

画像統計処理による物質の構造解析

清水 義雄

(昭和59年10月15日受理)

Statistical Treatment of Inhomogeneous Structure

Yoshio SHIMIZU

(Received October 15, 1984)

1 序

物質は、それを構成している構成要素の様々な集合として、この世に存在する。その物質がどのような性質を示すかは、結局基本構成要素が互いにどのように集まっているかに依存していると考えられる。よく知られているように、同一の構成要素から成る物質であっても、温度や圧力によって固体、液体、気体のような三態変化を示す。三態変化にみられるように、物質の状態が変化したとき、それぞれの状態によって物質の示す性質が異なる。つまり構成要素の集合状態に依存して物質の性質が変化すると考えられる。

様々な物質が示す基本構成要素の集合状態に関して考えてみると、結晶構造のような規則的な集合系を除いて、現在十分に研究されているとはいえない。低分子化合物のような場合には、物質の三態変化におけるそれぞれの構造変化も比較的簡単である。固体では規則的な結晶構造を示し、液体では熱振動により逐次変化するランダム構造を示すというように、低分子化合物の場合には、構造について得られる情報は単純な場合が多い。しかし高分子化合物や多成分混合系の場合には、本質的にエントロピー的作用が強く働き、一般的に複雑な構造をもつ。この場合には、複雑すぎて状態を記述するのが困難である。

例えば、高分子の固体構造は実に多彩な様相を呈しており、単純に記述することはできない。結晶性高分子の固体構造は結晶領域と非晶領域あるいはその中間領域の混合系であるが、このような系の構造の相違を示すパラメーターとして用いられてきたのは、せいぜい結晶化度

程度のものであろう。しかし結晶の大きさや位置の分布状態のような詳細な構造特徴を正確に把握し、物性との関連性を明確にしておくことは、適確な物質設計をする上でぜひ必要なことであると考えられる。

一方、近年コンピュータの急速な発展と共に、様々な情報の処理速度が増大し、この処理速度の増大は逆に物の見方を変更させる力ともなっている。画像情報を扱う分野も、その情報量の多さ故に比較的とり残されてきた難しい領域であったが、資源探査衛星による地表の観測や CAE (Computer Aided Engineering) における画像データの活用などにより急激に発達しつつある。

このような背景をふまえて、物質の構造を詳細に把握し、今まで引き出すことのできなかつた物質のより精密な構造特徴を抽出しようとする新しい試みをしてみたい。

本研究では、電気伝導性を持った粒子であるカーボンブラック (CB) を絶縁体であるスチレンブタジエンラバー (SBR) 中に分散させた電気伝導性高分子材料について、CBの分散状態と電気伝導性との関連性について考えてみた。

2 実験

2.1 試料

本研究に使用した試料は、横浜ゴム製で、マトリックスには日本ゼオン製 Nipol SBR 1500 を、フィラーには東海カーボン製 Seast 300, Seast KH の 2 種類の CB を用いた。粒子系はいずれも約 300\AA である。

Seast 300 と Seast KH は Low Structure (L.S) で、Seast KH は High Structure (H.S) である。CB の structure とは、製造段階で初め球状であった

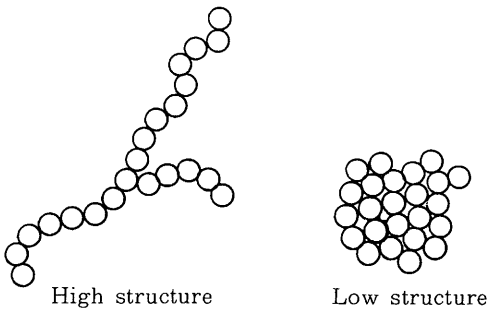


図1 Structure の概念

CB 粒子が、融着して数個ないし、数十個の連鎖凝集体となることによって生じる状態を意味する。図1に structure の違いを模式的に示す。

CB 充填量は、0、15、30、35、40、45、50、60 phr の8段階である。(phr は SBR 100g に対する CB のグラム数を示す単位である。)試料は厚さ1.2mm のシート状である。

2.2 抵抗率の測定

抵抗率の測定は、すべてシートの厚さ方向に関して行なった。測定の基本回路は、図2に示すような回路を用いた。

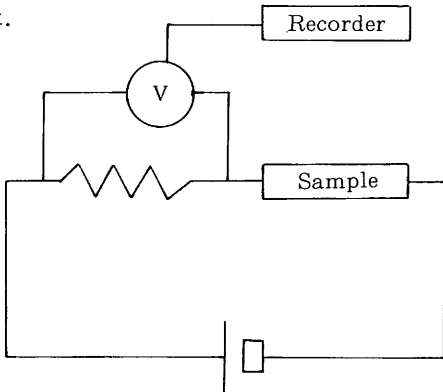


図2 低抵抗試料の測定回路

各試料は、測定前に真空中80℃で24時間乾燥させて用いた。また測定試料面には銀ペーストを塗り、電極・試料間の接触抵抗の問題を避けた。

2.3 電子顕微鏡写真と粒子座標の入力方法

試料を割って劈開面を作り、イオンコーターで金蒸着した後、日立 SEM-450により、5万倍の写真撮影を行なった。このようにして得た試料のSEM像には、カーボンブラック粒子とほぼ同径の300Å径の粒子が多数観察され、また粒子が凝集したと思われる塊も観察さ

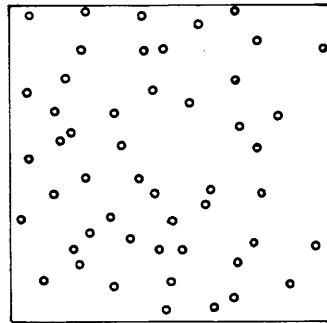
れた。

この写真をデジタイザにかけ、分布粒子の位置座標をマイクロコンピュータに入力した。塊状粒子については、300Å粒子の最密凝集塊として、粒子数および粒子位置を想定し入力した。このようにして得られたCBの位置データを用いて、大型計算機で種々の画像統計処理を行なった。

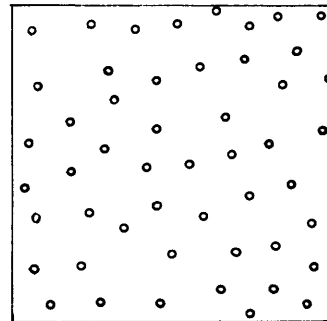
3 粒子の位置パターンと画像統計処理

3.1 粒子配置パターンの分類

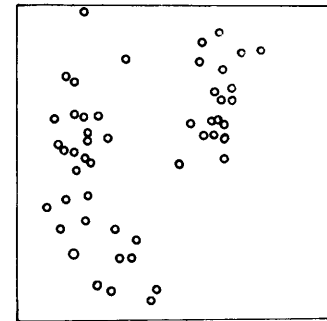
本実験のような試料は、SBRの海の中にCBの粒子が分散しているようなものである。本研究の目的



(a) ポアソン分布



(b) 一様分布



(c) 集中分布

図3 粒子の基本配置パターン

は、この粒子の分布状態をよく観察して、海と分散粒子の本質的な物理化学的構造特徴を抽出することである。

粒子の分布状態は、非常に単純な粒子の場合（海に対する粒子の相互作用力も、粒子間の相互作用も共にゼロのようなとき）には、粒子配置パターンがポアソン分布になると考えられる。しかし、粒子間に反撥力や誘引力の働く場合には、粒子の分布は一定の距離を保ったり、あるいは集中して配置したりするようになるだろう。また、海と粒子間に相容性が無い場合のように、海と粒子との相互作用のいかんによっても、粒子間の分布がポアソン分布からずれてくることが予想される。このように、粒子の配置パターンがポアソンパターンからどの程度の偏りがあるかを調べることにより、粒子間にどのような相互作用力が働いているかを推定したり、粒子間の分布状態をより詳しく数量化することができる。

以上に述べたように、粒子が示す不規則な配置パターンは、大きく分けて図3のように3つに分類することができる。(a)、(b)、(c)はいずれも大きさの等しい正方形領域に50個の点を配置させたものである。(a)は50個の点が互いに独立に、正方形内のどの地点にも同一の出現確率で完全にランダムに分布しているポアソン配置を示している（粒子間相互作用力無しに対応）。(b)は各点を中心とする小領域内には他の点が入りにくくなるようにしながら、次々に点をランダムに置いていく過程を、50番目の点が置かれた時点で止めたものである。点間に間隔が保たれたこの種の配置は、一様配置という（粒子間に反撥力がある場合に対応）。(c)はまず5個の点を独立ランダムに置き、続いてそれらの点を中心とする一定半径の円内にいくつかの点をやはり独立ランダムに置いたものである。このようなあちこちに塊りのあるパターンを集中型配置とよぶ（粒子間に誘引力がある場合に対応）。

粒子の配置パターンがポアソンパターンからどの程度の偏りがあるかを推定する方法には、次に示すような区画法や距離法等がある。

区画法とは、粒子が分布している空間を等分割した小空間に区切って、各小区画内に含まれる粒子数の頻度分布等を求め、粒子の分布様式を知ろうというものである。次式(1)は区画法による森下の指数 I_δ ¹⁾ を示したものである。

$$I_\delta = q \cdot \delta \quad (1)$$

ここで $\delta = \frac{q}{N} \sum_{i=1}^q (n_i - 1)n_i / (N - 1)$, $N = \sum_{i=1}^q n_i$

q = 区画数, n_i : 小区画内の粒子数

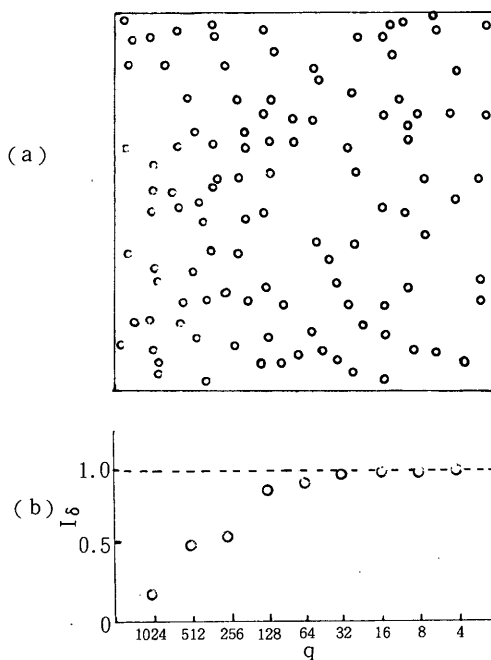


図4 ある点配置パターンと森下の I_δ の q 依存性

森下の指数 I_δ は、ポアソン分布の場合は1、一様分布の場合には1より小さく、集中型の場合には1より大である。区画数 q の変動に伴って、 I_δ は様々に変化するが、この変化からも粒子分布の様子を詳しく知ることができる。たとえば、図4-(a)に示された点配置パターンについて正方形領域をいく通りかの大きさの等面積区画に分けていったときの I_δ の q 依存性を調べてみると同図(b)のような振舞いを示す。これは図4-(a)の点配置パターンが、一様分布になっていることを示していると考えられる。

また、距離法とは、粒子が分布している空間パターンを、空間中に選んだいくつかのランダム点と粒子との間の距離や粒子間距離を測定することによって、表現しようとするものである。1例として、C・E Index (Clark Evans Index) を次に示す。ClarkとEvansは、粒子間距離 r の標本平均 \bar{r} とポアソンモデルとの期待値 $E(R)$ との比を集中度指数 C・E Index として与えた。

$$C \cdot E \text{ Index} = \bar{r} / E(R) \quad (2)$$

ポアソンモデルでは C・E Index = 1 であり、集中型分布では C・E Index < 1、一様分布の場合には C・E Index > 1 となる。

以上のような様々な方法によって、粒子配置パターンがどのようなパターンに近いのか、また粒子間にどのような相互作用が働いた結果なのか等を推定しなければならない。そして粒子分散構造の生成メカニズムや構造と物性との関連を求めなければならない。

3.2 画像統計処理の物質構造と物性への応用

画像といえば通常は写真や絵のような2次元画像を指していることが多い。しかし物体は3次元的広がりをもつため、対象となる画像も本来3次元的なものでなければならない。しかし3次元的な画像が直接観察できるのはごく稀であり、近似的に2次元画像を用いて構造特徴を抽出することになる。物質の微細構造の観察には、電子顕微鏡が強力な手段となる。

図5は、得られた画像をどのようにして加工し、有意義な解析を施すかの流れを示している。電子顕微鏡で得られた写真のような1次画像を、TVカメラやデジタルカメラ等によって画像処理プロセッサに取り込み、必要な加工をして2次画像を作り出す。このような加工は不要

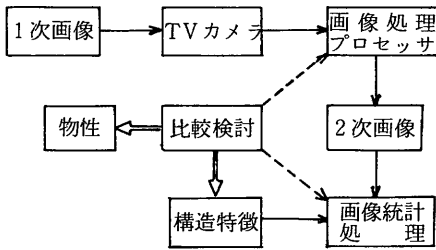


図5 画像統計処理の方法

な情報と有用な情報とをふるい分ける作業と考えられる。この2次画像に前節のような点配置パターンの解析を行ない、その物質系の構造特徴の抽出がなされる。この解析や抽出された構造特徴が適切なものであったか否かは、その物質系が示す物性と比較検討されて評価される。もし抽出された構造特徴と物性との間で、有意義な関連性が見出せないような場合には、1次画像処理や2次画像の処理に変更を加え、より適切な構造特徴が見つけれよう工夫される。

4 結果および考察

図6は H.S の CB の phr が15の SBR-CB系の劈開面 SEM 像である。このSEM 像から CB 粒子サイズを考慮して CB 粒子位置のみの2次画像を



図6 カーボンブラック充填SBRのSEM像

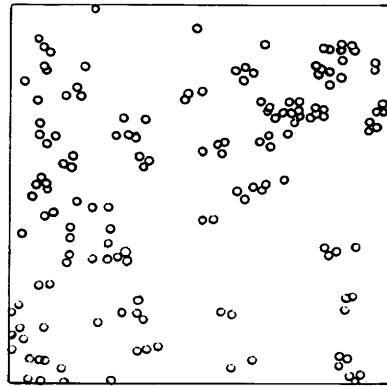


図7 SBR中のカーボンブラックの分散状態 (H.S, phr=15)

表1 C.E INDEX

phr	15	40	60
H.S.	0.74	1.05	1.09
L.S.	0.80	1.12	1.12

得たものが図7である。

図7の粒子の位置情報を基にして、前出の森下の指数 I_0 や Clark-Evans 指数 C・E Index を求めてみた。表1は CB の phr が15, 40, 60の時のCB粒子配置に対応した C・E Index である。phrが15と低いときには、C・E Index は H.S, L.S共に1より小さい0.74, 0.80を示している。これからCB

粒子が集中型配置をとっているとみることができる。また phr が40のときは、H.S、L.S 共に1.0を越えるため、すでにランダム配置から一様配置への移行が生じていると考えられる。この傾向は、L.Sの方が強い。phrが60のときには、より一層一様配置に近づくと考えられる。H.S と L.S とを比較した場合、L.Sの方がランダム配置への移行、さらには一様配置への移行が H.S より先行していると考えられる。

図8には電気抵抗の phr に対する変化が示してある。

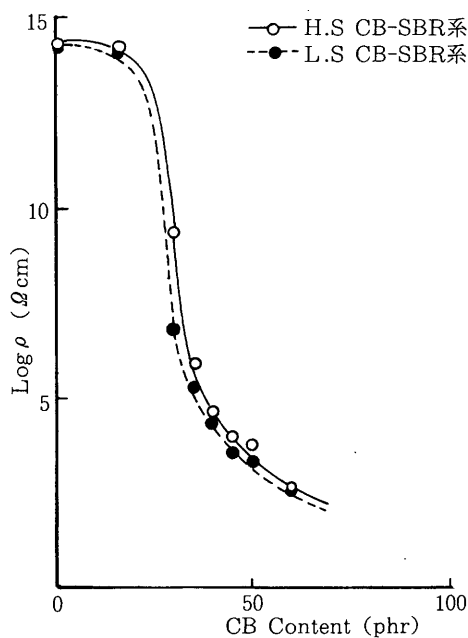


図8 カーボンブラック充填量の電気抵抗におよぼす影響

図から、15 phr では高抵抗値を示しているが、phr が30以上では急激な抵抗値の減少を示している。phr が60のように大きな値になると一定値に近づく傾向がある。

前出の C・E Index の変化と比較してみると、集中型分布を示す C・E Index < 1.0のような領域では、抵抗は非常に大きな値を示し、C・E Index がランダム分布から一様分布に変化するに従って (C・E Index > 1.0の領域)、抵抗値は急激に減少し一定値に収斂する。H.S よりも L.Sの方が C・E Index はわずかに小さく、抵抗値も同様な傾向を示して小さい。phr が40では H.S、L.S 共に C・E Index が1.0をすでに越えており、C・E Index = 1.0は電気抵抗が急激に変化する目安とも考えられる。

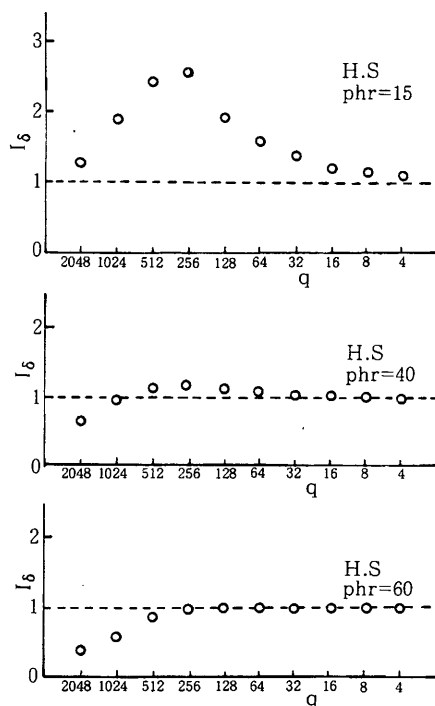


図9 I_{δ} のq依存性 (H.S)

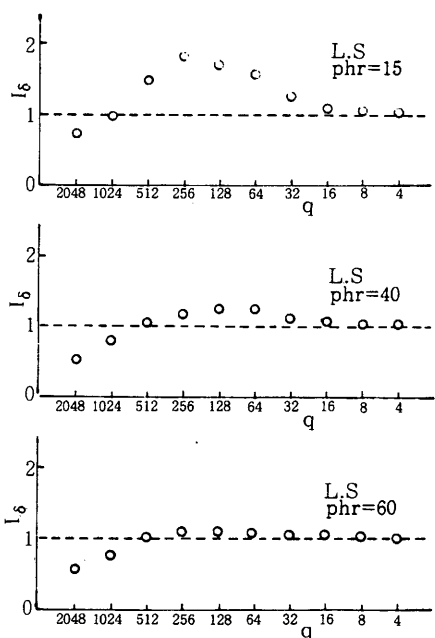


図10 I_{δ} のq依存性 (L.S)

図9、図10は H.S、L.S-CB 粒子の配置パターンに対する森下のインデックス I_{δ} の phr 依存性

を示したものである。両図とも phr が15の I_{δ} は強い集中型を示しており、H.S.の方が凝集サイズが小さい。また集中している粒子群の大きさは、粒子配置空間の250~500分の1程度であることも図より予想される。これは約900Å×900Åの大きさに相当する。図6から観察される凝集粒子群の大きさもほぼこの程度であるので、 I_{δ} の変化はこの粒子配置の特徴とよく合致していると考えられる。また、L.S.の方がH.S.に比較して幾分凝集粒子群の大きさが大きめであるとみられる。この傾向は phr が40でも同様にみられ、L.S.の方がより大きな凝集群に変化している。

以上の凝集群の大きさに関しては、図1に示されたCBのstructureの概念図から得られる予想と一致しており、H.S.の方が凝集しにくく、凝集群サイズも小さく、L.S.の方は大きな凝集群を示している。

phr が60のときには、phr が40のときのランダム型から一様分布型への I_{δ} の変化を示しており、C・E Index の変化とも対応している。

以上みてきたように、CBのphrが増大するとともに、 I_{δ} は集中型分布からランダム型、さらに一様型への変化を示す。このとき凝集粒子群はだんだん大きくなる傾向を示す。従って、phrの増大に伴っての一様型への移行は、SBR空間中にCBがより多数分散すると、凝集粒子群は徐々に大きくなり、凝集CB粒子群間の距離が短くなり、そして凝集群内の粒子分布は一様分布に近づくと考えられる。

なお、以上観察し解析してきたものは、SBR-CB混合系の劈開面のSEM像であり、2次元画像情報である。本来は3次元粒子構造を把握した上での構造特徴抽出であるのが望ましい。今後は2次元構造から3次元構造の推定もふまえて、粒子の分布構造の特徴抽出と物性の関連を追求していきたい。

5 結 論

物質の構造と物性とは非常に密接な関係にあることはわかっているが、ランダム系の構造をどのように記述するかの研究が進んでいなかった背景もあり、現在までランダム構造と物性との厳密な関係を追求することができなかった。しかし、本研究のような画像統計処理によって、ランダム系の物質構造がより明確な姿を現わしてくれるれば、物質の性質の解明や物質設計上非常に明るい見通しが開かれると考えられる。

本研究では、CBの分散状態についてその凝集構造を表現するのに、森下の I_{δ} は非常に有効なパラメータであることがわかった。このような手法は被服材料として用いられている多くの結晶性高分子の結晶、非晶の構造特徴の表現としても有用である。現実には使用されるほとんどの物質がランダム集合系であることを考えるとき、このような手法の発展が期待される。

謝 辞

この研究に当たり、試料を提供していただいた東京工業大学宮坂研究室の皆様にご心から感謝致します。またこの研究は統計数理研究所の種村正美先生との共同研究から派生したものであることを記して、先生へのお礼と致します。

文 献

- 1) 森下正明：生態学論集第二巻，思索社（東京），1979，p. 149~167
- 2) Clark, P.J. & F.C. Evans ; Distance to Nearest Neighbour as a Measure of Spatial Relationships in Populations, *Ecol.*, 35, 445~453 (1954)

Synopsis

It is the purpose of this paper to point out that the statistical structure treatment represent characteristics of disordered structures.

Many theoretical models of disordered structures have been proposed to explain the physical properties of irregular or inhomogenous structures such as crystallite of polymer or composite materials.

However it is doubtful whether these theoretical models will be substantial agreement with true existence structures.

For this reason in this statistical structure method the observation of the real disordered structures is very important. The statistical characteristics of these structures are given as the Morishita's I_{δ} or Clark Evans Index and so on. These parameter is usefull to explain the physical properties of these strutures.