした。その後、反応溶液を 1 L の水に注ぎ、分液ロートに移して有機層を水で 4 回洗浄した。得られた有機層を無水硫酸ナトリウムで一晩乾燥した。そして、残存するシクロヘキサンとトリエチルアミンをエバポレーションによって取り除き、残留物を水素化カルシウム上で減圧蒸留し (61 °C/5 mmHg)、AcBVE を得た。収量は 95 g (0.60 mol)、収率は 75% であった。

2.3 アセタール結合を介して末端にアセトキシ基を有する PPG (PPG-acetal-OCOCH₃) の合成^[6]

三方コックを取り付けた 500 mL のナス型フラスコに窒素雰囲気下、PPG を 100 g (0.019 mol)、AcBVE を 16.9 mL (0.11 mol)、THF を 63 mL を入れ、モレキュラーシーブスを加え一晩乾燥させた。別に、50 mL のナス型フラスコに *p*-トルエンスルホン酸一水和物 (TSAM) を 0.24 g、THF を 25 mL を入れて触媒溶液を調製した。先に調製した PPG の溶液に触媒溶液を 23 mL を加え、0 °C で 5 時間反応させた。その後、アンモニア水を含むメタノールを添加し反応を停止した。そしてエバポレーターを用いて揮発成分をすべて取り除き、PPG-acetal-OCOCH₃ を含む残液を真空で乾燥した。

2.4 アセタール結合を介して末端にヒドロキシ基を有する PPG (PPG-acetal-OH) の合成⁶⁾

2.3 の反応で得られた PPG-acetal-OCOCH₃ に、水を含む 0.5 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液を PPG-acetal-OCOCH₃ のアセトキシ基に対して 5 倍等量加え、0 °C で 5 時間かくはんして、アセトキシ基の加水分解を行った。反応溶液からエバポレーターを用いて溶媒のエタノールを取り除いた後、残留物をジエチルエーテルに溶かし、その溶液を塩化ナトリウム飽和水溶液で数回洗浄した。その後、ジエチルエーテルをエバポレーターを用いて取り除き、得られた PPG-acetal-OH を乾燥室素を導入しながら、80 °C、2 mmHg の減圧下で 6 時間乾燥した。

2.5 架橋ポリウレタン (PPG-acetal-PU) の合成

PPG-acetal-OH 3.5 g を 2 mL の THF に溶かした溶液と 2.4-トリレンジイソシアナート (TDI) 0.22 g を 1 mL の THF に溶かした溶液を三方コックを取り付けたナス型フラスコに入れ ([OH]:[NCO]=1:1.2)、乾燥室素雰囲気下でスターラーによってかくはんした。その溶液をテフロンシートのモールドにキャストし、塩化カルシウムの乾燥管を備えたデシケター中で、溶媒を蒸発させた。その後、バキュームオープンを用いて真空中、120 °C で 15 時間加熱して架橋ポリウレタン PPG-acetal-PU を得た。

2.6 PPG-acetal-PU の酸分解反応

PPG-acetal-PU 0.135 g を 0.1 mol/L の塩酸水溶液中 (3 mL) に浸し、不均一系で、室温で 42 時間かくはんした。その後、ジエチルエーテル (25 mL) を加え、スターラーでかくはんした。ろ過により不溶部を取り除いた後、有機層を取り分け、有機層からエバポレーションでジエチルエーテルを除去し、分解生成物を回収した。

2.7 測定

核磁気共鳴 (NMR) スペクトル測定は、核磁気共鳴測定装置に日本電子製 LA-500 FT-NMR と AL-300 FT-NMR を使用した。内部標準にテトラメチルシラン (TMS)、溶媒に重水素化トルエンを用いて、室温で測定した。ポリマーの分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて測定し、標準ポリスチレンにより作成した検量線を基に数平均分子量 (M_n) と重量平均分子量 (M_w) と多分散度 (M_w/M_n) をポリスチレン換算で求めた。GPC 本体に島津製作所製 LC-10AD、示差屈折計 (RI) に島津製作所製 RID-6A、ポリスチレンゲルプレカラムに昭和電工製 Shodex A-800P、ポリスチレンカ

ラムに昭和電工製 Shodex A-80M を 2 本、Shodex KF-802.5 を 1 本直列に接続して使用した。カラム温度は室温、溶媒に THF を用い、流速 1.0 mL/min で測定した。赤外吸収スペクトル (IR) 測定は、Nicolet MAGNA IR-560 を用いて行った。熱分解温度 (T_d) は、熱重量測定-示差熱分析 (TG-DTA) により検討した。本体には、リガク製 TG-DTA 8078G1 を使用し、標準サンプルにはアルミナの入ったプラチナパンを用い、窒素雰囲気下で測定した。室温から 650 °C までの温度範囲で昇温速度 10 °C/min の条件で測定した。熱分解温度 (T_d) は、5% 重量損失時の温度とした。ガラス転移温度 (T_g) は、示差走査熱量測定 (DSC) により検討した。本体には、リガク製 Thermo Plus DSC 8230L を使用し、標準サンプルにはアルミナを入れたアルミパンを用い、窒素雰囲気下で測定した。ポリウレタンは、室温から昇温速度 10 °C/min で 150 °C にした後、昇温、降温速度 5 °C/min で -120 °C から 150 °C の範囲で測定した。ポリオールのヒドロキシ基の定量は、アセチル化法⁸⁾ によって行った。引張試験は、テンシロン UMT-III-100S 型引張試験機を用い、試験片は幅 5 mm、長さ 20 mm のサンプルを使用し、引張速度 10 mm/min、室温 (25 °C) で行なった。

3. 結果と考察

3.1 PPG-acetal-OH の合成

合成した PPG-acetal-OH の ¹H NMR スペクトルを Figure 1 に、原料や前駆体とともに示す。原料の PPG の NMR スペクトルにおいて、1.2 ppm 付近にメチル基 (-CH₃) e, 3.4 ppm 付近にメチン基 (>CH-O-) d, 3.6 ppm にメチレン基 (-OCH₂-) c, f, g, 3.7 ppm 付近に他の基のピークが見られる。PPG-acetal-OCOCH₃ のスペクトルでは、ポリプロピレングリコール鎖などのピークのほかに、アセタール結合のメチン基 h とメチル基 i, 末端アセトキシ基のメチル基 q, およびエステルメチレン基 p のピークが観測された。Table 1 に示すように、このメチン基 h と側鎖のメチル基 e のピーク強度比より、ポリプロピレングリコール鎖の重合度を求めると 70 であった。PPG-acetal-OH のスペクトルでは、PPG-acetal-OCOCH₃ のスペクトルで見られた末端アセトキシ基のメチル基の q とエステルメチレン基 p のピークが消失し、アセタール結合のメチン基 h, メチル基 i のピークはそのまま観測された。アセタール結合のメチン基 h と側鎖のメチル基 e のピーク強度比よりポリプロピレングリコール鎖の重合度を求めると 70 となり、加水分解前の PPG-acetal-

Table 1. Characterization of PPG, PPG-acetal-OCOCH₃ and PPG-acetal-OH

	$M_n^a)$	$M_w/M_n^a)$	M_n (titration) ^{b)}	DP_n of PPG chain (NMR) ^{c)}
PPG	6410	1.14	5210	-
PPG-acetal-OCOCH ₃	7810	1.12	-	70
PPG-acetal-OH	7500	1.10	5090	70

^{a)} Measured by GPC, polystyrene calibration.

^{b)} Measured by acetylation method.

^{c)} Based on ¹H NMR peak intensity ratio: peak e/peak h in the spectra of PPG-acetal-OCOCH₃ and PPG-acetal-OH (Figure 1).

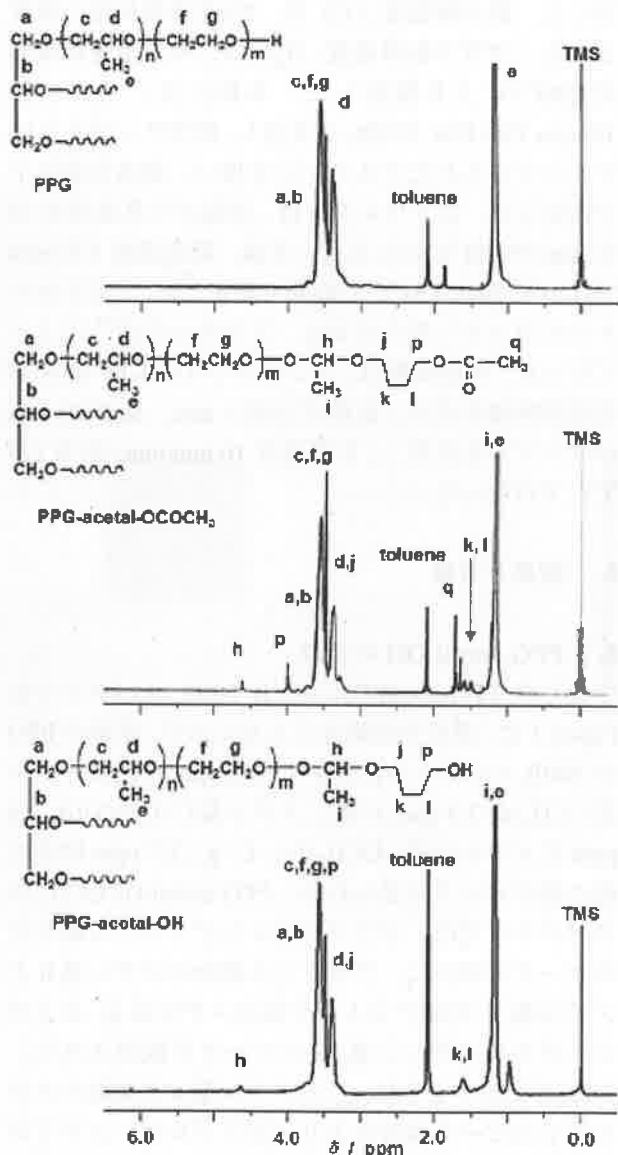


Figure 1. ¹H NMR Spectra of PPG, PPG-acetal-OCOCH₃ and PPG-acetal-OH in C₆D₅CD₃.

OCOCH₃ のポリプロピレングリコール鎖の重合度と一致した。これらのことより、PPG-acetal-OCOCH₃ のアセトキシ末端基が加水分解してヒドロキシ末端基に変換され、なおかつアセタール結合は全く分解することなく、PPG-acetal-OH が生成したことがわ

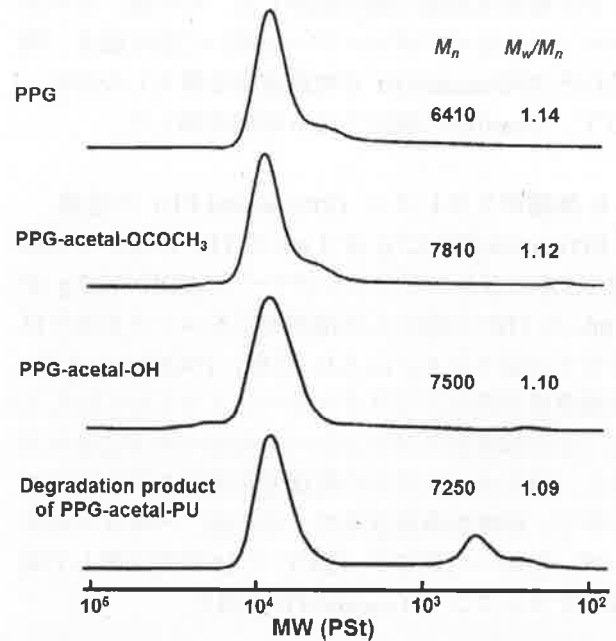


Figure 2. MWD curves of PPG, PPG-acetal-OCOCH₃, PPG-acetal-OH, and degradation product of PPG-acetal-PU.

かった。GPCによる分子量分布曲線を Figure 2 に示す。ポリスチレン換算で求めた分子量は、PPGの末端をアセタール化、さらにヒドロキシ化する過程で、末端基の変化に対応して増減するが、分子量分布はほとんど変化しなかった。また、アセチル化法により水酸基価は、PPGが 5.92×10^{-4} mol/g であり、PPG-acetal-OH が 5.90×10^{-4} mol/g であり、三官能性ポリオールとして水酸基価から求めた分子量は、それぞれ 5210, 5090 となった。

3.2 PPG-acetal-PU の合成と性質

PPG-acetal-OH と TDI との反応により、フィルム状に成形された架橋ポリウレタンが得られた。こうして得られたポリウレタン PPG-acetal-PU の IR スペクトルには、架橋前の PPG-acetal-OH には見られなかったイソシアナートとヒドロキシ基が反応して生成するウレタン結合 (-NHCOO-) の吸収が見られた。

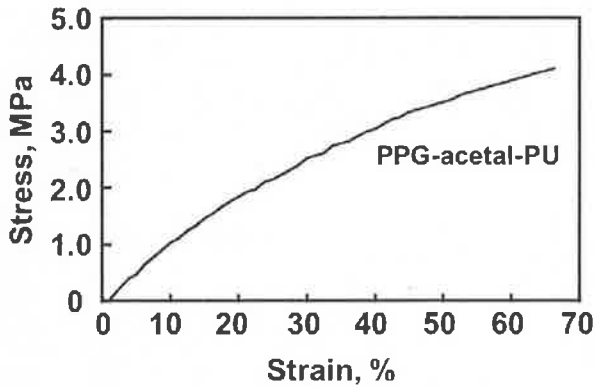


Figure 3. Stress-strain curve of PPG-acetal-PU.

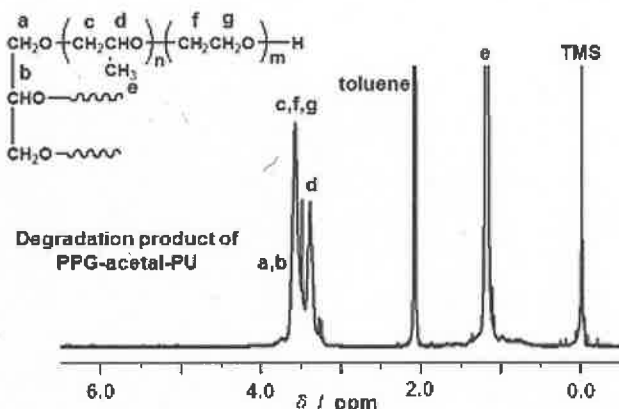


Figure 4. ^1H NMR Spectrum of degradation product of PPG-acetal-PU in $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$; the degradation was carried out by the treatment with 0.1 mol/L aqueous HCl (THF/ H_2O (v/v) = 9/1) for 42 h at room temperature.

例えば、 1700 cm^{-1} に $\text{C}=\text{O}$ 基の吸収と 3300 cm^{-1} 付近に NH -基の吸収が観測された。PPG-acetal-PU の熱分解温度は $314\text{ }^\circ\text{C}$ であり、アセタール分解性基が導入されても比較的高かった。また、ガラス転移温度は $-59\text{ }^\circ\text{C}$ であり、室温で柔軟性を持ったポリマーであった。Figure 3 に PPG-acetal-PU の引張試験における応力-歪み曲線を示す。引張強さは 4.1 MPa 、破断時の伸びが 66% であり、良好な引張物性を有していた。

3.3 PPG-acetal-PU の酸分解性

PPG-acetal-PU の分解反応を、塩酸水溶液中、不均一系、室温で行った。分解生成物の ^1H NMR スペクトルを Figure 4 に示す。アセタール結合のピークは全く見られず、PPG の構造に帰属できるピークのみが見られた。したがって、Scheme 1 で示した分解反応が起こり、原料の PPG が再生されたことがわかった。回収された PPG の収率は 45% であった。分解生成物の分子量分布曲線は、Figure 2 に示すように、

もともとの原料の PPG と分子量と多分散度がほとんど変わらないことがわかった。したがって、PPG へのアセタール結合の導入、末端エステルの加水分解、ウレタン化反応、ポリウレタン中のアセタール結合の分解のプロセスを経ても、使われた PPG はダメージを受けず、高純度で再生、回収されることがわかった。

4. 結論

アセタール結合を有する三官能性のポリプロピレングリコールから架橋ポリウレタン PPG-acetal-PU を合成することができた。PPG-acetal-PU は、熱的に安定で、良好な力学的性質を示した。さらに、PPG-acetal-PU は、酸の作用によりアセタール結合が選択的に分解し、原料である PPG を再生した。

参考文献

- [1] D. Randall and S. Lee: The polyurethanes book, John Wiley and Sons: The United Kingdom, Chapter 1, pp 1-8, Chapter 6, pp 89-112 (2002).
- [2] 安井 至, 他 編: リサイクルの百科事典, 丸善, p 60, p 679 (2002).
- [3] 橋本 保: 高分子, 57, pp 350-353 (2008).
- [4] J. Scheirs: Polymer Recycling, Science, Technology and Applications, John Wiley & Sons: New York, Chapter 10, pp 339-377 (1998).
- [5] K. K. Zia, H. N. Bhatti, and I. A. Bhatti: *Reac. Funct. Polym.* 67, 675-692 (2007).
- [6] 橋本 保: 特開, 2005-307083 (2005).
- [7] T. Hashimoto, H. Mori, and M. Uruchisaki: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 46, 1893-1901 (2007).
- [8] 有機微量分析研究会懇談会編: 有機微量定量分析, 南江堂, 東京, pp 452-454, pp 513-515 (1969).

Web技術を用いた研究日誌作成支援システム

近藤 太樹* 白井 治彦** 黒岩 丈介*** 小高 知宏* 小倉 久和***

Study Diary Making Support System Using The Web Technique

Taiki KONDO* , Haruhiko SHIRAI** , Josuke KUROIWA***,
Tomohiro ODAKA* and Hisakazu OGURA***

(Received February 8, 2013)

A study diary for necessary to study. However, the study record is not regarded as important now in Japan. And it may not become the evidence of the study. A record with the paper is common now. However, there is a problem of preservation, and hard to search, the simplicity in a paper study diary.

In this study, we build a study diary making support system. By this system, we improve inclusion characteristics, search characteristics, preservation characteristics, simplicity. This system is comprised of an input function and an editing feature. By the input function, one can take the record quickly and settle a database. By the editing feature, one can make a sentence easily using the data of the input function.

One can record and carry the data from the various places by using this system. And accurate input and a quick search are possible. However, there is a problem of proof characteristics and preservation characteristics. Because data may fail, backup is necessary.

Key words : Study Diary, Web Techniue, Intellectual Property Rights, Working Memory, Experiment Notebook

1. はじめに

本研究では、実験や研究の過程を記録したデータベースを作成し、それを用いて論文などの文章作成を助ける研究日誌作成システムを作成した。

研究日誌は何を実行したか、何を考えたかといった研究データ等を書き連ねた記録媒体である。例としては、実験ノートや研究メモなどのような学術的なものから、手帳やスケジュール帳のような日常的に使うものと幅広いものがある。本研究では、研究に関わりのある事柄

を記録したあらゆる記録媒体の総称として研究日誌と呼ぶこととする。

研究日誌としての昨日を果たすために必要な役割として、網羅性、検索性、保存性、手軽さ、実証性、視認性、ワーキングメモリとしての機能があげられる。これらの情報を記録したデータベースは実験レポートなどの学術的文章を書く際の、ほぼ唯一の情報源となる。このデータベースから、いかに迅速かつ正確に必要な情報を得られるかということが文章作成の効率に大きく影響する。これを疎かにすると、頭の中から上方を絞り出す、同じことをもう一度調べるなどの無視できない手間がかかるおそれがある。さらに研究記録や実験ノートなどのデータベースは、実験や研究を行ったことを証明する物的証拠としても扱われる。そのため、日付や手順などを事細かに記されている必要がある^[1]。

趣味の範囲以上の実験において、実験ノートのような信頼できる記録を残さずに実験を行うことは非常に危険である。そのデータを文章にして発表する際、実験を

*大学院工学研究科 原子力・エネルギー安全工学専攻

**工学部技術部

*** 大学院工学研究科 知能システム工学専攻

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

**Dept. of Technical, Dept. Engineering

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

自分が本当に行ったという証拠としての役割を果たせなくなるからである。そのため研究者や研究グループでは、実験ノートによりよい記録をつけるために創意工夫を重ね、学生にも義務付けているところも少なくない。

しかし、日本における研究ノートなどの法的な取り扱いについては、諸外国とくらべて相対的に軽視されている傾向がある。研究ノートは研究者個人にとって分かりやすい、使いやすいものであればよいという考え方が主流であることが多い。日本では研究ノートは個人に帰属するものであると考えられる場合が多い。そのため、研究室単位での保管ということはあまりなされていないところはないと言われている。ところが、アメリカでは研究ノートは研究室や研究機関の財産と考えられている。そのため、自分自身の出した実験結果をしたためたものであっても、持ち出したり許可のないコピーをとることは禁止されている。それに違反した場合にはスパイ容疑がかけられるなど、日本人の常識では考えられない結果を招く場合がある^[2]。

また、そのため特に学生などでは、研究記録をつける習慣がついていないものが多い。最近では理科の時間などに実験ノートとして記録を取るよう指導をしているところが多くなってきている。それにも関わらず、学生の間で研究日誌が浸透しているとは言い難い。研究日誌をつける指導が行われる場合、最初こそひと通りの指導がなされるものの、その内容の具体的な実際の書き方に関しては、基本的には学生自身に委ねられることが多いことが、理由のひとつとしてあげられる。真っ白なノートを前にしていざ記録を取るとなったときにどう記録したらいいのか分からなくなる、ということがあるからである。そのため、最初は頑張って記録をつけていたとしてもその体裁が整っていないため次第にどうすればいいか分からなくなり、見なおしても分からない状態に陥り、記録を取ることをやめてしまう。こうして、記録を取る頻度が低下することも、研究記録をつける習慣がついていない学生が多くなる原因となる。

また、それらと並ぶ現在の研究日誌の問題点として、記録を取るための手間がかかるというものがある。もし記録をつけるために手間がかかると、例えば実験を行なっているうちに気づいたことや思いついたことを記録しようとする、たとえそれが小さな手間であっても積み重なって大きな障害となる可能性がある。そのため、記録をつけるために、研究や実験の妨げとならないようにする必要がある。

本研究ではこれらの問題を解決するため、ブラウザとインターネットを用いた研究日誌作成支援システムを構築した。Webブラウザを用いた電子媒体によって研究日誌を作成することで、検索性、保存性、手軽さの問題

を解決することができる。電子媒体は紙媒体のもの比べて、膨大なデータから目的のデータを検索する際の容易さが高い。実験ノートなどにおいて非常に細かく逐一記録を取っていく必要がある関係上、その情報量は膨大なものになることが予想される。そんな中から、いかに迅速かつ効率的に必要な情報を取得することができるかということは非常に重要となる。また、電子データとして記録した情報は容易にバックアップを取ることができ、データが破損しても復元することができる。破損によってデータを損失する可能性は電子媒体でも紙媒体でも同様に存在するが、その後の復元性という観点から、電子媒体の保存性は非常に高いと言える。入力の際の手軽さという点でも、電子媒体は紙媒体とくらべて非常に容易である。キー入力と手書きによる労力の差、漢字などの変換性能、字の綺麗さなども均一的に決められたフォントにすることができる。さらに、計測機器の電子化に伴い、実験結果は電子的な機器によってデジタルな実験データが得られることが多くなってきている。そのため、手書きやプリントアウトされた紙面のデータでは文章作成に用いる際の差異が生じる可能性がある。

以上のことを踏まえ、本システムではWebブラウザを用いて、以下の流れによって研究日誌の役割を実現する機能を実装することを目指した。

1. 研究内容を蓄積したデータベースの作成
2. データベースからの検索
3. それらを用いた文章作成の手助け

本システムではまず、Webブラウザを用いて研究や実験などの記録をつける記録システムを構築する。記録システムでは、研究の過程で調べたことや結果など、あらゆる情報を細かく記録することができるようにする。こうしてデータベースにあらゆる研究記録を入力していく。そのためには、出来る限り迅速で容易に、そして正確でいつでも記録をとることができる必要がある。本システムでは、そのためにWebブラウザによる電子媒体を用いて入力ができるようシステムを実装した。これにより、例えば携帯などの端末からでも、ブラウザが繋がればいつでも容易に記録をとることができる^[3]。

そしてそうして作成したデータベースから、検索システムによって必要なデータを取得する。そのため本システムでは、入力したテキストデータからキーワードを用いて検索をできるようにした。入力の際には任意で本文の他にタイトルをつけることができるようにすることで、その検索をさらに容易にした。また、入力する

際、それぞれのデータをカテゴリでわけつつ入力できるようにしたことで、データの管理の向上を目指した。こうすることで検索性を向上し、用途や分類別に取得することが容易になる。これらの方法により、迅速に欲しい情報を検索できるシステムが実装できるよう工夫した。

以上のシステムによって蓄積したデータベースから必要な情報を取得し、編集システムでそれらを用いた学術的文章の作成を支援する。編集システムでは、蓄積したデータベースからの検索と取得、そして実際の文章を作成する窓が近い位置に並びすぐにデータを使うことができるインターフェースとした。これにより、検索と執筆の距離を縮め、手間を最小限にすることを目的とした。

本システムの実装により、Web を介し携帯などを用いてどこからでも記録できるため、研究の妨げにならず容易に記録をつけることができるようになった。これにより研究記録を継続してつけやすく、データの整理や検索、保存が容易になりテキスト作成の作業効率を上げた。

しかし、電子媒体を用いることでいくつかの不具合も生じる。例えば電子情報は容易に情報の改ざんや偽装ができる可能性があるため、研究の証拠としての実証性に乏しくなることが考えられる。また、実験ノートの電子化については、「何をもって最も権威ある記録とするか」という観点から科学哲学の根幹にかかわる問題を含んでいる。さらに、紙やペンと違い、持ち運びがいつでも可能であるわけではない。ユビキタス化によりネットワークを使用出来る範囲は広まっているが、PC などの電子媒体を常に持ち歩いているとは限らない。さらに、電子媒体は総じてコストがかかるという点も無視できないデメリットとなる。以上の点から、運用の容易さにおいて電子媒体は紙媒体に劣る。さらに、データを電子的に保存しているため、バックアップのないデータが破損などした場合、永久的に消滅する可能性がある。そのため、十分バックアップをとっておくなどの対策を取ることが非常に重要である。

また、研究日誌に記録されている内容は学術的に隠匿すべきものであるため、内容が管理者を含む他人に晒されることがないようにする必要がある。しかし、本システムは入力の簡易化の面もあり、セキュリティの精度において問題がある。閲覧のためにいくつも手間がかかるセキュリティを実装してしまうと、入力の即時性が損なわれるためである。以上のことから、入力の容易さを保持しつつ、セキュリティ性を向上する工夫が必要となることが分かった。

2. 研究日誌について

2.1 研究日誌に書かれる内容

研究日誌は、その用途や意図、目的などによって様々な役割を果たす。研究日誌に必要な役割として、大きく分けて以下の7つがある [4]。

- 網羅性
- 検索性
- 保存性
- 手軽さ
- 実証性
- 視認性
- ワーキングメモリとしての機能

研究日誌における役割は主に入力の際の要素、さらに参照の際の要素や其他媒体による要因などの要素に分けられる。[図：1]。

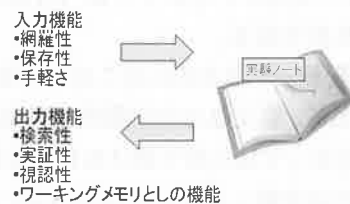


図 1: 研究日誌の役割

研究日誌としての実験ノートは、レポートや論文と違い形式などにしばられる必要はないが、しかしそれでも自分で見て分かなければならない。

字の綺麗さ、分かりやすいレイアウト、何について書かれているのかをわかりやすくするために内容によって分けてまとめる等、工夫して気を使わなければ不便になることは多々ある。自分で書いたものだからわかるだろう、と喋っていい加減に記録をつけた結果、後々から見返した時によくわからなくなってしまったという経験に覚えのあるひとも多いだろう。あるいは、そのときには必要性を感じなかったささいな事柄が、後からそのことが非常に重要になり、思い出そうとしても思い出せないという事態もありうる。

また、電子卓上計算機の機能の向上や普及によって、

簡単な計算や測定値などを非常に簡単に処理できるようになった。しかし、そうした場合でも実験ノートには考察のための処理を加える前の、いわゆる生データを記録しておくべきである。処理の段階で何かしらのミスをおかしてやりなおしになったり、元々のデータを参照したくなることが起こりうるかもしれないからである。

記入の順序も、それぞれの時点ですぐに記入するのがよい。覚えておいて後から書こう、ちょっとこれだけやっしてから記録しよう、と言って記録を後回しにすれば、記憶の鮮度が薄れて情報の正確さや、悪ければ何を書こうとしたか忘れてしまうという事態も発生する可能性がある。しかし、記録をつけるために手間がかかってはこのような後回しにしてしまう危険性が高まる。あるいは記録をつけるのに手間取ったために実験に支障をきたすようなこともあるかもしれない。そのため、記録をつけるものは手軽にすぐさま行えるものである必要がある。だが、例えば手軽な手帳とペンをそばに置いておいたとしても、それを手に取り書き連ねるという動作が、致命的な遅れとまではいかずとも、何度も何度も行ううちに無視しきれない手間となってしまうことも考えられる。

また、紙媒体に記入する際には鉛筆を用いるのが望ましい。後になって消してしまっても、それが有効になることがあるためである。

実験の整理、検討するためにはこのような実験ノートは不可欠である。論文などの学術的文章はこのような研究ノートがあってはじめて書けるものであり、研究記録のないものは実験したことにはならないと考えるべきとも言える^[5]。

2.2 電子式ノートの実装

上記の問題点の解決、および役割を実装するため、本研究では電子的な媒体を用いた研究日誌を作成する。PCなどの電子媒体にキーボードで打ち込む方法のメリットに、その容易さがあげられる。読みがわかれば、少なくとも常用の漢字ならば探しだすのは難しいことではない。電子媒体は紙媒体のものとは比べて、膨大なデータから目的のデータを検索することが非常に容易である。また、電子データとして記録した情報は容易にバックアップを取ることができ、データが破損しても復元することができる。計測機器の電子化に伴い、実験結果は電子的な機器によってデジタルな実験データが得られることが多くなってきている。特にデータの一元的な管理という観点から、従来の紙ベースの記録をそのまま用いることに難点が生じてきている。そういったデータを手記で記録するとどうしても差異が生じるためである。それを最小限にすることができるためより

正確なデータを保存できる^[6]。

しかし、電子情報は容易に情報の改ざんや偽装ができるため、その実証性に乏しい。実験ノートの電子化については、「何をもって最も権威ある記録とするか」という観点から科学哲学の根幹にかかわる問題を含んでいる。

3. システムの設計

本システムでは、前述した研究日誌における役割の実現と問題点の解決を図るシステムの構築を目指すため、電子媒体を用いた研究記録の作成を行った。Webブラウザを用いることで、携帯などの端末があればどこからでも記録をつけることが可能となる。

しかし、そのためにはパソコンだけでなく携帯などのような機器からでも問題なく入力インターフェースを表示し、容易に入力を行うことができなければならない。それに加えて、それぞれの工程で必要な労力を少しでも削るためそれらの間隔を近づける構造を目指す。

こうして入力をしていき蓄積したデータを用いて、その塊を日付およびカテゴリなどで区切り、自動出来に記録していったデータの一覧から論文の骨格を作成、あるいは進捗レポートの自動作成などをを目指す。

本システムにて実装を目指す機能は図の通りである[図：2]。

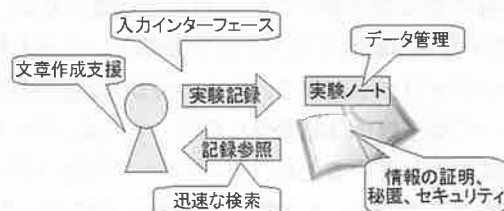


図 2: 実装に必要な機能

● 入力インターフェース

現在主流である研究日誌のかかえる問題の多くがこの事柄に由来する。記録をつける際の手間とその積み重ねが、あらゆる場面において研究日誌の作成の妨げとなっている。研究記録をつける際の大前提として、その記録をつけるために、研究や実験の妨げとならないようにする必要がある。ま

た、一度の記録ではさほど大きくない労力でも、それが積み重なっていくことで非常に大きなものになっていくことが考えられる。

よって、入力方法に電子の入力デバイスを導入することで、これらの問題解決を図る。電子媒体を介する入力方法にすることで、記入に要する時間や労力を最低限に抑えることができる。文字を書く時間、漢字を思い出す時間、レイアウトを考える時間、紙面の物理的な容量等、様々な面で時間や労力の節約が可能となる。

このように、記録をつける手間が大幅に削減されることによって、学生などの記録をつける習慣のないものが研究日誌をつけやすくなると思われる。

しかしそのためには、記録の取りやすいインターフェースである必要がある。そのため、入力インターフェースは出来る限りスムーズに、一手間で、あるいは自動で入力を保存できるシステムとする。

● データ管理

研究日誌は、膨大な量となっているデータ群から必要な情報を取り出し、利用できなければならない。そこで本研究では、入力したテキストデータに含まれる文字からキーワードを用いて検索する方法、日付で区切って管理する方法、そして記録するデータそれぞれに属性をつけてそれによって分けるという、3つの方法を用いてデータベースを管理することとした。

● 迅速かつ正確な検索

本システムでは、データを蓄積する際に、それぞれのデータをその属性に則したカテゴリーによって分類する。この方法を用いることでデータベースの情報を管理し、必要なときに必要なものを即座に取得できるシステムを作成する。

● 研究情報の証明、秘匿、セキュリティ

研究日誌には研究を行った証拠としての能力が要求される。これは、その研究をいつ、誰が、どのように行ったかを証明し、それによって正当な評価を得るために必要なものである。

● 文章作成支援

文章を作成することを支援するにあたり、検索性をあげつつ、その流用の手間を可能な限り削減する必要がある。電子媒体を活用することで、紙面に一度に書いた文章をパソコンで再び打ち込む手間を省くことができる。また、実験データなどを流用する際にも、データの差異が発生することなく論文に

挿入することができる。文章作成と検索のために視線を動かす手間は作業効率を下げるため、取得したデータと文章作成の距離を出来る限り近づける。

3.1 システム実装環境

本システムは Web サーバー上に入力機能、編集機能の2つの機能を共通のデータベースを用いて構築する。Web ブラウザ上で入出力の操作、および閲覧ができるよう Apache にて構築した Web サーバーを使用して動作する。また、ブラウザの動作やインターフェースはプログラミング言語 HTML, PHP を用いて作成し、共有するデータベースには MySQL を使用する。

本研究では、あらゆる場所や時間において迅速に記録を取ることができる入力機能を目指す。本システムは Web サーバー上に構築することで、Web ブラウザを使用できる環境さえあれば PC だけでなく携帯などの端末を用い、どのような OS でも動作できるよう設計した [図:3]。

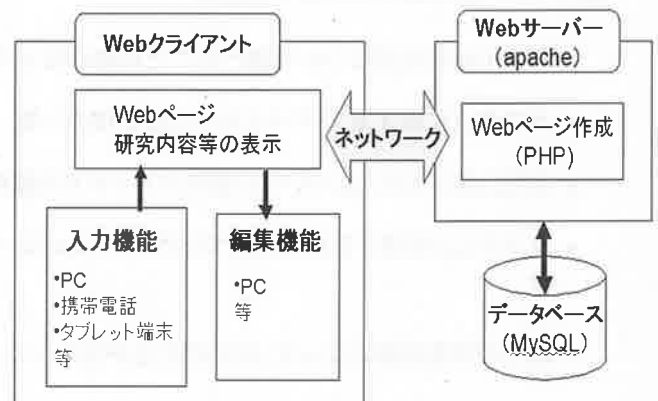


図 3: システム実装構成

4. 実験

本研究では、入力機能によってデータベースに情報を蓄積し、編集機能によってそれを引き出し文章の作成を助ける研究日誌作成支援システムを構築した。本章では構築システムの使用実験を行い、求めていた機能などが十分に実装されているかを確認する。

4.1 入力機能の実装実験

本システムでは、調べたものや考えたことなど、様々な情報を入力機能によって蓄積してデータベースを作成する。そこで本実験では、実装した機能を用いて入力を行い、システムの有用性を確かめる [図: 4]。

投稿フォーム

タイトル

本文

画像ファイル

【写真の選択】 【手帳の子集】 【印刷】 【その他】

文章作成

図 4: 入力機能インターフェース

本システムの入力機能を用いて、2ヶ月間の間研究記録などを記録した。それによってデータベースに登録された内容は以下のとおりである。

- 従来の研究日誌について調べたことの細かなメモ
- 論文作成に関するアドバイスや注意事項の一覧
- 研究日誌システムについての意見やアイデアの羅列
- システムに使用するために調べたプログラムのコード

以上の実装実験によって、以下のことが分かった。

- PC や携帯電話などの端末が手元にないと操作出来ない
- ネット環境が整っていないと操作できない
- 人と話しているときなどの端末を操作できない場合がある
- 登録の際のレイアウトが一様になる
- スケジュール管理やほんの一言の記録なら手帳などのほうが手っ取り早い

4.2 編集機能の実装実験

編集機能では、入力機能によって作成したデータベースを用いて、文章作成を行う。本システムの編集機能を用いて、週に1回行われる研究進捗報告会の資料であるレポートの作成に使用した。その際の評価の指標として、以下の項目を検討した [図: 5]。



図 5: 検索結果の引用

- 検索結果からの引用性
長い文章を登録したときそれを検索すると表示スペースをとられる。また、一度にたくさんの内容をデータベースから取得し閲覧しようとする視認性に限りがある
- 文章作成支援
文章の保存によるテンプレ化、および一時的文章の作成に最も有効性が見受けられた。長い文章の作成に際しては、1つのテキストボックスで行うには限界が感じられた。
- ワーキングメモリとしての機能
思考活動の補助としての働きは、テキストそのものよりも、データベースから検索した状態での情報の羅列をむしろ多用した。また、作業距離削減のため窓で分割しているがため表示スペースが制限され、一気に全容を眺めて考察するという行為はあまり出来なかった。

5. 考察

本研究では、Web ブラウザを介して研究内容などを記録するシステム、およびそれを用いて文章を作成することを支援するシステムを構築した。これにより、研究日誌として必要な役割である、網羅性、検索性、保存性、手軽さ、実証性、視認性、ワーキングメモリとしての機能を実現することを目的とした。

5.1 入力インターフェースからの記録

このシステムを使用することによって、手軽かつ迅速に記事を投稿することができるため、頻繁に記録をとれるようになった。また、携帯端末からも記録が可能のため、PCの無い野外などでもWebに接続できる環境さえあれば時間と場所を選ばずに記録できる。携帯などを用いてどこからでも記録できるため、研究の妨げにならず記録をつけることを継続しやすい。さらに、ウェブブラウザを通じてデータベースに保存することで、計測機器のデータや時刻を正確に、長期間記録できるようになった。また、データ量が膨大になったり内容が雑多になった場合でもデータの整理や欲しい資料の検索が容易にすることができた。

5.2 データの保存性

電子的媒体を用いているのでデータの整理や検索、保存が容易になった。しかし、内容が学術的に隠匿すべきものであることが予想されるため、内容が管理者を含む他人に晒されることがないようにする必要がある。

また、電子的に保存しているため、データが破損した場合、永久的に消滅する可能性がある。そのため、十分にバックアップをとっておくなどの対策を取ることが非常に重要であることがわかった。

紙媒体は電子媒体と比べ、保存した膨大な量のデータの管理では劣る。しかし、一度書き記した書面の研究記録は、物理的な観点から電子媒体より長期にわたって残りやすい。よって研究内容を蓄積させたデータベースが破損することも想定し、紙面によるバックアップも必要である。

5.3 編集機能による文章作成

編集機能では、入力機能によるデータベースからの検索性、および作業距離削減によるテキスト作成効率の向上を図った。蓄積したデータベースからの検索と取得、そして実際の文章を作成するテキストエリアが近い位置に並びすぐにデータを使うことができるインターフェースとした。過去の記録の検索と同時に文章を作成することにより、検索と執筆の距離を縮め、手間を最小限にしてテキスト作業効率を上げた。しかし研究の記録および検索方法等に関してさらに使いやすくする工夫が欲しいという意見があった

5.4 法的側面

本システムは、できうる限り迅速で容易な入力を目指すとしている。そのため、入力機能における本人認証は最小限である必要がある。よって、入力機能におけるセキュリティには限界がある。

さらに、データの保存はデータベースにされるが、第三者によるデータの改ざんを完全に防ぐことはできない。紙面による手帳やノートによるものより情報操作の難易度は高いが、それでもやり方は多数存在し、その全てに対してセキュリティを施すことは不可能である。また、論文製作者が意図して改ざんすることも同じく不可能ではない。紙面による研究日誌でも同様であるが、このデータの真偽を確かめるには多大な手間と時間が必要であることは同じである。知的財産権と科学的不正行為を防ぐという点において、考慮すべき点は多い。

6. まとめ

本研究では、実験や研究の過程を記録したデータベースを作成し、それを用いて論文などの文章作成を助ける研究日誌作成システムを作成した。

研究日誌に必要な役割として、網羅性、検索性、保存性、手軽さ、実証性、視認性、ワーキングメモリとしての機能がある。また、現状の研究日誌における問題点として、記録をとる習慣がない学生が多い、記録をとる頻度の低下、記録をとるための手間がかかる、検索性の低さ、文章作成時の使い勝手、データ紛失の危険性、記入漏れの発生、知的財産権の問題などがあげられる。

これらの問題を解決し、研究日誌の役割を果たすため、本研究ではWebブラウザを介して記録を蓄積する入力機能と、それを用いて文章の作成を行う編集機能の2つを作成した。入力機能では研究の過程で得られたあらゆる情報を、Webブラウザによる電子媒体を用いて迅速かつ容易にデータベースに記録する。編集機能では、そうして作成したデータベースから検索機能によって必要なデータを取得し文章を作成する。

本システムの実装により、研究の妨げにならず容易に記録をつけることができるようになった。これにより研究記録を継続してつけやすく、データの整理や検索、保存が容易になりテキスト作成の作業効率を上げた。しかし、電子媒体を用いることでいくつかの不具合も生じた。さらに、データを電子的に保存しているため、バックアップを十分とっていないとデータが破損などした場合、永久的に消滅する可能性がある。また、研究日誌に記録されている知的財産の隠匿が、入力簡易化の面もあり、セキュリティの精度において問題がある。以上のことから、入力の容易さを保持しつつ、セキュリティ性を向上する工夫が必要となることが分かった。

参考文献

- [1] 新入生へのアドバイス

- [2] 石黒武彦, 科学の社会化シンドローム
- [3] 木村 雅秀, ルーズリーフかノートか
- [4] 中田亨, やればできる 卒業論文の書き方
- [5] 実験ノートおよびレポートの書き方
- [6] 平成 18 年度 文部科学省大学知的財産本部整備事業 21 世紀型産学官連携手法の構築に係るモデルプログラム事業 知財創出・管理環境リスクマネジメントに係る調査研究

「科学の社会化シンドローム」は、科学者が科学者としてのアイデンティティを失い、社会の期待や権威に盲目的に従うようになる現象を指す。石黒武彦氏は、科学の社会化シンドロームが、科学者の創造性を抑制し、科学の発展を阻害する危険性を指摘している。また、木村雅秀氏は、ルーズリーフとノートという二つの筆記用具の特性を比較し、ルーズリーフが柔軟な思考を促す一方で、ノートが体系的な整理を促すという違いを指摘している。中田亨氏は、卒業論文の書き方について、読者の立場から考えるべきであり、論理の明確さと資料の信頼性を重視するべきであると述べている。実験ノートとレポートの書き方については、実験ノートの目的は実験の経過を正確に記録することであり、レポートの目的は実験の結果を論理的に説明することにあると述べている。平成 18 年度 文部科学省大学知的財産本部整備事業 21 世紀型産学官連携手法の構築に係るモデルプログラム事業 知財創出・管理環境リスクマネジメントに係る調査研究については、産学官連携の推進と知財創出の促進を図るためのモデルプログラムの構築が目的であり、知財創出の促進と管理環境のリスクマネジメントの強化が重要な課題であると述べている。

「科学の社会化シンドローム」は、科学者が科学者としてのアイデンティティを失い、社会の期待や権威に盲目的に従うようになる現象を指す。石黒武彦氏は、科学の社会化シンドロームが、科学者の創造性を抑制し、科学の発展を阻害する危険性を指摘している。また、木村雅秀氏は、ルーズリーフとノートという二つの筆記用具の特性を比較し、ルーズリーフが柔軟な思考を促す一方で、ノートが体系的な整理を促すという違いを指摘している。中田亨氏は、卒業論文の書き方について、読者の立場から考えるべきであり、論理の明確さと資料の信頼性を重視するべきであると述べている。実験ノートとレポートの書き方については、実験ノートの目的は実験の経過を正確に記録することであり、レポートの目的は実験の結果を論理的に説明することにあると述べている。平成 18 年度 文部科学省大学知的財産本部整備事業 21 世紀型産学官連携手法の構築に係るモデルプログラム事業 知財創出・管理環境リスクマネジメントに係る調査研究については、産学官連携の推進と知財創出の促進を図るためのモデルプログラムの構築が目的であり、知財創出の促進と管理環境のリスクマネジメントの強化が重要な課題であると述べている。

「科学の社会化シンドローム」は、科学者が科学者としてのアイデンティティを失い、社会の期待や権威に盲目的に従うようになる現象を指す。石黒武彦氏は、科学の社会化シンドロームが、科学者の創造性を抑制し、科学の発展を阻害する危険性を指摘している。また、木村雅秀氏は、ルーズリーフとノートという二つの筆記用具の特性を比較し、ルーズリーフが柔軟な思考を促す一方で、ノートが体系的な整理を促すという違いを指摘している。中田亨氏は、卒業論文の書き方について、読者の立場から考えるべきであり、論理の明確さと資料の信頼性を重視するべきであると述べている。実験ノートとレポートの書き方については、実験ノートの目的は実験の経過を正確に記録することであり、レポートの目的は実験の結果を論理的に説明することにあると述べている。平成 18 年度 文部科学省大学知的財産本部整備事業 21 世紀型産学官連携手法の構築に係るモデルプログラム事業 知財創出・管理環境リスクマネジメントに係る調査研究については、産学官連携の推進と知財創出の促進を図るためのモデルプログラムの構築が目的であり、知財創出の促進と管理環境のリスクマネジメントの強化が重要な課題であると述べている。

「科学の社会化シンドローム」は、科学者が科学者としてのアイデンティティを失い、社会の期待や権威に盲目的に従うようになる現象を指す。石黒武彦氏は、科学の社会化シンドロームが、科学者の創造性を抑制し、科学の発展を阻害する危険性を指摘している。また、木村雅秀氏は、ルーズリーフとノートという二つの筆記用具の特性を比較し、ルーズリーフが柔軟な思考を促す一方で、ノートが体系的な整理を促すという違いを指摘している。中田亨氏は、卒業論文の書き方について、読者の立場から考えるべきであり、論理の明確さと資料の信頼性を重視するべきであると述べている。実験ノートとレポートの書き方については、実験ノートの目的は実験の経過を正確に記録することであり、レポートの目的は実験の結果を論理的に説明することにあると述べている。平成 18 年度 文部科学省大学知的財産本部整備事業 21 世紀型産学官連携手法の構築に係るモデルプログラム事業 知財創出・管理環境リスクマネジメントに係る調査研究については、産学官連携の推進と知財創出の促進を図るためのモデルプログラムの構築が目的であり、知財創出の促進と管理環境のリスクマネジメントの強化が重要な課題であると述べている。

プロジェクト管理支援によるグループワークの円滑化

高橋 航* 小高 知宏* 黒岩 丈介† 白井 治彦**

The Group Work Project Management Supporting System

Wataru TAKAHASHI* , Tomohiro ODAKA* ,
Jousuke KUROIWA† and Haruhiko SHIRAI**

(Received February, 8, 2013)

In this study, we built the information sharing assisting system. This system assist the learning for building and operating network system. The learning for building and operating network system is a kind of groupwork. Most educators don't instruct in project management before they provide learners practical group work education. If Learners have never experienced groupwork, they will be struggled to share information. In such a case, they can't concentrate on primary purpose of the education. Our purpose is making learners concentrate on primary purpose of the education.

This system have two functions for task management function and update management function. The task management function assist communication and collection of basic working information in the learning for building and operating network system. Main purpose of this function is that simplifying and unifying the format of work reporting.

The update management function automatically collect detailed working information in the learning for building and operating network system. This system reduce the information sharing burden on learner by these functions. We built this system by web technology and Bash. We confirmed through experiment that working hours for information sharing were shortening. As a result we succeeded to reduce the burden on learners for information sharing on groupwork by using our system.

Key words : Project Management, Group work, information sharing, network

1. はじめに

現在, パーソナルコンピュータやインターネットの普及に伴い, 様々な場面で情報システムが活用されている. 教育においても情報システムを活用した教育支援が進んでいる [8]~[10].

本研究では情報システムを用いた教育支援の中でも,

*原子力・エネルギー安全工学専攻

†知能システム工学専攻

**工学部技術部

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

†Human and Artificial Intelligent Systems Course,
Graduate School of Engineering

**Dept. of Technical, Dept. Engineering

特にグループワークに対する教育支援に注目した. グループワークとは少人数から構成されるグループという単位で一体となって課題に挑戦することで知識や技術のみならずコミュニケーション能力や他者との連携力の向上も期待できる学習法である [1]~[7]. また, 作業分担を行うグループプロジェクト型のグループワークであれば, 作業時間の短縮が可能のため難易度の高い課題に挑戦することが可能である.

さらにグループワークは学習者同士の相互協力も促進するため, 教育者の負担も軽減することが可能である. このようにグループワークは学習を設定する側と学習を受ける側双方にとって利点の多い学習方法である. このグループワークを情報システムを用いて支援を行うという試みも多く実施されており, Computer Supported Cooperative Work (CSCW) と呼ばれる分野で研究が行

われており、その具体的なシステムであるグループウェアも多く開発されている [11]~[17]。

グループワークでは個人で行う学習とは異なり、他の参加者とのコミュニケーションを重ね、情報共有を正確に行う必要がある。参加者がグループワーク自体に慣れていない場合、慣れない情報共有作業は参加者にとって大きな負担になり、誤認や報告漏れのような情報伝達の齟齬が生じる原因となってしまう。

また、グループワークにおける情報共有作業に慣れるまでは作業自体に時間がかかり、全体の作業効率の低下につながってしまう。実施されるグループワークがコミュニケーション能力の向上やグループワーク自体の練習を目的としたものである場合、グループワークの対象はグループワーク自体に慣れていないことを前提にして行うため問題とならない。

しかし、実践型の学習をグループワークの形式で行う場合、参加者がグループワークに慣れていることを前提に行うため、慣れていない参加者は情報共有のための慣れない作業に時間を割かれ学習の効率が低下するという問題が生じる。そこで、本研究ではグループワーク形式で行われる実践型の学習において、グループワークで必要な情報共有作業を支援することにより学習以外の作業に要する時間を短縮し、学習効率の向上を図る。

本研究では本研究での手法に基づき、グループワーク形式の実践型学習として本研究室で行われているネットワーク構築・管理学習を対象としたグループワーク支援システムの構築を行った。ネットワーク構築・管理学習は研究室に所属する学生がコンピュータネットワークについての知識の学習とその実践を目的に行われている学習である。学習は参加する学生が主導し、どのような形態のネットワークを構築するか、構築したネットワークでどのようなサービスを提供するか等の目標を設定する。学習ではその目標を達成するために必要な仕事（以下、タスクとする）を具体的に切り分け、参加する学生がそれぞれのタスクを分担して処理していく。

学生は分担してタスクの処理を行うため基本的には個別に作業を行う。しかし、最終的には1つのネットワークの構築を行うため、参加者同士が意見の交換や互いの担当するタスクにおける設定の確認が必要である。そしてそれをするためにはだれがどのようなタスクを持っているか、持っているタスクの処理はほどこまで進んでいるかという情報が重要になる。

学習で構築するネットワークは様々なサーバやシステムの集合体である。そのため自分の担当する部分の設定を行ったり、システムの障害が起きた場合に原因の特定を行うためには他の参加者が行った各サーバの設定やスクリプトでの処理等が現状どのような状態になっ

ているかを把握する必要がある。

さらに、学習に参加するのは基本的にこの学習から本格的にネットワークについて学習を始める学生が多く、知識が未熟な場合もあるため問題が起きた場合の対処方法やシステムの設定の目安等、学生同士で助け合いを行うことも想定される。他の参加者の助言を得たり、同様の問題に直面した参加者の支援にはそのようなやりとりを公開された場所で行うことも重要である。これらの情報を参加者間で共有するためには各参加者の作業報告による情報の公開と参加者同士の情報・意見の交換が必要である。本研究のグループワーク支援システムはこれらの情報の収集及び参加者同士の情報・意見の交換の補助を通して情報共有を支援するシステムである。

過去に行われたネットワーク構築・管理学習ではそれぞれの行った作業について作業報告を行い、各自の作業情報を1ヶ所に集め公開することで情報の共有を行っていた。この方法では情報の書き方や詳細さは参加者毎や報告毎に大きく異なり、参加者の怠慢や報告忘れにより収集できる情報は不十分であった。そこで、本システムでは参加者の報告作業を簡易化・統一化し、参加者の負担の軽減する。さらに参加者の各作業情報に関連する情報交換の場を設け情報共有の強化を目指す。

ネットワーク構築・管理学習では各参加者が他の参加者に作業報告を行い全体の作業情報や進捗度の把握を行っている。本システムではネットワーク構築・管理学習で行われる作業報告を「各参加者が保持しているタスクの報告」「各参加者が保持しているタスクの進捗度の報告」「具体的な作業内容の報告」の3つに分割し、各作業報告に対し報告作業支援を行う。「各参加者が保持しているタスクの報告」及び「各参加者が保持しているタスクの進捗度の報告」に対しては参加者間で作業報告のフォーマットを統一した上で少ない情報入力作業でタスク情報の登録・公開が可能なタスク管理機能を構築した。「具体的な作業内容の報告」は他の2つの作業報告と比較して報告頻度が高く、報告内容も詳細な情報が求められるため報告を行う参加者の負担が大きい。そのため本システムでは「具体的な作業内容の報告」の情報を参加者に代わり収集・公開する更新管理機能を構築した。

これらの機能を実現するため本研究では情報の収集・公開を目的とした管理サーバとネットワーク構築・管理学習で使用される学習用サーバ上で各参加者の具体的な作業内容の情報を収集することを目的としたネットワークエージェントを実装した。管理サーバは各作業報告情報の収集と管理・公開を行うサーバでLinuxOS上にデータベースサーバとしてMySQLサーバ、WEBサー

バとして Apache を設置して構築した。管理サーバ上には「各参加者が保持しているタスクの報告」と「各参加者が保持しているタスクの進捗度の報告」を登録するためのフォームと各作業情報を公開するための専用 WEB ページを PHP,HTML, Javascript を用いて実装した。ネットワークエージェントは学習用サーバに常駐し、参加者によるスクリプトファイルや設定ファイルの更新の監視及び更新ファイルの管理サーバへの送信を行う。ネットワークエージェントにより収集されたファイルの更新情報は管理サーバに登録され差分情報を処理した上で専用 WEB ページで更新情報として公開する。

実装したシステムを実際に行われたネットワーク構築・管理学習において運用しシステムの課題の抽出を行った。この運用実験では参加者からの要望としてタスク管理機能と更新管理機能の機能間の連携を強化してほしいという要望が挙がった。さらに参加者による本システムの運用からも同様の課題を抽出することができた。

また、本システムの目的である参加者の情報共有にかかる負担の軽減及び時間の短縮のための主要な機能である更新管理機能の効果を検証するための評価実験を行った。評価実験はネットワーク構築・管理学習に参加した学生の内、学部4年生に対しテスト形式で行いシステム使用時と未使用時の正答までの時間を計測した。

本論文では2章において既存のグループワーク支援システムと本研究で取り組むグループワーク支援について述べる。3章では本研究の目的及び手法に基づき構築したグループワーク支援システムについて述べる。4章では本システムの可用性と利便性を検証するために行った動作・運用実験及びシステムによる情報共有時間の短縮効果の検証のための事件について述べる。5章では本研究で行った各実験の結果について評価、考察を行う。

2. 既存のグループワーク支援と本研究での手法

本項では既存のグループワーク支援と本研究で構築したグループワーク支援システムについて述べる。

2.1 既存のグループワーク支援

グループワークは教育機関や企業の新人研修、プロジェクト等様々な場面で行われており、グループワーク支援を目的とした共有ディスプレイシステムやプロジェクト管理システム、共同文書作成システム、文書同時編集アプリケーション等のグループウェアが開発・運用されている。これらのシステムはシステムを使用する状況により同期型・非同期型及び対面型・分散型のよ

うに4種類のカテゴリに分類される(表1)。

本研究で対象とするグループワーク形式で行われる実践型の学習は主にグループ内で作業を分担し、一つの目標を目指すグループプロジェクトの形式がとられる。グループプロジェクト支援には主に非同期分散型のシステムが用いられる。本研究で開発するシステムでは情報の収集・管理に適した非同期分散型に類するプロジェクト管理システムを採用する。グループプロジェクトを支援する既存のプロジェクト管理システムには Redmine や Opentask 等高機能なシステムが多数存在するが、これらのシステムの多くはプロジェクトマネージャーにより統括された実務型のプロジェクトを対象としたものである。そのため、プロジェクトマネージャーを設置せず参加者全員がほぼ対等の関係で構成されるグループワーク形式の実践型の学習には適さない。また、これらのシステムは多くの情報を管理することが出来る分、情報共有に必要なデータの入力作業が多く練度向上に時間がかかる。本研究ではこのグループワーク形式の実践型学習を対象とする。本研究で定義するグループワーク形式の実践型学習の特徴を以下に列挙する。

- グループワーク形式の実践型学習の目的は学習毎に設定された課題の達成及び課題の達成に必要な技術や知識の学習である。
- 基本的には各参加者が分担して作業を行うが、課題の達成のためには各参加者同士の連携も必要である。
- 学習の課題や目標は参加者あるいは教育者によって設定されるが、課題の達成に至るための作業の切り分け・分担は参加者同士の協議によって決める。
- グループワーク形式の実践型学習の枠内ではプロジェクトマネジメントについての教育は行わない。
- 参加者は学生や新入社員等、学習の課題やグループワーク自体について知識・経験が未熟である場合が想定される。

本研究では以上のような特徴をもつグループワーク形式の実践型学習において情報共有を支援し、学習を円滑に進めるためのシステムの構築を行った。

2.2 グループワーク支援システムの構築

本研究では前項で述べたグループワーク形式の実践型学習を支援するためのシステムの構築について述べる。

グループワーク形式の実践型学習では学習者が取り組む学習の課題について未熟であったり、グループワー

	同期型	非同期型
対面型	共有ディスプレイシステム 電子会議室システム 意思決定支援システム	
分散型	テレビ会議システム 共有ウィンドウシステム 文章同時編集アプリケーション チャット	WEB 掲示板 メール プロジェクト管理システム 共同文書作成システム スケジューラ

表 1: グループウェアの分類

ク自体に対し慣れていない場合もある。グループワーク自体に慣れていない場合、学習者はグループワークにおける情報共有に手間取り学習の本来の目的である課題に集中できなくなってしまう。また情報の誤伝達や伝達漏れによりグループ全体が影響をうける恐れがある。取り組む学習課題について知識や経験が未熟である場合、問題に直面したとき原因の特定や問題の対処に手間取ることになるが、複数人の作業により成り立つグループワーク形式の実践型学習ではそれがより困難になる。本研究ではシステムを用いて情報の収集と管理を補助することにより参加者の情報発信・収集・管理にかかる負担を軽減することで学習に集中できる環境を提供する。

本研究ではグループワーク形式の実践型学習として本研究室で行われているネットワーク構築・管理学習を対象とした支援システムの構築を行う。ネットワーク構築・管理学習は学部4年生と修士1年生数名から構成されるグループで NFS や Mail, WEB, DHCP, DNS サーバ等の各種サーバを Linux 上で構築し管理・運用するというグループワークであり、学習を通してネットワーク技術について学習し、実践することを目的とした学習である。このネットワーク構築・管理学習では、学習開始時にグループ内で研究室に必要なネットワークサービスを列挙し、そのサービスを実現するためのサーバを構築するための作業をタスクとして発行する。発行されたタスクはグループ内の打ち合わせを経て各参加者に割り当てられる。各参加者は監督者の下、学習用ネットワーク上に設置されたサーバにおいて自分のタスクを処理し、作業報告を行う(図:1)。ネットワーク構築・管理学習で参加者が行う作業報告の内容は主に、タスク保持状況の報告、保持タスクの進捗状況、作業内容の3である。この3つの作業情報の中でも特に3の作業内容

の報告は報告を行う頻度が高く、報告内容も具体的である必要があるため参加者への負担が大きい。そこで、本研究ではシステムを用いて作業内容の報告を補助することで報告作業に要する時間の短縮を行う。

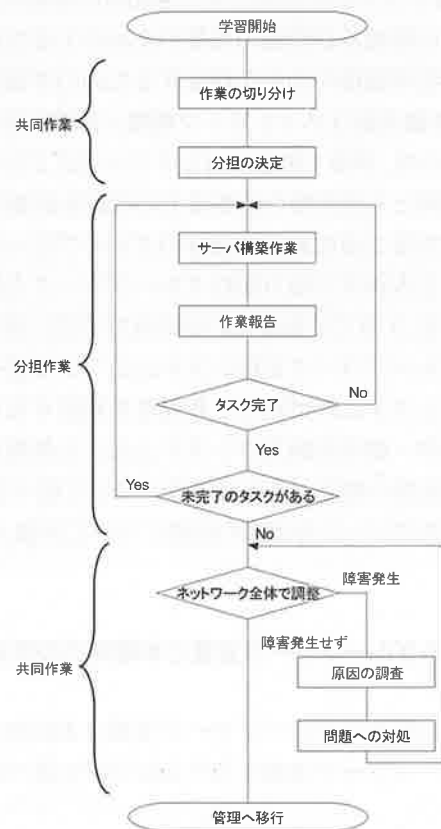


図 1: ネットワーク構築・管理学習の流れ

2.3 支援システムの構築

本システムはタスク管理機能と更新管理機能から構成される。タスク管理機能ではグループワーク参加者の大まかなタスクの管理を行い、更新管理機能では各参

加者が行った具体的な作業内容の管理を行う。本システムではこれらの2つの機能で作業情報の収集・管理支援を行う。以下で2つの機能の詳細について述べる。

タスク管理機能

タスク管理機能はネットワーク構築・管理学習での報告作業で行われる作業報告の内、各参加者のタスク保持状況の報告と各参加者が保持しているタスクの進捗状況の管理と公開を行う。各参加者は新たなタスクを請け負った時点でシステムにそのタスクの情報を入力し登録を行う。登録されたタスクはグループワーク参加者及び監督者に対し、公開される。

更新管理機能

更新管理機能はネットワーク構築・管理学習で参加者が管理構築対象のサーバで行ったファイルの更新やコマンドの履歴等、参加者が行った作業情報を自動で取得する。更新管理機能ではこれらの作業情報から過去の作業情報との差分情報を抽出し、システムの利用者が更新された情報を輕易に把握できる形で提供する。

3. グループワーク支援システムの実装

本項では前項で述べたネットワーク構築・管理学習を支援するグループワーク支援システムの実装について述べる

3.1 支援システムの実装

上記のタスク管理機能と更新管理機能を実現するため、本研究ではタスク保持・進捗情報や作業情報を管理するための管理サーバと各参加者の作業情報を収集するためのネットワークエージェントを実装した。実装したシステムではネットワーク構築・管理学習において参加者が行った作業の内容をネットワークエージェントが収集、管理サーバへ送信し参加者により入力されたタスク保持・進捗情報と合わせて処理・公開を行う(図:2)。以下で実装したネットワークエージェントと管理サーバについて述べる。

ネットワークエージェント

ネットワークエージェントはネットワーク構築・管理学習において参加者が実際に作業を行う管理対象サーバに常駐し、一定間隔でサーバ上にある設定ファイルやスクリプトファイル等、ファイルの更新を監視を行い、更新を発見した場合管理サーバに対する更新情報の送信を行う(図:3)。具体的にはネットワークエージェントは前に情報の収集を

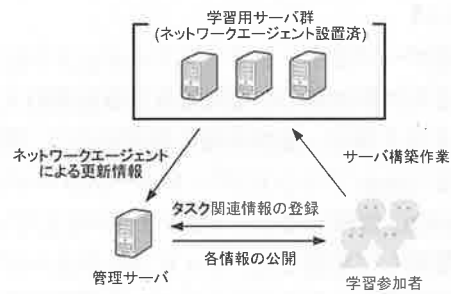


図 2: システムの運用

行ったタイミングから次の情報収集のタイミングまでに行われたファイルの更新を検索し、ネットワークエージェントが前回の情報収集時に保持した監視対象ファイルのコピーと比較し、ファイル間に相違点を発見した場合は、管理サーバに更新を検知したファイルを送信し、保持しているファイルを更新されたファイルと置き換えるという処理を行っている。

このネットワークエージェントは後項にて述べる実験の結果を受け、更新情報を収集する間隔が3分の物理マシン及び仮想化支援機能が使用可能な仮想Linuxマシン用のネットワークエージェントと更新情報を収集する間隔が5分の仮想化支援機能非対応の仮想マシン用のネットワークエージェントの2種類を作成した。さらに、監視対象ファイルを任意のディレクトリ以下に絞る機能と特定の拡張子のファイルのみを対象とする機能を付加した。ネットワークエージェントは Bash を用いて実装した。これは本システムを運用するネットワーク構築・管理学習では Linux サーバを使用することが恒例となっており、サーバに対して導入が容易であるためである。

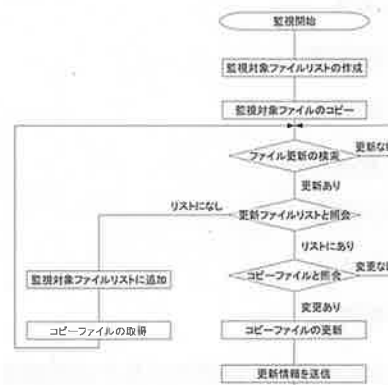


図 3: ネットワークエージェントの動作

管理サーバ

管理サーバはネットワークエージェントにより収集された参加者の作業情報及び参加者の入力によるタスク保持・進捗情報の管理を行う。管理サーバは Linux マシンにデータベースサーバとして MySQL, 情報公開用の WEB サーバとして Apache を使用して実装した。ネットワークエージェントや参加者の入力により入力された情報はそれぞれデータベースサーバに保存される。保存された情報は管理サーバで実装した専用の WEB ページで公開する。また、タスク保持・進捗情報の入力を行うフォームも前述した専用 WEB ページで実装した。管理サーバでの情報公開については後述する。

3.2 作業情報の公開

本システムで収集した情報は前述した管理サーバに実装された専用 WEB ページで公開を行う。本項では専用 WEB ページで行う各情報の公開について述べる。専用 WEB ページでは主に以下の3つの機能を実装した。

- 各参加者のタスク情報の管理機能
- タスク保持・進捗情報の登録フォーム
- 収集された作業情報の閲覧機能

図4の画面は専用 WEB ページに実装したタスク情報の管理画面である。タスク情報の管理画面ではネットワーク構築・管理学習に参加している参加者がそれぞれ保持しているタスクをその保持者毎に一覧で表示を行う。

登録されたタスクにはそれぞれ以下のような項目が設けられている。

- タスクタイトル
- ステータス
- タスク設定者
- タスクの期限
- タスク登録日時
- コメント閲覧
- コメント追加
- タスク削除

ステータスの項目ではそのタスクの状態を「doing」「stop」「help」「complete」の4つの状態から選択し、設定することができる。このステータスの項目はプルダウンメニューから選択し変更することで容易にタスクのステータスを変更することが可能である。コメント追

加／閲覧の項目ではそのタスクに対してコメントの付加及び閲覧を行う。このコメント機能は参加者であれば誰でも自分のタスクを含むすべてのタスクに対してコメントをつけることが可能である。この機能は各々のタスクに対する備考の付加やタスクについての質問や返答など、参加者間の情報のやりとりを補助することを目的としている。このコメント機能では参加者の入力による詳細な更新情報の入力を補助・省略可能にするため更新管理機能で取得した更新情報を添付することが可能である。

作業情報の閲覧機能では参加者に対し、ネットワークエージェントにより収集された学習用サーバ上での更新情報の提供を行う。図5は作業情報の閲覧機能により実際に更新情報の表示を行っている画面である。画面の左側のツリーメニューにはネットワークエージェントを設置したホストの一覧が表示される。それぞれのホストから取得されたファイルはホストツリーの枝に一覧表示される。さらにファイルの一覧からは更新毎のファイルの情報が一覧表示される。それぞれのファイルを選択すると更新後のファイルが左側、更新前のファイルが右側に表示される。この差分表示では更新後に追加された行を青色でハイライト、更新により削除された部分が橙色でハイライトされる。この機能により参加者はそのファイルの更新により変更された点を容易に把握することが可能である。

4. システムの評価

本研究では実装、動作確認、評価のそれぞれの段階で以下のような実験を行った。

- 実環境での動作実験
- 更新管理機能による作業時間短縮効果の検証

本項ではそれぞれの実験について述べていく。

4.1 実環境での運用実験

本項では本研究で行った運用実験について述べる。動作実験では実際に研究室に所属する学生によるネットワーク構築・管理学習においてシステムを運用し、システムの課題の抽出を行った。実験はネットワーク構築・管理学習で使用する学習用サーバに本システムのネットワークエージェントを設置し、外部ネットワークに管理サーバを設置して、ネットワーク構築・管理学習の開始からネットワーク構築完了までの1ヶ月間運用を行った。

タスクタイトル	ステータス	タスク設定者	タスクの期限	タスク登録日時	コメント閲覧	コメント追加	タスク削除
タスク削除機能の実装	complete	高橋	2012-05-11	2012-05-10 03:30:26	コメント閲覧	コメント追加	削除
プロジェクト分け機能実装	complete	高橋	2012-05-18	2012-05-10 03:33:23	コメント閲覧	コメント追加	削除
ユーザ認証機能の実装	complete	板倉	2012-05-31	2012-05-10 16:23:24	コメント閲覧	コメント追加	削除
システムの普情受付	doing	板倉	2013-12-31	2012-05-10 16:35:12	コメント閲覧	コメント追加	削除
更新管理システム設置(peace)	complete	高橋	2012-05-15	2012-05-15 13:13:58	コメント閲覧	コメント追加	削除
コメント新着通知機能実装	complete	高橋	2012-05-17	2012-05-15 14:11:43	コメント閲覧	コメント追加	削除
UI改善	doing	高橋	2012-06-10	2012-06-07 23:36:38	コメント閲覧	コメント追加	削除

図 4: タスク管理機能の画面

Server List

- 8 peace
- 61 monju

更新管理

FileName: iptables.sh

Highlight: 2012-07-03 11:34:01

Updated Data	Past Data
2012-07-03 11:34:01	2012-07-03 11:30:01
037 IPTABLES -A INPUT -p tcp --dport 53 -j ACCEPT	037 IPTABLES -A INPUT -p tcp --dport 53 -j ACCEPT
038 IPTABLES -A INPUT -p udp --dport 53 -j ACCEPT	038 IPTABLES -A INPUT -p udp --dport 53 -j ACCEPT
039 IPTABLES -A INPUT -p tcp --dport 80 -j ACCEPT	039 IPTABLES -A INPUT -p tcp --dport 80 -j ACCEPT
040 IPTABLES -A INPUT -p tcp --dport 25 -j ACCEPT	040 IPTABLES -A INPUT -p tcp --dport 25 -j ACCEPT
041 IPTABLES -A INPUT -p tcp --dport 443 -j ACCEPT	041 IPTABLES -A INPUT -p tcp --dport 443 -j ACCEPT
042 IPTABLES -A INPUT -p tcp --dport 993 -j ACCEPT	042 IPTABLES -A INPUT -p tcp --dport 993 -j ACCEPT
043 IPTABLES -A INPUT -p tcp --dport 995 -j ACCEPT	043 IPTABLES -A INPUT -p tcp --dport 995 -j ACCEPT
044 IPTABLES -A INPUT -p tcp --dport 443 -j ACCEPT	044 IPTABLES -A INPUT -p tcp --dport 443 -j ACCEPT
045 IPTABLES -A INPUT -p tcp --dport 443 -j ACCEPT	045 IPTABLES -A INPUT -p tcp --dport 443 -j ACCEPT
046 IPTABLES -A INPUT -p tcp --dport 8001 -j ACCEPT	046 IPTABLES -A INPUT -p tcp --dport 8001 -j ACCEPT
047 IPTABLES -A INPUT -p tcp --dport 8001 -j ACCEPT	047 IPTABLES -A INPUT -p tcp --dport 8001 -j ACCEPT
048 IPTABLES -A INPUT -p tcp --dport 8001 -j ACCEPT	048 IPTABLES -A INPUT -p tcp --dport 8001 -j ACCEPT
049 #INPUT-2(非公開)	049 #INPUT-2(非公開)
050 #ICMP関係*	050 #ICMP関係*
051 IPTABLES -A INPUT -p icmp --icmp-type destination-unreachable -j ACCEPT	051 IPTABLES -A INPUT -p icmp --icmp-type destination-unreachable -j ACCEPT
052 IPTABLES -A INPUT -p icmp --icmp-type source-quench -j ACCEPT	052 IPTABLES -A INPUT -p icmp --icmp-type source-quench -j ACCEPT
053 IPTABLES -A INPUT -p icmp --icmp-type time-exceeded -j ACCEPT	053 IPTABLES -A INPUT -p icmp --icmp-type time-exceeded -j ACCEPT
054 IPTABLES -A INPUT -p icmp --icmp-type parameter-problem -j ACCEPT	054 IPTABLES -A INPUT -p icmp --icmp-type parameter-problem -j ACCEPT
055 IPTABLES -A INPUT -p icmp --icmp-type 0 -j ACCEPT	055 IPTABLES -A INPUT -p icmp --icmp-type 0 -j ACCEPT
056 IPTABLES -A INPUT -p icmp --icmp-type 8 -j ACCEPT	056 IPTABLES -A INPUT -p icmp --icmp-type 8 -j ACCEPT
057 IPTABLES -A FORWARD -p icmp --icmp-type destination-unreache	057 IPTABLES -A FORWARD -p icmp --icmp-type destination-unreache
058 IPTABLES -A FORWARD -p icmp --icmp-type source-quench -j ACC	058 IPTABLES -A FORWARD -p icmp --icmp-type source-quench -j ACC
059 IPTABLES -A FORWARD -p icmp --icmp-type time-exceeded -j ACC	059 IPTABLES -A FORWARD -p icmp --icmp-type time-exceeded -j ACC
060 IPTABLES -A FORWARD -p icmp --icmp-type parameter-problem -	060 IPTABLES -A FORWARD -p icmp --icmp-type parameter-problem -
061 IPTABLES -A FORWARD -p icmp --icmp-type 0 -j ACCEPT	061 IPTABLES -A FORWARD -p icmp --icmp-type 0 -j ACCEPT
062 IPTABLES -A FORWARD -p icmp --icmp-type 8 -j ACCEPT	062 IPTABLES -A FORWARD -p icmp --icmp-type 8 -j ACCEPT
063 #FORWARD-1(ここで許可する内部から外部に出る)	063 #FORWARD-1(ここで許可する内部から外部に出る)
064 IPTABLES -A FORWARD -s SLOCALNET -p tcp --dport 20 -j ACCEPT	064 IPTABLES -A FORWARD -s SLOCALNET -p tcp --dport 20 -j ACCEPT
065 IPTABLES -A FORWARD -s SLOCALNET -p tcp --dport 21 -j ACCEPT	065 IPTABLES -A FORWARD -s SLOCALNET -p tcp --dport 21 -j ACCEPT
066 IPTABLES -A FORWARD -s SLOCALNET -p tcp --dport 22 -j ACCEPT	066 IPTABLES -A FORWARD -s SLOCALNET -p tcp --dport 22 -j ACCEPT
067 IPTABLES -A FORWARD -s SLOCALNET -p tcp --dport 23 -j ACCEPT	067 IPTABLES -A FORWARD -s SLOCALNET -p tcp --dport 23 -j ACCEPT

図 5: 更新管理機能の画面

4.1.1 実験環境

運用実験の実験環境として本システム及び動作実験を行ったネットワーク構築・管理学習の環境について述べる。システムの対象であるネットワーク構築・管理学習には研究室に所属する学部4年生が4名、修士1年生が2名参加した。今回のネットワーク構築・管理学習ではサーバマシン1台をゲートウェイとし、ゲートウェイ上に仮想マシンを2台設置し、3台のマシンに研究室で利用する各種サーバを構築する。動作実験では学習のため設置された3台のマシンにそれぞれネットワークエージェントを設置し、外部ネットワークに管理サーバを設置した。実験及び実験で利用した各マシンの詳細は表:??に記す。

マシン名	学習用マシン A
OS	Ubuntu
Hardware	Physical
CPU	Intel Core i7 2600 CPU 3.4GHz
RAM	16GB

マシン名	学習用マシン B
OS	Ubuntu
Hardware	Virtual
HostCPU	Intel Core i7 2600 CPU 3.4GHz
RAM	2GB

マシン名	学習用マシン C
OS	Ubuntu
Hardware	Virtual
HostCPU	Intel Core i7 2600 CPU 3.4GHz
RAM	2GB

マシン名	管理サーバ
OS	Debian
Hardware	Physical
CPU	Intel Core Duo CPU L2500 1.83GHz
RAM	1.5GB

表 2: 運用実験に使用したマシン

4.1.2 実験結果

動作実験において本システムを実環境で運用した結果、システムにより行われる更新情報の取得の際、個人用のスクリプトや OS やアプリケーションにより自動

的に書き換えられたファイル等不要な更新情報が大量に取得されてしまうという問題が生じた。当初、本システムではより多くの情報を収集するため、ネットワークエージェントに OS 内のすべての領域で更新情報の検索を行い、更新があったスクリプトファイルとコンフィグファイルのデータの更新をチェックするという手法を採用した。しかし参加者から、更新情報として必要のない情報が多くファイル一覧が見にくいという意見を受け、ネットワークエージェントに更新情報を収集する領域を任意のディレクトリ以下という条件で指定する機能を付加した。なお、本実験では更新チェック対象のファイルをディレクトリ階層が「/etc 以下」及び「/root 以下」でかつ拡張子が「.sh」「.conf」という条件で絞り込みを行った。

また、動作実験を行う過程で参加者の要望として本システムでのタスク管理機能と更新管理機能の連携を強化してほしいという意見が挙げられた。本システムでは参加者がタスク管理機能で設定ファイルの更新やスクリプトファイルの変更を行った際に更新内容を他の参加者に伝えるためにはコメントに更新部分を記述したり、更新管理機能での更新日時を指定して該当ファイルを参照するよう促すなどしなければならなかったため、これらの作業の負担を軽減するため本システムのコメント機能に更新管理機能の情報を添付する機能を実装した。

4.2 更新管理機能による作業時間短縮効果の検証

本項では本システムの主な機能である更新管理機能の評価実験について述べる。本システムの更新管理機能では更新部分の把握をより容易にするためファイル毎の更新情報を更新前情報と比較し、更新で追加された部分や削除された部分のハイライトを行っている。本実験ではこの更新管理機能の情報管理による作業速度の向上を検証する為に評価実験を行った。実験では Linux 設定ファイルとそのファイルに変更を施したものを用意し、変更点を指摘させるというテストを行い正答するまでの時間を計測する。このテストを更新管理機能によるものと同じハイライトを行う場合と行わない場合で行い機能による時間の短縮を検証する。

4.2.1 実験環境

実験では2種類の Linux ファイアーウォール設定ファイル A,B を作成し、それぞれについてハイライトを施したものとそうでないものの計4種類のテスト用紙を用いて行った。実験はネットワーク構築・管理学習に参加した学生のうち学部4年生 a,b,c,d の4人を対象として行った。実験は学生 a,b に対して設定ファイル A (ハ

イライトあり)を用いたテストを行った後,設定ファイル B (ハイライトなし)を用いたテストを行った.また学生 c,d に対しては設定ファイル B (ハイライトなし)を用いたテストを行った後,設定ファイル A (ハイライトあり)を用いたテストを行った.また,A,B それぞれの設定ファイルには設定ファイルの更新理由やファイアーウォールが適用されているネットワークの構成図等の情報を補足情報として挿入した.

4.2.2 実験結果

被験者である学生 a,b,c,d に対してシステムを使用した場合と使用していない場合でそれぞれ 1 回ずつ,計 8 回の計測を行った結果,表??のような結果になった.システムを使用していない場合では学生 a,b,c,d の間では正答までの時間に大きな差は見られなかった.しかし,システムを使用した場合の正答までの時間は被験者間で最大で 160 秒程度の差がでたため,システム未使用時の正答までの時間と比較してシステム使用による正答までの時間の短縮は参加者毎に大きく異なる結果がでた.

全体としては,先にシステムを使用してテストを行った学生 2 名と先にシステムを使用せずテストを行った学生 2 名の両方でシステムの使用による時間の短縮を確認した.

	システム使用の有無 (s)		短縮時間 (s)
	有	無	
学生 a	197	212	15
学生 b	132	217	85
学生 c	40	171	131
学生 d	153	184	31

表 3: 正答までの時間と短縮時間

5. 考察

教育の場で行われるグループワーク形式の実践型学習では,情報の共有や意志の疎通などグループワーク自体に必要な部分はある程度までできる前提で行われている場合がある.学習者がグループワーク自体に慣れていない場合,学習に取り組む参加者間での情報共有や意思疎通の段階で齟齬が生じ,グループワーク形式の実践型学習の目的である課題への取り組みにも支障が生じてしまう.本研究ではこのような場合にグループワークに慣れていない学習参加者がグループワーク形式の実践型学習で取り組む課題に集中できるよう,参加者間の情

報共有にかかる負担を軽減するシステムが必要である.さらにそのシステムは「グループワーク」自体やプロジェクト管理システムやグループワーク支援システムに慣れていない学習者でも使いこなせることが必要であると考えるシステムの構築と実装を行った.

本項では本研究で行ったシステムの実装及び実験について考察を行う.本研究では,グループワーク形式の実践型学習の例として研究室で行われているネットワーク構築・管理学習を対象としてシステムの構築と実装を行った.

このネットワーク構築・管理学習における情報共有は主に学習参加者間の作業報告によって行われている.本研究ではシステムを構築するにあたりネットワーク構築・管理学習で行われている作業報告を「タスクの保持状況」「保持しているタスクの状況」「具体的な作業内容」の 3 点に分割した.

そして,この 3 つの作業報告を処理するため「タスクの保持状況」と「保持しているタスクの状況」を管理するタスク管理機能と「具体的な作業内容」を管理する更新管理機能から構成されるグループワーク支援システムを構築した.3 つの作業報告の内,「タスクの保持状況」と「保持しているタスクの状況」の 2 つは更新する頻度が低く,参加者間の融通により変化する場合もあるため,この 2 つの作業報告を処理するタスク管理機能は参加者の入力による情報収集を行う.「具体的な作業内容」の報告は前述の 2 つの作業報告とは異なり更新頻度が多く,内容も詳細に記述する必要があるため作業報告を行う参加者の負担も大きくなるため「具体的な作業内容」の管理を行う更新管理機能では自動的に情報収集を行う.

上記のように設計したシステムを実現するため各作業報告の管理を行う管理サーバと「具体的な作業内容」の情報を収集するネットワークエージェントを実装した.管理サーバは参加者の入力によって収集された「タスクの保持状況」「保持しているタスクの状況」及びネットワークエージェントによって収集された「具体的な作業内容」の報告の情報をデータベース化し保存する.

さらに管理サーバには WEB サーバを設置し,収集された各作業報告情報の公開及びタスク管理機能として各参加者から「タスクの保持状況」と「保持しているタスクの状況」の情報の入力を受け付けを行う専用 WEB ページを実装した.ネットワークエージェントはネットワーク構築・管理学習で使用するサーバにそれぞれ設置し,各サーバで設定ファイルやスクリプトファイルの更新を監視し,更新を検知すると更新情報を管理サーバに送信するというものである.管理サーバは OS として

Linux ディストリビューションである Debian, データベースサーバとして MySQL, WEB サーバとして Apache, 専用 WEB ページの構築に HTML, PHP, Javascript を使用して実装した. ネットワークエージェントは対象である学習用サーバがすべて Linux であったため導入時の利便性を考慮し, Bash を用いて構築した.

本研究では, 実装したシステムを用いて, 可用性と利便性について検証するために動作実験と評価実験を行った. 運用実験では実装したシステムの利便性について検証するために実際に行われたネットワーク構築・管理学習にて運用し, 学習に参加した学生に聞き取り検証を行った. 実験の結果, ネットワークエージェントにより収集される更新管理機能の情報に必要な無い情報が多数混在し, 必要な情報が見にくいという問題が浮かび上がった.

本システムでは当初, より多くの更新情報を取得するため, ネットワークエージェントにより Linux OS がインストールされた物理マシンでは過去 3 分以内, 仮想化された Linux マシンでは過去 5 分以内のファイルの情報をすべて取得するよう設定していた. そのため学習者が本人用に作ったスクリプトファイルやシステムにより更新される config ファイルやバイナリファイルまでも取得してしまっていた. この問題を受け, ネットワークエージェントが更新情報を走査する領域を任意のディレクトリ以下かつ指定した拡張子を持つファイルに限定する機能を追加した.

また, 実験の過程で本システムに対する要望として, 更新管理機能とタスク管理機能の連携を強化して欲しいという要望が挙がった. 本システムでは学習参加者が更新内容の詳細の報告は更新管理機能に任せ, 簡易的な報告をタスク管理機能で行うという運用を想定していた. しかし, この場合報告者以外の人間は報告者のタスクやコメントの登録日時を参考に更新管理機能の履歴から探さねばならなかった. この作業による負担をなくすためにタスク管理機能のコメント部分に更新管理機能の情報を添付する機能を追加した.

本研究ではさらに本システムの主要な機能である更新管理機能の評価実験を行った. 本システムの更新管理機能では学習用サーバで行ったファイルの更新について更新点の把握が容易になるようにハイライトを使用した差分表示を行っている. 評価実験ではこの機能による作業速度の向上を検証した. 評価実験ではネットワーク構築・管理学習に参加した学生の内学部 4 年生の 4 人に対し, Linux のファイアウォールの設定ファイルとそのファイルに変更を施したファイルを用意し, 更新点を指摘させ正答までの時間を計測するというテストを行った. テストは 2 種類用意し, 各学生に対し 2 回ずつ

行った. 学生の内 2 人には先にシステムによるハイライトを施したテストを受験させ, 次にシステムによるハイライトを行わないテストを行い, 残りの 2 人については逆の順番でテストを行った. 評価実験の結果, 4 人全員が正答までの時間を短縮しており本システムの更新管理機能による情報共有に要する時間の短縮を確認することができた. また, システム未使用時のテストの結果では同じ順番でテストを受験した学生 a と学生 b, 学生 c と d の正答までの時間はほぼ同じであった. このことからテストを受験した 4 人に対する問題の難易度は同程度であったと考えられる.

評価実験の結果から本研究で提案した手法により, 本システムはネットワーク構築・管理学習において情報共有にかかる負担の軽減及び時間の短縮という目的の下一定の成果をあげることができたといえる. しかし, 本システムにはまだタスク保持情報の登録や保持タスクの進捗情報など, 参加者に情報共有作業を求める部分がある. 参加者間の情報の共有を維持しつつ参加者による情報共有作業を極力減らすためには, ネットワークエージェントで現状の更新情報の収集に加えて情報更新者の情報も収集し, タスク管理面でも情報収集の自動化を行う必要がある. 更新管理機能とタスク管理機能の両機能において情報収集が自動化できれば両機能を統合し, より包括的な情報共有支援が可能になる. 本システムにおいて上記のような機能を実現することができれば参加者による情報共有作業を現在のシステムにおけるコメント機能のような任意の情報交換のみに行うことが可能になると考えられる.

6. まとめ

本研究では実践型グループワークであるネットワーク構築・管理学習において, 参加者の情報共有にかかる負担の軽減を目的としたグループワーク支援システムを構築・実装し, 動作実験及び評価実験を行った.

ネットワーク構築・管理学習では各参加者が情報共有のために作業情報や作業の進捗度等を報告を行うことが重要である. また, サービス間の設定の調整やすり合わせ等を行うため該当するサービスを担当する参加者間でのコミュニケーションを取り合うことも重要になる. 本研究ではネットワーク構築・管理学習で行われる情報共有作業を「各参加者のタスクの保持状況」「各参加者が保持しているタスクの進捗状況」「各参加者が行った具体的な作業内容」「参加者間の情報交換」の 4 つと定義した.

本研究で構築したグループワーク支援システムでは, 上記の 4 つの情報共有作業の支援を行う. この 4 つの情

報共有作業の中でも更新頻度が高く、詳細な情報の記録が必要な「各参加者が行った具体的な作業内容」の報告は参加者にかかる情報共有の負担が大きいと考えた。そのためグループワーク支援システムでは「各参加者が行った具体的な作業内容」の報告をシステムにより自動化する。残りの「各参加者のタスク保持状況」「各参加者が保持しているタスクの進捗状況」「参加者間の情報交換」についてはWEB上に情報の報告や閲覧、意見交換を行うためのインターフェースを実装し、参加者及び監督者に公開する。

上記のようなグループワーク支援を行うためにグループワーク支援システムでは更新管理機能とタスク管理機能を実装した。更新管理機能では「各参加者が行った具体的な作業内容」の報告の支援を行う。タスク管理機能では「各参加者のタスク保持状況」「各参加者が保持しているタスクの進捗状況」「参加者間の情報交換」に対して監督者及び参加者間で共通の情報共有の場と作業報告のフォーマットの提供を行う。

本研究ではグループワーク支援システムの実装にあたり、システムが実際にシステムの対象であるネットワーク構築・管理学習の環境で運用できるかを検証するため、ネットワーク構築・管理学習で想定される環境でシステムの動作実験を行った。

動作実験では実際に行われたネットワーク構築・管理学習でシステムを運用し、システムの可用性・利便性の検証を行った。利便性の検証ではネットワーク構築・管理学習の参加者に対し、システムに対する要望について、聞き取り検証を行った。参加者からの要望は主に更新管理機能とタスク管理機能の連携の強化と更新管理機能で取得する情報量の増加の2点であった。タスク管理機能と更新管理機能の連携の要望を受け本システムではタスク管理機能のコメント部分に更新管理機能の情報を添付できるようシステムを改良を行った。しかし、これはあくまでユーザがコメントをつけることが前提の機能であるため本システムの目的である学習者の負担の軽減を行うためには、今後更新管理とタスク管理を一体化し、取得した作業内容から自動的にタスクの登録・管理を行う仕組みが必要である。

また更新管理機能で取得する情報量についても、現在システムで収集している情報がファイルの編集についてのみであるため、コマンド履歴やインストールしたパッケージ等、システムで収集する情報の幅を増やす必要がある。

評価実験ではLinux設定ファイルとそのファイルに編集を施した設定ファイルを用意し、被験者に編集点を指摘させるというテストをシステム使用時と未使用時で行い正答までの時間を計測した。実験全体の結果とし

てはシステム未使用時と比較してシステム使用時、4人全員の正答までの時間が短縮されたことを確認した。このことから本システムを用いることで情報の共有・把握にかかる時間の短縮が可能であることを確認することができた。

参考文献

- [1] 根本淳子, 上田勇仁, 上田公代: 教育システム情報学会研究報告 26(1), 41-44, 2011-05.
- [2] 谷津正志, 桑田喜隆: 情報処理学会研究報告. グループウェア 97(46), 25-30, 1997-05-22.
- [3] 西川忠宏, 立岩宏章, 松本裕司, 城戸崎和佐, 仲隆介, 山口重之: 学術講演梗概集. E-1 2011.
- [4] 涌井 恵: 平成 14 年度～平成 17 年度科学研究費補助金(若手研究(B)) 研究成果報告書.
- [5] 千葉泰介, 武川直樹, 望月俊男, 山下清美: 専修ネットワーク&インフォメーション(16), 1-8, 2010-01.
- [6] 藤原康宏, 永岡慶三: 電子情報通信学会技術研究報告. ET, 教育工学 110(312), 65-70, 2010-11-19.
- [7] 丹治光浩: 花園大学社会福祉学部研究紀要 第 18 号 2010 年 3 月.
- [8] 山本昇志, 吉村晋, 鈴木弘, 斉藤敏治: 高等専門学校情報処理教育研究発表会論文集(28), 183-186, 2008-08-28.
- [9] 惠藤浩朗, 藤井利江子, 斎藤茂, 登川幸生: 工学教育研究講演会講演論文集 平成 23 年度(59).
- [10] 中村太一, 野口達也, 亀田弘之, 高嶋章雄, 丸山広: 情報処理学会研究報告. 情報システムと社会環境研究報告 2010-IS-114(2).
- [11] 三上明音, 丸山広, 中村太一: 電子情報通信学会技術研究報告. KBSE, 知能ソフトウェア工学 108(65), 7-12, 2008-05-22.
- [12] 越智剛, 松田昇, 岡本敏雄: 情報処理学会第 52 回全国大会 6-263 平成 8 年.
- [13] 越智剛, 松田昇, 岡本敏雄: 電子情報通信学会技術研究報告. AI, 人工知能と知識処理 95(573), 33-38, 1996-03-14.
- [14] 野呂俊太郎, 藤原康宏, 市川尚, 鈴木克明: 岩手県立大学ソフトウェア情報学部 2004 年度提出卒業論文.
- [15] 徳田英幸, 村井純, 楠本博之, 中村修, 南政樹: 慶應義塾大学環境情報学部 2004 年度提出卒業論文.

- [16] 大澤亮, 米澤拓郎, 松倉友樹, 神武直彦, 高汐一紀, 徳田英幸: 日本ソフトウェア科学会 SPA2005.
- [17] 川井康寛, 田中二郎: 筑波大学大学院博士課程 システム情報工学研究科特定課題研究報告書 2010.

論文発表
 大澤亮, 米澤拓郎, 松倉友樹, 神武直彦, 高汐一紀, 徳田英幸 (2005) 日本ソフトウェア科学会 SPA2005. 論文発表.
 川井康寛, 田中二郎 (2010) 筑波大学大学院博士課程 システム情報工学研究科特定課題研究報告書 2010. 論文発表.

論文発表
 大澤亮, 米澤拓郎, 松倉友樹, 神武直彦, 高汐一紀, 徳田英幸 (2005) 日本ソフトウェア科学会 SPA2005. 論文発表.
 川井康寛, 田中二郎 (2010) 筑波大学大学院博士課程 システム情報工学研究科特定課題研究報告書 2010. 論文発表.

入力コマンド系列の評価による侵入者検知手法 -GUIシステムへのアプローチ-

宮崎 小玉* 白井 治彦** 黒岩 丈介*** 小高 知宏* 小倉 久和***

Intruder Detection Method By Evaluating The Input Command Sequence -New Approach To GUI System-

Kodama MIYAZAKI* , Haruhiko SHIRAI** , Josuke KUROIWA***,
Tomohiro ODAKA* and Hisakazu OGURA***

(Received February 8, 2013)

In this research, we focused on the characteristics that some people how use the mouse or keyboard when they using interactive software. Especially when people use a mouse device, how do they move on different from other people, such as coordinates, trajectory, speed and movement clicking speed. We saved up mouse clicking's log data and used it to extract features of the individual. We propose a new intruder detection method that used mouse clicking's log data.

In this intruder detection method, we evaluate the input command sequence for authentication using the transition probability table. This method has two steps. First step, we divided the collected into two sets , as the data in the first half of the training data, and used it to created a transition probability table. Next step, make the second half data into validation data, and used the transition probability table to take the average of the total. We appropriate the average value's height to judge who is real user.

This method is easy to implement to an ordinary computer. Using this method in conjunction with traditional authentication methods such as password system. And it can help system security be stronger than before.

Key words : Mouse Clicking, Intruder Detection Method, Command Sequence, Transition Probability Table, Authentication, Security

1. はじめに

近年コンピュータやタブレット端末, スマートフォンなどの情報通信機器の普及により, クラウドサービスも普及しつつある. こういったサービスでは, 同じ

端末機器でなくても, アカウントがあればどこでも同じサービスを受けることができる. しかし, クラウドでのデータの集約や, サービス認証でのセキュリティ脆弱性により, サイバー犯罪の格好な攻撃標的となっている. 実際最近では大規模な個人情報漏洩が大きな問題となっている.

このような問題を解決するために, 我々は, ユーザーがマウスやキーボードなどを利用する際に見られる個人の特徴に注目した. 例えば, マウスを利用するとき, 人によって軌跡や座標が違ったり, クリックするときの早さが違ったり, 無意識に読みたい文字を反転するなどの特徴がある. こういったものを認証システムと併用すれば, 従来のシステムよりも安全度が向上

*大学院工学研究科 原子力・エネルギー安全工学専攻

**工学部技術部

*** 大学院工学研究科 知能システム工学専攻

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

**Dept. of Technical, Dept. Engineering

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

すると考えられる。

また、近年では入力コマンド系列における個人の特徴抽出と、それを利用する認証手法^[1]の研究が進められてきた。しかし、コンピュータオペレーティングシステムで主流をとっているのは、マイクロソフト社が出している Windows (GUI) シリーズである。そこで本稿は、この入力コマンド系列で提案してきた認証手法を応用して、GUI システムでの効果を検証すべく、GUI システムの性格を分析し、入力コマンド系列の評価による侵入者手法の GUI システムに対する効果^[2]を検証を行なった。

2. 侵入者検知手法

2.1 コマンド系列の特徴を用いた個人認証手法

ユーザがコンピュータと対話的に作業を行うとき、そのコマンド系列には何らかの個人的特徴が含まれている。これまでに、我々は入力コマンド系列の評価による侵入者検出手法をいくつか提案して来た。例えば、遷移確率表を用いる手法^{[2][4]}、ファジィ測度的手法や HMM (隠れマルコフモデル) 手法^[4] などがある。今回 GUI へ応用する手法は、遷移確率表による個人認証手法である。

遷移確率表による個人認証手法では、ユーザがあるコマンド入力に続いて、次にどのようなコマンドが入力されるかを絶えず監視する。入力されつつあるコマンド系列の遷移状況が、以前に入力されたコマンド系列を基に、遷移確率表を構成し、次に入力されつつあるコマンド系列の遷移状況と似ているかを調べることで本人であるかどうかを見分ける。この手法の利点は、既存のシステムへの実装が容易で、従来のパスワードによるユーザの認証方法との併用が可能である。我々が提案してきたシステムの概要を以下の図 1. にあげる。ユーザがコンピュータ、主に Linux システムを利用する際に、コマンドラインを用いる。そのコマンドラインをログファイルとして溜め込み、遷移確率表を作成し、それに基づいて次に入力されるコマンドが正当なユーザであるかどうか、前のコマンドラインで作成した遷移確率表に照合して、比較をする。次に比較システムで判断させ、もし正当なユーザであればそのままシステムを利用することが許される。もし正当なユーザでなければ、システム管理者に知らせる、という仕組みである^{[2][4]}。

2.2 GUI システムへの応用

本稿では、既存する GUI システムに、上記の手法を適用させて、有効であるかどうか検証する。GUI シス

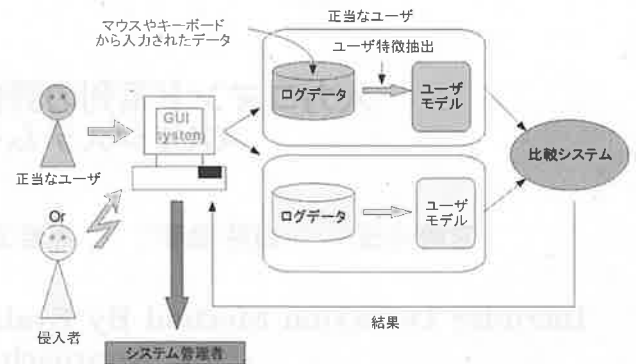


図 1: システム構成図

テムでは主にマウスやキーボードによる直感操作が多い。マウス操作ならマウスポインタの軌跡や座標ログを検証し、キーボード操作ならキーボード入力する際、入力速度やミスの多いキーに着目し、ユーザの特徴を抽出できると考えられる。今回は主にマウスに注目して、検証を行なった。

3. GUI での認証手法

本稿では、Windows システムの利用ログを用いて、個人の特徴を抽出する試みをし、2章で述べた遷移確率表による個人認証手法を用いた。この手法は2つのステップから構成されている。詳しくは、3.2章で説明する。

3.1 検証データ抽出

先ほど述べたように、今回利用するログデータは、Windows システムでのマウスによるクリックイベントログを抽出したものである。マウスクリックイベントログとは、マウスポインタがシステム上で、どこをクリックしたのかをキャッチし、履歴、操作時間やアクションなどの情報をログとして溜め込む。

図 2. がその採取したデータログの一例を示している。履歴と操作時間は付加情報として、アクションがイベントログとして加工する。今回はアクションのログのみを使用し、さらにこのイベントログの中の実行プログラムだけを文字列として抽出する。

また、ログデータが文字列であるため、Java プログラミング言語が直接文字列を扱う String クラスを持っているので、Java を用いて今回の実験を行なった。

図 2. から抽出した実行プログラムをまとめると、表 1. のようなシンプルなログデータとなる。このログデータを Java プログラミング言語^[5]を用いて遷移確率表を作成し、ユーザモデルを構築して、個人認証を行う。

履歴	操作時間	アクション
[13:33:11]	(5:37.103sec)	バッテリー メーター -
[13:38:48]	(0:07.534sec)	Windows Media Player - C:\Program Files (x86)\Windows Media Player\wmplayer.exe
[13:38:55]	(0:02.840sec)	WinShell - [yoko4*] - C:\Program Files\WinShell\WinShell.exe
[13:38:58]	(0:00.109sec)	Program Manager -
[13:38:58]	(0:00.109sec)	Windows エクスプローラー -
[13:38:58]	(0:07.972sec)	activeWindowRecorder -
[13:39:06]	(0:00.327sec)	へちまで - Mozilla Firefox - C:\Program Files (x86)\Mozilla Firefox\firefox.exe
[13:39:07]	(1:35.660sec)	みんなで牧場物語 - Mozilla Firefox - C:\Program Files (x86)\Mozilla Firefox\firefox.exe
[13:40:42]	(0:03.495sec)	Twitter / @bebelockがフォローしているユーザ - Mozilla Firefox - C:\Program Files (x86)\Mozilla Firefox\firefox.exe
[13:40:46]	(0:06.879sec)	Twitter / ホーム - Mozilla Firefox - C:\Program Files (x86)\Mozilla Firefox\firefox.exe
[13:40:53]	(0:02.730sec)	C:\Users\chan\Desktop\地方会2011\yoko4.dvi(1/1) - dviout - c:\tex\tdviout\dviout.exe
[13:40:55]	(14:02.047sec)	WinShell - [yoko4*] - C:\Program Files\WinShell\WinShell.exe

図 2: 採集データログ例

表 1: 実行プログラム採取例

wmplayer.exe
WinShell.exe
Program Manager
Windows エクスプローラー
activeWindowRecorder
firefox.exe
firefox.exe
firefox.exe
firefox.exe
dviout.exe
WinShell.exe

3.2 認証手法

本研究で用いる手法は、2章で紹介した入力コマンド系列で使われている遷移確率表による個人認証手法を応用する。本手法は詳しくは2つのステップから構成されている。

ステップ1では、3.1章で紹介したようなデータを抽出して、学習させて、各ユーザのログ遷移の特性を計算し、遷移確率表を作成する。ステップ2では検証データを用いて、ステップ1で得られた遷移確率表と比べて、データが正当なユーザのものであるかどうか判別する。以下各ステップについて詳しく説明する。

3.2.1 Step1-遷移確率表の作成

仮に表1.を正規ユーザによるログデータ連鎖例とする。次に‘wmplayer.exe’を連鎖を引き起こすログAとすると、表1.によれば‘WinShell.exe’が‘wmplayer.exe’の後に続いたので、‘WinShell.exe’が‘wmplayer.exe’の後継するログBとなる。次に‘WinShell.exe’が新たな連鎖

を引き起こすログAとなって、‘Program Manager’がその後続いたので、‘Program Manager’が‘WinShell.exe’の後継するログBとなる。これを、一番最後のデータログの‘WinShell.exe’まで続かせる。今回の例では合計11個のログデータがあるから、トータルで10回のログデータ連鎖が起こる。

また、‘wmplayer.exe’が今回の連鎖の中での出現回数が1回、これをAの合計出現回数とする。‘wmplayer.exe’から‘WinShell.exe’の出現回数が1回となっているので、これをA→Bの合計出現回数とする。例えば‘firefox.exe’の出現回数が全体で4回あったので、この場合、‘firefox.exe’(A)の合計出現回数は4となる。‘firefox.exe’から‘firefox.exe’の出現回数が合計で3回あったので、この場合、‘firefox.exe→firefox.exe’(A→B)の合計出現回数は3となる。ここでは、すべてのデータログ連鎖が一定回数なので、Aの合計出現回数と、A→Bの合計出現回数の数が一緒でなければならない。これをまとめたものが図3.の連鎖出現率表である。

連鎖を引き起こすログ(A)	後継するログ(B)	(A)の合計出現回数	(A→B)の合計出現回数
wmplayer.exe	WinShell.exe	1	1
WinShell.exe	Program Manager	1	1
Program Manager	Windows エクスプローラー	1	1
Windows エクスプローラー	activeWindowRecorder	1	1
activeWindowRecorder	firefox.exe	1	1
firefox.exe	firefox.exe	4	3
	dviout.exe		1
dviout.exe	WinShell.exe	1	1

図 3: 連鎖出現率表

$$P(A \rightarrow B) = \frac{N_{AB}}{N_A} \quad (1)$$

式1.は、あるログAからログBへの全体のログデータ連鎖の中での出現確率を表したものである。N_{AB}はログAからログBへの連鎖出現回数、つまりログA→

Bの合計出現回数。\$N_A\$はあるログAの合計出現回数を表したものである。例えばこの例の場合では、あるログAを'firefox.exe'と考えると、図3を参照して、'firefox.exe'から'firefox.exe'の連鎖は全部で3回出現している。また、'firefox.exe'の出現は4回出現している。つまり、'firefox.exe'が\$N_A\$となり、'firefox.exe'→'firefox.exe'が\$N_{AB}\$となる。式(1)に代入すると、

$$P(\text{firefox.exe} \rightarrow \text{firefox.exe}) = \frac{3}{4} = 0.75 \quad (2)$$

これと対照に、'firefox.exe'から'dviout.exe'の連鎖は全部で1回出現しているから、

$$P(\text{firefox.exe} \rightarrow \text{dviout.exe}) = \frac{1}{4} = 0.25 \quad (3)$$

このように、すべてのデータログ連鎖を式1.から、式2.3.のように求めると、図4.のような遷移確率表を求めることができる。

後継するログ

	wmplayer.exe	WinShell.exe	ProgramManager	Windowsエクスプローラー	activeWindowRecorder	firefox.exe	dviout.exe
wmplayer.exe	0	1	0	0	0	0	0
WinShell.exe	0	0	1	0	0	0	0
Program Manager	0	0	0	1	0	0	0
Windows エクスプローラー	0	0	0	0	1	0	0
activeWindow Recorder	0	0	0	0	0	1	0
firefox.exe	0	0	0	0	0	0.75	0.25
dviout.exe	0	1	0	0	0	0	0

連鎖を引き起こすログ

図4: 遷移確率表

3.2.2 Step2-個人認証

ステップ2では、ステップ1で求めた図4.の遷移確率表を用いて、検証用データから正当なユーザであるかどうか判別を行う。

表2: 検証用データログ例

- 1.firefox.exe
 - 2.dviout.exe
 - 3.WinShell.exe
 - 4.firefox.exe
 - 5.dviout.exe
 - 6.firefox.exe
 - 7.scp.pdf

例えば表2.のような検証用データログの例があるとする。表2.から図4.で求めた数値を引用して、1

番目の'firefox.exe'から2番目の'dviout.exe'の連鎖出現確率が0.25であるから、それを代入すると、 $P(\text{firefox.exe} \rightarrow \text{dviout.exe}) = 0.25$ となる(式3.で求めた数値)。これと同様に、この検証用ログデータの連鎖にすべての数値を代入すると、表3.にまとめることができる。

表3: 図3より抽出した数値表

回数 n	データログ連鎖	遷移確率 K
1	firefox.exe → dviout.exe	0.25
2	dviout.exe → WinShell.exe	1
3	WinShell.exe → firefox.exe	0
4	firefox.exe → dviout.exe	0.25
5	dviout.exe → firefox.exe	0
6	firefox.exe → scp.pdf	0

$$P_n = \sum_{n=1}^n K/n \quad (4)$$

式4.は、表3.でまとめた数値の平均値を撮ったものである。ここでは、この\$P_n\$を遷移確率平均値と呼ぶこととする。\$n\$は連鎖の出現回数、\$K\$はそのデータログ連鎖の図4.で取れた遷移確率の数値を表している。すべての\$K\$の和を\$n\$回で割ると、検証用データログ連鎖の遷移確率の平均値を求めることができる。今回の連鎖回数は全部で6回あり、\$n=6\$となり、その遷移確率の和を求め、6で割ると式5.のようになる。

$$P_6 = \frac{0.25 + 1 + 0 + 0.25 + 0 + 0}{6} = 0.333 \quad (5)$$

ここで、式5.で求められた遷移確率平均値が高ければ高いほど、マウスクリックが似たようなパターンである可能性が高いので、本人の可能性も高い。反対に、この値が低ければ、本人の利用パターンと違うものが多いということになるので、他人である可能性が高い。従ってこの値に下限値を儲ければ、下限値以上であれば正当なユーザと判断し、下限値よりしたの値になれば不当なユーザであると判断させることができる。これによって、本人であるかどうかシステムに判断させる。

下限値の決定は、比較する対象によって変動するので、また4章と5章で詳しく説明することとする。

4. 実験

今回の実験では、本研究室の学生6名と機械工学科の学生6名、一般の方4名の計16名からそれぞれのロ

グデータを採集し、3章で提案した手法を用いて検証した。この16名(被験者1~16とする)のコンピュータ利用率と熟練度を以下の表4.にまとめた。

この実験では、まず採取したログデータを二分し、それぞれのファイルに収納した。前半のログデータをステップ1 (data1)の学習ログデータとして保存し、そのデータログ連鎖の遷移がどの程度の確率で生じたかを調べる。3章の図4.のような遷移確率表を、被験者ごとに予め計算しておき、求めた数値をそれぞれの遷移確率表として保存しておく。後半のログデータをステップ2 (data2)の検証用ログデータとし、ステップ1で作られた遷移確率表より、3.2.2章で述べた表3.で方法で、平均値を計算する。

表4: 被験者の熟練度

ユーザ	グループ	熟練度	PC 利用度合い
被験者 1 被験者 2 被験者 3 被験者 4 被験者 5 被験者 6	本研究室 の学生	上級	研究内容が主に コンピュータ関 係なので、PC 利 用度は高い
被験者 7 被験者 8 被験者 9 被験者 10 被験者 11 被験者 12	機械工学 科の学生	中級	学校では主に 実験データの整 理や、文書作成
被験者 13 被験者 14 被験者 15 被験者 16	一般 の方	初級	主にインター ネットや、ド キュメント作成

ログデータは Windows システムをマウスで操作する際に発生するイベントログを採取した。この実験では、まず採取したログデータを二分し、それぞれのファイルに収納した。前半のログデータをステップ1 (data1)の学習ログデータとして保存し、そのデータログ連鎖の遷移がどの程度の確率で生じたかを調べる。3章の図7.のような遷移確率表を、被験者ごとに予め計算しておき、求めた数値をそれぞれの遷移確率表として保存しておく。後半のログデータをステップ2 (data2)の検証用ログデータとし、ステップ1で作られた遷移確率表より、3章で述べた式4.を用いて、平均値を計算する。

また今回は、16人の被験者から算出された遷移確率表から、それぞれのグループ内で交互にステップ2で遷移確率平均値を求め、比較をする。例えばグループ1の被験者1で得られた遷移確率表を、被験者1だけの P_n (式4.)を求めるとはせず、被験者1から6までそれぞれ遷移確率平均値を求める。グループ2の被験者7では、被験者7~12までのそれぞれの遷移確率平均値を求める。

ここで、被験者1の遷移確率表で得られた結果を被験者1の検証用ログデータで P_n を $P1_{n_1}$ と表現することにする。この時、遷移確率表を得た被験者のことを i とする。次に、被験者1の遷移確率表で得られた結果を被験者2の検証用ログデータの遷移確率平均値は $P1_{n_2}$ と表現できる。この時、検証用ログデータを用いて遷移確率平均値を求めたユーザのことを j とすると、被験者 i から被験者 j のデータでも求めた P_n は、「 $P_{i_{n_j}}$ 」と表すことができる。

表5: ログデータ採取量

ユーザ	data1	data2	合計
被験者 1	2719	2720	5439
被験者 2	1600	1601	3201
被験者 3	2414	2414	4828
被験者 4	1756	1757	3513
被験者 5	2821	2820	5641
被験者 6	2262	2262	4524
被験者 7	1851	1851	3702
被験者 8	1920	1920	3840
被験者 9	2068	2067	4135
被験者 10	2361	2361	4722
被験者 11	1729	1730	3459
被験者 12	2266	2266	4532
被験者 13	1673	1672	3345
被験者 14	1178	1178	2356
被験者 15	2006	2006	4012
被験者 16	1601	1601	3202
合計	32225	32226	64451

なお、今回の実験で使用したログデータの採取期間は3日間で、作業内容はそれぞれのグループによって大きな違いがある。被験者1~6は、プログラム、システム開発および資料作成が中心である。被験者7~12は、インターネット閲覧や、実験で得たデータの編集、文章作成が中心となっている。また、被験者13~16では、主にインターネットの利用が多かったように見受

けられる。表 5. は、実験を行うためのログのデータの具体的な採取量である。ここでの数値の単位は、マウスが一回クリックした数を 1 回としている。表 6. はこれらのデータを計算した実際の計算環境をまとめたものである。

表 6: 計算環境

CPU	Intel(R) Core(TM) i7 CPU 920
Memory	8192MB RAM
Operating System	Windows 7 Professional 64-bit
resolution	1980 × 1200
HDD	1T
PG language	Java

5. 実験結果

前節で述べた実験を行ない、各グループの結果を表 7.~9. にまとめた。

網表示した数値は、それぞれ被験者自身での検出遷移確率平均値 (P_{in_j}) を表している (図 5. のひし型の点)。この数値が高ければ高いほど、被験者自身での類似度が高いということになる。つまり、検出しやすいということである。図 5. で示した四角の点は、各被験者での他人に対する遷移確率平均値での最低値を表している。

下限値の決定については、システム管理者がユーザの利用状況と類似度を総じて判断し、決めなければならない。しかし利用者が増えればその分、類似度も似てくるので、下限値をあまり高く設定すると、正当なユーザもはじかれるかもしれない。そのため、図 5. のグラフによれば、下限値が 0.3 にすることで、多くの不正利用を検出できると考えられる。

また、本研究で提案した検知手法を普通の ID とパスワードによる認証方式と併用すれば、システムの安全度が上がると考えられる。

6. 考察

この検証手法では、Windows システムを利用する際に用いるマウス操作からクリックイベントログを採集することができた。また、採集したログデータを Java プログラミング言語で実行ファイルの部分だけを抽出した。Linux システムでの入力コマンド系列連鎖の遷移確率表を用いた個人認証と同じような方法を用いて検証実験を行なった。そのため、入力コマンド系列と

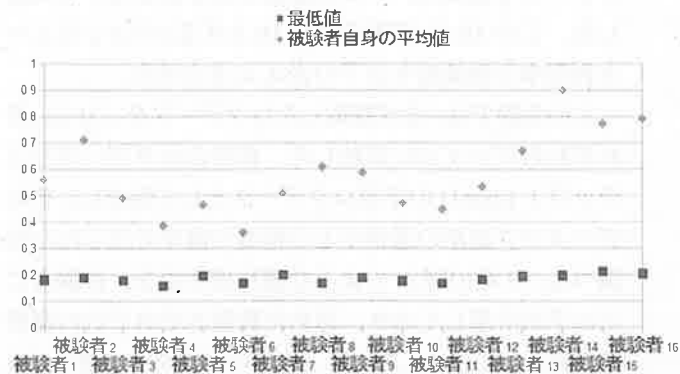


図 5: 移動量グラフ

似たような結果が得られ、期待した値が得られたとも言える。

今回の実験では、GUI システムで抽出したログデータは、入力コマンド系列とはまたいくつもの異なる性格を持っていることがわかった。両者とも文字列として処理している点では同じだが、入力コマンド系列では、コマンドを入力するため、覚えているコマンド数に個人差がある。ユーザそれぞれの熟練度によっては使っているコマンドが限られている。従って、初心者と熟練者では大きな差があり、ある程度個人判別の精度が高いことが多い^[2]。それに対して Windows システムでは、直感的な操作が多いため、ユーザによってはどういう風に操作するかは、人それぞれの違いが生じ安く、どういう風にまたはどのようなログを採集したらいいか、まだまだ課題が多いことを感じた。これは Windows システムの欠点であり、特徴抽出においては利点であるとも言える。ユーザの特徴の最適な抽出方法を見つかれば、個人認証の効果が飛躍的に上がると思われる。

下限値の決定については、すべての利用者で同じ下限値だと検出率が悪いことも、今回の実験でわかった。一番下の基準にしてしまえば、正当なユーザに対する誤検出率こそは高いものの、不当なユーザの検出率も下がり、不正利用を見落としてしまう。逆に下限値の基準を一番上に設定すると、今度は正当なユーザまでもが不正ユーザであると判断され、システムを使えなくなってしまふ。従って、システムの利用対象によって、システム管理者が下限値を見極める必要がある。しかし、この手法を従来の ID とパスワードによる認証方式と併用すれば、ある程度下限値が低くても、効果が見られると考えられる。そのため、この提案手法は有用であると言える。

一方、本実験では 16 人の被験者しか使わなかったの

表 7: グループ 1 での計算結果

data1data2	被験者 1	被験者 2	被験者 3	被験者 4	被験者 5	被験者 6
被験者 1	0.564	0.305	0.419	0.223	0.340	0.234
被験者 2	0.327	0.712	0.215	0.356	0.232	0.282
被験者 3	0.368	0.211	0.495	0.347	0.217	0.332
被験者 4	0.158	0.260	0.201	0.387	0.163	0.208
被験者 5	0.221	0.331	0.194	0.243	0.466	0.331
被験者 6	0.323	0.298	0.177	0.333	0.212	0.361

表 8: グループ 2 での計算結果

data1data2	被験者 7	被験者 8	被験者 9	被験者 10	被験者 11	被験者 12
被験者 7	0.512	0.379	0.421	0.323	0.416	0.366
被験者 8	0.419	0.610	0.390	0.338	0.459	0.478
被験者 9	0.510	0.412	0.588	0.392	0.356	0.465
被験者 10	0.389	0.340	0.322	0.476	0.401	0.299
被験者 11	0.331	0.321	0.284	0.371	0.449	0.268
被験者 12	0.419	0.292	0.367	0.338	0.444	0.535

表 9: グループ 3 での計算結果

data1data2	被験者 13	被験者 14	被験者 15	被験者 16
被験者 13	0.672	0.446	0.523	0.492
被験者 14	0.688	0.901	0.701	0.693
被験者 15	0.416	0.556	0.774	0.498
被験者 16	0.525	0.497	0.539	0.793

で、実験の収束性を見いだせることはできなかった。そのため、今後被験者とログデータを増やして再実験する必要があると考えられる。

今後の課題として、データ量をもっと増やして、同じような実験を行うと、どのような結果になるか、検証する必要がある。そして、データセッションをどういう風に扱うか、ほかにどんなログデータをとって、どんな結果になるかも検証しなければならない。また、2章で紹介したファジィ測度による検出手法を用いて、類似度に比重を置くと結果がどのように変化するか、あるいはもっとうまく個人特徴を抽出出来るか、様々な検証が必要である。

7. まとめ

本稿では対話的計算機環境下で、ユーザがマウスやキーボードを利用する際に見られる個人の特徴に注目した。特にマウスを利用する時は、人によっては移動する座標や軌跡が違ったり、移動速度やクリックする速さが違ったりする。今回の実験は、マウスクリックする時に発生するイベントに注目した。ユーザがマウスを利用する際のマウスクリックイベントをデータとして溜め込み、そこから個人の特徴を抽出し、それを利用した侵入者検出法の一つを提案した。

その提案手法に基づいて、ユーザが GUI システムの利用するとき用いるマウスから、マウスクリックイベントを抽出した。そこから入力コマンド連鎖の頻度によるユーザ認証手法を利用して、GUI システム上でも実装し、効果を検証した。本稿で提案したのは、遷移確率表を用いる認証手法である。本手法では二つのステップから認証を行う。まず採取したデータを2分割し、ステップ1として前半のデータを学習データとして、遷移確率表を作成した。ステップ2では分割した後半のデータを検証用データとして、遷移確率表から得た遷移確率の合計の平均値を取った。その平均値の高低で正規なユーザであるかどうか判断することである。

この認証方法の有効性を検証するため、パソコンに対する熟練度の違う16人の被験者のログデータを採集し、実験を行なった。実験では、上記手法を用いて二つのステップで検証を行い、Linux システムと似たような結果が得られた。これは、この手法の有用性を証明したとも言える。

また、今回の認証手法では、作業内容が限定されていれば個人の遷移確率も比較的高くなるが、多岐にわたればそれだけ確率が下がることを結果から確認できた。本手法は比較的システムでの実装が容易で、従来

のパスワードなどの認証手法と併用すれば、システムセキュリティの強化に役立てると考えられる。また、遷移確率を生成する最適条件を見つけることや、工夫することにより、認証の精度も向上する。

参考文献

- [1] 宮崎小玉, 白井治彦, 黒岩丈介, 小高知宏, 小倉久和. 入力コマンド系列の評価による侵入者検出手法の GUI システムへのアプローチ. 平成 23 年度電気関係学会北陸支部連合大会, E-21
- [2] 白井治彦, 西野順次, 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.182-A.No.10, pp.1602-1611. Oct.1999
- [3] 井上善夫, 白井治彦, 高橋勇, 黒岩丈介, 小高知宏, 小倉久和. 入力コマンド連鎖の出現頻度に基づく個人認証手法の提案. 福井大学工学部研究報告, Vol.54.No.1, March.2006
- [4] 白井治彦, 黒岩丈介, 小高知宏, 小倉久和. ファジィ測度に基づいた入力コマンド系列の評価による侵入者検出手法の Schonlau データセットに対する効果. 知能と情報 (日本知能情報ファジィ学会誌), Vol.21, No.5, pp.804-814, 2009
- [5] 柴田望洋. 解明—Java によるアルゴリズムとデータ構造. SoftBank Creative, 2010

福井大学工学部及び大学院工学研究科紀要編集委員会

堀邊 稔	物理工学専攻 (編集委員長)		
安藤 大樹	機械工学専攻	田邊 英彦	電気・電子工学専攻
森 眞一郎	情報・メディア工学専攻	原田 陽子	建築建設工学専攻
内村 智博	材料開発工学専攻	高橋 透	生物応用化学専攻
小越 康宏	知能システム工学専攻	宮崎 孝司	ファイバーアメニティ工学専攻
小川 泉	原子力・エネルギー安全工学専攻		

工学研究科研究活動一覧

<http://www.eng.u-fukui.ac.jp/ResearchActivities/index.html>

福井大学附属図書館 学術機関リポジトリ (工学研究科関連)

<http://repo.flib.u-fukui.ac.jp/dspace/handle/10098/572>

このページ内の「日付」ボタンをクリックすると年代順のリストが表示されます。

国立情報学研究所 論文情報ナビゲータ (福井大学関連) のURL (書誌情報のみ)

http://ci.nii.ac.jp/vol_issue/nels/AA12208150_jp.html

福井大学工学研究科研究報告

2013年3月29日印刷

2013年3月29日発行

福井大学大学院工学研究科

〒910-8507 福井氏文京3丁目9-1

電話 (0776) 27-8016 (総合戦略部門研究推進課)

印刷所 株式会社 エクシート

