総 合 論 文

画像解析による高分子高次構造の研究

田 中 肇・西 敏 夫*

(原稿受理：1986年5月14日)

Digital Image Analysis of High Order Structure in Polymer Systems

by

Hajime TANAKA and Toshio NISHI*

*Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, the University of Tokyo,
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113*

Digital image analysis (DIA) is applied to extract physical information from an image of high-order structure of polymers. DIA is applicable to analyze various pattern formation phenomena such as crystallization and phase separation. Various numerical operations in real and wave-number space make it possible to extract physical information unobtainable by other conventional methods such as light scattering experiment. DIA is useful for studying not only polymer systems, but also various materials such as liquid crystals, ceramics, metals, and biological systems.

1. は じ め に

高分子の構造と一口に言っても、高分子鎖一本の一次構造から、高分子が集まって作る集合体としての構造、そして更には、複合材料の構造に至るまで、様々なレベルの空間スケールを持った構造がある。Table I に、高分子系に見られる典型的な構造と、それらの構造の解析に用いられてきた各種実験手法を示す。これを見ると、高分子系においては、他の凝縮系、例えば、金属、半導体等と比べ、多様な、しかも、 $1\mu\text{m}$ を超えるような巨視的構造が、かなり一般的に存在していることが見られる。これは高分子系の構造のもつ、著しい特徴である。こういった巨視的構造の中で、典型的なものとしては、結晶性高分子における球晶構造¹⁾、多成分混合系における相分離構造²⁾ 等があり、これらは総称して高次構造と呼ばれる。また、高分子と充てん剤等、異種物質を組み合わせた複合材料の構造²⁾ も、実用的見地から重要である。このような巨視的構造は、高分子材料の諸物性と深くかかわっており、高性能をもつ材料を実現するには、高次構造の制御が不可欠である。

こういった構造の研究は、これまで主に光学顕微鏡・電子顕微鏡による観察、光散乱・X線散乱・中性子散乱等の手法により行われてきた。顕微鏡による直接観察は直感的に理解しやすく、定性的判断を行うには人間の直感とあいまって、時には非常に有効であるが、客観性・定量性という点で劣る。一方、波動の散乱現象を利用する方法は、古くから構造解析法として一般的に認めら

Table I 高分子系にみられる典型的な構造と、その構造解析の手段^{a)}

空間 スケール	高分子構造	構造解析法
1 nm	分子構造 結晶構造 結晶ラメラ ミクロ相分離構造	透過型電子顕微鏡 (TEM) 電子線回折 X線回折 X線小角散乱
1 μm	相分離構造 球晶構造 複合材料構造	走査型電子顕微鏡 (SEM) 光学顕微鏡 光散乱
1 mm		
1 m		

れ、高分子高次構造解析の定量性をもつ手法としては、ほとんど唯一のものであった。この方法は、高分子球晶構造、相分離構造等、極めて多方面において利用され^{1,2)}、これまでに多くの重要な構造情報が得られてきたが、次のような点で不満もある。すなわち、2次元的な散乱のプロファイルを定量的に評価しにくい、また、光の波長よりずっと大きな構造に対しては有効でない、得られた散乱像と、もとの実空間像の対応をつけるのが難しい、構造のパワースペクトル像を見ているので、平均化された情報しか得ることができない、などである。

ここで、顕微鏡により得られる像についてもう一度考えてみる

* 東京大学工学部物理工学科 〒113 東京都文京区本郷7-3-1

と、この像は透過光強度に比例した強度のプロフィールをもち、位相情報は失われているものの、元の試料のもつ物性量の空間的分布を忠実に再現しているわけで、この像に構造に関する情報はほとんどすべて含まれているはずである。我々はこの点に着目し、最近進歩の著しい画像処理技術を応用して、原画像の中に含まれる物理情報を最大限に引き出すことを試みた^{3~10)}。

近年、デジタル画像処理技術は、コンピュータの進歩、衛星探査技術、ME 技術等の進歩により著しい進歩をとげ、医学、工学など多方面の分野で実用化が進んでいる。しかし、物性研究の分野では、画像情報の有効な利用はまだあまりなされていないように思われる。一方、画像処理は、医用工学、情報工学等の分野で、主に信号強度の低い雑音の多い画像の画質改善、あるいは形状認識といった目的で応用されてきた。もちろん、このような画質改善技術等は、基礎物性の研究においても極めて重要であり、S/N 比の低い画像の改善等の要求はいたるところにある。しかし、物性研究、主に構造解析に、画像処理を用いる場合には、他の分野で行われているような画質改善等を目的とした処理以外に、構造の定量化・解析を主眼とした処理が特に要求される。そこで、いわゆる画質改善等を目指したものと区別するために、このような目的で行う画像処理手法を、以下、デジタル画像解析 (DIA) と呼ぶことにする。

ここでは、DIA 法のシステム、個々の処理法、応用例等についてまとめた。

2. 画像解析システム

我々が用いた画像解析システムのブロック図を、Fig. 1 に示す。画像解析を行うには、まず画像を何らかの形で得なければならないが、我々は主に光学顕微鏡により観察される像を対象とした。光学顕微鏡としては、位相差顕微鏡並びに偏光顕微鏡を用いた。光学顕微鏡以外にも、例えば通常の写真、電子顕微鏡写真等に適用することも可能である。これらの像を高解像度の TV カメラに入力し、ビデオ信号に変換する。またタイマー、温度制御装置からの信号を重ねることにより、映像情報に時間・温度の情報をスーパーインポーズすることができる。この際の時間分解能は 1/100s、温度分解能は 0.1°C である。ビデオ信号をデジタル画像処理装置に入力し、コントラストの増強等の前処理を行ったのちに、デジタル画像に変換する。この際の空間分解能は 512×512 ピクセル、強度分解能は 256 階調である。こうして得られたデジタル的な画像情報を、インターフェイスを介してマイクロコンピュータへ転送し、そこで簡単な処理を行うとともに、更に東京大学大型計算機センターへ転送する。そこで 2 次元 Fourier 変換、

Fig. 1 画像解析システムのブロック図⁵⁾

連結領域の抽出等、様々な数値処理を行い、得られた結果を再びマイクロコンピュータへ転送し、最終的な処理を施したのち、ディスプレイ・プロッタ等へ最終結果を出力する方式をとった。画像解析用のソフトウェアとしては、SPIDER (Subroutine Package for Image Data Enhancement and Recognition)¹¹⁾、並びに自作のプログラム等を組み合わせて使用した。

以上は、静止した平衡状態にある系に対しての処理の仕方であるが、時間的に構造が変化するような系を研究する場合には、ビデオレコーディングシステムを用いる。この場合の時間分解能は、1/30s である。また、高速度写真を用いれば、ずっと速い現象の画像解析も可能である。時間変化を伴う代表的非平衡現象としては、結晶化、相分離等がある。これらの高分子系におけるパターン形成は、高分子性のゆえに比較的ゆっくり進行するため、上記のビデオシステムで、十分研究が可能である。DIA をこれらの現象に応用することにより、構造の変化のダイナミクス等について研究を行うことができる。一枚一枚の画像に対する処理により得られる情報は、静止画に対する処理の場合と全く同じである。

光学顕微鏡を用いる場合には、試料の温度は温度制御装置により制御し、温度ジャンプ等も可能である。

試料の厚みは、2 次元的な像が得られ、しかも焦点が試料内で十分合うように、可能な限り薄いことが望まれる。

3. DIA 法における処理方法

高分子系における巨視的構造を解析する上で、特に重要である

Table II 高分子系における画像処理手法とその応用対象⁷⁾

画像解析法	定量化される情報	対象となる高分子構造	対応する従来の方法
2 次元フーリエ変換	画像の中の周期性・秩序性等	球晶構造・相分離構造・複合材料構造等	小角光散乱法 X 線散乱法
断面処理	ある方向についての周期性等	球晶の内部構造・複合材料構造等	ナ シ
境界線抽出	形	球晶外形・粒状域分散系等	ナ シ
連結領域の抽出	粒状域分散系の定量化	球晶分散系・相分離海島構造・充てん剤分散系等	ナ シ
領域分割	空間分割の様子	球晶で分割された構造等	ナ シ
相互相関	2 つ以上の画像の類似性・相異点		ナ シ

と考えられる画像処理手法と、その応用対象を Table II に示す。

我々の行った画像処理は、実空間における処理と、波数空間での処理の二つに大きく分けられる。実空間像と波数空間像は、2次元 Fourier 変換 (2DFT) により結びつけられている。波数空間

間での処理からは、従来の散乱法により得られる情報と同等の情報得られ、この手法は構造の中に潜む周期性・秩序性を定量化するのに適し、その適用範囲はかなり広い。これに対し、実空間での処理は、従来の構造解析手法ではなく、直感的に把握しやすいという特徴をもつ。実空間処理は、ものの形、粒状域分散系の構造の定量化、点配置パターン等の定量化等に極めて有効であり、従来得られなかった情報を得ることも可能である。DIA 法は、このように実空間・波数空間両空間における多様な処理により、画像に含まれる物理情報を最大限に抽出することを可能にしてくれる。

Fig. 2 に、具体的処理法を模式的に示す。(A)は、左から原画像、その 2DFT のパワースペクトル像、自己相関像を示す。前者は、 k 空間での像、後者は実空間での像であるが、得られる情報は等価である。この手法により、散乱実験で得られる情報と同等の情報得られ、結晶性高分子の球晶構造、相分離構造の解析等、多方面での応用が考えられる。(B)は、左から原画像、直線に沿った切断面のプロファイル、そのパワースペクトルであり、特徴的な方向の構造、並びにその周期性を知ることができる。(C)は、左から原画像、円に沿った断面のプロファイル、そのパワースペクトルを示し、球晶など点対称性のある系のマルテゼ・クロスの完全性、フィブリルの太さ等の研究に有効である。(D)は、左から原画像からの境界線の抽出、その形を表す形関数、そのパワースペクトルを示し、この手法により形の定量的研究が可能であり、結晶の形態不安定性、一般的なパターン形成の問題等の研究に有効である。(E)は、連結領域の抽出を示し、粒状域分散系における粒子の大きさの分布、形状分布等を知ることができる。この方法は、結晶成長時における核生成、スピノーダル分解、充てん剤分散系の構造研究等に極めて有効である。(F)は、領域分割の手法を示し、これにより分割された空間領域の面積分布、形状分布等の定量的研究が可能であり、球晶による空間分割の問題等に有効である。(G)は、二つの画像間の相互相関を示し、最右図が左の2枚の画像間の相互相関像を示す。例えばスケールのみが異なるような場合には、図のように構造周期の差に対応するリング状構造が見られる。これにより、画像間の類似性・相異性を定量化することができる。(H)は、3次元表示の有効性を示したものである。

これらの処理以外にも、Voronoi 多角形を用いた点配置パターンの解析等の数理解析手法が応用できるが、これらについては別の機会に記す¹²⁾。

Fig. 3 に、上記手法の中で、2DFT を用いる手法間の相互関係を示す。

このように実空間、波数空間での処理には、それぞれ特徴があり、これらの方法を有機的に組み合わせることにより、従来の方

A 2D Fourier Transform

B Cross Section along the Line

C Cross Section along the Circle

D Boundary Detection

E Recursive Region Extraction

F Region Segmentation

G Cross Correlation between Two Images

H 3D Plotting

Fig. 2 DIA 法における各種処理手法⁵⁾

Fig. 3 Fourier 変換を用いた各種処理の間の関係⁵⁾

法では得ることのできなかった物理情報を、画像から抽出することができる。

4. 応用例

ここで、実際の高分子で見られる巨視的構造の解析への具体的な応用例を中心にして、DIA法の各処理について述べる。対象とした高分子構造は、主に球晶構造並びに相分離構造である。

球晶構造は、結晶性高分子に一般的な結晶構造であり、ラメラと呼ばれる単結晶と、非晶質成分とからなる集合体で、高次の秩序構造を形成している。1次核の生成後、2次核の結晶ラメラ界面での生成、成長が律速となり、等方的に成長するため球形となり、球晶と呼ばれる。ラメラの集合状態を反映して、様々な内部構造が形成され、こういった構造を理解することは、結晶性高分子材料の構造を理解する上の基本である。結晶性は、高分子の機能と深いかわりをもち、実用的にもこれらの構造の制御は重要である。

一方、相分離構造は2種以上の高分子を混合した際に、しばしば見られる構造である。もともと高分子の場合、混合の自由エネルギーに対する混合のエントロピーの寄与が小さいため、非相溶の場合が多い。実用的には、2種以上の高分子を混合し互いの欠点を補いながら、高い性能をもつ高分子系を作ることが盛んに試みられており、これらはポリマーブレンドと総称される。すでに述べた理由から、これらのブレンド系には非相溶のものが多く、その場合には相分離構造が観察され、その構造は材料としての性質に大きな影響を与える。また、こういった実用的見地以外にも、相図をもつ系で観察されるスピノーダル分解等の非平衡現象のダイナミクスの研究という意味でも興味深い¹³⁾。

上記以外にも、高分子系にユニークな相分離構造として、ブロック共重合体のマイクロ相分離構造²⁾等も興味ある応用対象であるが、以下にこういった高分子の様々な構造に対して、DIA法を利用した例について記す。

4.1 2次元 Fourier 変換

原画像に対して2次元 Fourier 変換を施し、そのパワースペクトルをとることにより、 k 空間での像が得られる。この像は、光学顕微鏡を用いた場合には光散乱像に、また電子顕微鏡を用いた場合には電子線回折像にそれぞれ対応する。また、こうして得られた像に対して、更に2次元 Fourier 変換を施し、自己相関像を得ることも可能である。これは物理的には、パワースペクトル像と等価であるが、実空間での像であるので、ある場合にはより直感的に理解しやすい。

このような Fourier 変換を用いた処理は、すでに述べたように構造の中の規則性・秩序性などを定量化するのに極めて有効である。Fig. 4は、その例を示したもので、(a)はスピノーダル分解による相分離構造をCahnの線形理論¹⁴⁾を使いシミュレーションして求めたもので、実空間での像である。この像を見ると、そこに何らかの周期性が潜んでいることはわかるが、このままではそれを定量化することは難しい。一方、(b)は(a)の像に2次元 Fourier 変換を施し、そのパワースペクトルをとった像であり、波数空間での像である。この像から容易に、特徴的な波数およびその分布を定量的に知ることができる。

位相差顕微鏡を用いて得られる像に対するパワースペクトル像は、光散乱によって得られる像と原理的に全く等価となることを、

Fig. 4 (a) Cahnの線形理論によりシミュレートしたスピノーダル分解の構造⁵⁾
(b) (a)の像の2次元 Fourier 変換のパワースペクトル像の3次元表示⁵⁾

以下に示す。位相差顕微鏡で得られる像の強度プロフィール $I(\mathbf{r})$ は、屈折率の分布 $n(\mathbf{r})$ に、非常に良い近似で比例する。したがって、その像に対して2次元 Fourier 変換を施し、得られたパワースペクトル $P(\mathbf{k})$ は、次式で表される。

$$P(\mathbf{k}) = |F(\mathbf{k})|^2 = F \cdot F^*$$

ここで、 $F(\mathbf{k})$ は $I(\mathbf{r})$ の Fourier 変換で、

$$F(\mathbf{k}) = \int_{\mathbf{r}} I(\mathbf{r}) \exp(-j\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

で表され、コンボリューション定理から、

$$F \cdot F^* = \int_{\mathbf{r}} \langle I(\mathbf{r}) I(\mathbf{0}) \rangle \exp(-j\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

したがって、 $P(\mathbf{k})$ は次式で与えられる。

$$P(\mathbf{k}) = \int_{\mathbf{r}} \langle I(\mathbf{r}) I(\mathbf{0}) \rangle \exp(-j\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ \propto \int_{\mathbf{r}} \langle n(\mathbf{r}) n(\mathbf{0}) \rangle \exp(-j\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

一方、屈折率のゆらぎに起因した光散乱により得られる構造因子 $S(\mathbf{k})$ は、

$$S(\mathbf{k}) \propto \int_{\mathbf{r}} \langle n(\mathbf{r}) n(\mathbf{0}) \rangle \exp(-j\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

で表され、 $P(\mathbf{k})$ が2次元 Fourier 変換であるのに対し、 $S(\mathbf{k})$

が3次元 Fourier 変換である点を除いて、 $P(\mathbf{k})$ は $S(\mathbf{k})$ と同じ意味をもち、パワースペクトル像と光散乱像が等価となることがわかる。

偏光顕微鏡を用いる場合には、両者の像に相違が生じるが、得られる情報には本質的な差はない⁴⁾。

我々がどのような物理量の空間分布を見ているかは、すべてどのような顕微鏡を用いるかに依存する。すなわち、コントラストがどの物理量の差異を反映するかである。例えば、位相差顕微鏡を用いた場合には屈折率、偏光顕微鏡の場合には分極率テンソル、電子顕微鏡の場合には電子密度、といった具合に、顕微鏡の種類によって見える構造の意味も異なる。

実際の画像の2次元 Fourier 変換は、有限領域での離散的 Fourier 変換 (2DFT) により行うわけであるから、もれ込み等の影響を避けるため、アポタイゼーション、ウィンドウ処理、ゼロフィリング等^{15,16)}の各種手法を用いる。

ここで、DIA 法 (2次元 Fourier 変換法) と通常の光散乱法の簡単な比較を試みる。まず DIA 法の利点であるが、第一に原画像と $\mathbf{k}$ 空間像を同時に見ることができるので、両者の対応をつけることが容易である。これに対して光散乱法においては、レーザービーム等が照射されている位置を特定するのが難しく、 $\mathbf{k}$ 空間像 (散乱像) から実際の構造を定量化するのは、必ずしも容易でない。また DIA 法の場合、顕微鏡の倍率等を変えることにより、見ている波数空間の領域を自由に変えることができ、特に波数の小さい方向に対しては限界がない。これに対して光散乱法の場合、光の波長による制約のため、あまり大きな構造には適用できない。一方、光散乱法の利点としては、波長よりかなり小さい構造、つまり高波数域まで適用可能な点がある。DIA 法の場合も、電子顕微鏡写真等を用いることにより、高波数域の解析も可能である。

DIA 法の場合、2次元的な画像に対する処理であるので、厚み方向の像の重畳による画像の smearing の影響を避けるため、用いるサンプルの厚みを十分薄くし、なるべく理想的な2次元像を得る必要がある。

4・1・1 高分子結晶構造解析への応用

結晶性高分子においては、球晶、デンドライト、およびそれらの内部構造等の高次構造が、光学顕微鏡により観察される。ここではこのような構造の解析に、DIA法を利用した具体例を示す。

Fig. 5 (a) は、圧電性高分子として知られる poly (vinylidene fluoride) (PVDF) の球晶を、偏光顕微鏡によりクロスニコル下で観察した写真であり、(b) はその2次元 Fourier 変換のパワースペクトル像である。このような処理により、球晶の大きさ、球晶の完全度、複屈折の状態、内部構造の粗さ等を定量化することができる。特に、多数の球晶により空間が埋めつくされているようなとき、球晶の大きさの統計的平均・分布等を知る際に有効であり、通常の小角散乱法と同じように用いることができる。

Fig. 6 (a) は、poly(ϵ -caprolactone) (PCL)/poly(vinyl methyl ether) (PVME)/polystyrene (PS) の三成分ポリマーブレンド (PCL/PVME/PS=7/2/1) において見られた PCL の球晶であり、周期的なリング構造が見られる^{17,18)}。(b) は、そのパワースペクトル像で、周辺部に見られるリング状の構造は、球晶の縞構造の周期性を反映したもので、二重リング構造になっていることから、縞構造が単一周期構造ではないことがわかる。また、マルテゼ

Fig. 5 (a) PVDF の球晶のクロスニコル下における偏光顕微鏡像⁵⁾、白線は 20 μm に対応
(b) (a) のパワースペクトル像⁵⁾、白線は 2000 cm^{-1} に対応

クロスと呼ばれる十字状の暗い部分を反映して、フーリエ変換像にも異方性が観察される。(c)に(b)を 45° の傾きの直線に沿って切断した断面を示す。図中のピーク波数から、縞構造の周期等を定量的に知ることができる。

Fig. 7 (a) は、同じ試料を位相差顕微鏡下で観察したもので、(b) はそのパワースペクトルの動径分布関数である。この場合には、 $\mathbf{k}$ 空間での異方性は見られず、(b) はリング構造の周期に関する情報だけをもっている。(c) は実空間での動径分布関数である。

以上のような例以外にも、応力下で変形を受けた系、何らかの異方性をもって成長した結晶など、異方性をもつ系の解析にもこの手法は有効である。

4・1・2 相分離構造の解析への応用

相図をもつ高分子混合系においては、相分離がしばしば観察され、特に系が不安定領域にクウェンチされた際に見られるスピノード分解は、非平衡過程におけるパターン形成の問題としても

Fig. 6 (a) PCL/PVME/PS (7/2/1) の球晶のクロスニコル下における偏光顕微鏡像⁴⁾, 白線は200 μ mに対応
(b) (a)のパワースペクトル像⁴⁾, 白線は400 cm^{-1} に対応
(c) (b)の像の45°方向断面のプロフィール⁴⁾

Fig. 7 (a) PCL/PVME/PS (7/2/1) の球晶の位相差顕微鏡像⁵⁾, 白線は200 μ mに対応
(b) (a)のパワースペクトル像の動径分布関数⁵⁾
(c) (a)の実空間での動径分布関数⁵⁾

Fig. 8 (a) PCL/PS系における相分離構造⁵⁾, 白線は50 μm に対応
 (b) (a)のパワースペクトル像⁵⁾
 (c) k 空間での動径分布関数⁵⁾

興味深い。ここでは、このような相分離構造の解析への2次元 Fourier 変換の応用について記す。従来、このような系の研究には、光散乱法が用いられてきたが、この方法はスピノダル分解の後期過程など大きなスケールのゆらぎを問題にする場合には、次の理由で適さない。すなわち、光の波長に対し構造のスケールが大きすぎ、しかも低波数域はダイレクトビームの影響を受けるからである。しかし、DIA 法の場合にはこのような問題はなく、後期過程の研究にも威力を発揮するものと考えられる。

Fig. 8 (a)は、PCL/PS (6/4) における相分離構造¹⁹⁾を、位相差顕微鏡で観察したものである。(b)は(a)のパワースペクトル像であり、スピノダルリングと呼ばれるリング構造が見られる。

この像はすでに述べた理由から、光散乱により得られる像と等価である。(c)は k 空間における動径分布関数であり、構造因子 $S(k)$ である。ピークの波数は、ゆらぎの特徴的な波数に対応する。

スピノダル分解過程における $S(k)$ の時間、および実空間での処理等については、後述する。

4・2 切断面に対する処理

我々が対象としている画像は2次元画像であるが、この中のある直線、または曲線に沿った強度のプロフィールだけを抽出することによって、画像の中からより低次元の情報を抽出することができる。

4・2・1 直線に沿った切断面の処理

Fig. 9 (a)は、Fig. 6 (a)の球晶の半径に沿い 45° 方向で切断した断面のプロフィールである。これから球晶の縞構造の詳細について知ることができる。点対称性をもつ系であるので、半径方向の断面を見ることで、その構造を最も単純化して見ることができる。Fig. 9 (a) からわかるように、この縞構造は一周期の中に二つの極大・極小をもっている。これは光学的2軸性結晶からなるラメラが、半径方向に成長しながら、ねじれていることを反映していると考えられる。このような断面像に対して、1次元 Fourier 変換その他の手法を応用することにより、縞の周期等を定量的に知ることができる。Fig. 9 (b)は、(a)の1次元 Fourier 変換のパワースペクトルを示す。

4・2・2 円に沿った切断面処理

円に沿った切断面処理の例として、マルターゼクロスと呼ばれる消光十字線の度合い（これは球晶構造の完全性に関連する）を、定量化した例を示す。

Fig. 10 は、Fig. 5 (a)の PVDF の球晶の円に沿った切断面である。これから 90° ごとにマルターゼクロスに対応した極小が見られ、またプロフィールの形は、理論曲線 $\sin^2 2\theta$ (θ は動径角) とよい一致を示し、この球晶がほぼ完全な球晶に近いことがわかる。

また、球晶はフィブリルの集合体であるが、円に沿った断面をとることにより、放射状に成長するこのフィブリルの太さの分布等についての情報を得ることもできる。

4・3 形状の定量化

形のもつ物理的意味が近年注目を集め、盛んに研究されるようになってきた。高分子系においても、球晶の外形、相分離における海島構造の形等、形が重要な意味をもつ場合が数多くある。形の定量化は、DIA 法特有の手法であり、散乱手法等では形の情報だけを抽出することは難しい。

Fig. 9 (a) Fig. 6 (a) の球晶の半径方向に沿った切断面のプロフィール⁵⁾
(b) (a) の 1 次元 Fourier 変換のパワースペクトル⁵⁾

Fig. 10 Fig. 5 (a) の球晶の円に沿った切断面のプロフィール⁴⁾

我々が形と言ったときは、必ず形を決めている境界の存在を前提としている。そこで、まず形を問題にする領域の境界を 2 値化、またはラプラス微分等を用いて抽出する。次に、その境界のもつ形を関数として表現する。そして、その関数に対して、2 次元 Fourier 変換等の手法を応用し、形を定量化する。

形を関数として表すには、いくつかの方法がある。我々が用いたのは、Fig. 11 に示した二つの方法である。(a) は、重心から境界までの距離 l を、角度 θ の関数として表す方法で、(b) は境界における接線の傾きの変化に、境界に沿ったそこまでの周辺長の増

Fig. 11 形状の定量化のための二つの方法 ((a) と (b))⁵⁾

Fig. 12 (a) 正方形の形関数 $\psi(l/L)$ ⁵⁾
(b) 形関数のパワースペクトル⁵⁾

加を加えたものを、周長の関数として表す方法である。この場合、形関数 $\psi(l)$ は、次のように表される。

$$\psi(l) = \int_0^l \frac{d\theta}{dl} dl - \frac{2\pi l}{L}$$

ここで、 L は閉曲線の総長である。

どちらの方法を選ぶかは場合に応じて決めるが、(a)の方はいろいろな形の場合、多価関数となる可能性があるので注意を要する。

Fig. 12 (a), (b)に正方形に対する $\psi(l)$ のプロフィールと、そのパワースペクトルを示した。これより形の定量化が可能であることがわかる。

Fig. 13 (a)は、PCL/PS (7/3) の高分子混合系から成長してきた球晶の偏光顕微鏡写真である。(b)はその形を表す形関数、(c)はそのパワースペクトルを示す。(c)からこの形がどのような周期の乱れを、どの位の比率で含むか等、形に関する情報を定量的に得ることができる。

この手法は、上に述べたような結晶成長時に見られる形態不安定性の問題のほかにも、より広くパターン形成の問題に応用できる。具体的な応用については、別の機会に述べる。

4・4 粒状域分散系に対する処理

粒状の領域が多数分散した系は、高分子系においては極めて頻繁に観察される。例えば、球晶の核形成・成長時、相分離過程、微粒子を充てん剤とした複合材料の構造、ブロック共重合体におけるミクロ相分離構造等である。

こういった構造を定量化する場合、従来、光散乱、X線小角散乱等の散乱手法が用いられてきた。これらの方法は、ある場合には非常に有効であるが、粒子内干渉と粒子間干渉を区別するのが難しいなど、情報を分離して取り出すには問題があった。

そこで、2次元 Fourier 変換手法とともに、実空間における処理を行うことにより、穴（粒子状域のこと）の面積分布、形状分布、周囲長分布、重心位置の相関等についても情報を得ることができる。例えば、面積分布と重心位置の相関を見ることにより、粒子の大きさについての情報と、配置についての情報を全く独立に取り出すことができる。これは極めて重要な DIA 法の特徴である。

実際の処理であるが、まず全領域を二つの領域に色分けすることが必要である。これは適当な前処理を施したのち、2値化により行う。さらに、2値化された連結領域に対してラベル付けを行う。次に上で述べたような処理を行う。

形状分布は、次式で定義され compactness C により定量化した。

$$C = 4\pi S / L^2$$

ここで、 L は粒状域の周囲長、 S はその面積である。形が円するとき $C=1$ となり、円からの形のずれが大きくなるほど、 C は小さな数となる。

Fig. 14 (a)は、PCL/PS (4/6) における相分離の様子を示し、(b)は粒状域 (PS rich な相) の面積分布、(c)は形状分布である。(d)は周囲長の分布、(e)は粒状域の重心位置の相関を示し、これから配置に関する情報だけを知ることができる。(f)は(a)の2次元 Fourier 変換のパワースペクトル、(g)は $S(k)$ を示す。

このような手法は、結晶化過程における核の数の変化、面積分布、配置パターンの研究等にも使えるが、それに関しては、別の

Fig. 13 (a) PCL/PS (7/3) において成長してきた球晶の偏光顕微鏡像⁵⁾
(b) (a)の球晶の外形を表す形関数 $\psi(l)$ ⁵⁾
(c) (b)のパワースペクトル⁵⁾

機会に報告する。

4・5 領域分割問題への応用

結晶性高分子では、球晶が充てんされた構造をもつのが一般的であり、その構造により材料の電氣的・力学的性質は、大きく影響を受ける。したがって、そのような構造を定量的に評価するこ

Fig. 14 (a) PCL/PS (4/6) における相分離構造, 白線は $50\mu\text{m}$ に対応⁴⁾
 (b) 粒状域の面積分布⁵⁾
 (c) 粒状域の形状分布⁵⁾
 (d) 粒状域の周囲長分布⁵⁾
 (e) 粒状域の重心位置の相関⁵⁾
 (f) (a)の像のパワースペクトル像⁴⁾
 (g) (a)の像の k 空間での動径分布関数⁵⁾

とが要求される。それには、まず領域間の境界線を抽出し、得られた領域に対してラベル付けを行い、次に 4・4 で行ったような処理を応用する。

Fig. 15 (a)は、PVDF の結晶成長後の領域分割の様子を示したもので、位相差顕微鏡により観察された像である。(b)は球晶の面積分布、(c)は形状分布を円形度 (compactness) で表した。

こういった構造の定量化からの情報と、材料としての基礎物性との相関等を研究することにより、高性能材料実現のために、高次構造制御の果たす役割が明らかになるはずである。このような領域分割の問題は、高分子に限らずセラミックス・金属等に見られる粒界構造の研究にも応用できる。

4・6 画像間の相関

2 枚の画像間の相互相関をとることにより、画像間の類似性、相異点等を明確にすることができる。数値的には、二つの画像間で convolution をとるわけで、相関 $C(\mathbf{r})$ は次式で与えられる。

$$C(\mathbf{r}) = \int_p \left[\left(\int_p I_1(\mathbf{r}) \exp(-j\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) \left(\int_p I_2(\mathbf{r}) \exp(-j\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right)^* \right] \exp(-j\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

ここで、 I_1 , I_2 はそれぞれ画像 1, 2 の強度プロフィールである。

この手法により、時間的に変化している構造間の相関、異なった場所の構造の相関、さらに違う試料間の相関をとることが可能である。

例えば、相分離過程にある高分子混合系の異なる時刻での構造の相関をとることにより、パターンの本質が変化しているのか、空間的なスケールだけが変まっているのかを知ることができる。

Fig. 16 (a), (b)は、PVME/水系における相分離過程の構造を示し、それらの相互相関を(c)、その動径分布関数を(d)に示した。これらの構造のパターンは同じで、その空間スケールだけが変化していることがわかる。

このような応用以外にも、ある構造が変形を受けた際、元の像との相関をとることにより、どのような変形が生じたかについて知ることができる。

4・7 3次元表示と等高線表示

これは単なる表示の問題であるが、3次元表示や等高線表示により、強度の分布をより明確に、また直感的に把握できる。

Fig. 17 (a), (b)は、Fig. 5 (a), (b)に対応した3次元表示であり、Fig. 18 は Fig. 5 (a)の等高線表示である。

4・8 実時間測定

以上述べてきたすべての処理は、時間的に構造が変化するような系の研究に応用できる。ビデオレコーディングシステムの使用により、1/30s の時間分解能で、画像を記録することが可能である。また、高速度カメラ等の使用により、さらに高速な現象の解析もできる。時間的に変化する構造の解析は、結晶化、相分離、外場による構造変化等の非平衡過程におけるパターン形成の研究に不可欠である。

ここでは、PVME/水 (4/6) における相分離挙動についての例を示す。実時間測定は、ビデオレコーディングシステムを用いて行った。Fig. 19 は、相分離の初期過程における構造因子 $S(k)$ の時間変化である。初期状態においては、ピーク波数はあまり変化せず、強度だけが增加している。これは Cahn の線形理論で説明される、いわゆるスピノーダル分解の初期過程に対応すると考

Fig. 15 (a) PVDF の球晶成長後の領域分割の様子の位相差顕微鏡像、白線は 100μm に対応⁴⁾
(b) 球晶の面積分布⁴⁾
(c) 球晶の形状分布⁵⁾

Fig. 16 (a) クウェンチ後82sの相分離構造⁵⁾, 試料はPVME/水系, 白線は100 μm に対応
(b) クウェンチ後180.3sの相分離構造⁵⁾, 白線は100 μm に対応
(c) k 空間における(a), (b)の間の相互相関像⁵⁾, 白線は5000 cm^{-1} に対応

Fig. 16 (d) 相互相関像から求めた k 空間での動径分布関数⁵⁾

Fig. 17 (a) Fig. 5 (a)の3次元表示⁵⁾
(b) Fig. 5 (b)の3次元表示⁵⁾

えられる。Fig. 20 は、その後の相分離過程を含めて、 $S(k)$ の時間変化を示したものである。初期過程の後には、ピーク波数は低波数側へシフトする。これは、相分離のスケールが時間とともに増大していることを反映している。こういった挙動の物理的解釈、理論との比較等については、別の機会に述べる。

以上の例からわかるように、DIA 法は非平衡現象、パターン形成のダイナミクスを研究する上で、非常に有効である。

4・9 電子顕微鏡像の解析への応用

DIA 法は、どのような画像に対しても適用可能であり、電子顕微鏡像に対しても適用可能である。

Fig. 21 (a)は、典型的なブロック共重合体の styrene-butadiene-

Fig. 18 Fig. 5 (a) の等高線表示⁵⁾ Fig. 19 PVME/水 (4/6) において、34.2°Cから35.6°Cに温度ジャンプした際にみられた相分離初期過程における構造因子 $S(k)$ の時間変化⁵⁾、曲線は、下からそれぞれ 6.4s, 7.4s, 8.2s, 9.2s, 10.2s における $S(k)$ に対応

styrene (SBS) の透過型電子顕微鏡写真である。明るい部分がスチレン相である。(b)は、(a)の2次元 Fourier 変換のパワースペクトル像を示しており、これは電子線回折像に対応する。スポットの位置から、格子の型および格子間隔等を決めることができる。(b)より格子が六方格子であることがわかる。(c)は明るい相（スチレン相）の面積分布を示し、(d)はその周囲長の分布である。(e)は重心位置間の相関を示し、(f)は重心位置の自己相関を示す。この場合も、粒子の大きさの分布の情報と、配置の情報を上記のように分離して取り出すことができる。

このほかに、走査電顕による像、通常の写真等にも、DIA 法を適用することが可能である。

Fig. 20 PVME/水 (4/6) での相分離過程における $S(k)$ の変化⁵⁾ (条件は Fig. 19 と同じ)、曲線は、下からそれぞれ 6.4s, 7.4s, 8.2s, 9.2s, 10.2s, 20.2s, 60.2s, 120.2s, 180.3s における $S(k)$ に対応

5. ま と め

以上、DIA 法の高分子高次構造解析への応用を中心に、具体例を示してきた。DIA 法の特徴は、実空間および波数空間の両空間において多様な処理が可能で、画像の種類に応じていくつかの処理を施すことから、その画像に含まれる物理的に重要な構造に関する情報をほとんどすべて引き出すことができる点にある。画像も直接観察から、光学顕微鏡、電子顕微鏡にいたるまで、様々な手段により得ることができ、大きなスケールの構造から微細な構造まで、10Å~mm にわたる非常に広い空間スケールにわたっての研究が可能である。

物質の構造を定量的に把握することは、物性研究において最も基本的な行為であり、DIA 法の応用範囲は広いと考えられる。特に、これまで μm 以上の巨視的構造の定量的研究は遅れていたが、この order の構造の研究は、今後、基礎、実用の両面からますます重要になると考えられる。

すなわち、実用材料の機械的強度・電気的性質と高次構造の関係を明らかにし、構造の制御を行ったり、ポリマーロイの混練条件と、材料の構造・物性との関係を研究する際に、DIA 法は有効であると考えられる。また、高分子材料等の破壊断面の構造、複合材料の構造評価等にも威力を発揮するであろう。

最近、高分子材料は従来の用途以外にも、機能性をもった高付加価値の材料（例えば、電気伝導性材料、生体適合性材料、強誘電体、情報記憶材料、光学材料等）、並びに自動車のボディー等の構造材としても注目を集め、今後、広範囲での応用が期待されている。その際、高分子特有の高次構造が常に重要な役割を果たすであろう。高次構造の評価、並びにその制御は、ますますその重要性を増していくと考えられる。

基礎研究面でも、球晶成長時の核形成・生長のダイナミクス、球晶の内部構造、球晶外形の形態不安定性、高分子混合系における相分離過程のダイナミクス等の研究に、DIA 法は極めて有効であると考えられる^{20~22)}。

また、当然のことながら、DIA 法は画像であればどのようなものにも適用可能であるので、対象も高分子だけでなく、金属

Fig. 21 (a) SBS ブロック共重合体の透過型電子顕微鏡像⁵⁾, 白線は 100nm に対応
 (b) (a)のパワースペクトル像⁵⁾, 白線は $5 \times 10^8 \text{cm}^{-1}$ に対応
 (c) 明るい粒状域 (スチレン相) の面積分布⁵⁾ (d) 粒状域の周囲長分布⁵⁾
 (e) 重心位置の相関像⁵⁾ (f) 重心位置の自己相関像⁵⁾

(合金等), セラミックス, 液晶, 生体組織等の物質, 並びに非平衡開放系で見られるようなパターン形成の問題などにも応用可能である。

最近では, 比較的高性能な画像処理システムが市販されるようになってきており, それらを利用すれば, 大型コンピュータを使用しなくとも, 研究室内で閉じた形でかなりの処理ができるようになると思われる。

現在も画像処理技術は日々進歩しており, 今後, さらにその能力は高まると予想される。高品位の画像に対して, 高分解能でデジタル化し, 高速処理を行うことにより, 今後, 画像解析の質は飛躍的に向上するであろう。特に, 色の情報の利用が進めば, さらに詳細な構造に関する知見を得ることができるはずである。

DIA 法が構造評価の一手法として確立され, 高分子の構造制御などに役立つとともに, 高分子以外にも広く構造評価, パターン形成の問題等に役立つことを期待している。

文 献

- 1) 高分子学会高分子実験学編集委員会編, 高分子実験学講座, 16・17巻, “高分子の固体構造 I, II”, 共立出版 (1984).
- 2) 秋山三郎, 井上 隆, 西 敏夫, ポリマーブレンド, シーエムシー (1981).
- 3) 田中 肇, 第 33 回レオロジー討論会講演要旨集, p. 99 (1985).
- 4) Tanaka, H., T. Hayashi, and T. Nishi, *J. Appl. Phys.*, **59**, 653 (1986).
- 5) Tanaka, H., T. Hayashi, and T. Nishi, *J. Appl. Phys.*, **59**, 3627 (1986).

- 6) 田中 肇, 西 敏夫, *PIXEL*, **39**, 155 (1985).
- 7) 田中 肇, 西 敏夫, 映像情報, **17**, 19 (1985).
- 8) 田中 肇, 西 敏夫, *Inspec*, **6**, 85 (1985).
- 9) 西 敏夫, 田中 肇, *Boundary*, **2**, No. 2, 47 (1986).
- 10) 西 敏夫, 田中 肇, 機能材料, **6**(7), 56 (1986).
- 11) *SPIDER USER'S MANUAL*, 協同システム株式会社 (1982).
- 12) Tanaka, H., T. Hayashi, and T. Nishi, in preparation.
- 13) Gunton, J.D., M. San Miguel, and P. Sahni, *Phase Transition and Critical Phenomena*, ed. C. Domb and J.H. Lebowitz, Academic, London, Vol. 8 (1983).
- 14) Cahn, J.W., *J. Chem. Phys.*, **42**, 93 (1965).
- 15) Rosenfeld, A., and A.C. Kak, *Digital Picture Processing*, ed. W. Rheinboldt, Academic, New York (1976).
- 16) Pratt, W.K., “*Digital Image Processing*”, John Wiley & Sons, New York (1978).
- 17) Tanaka, H., and T. Nishi, *J. Fac. Eng. Univ. Tokyo*, **A-21**, 36 (1983).
- 18) Tanaka, H., T. Ikeda, and T. Nishi, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 393 (1986).
- 19) Tanaka, H., and T. Nishi, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 1102 (1985).
- 20) 田中 肇, 林 隆史, 西 敏夫, *Polym. Prepr. Jpn.*, **35**, 882 (1986).
- 21) 田中 肇, 勝田成樹, 西 敏夫, *Polym. Prepr. Jpn.*, **35**, 883 (1986).
- 22) 田中 肇, 田中千弘, 西 敏夫, *Polym. Prepr. Jpn.*, **35**, 881 (1986).