Poly (TMSP) を用いた低温度感度高速応答 PSP の開発

山崎 遊野^{*1}, 山口 翔梧^{*2}, 江上 泰広^{*3}

Development of fast-responding Pressure-Sensitive Paint with low temperature sensitive using poly(trimethylsilyl)propyne

Yuya YAMAZAKI^{*1}, Shogo YAMAGUCHI^{*2} and Yasuhiro EGAMI^{*3}^{*1,*2,*3} Department of Mechanical Engineering, Aichi Institute of Technology
1247 Yachigusa, Yakusa-cho, Toyota-shi, Aichi 470-0392, Japan

Received: 1 July 2019; Revised: 12 September 2019; Accepted: 16 October 2019

Abstract

In this study, sprayable fast-responding pressure-sensitive paint (fast-PSP) with low temperature sensitivity has been investigated. Fast-PSP has a porous binder composed of a polymer and nanoparticles to enhance the oxygen diffusivity. However, it is known that higher mass content of nanoparticles in the porous binder causes an increase in temperature sensitivity of fast-PSP. To develop fast-PSP with a temperature sensitivity of less than 1.0 %/K and a response time of less than 100 μ s, we employed poly(trimethylsilyl)propyne (poly(TMSP)), which is a glassy polymer with a large free volume and has the highest-oxygen permeability among the existing polymers, as a polymer. Three different nanoparticles of mesoporous silica, boron nitride (BN), and titanium silicon oxide were mixed with poly(TMSP) at various particle mass contents to form porous binder. We investigated the effect of particle type and particle mass content, dye concentration, and binder thickness on the static and dynamic characteristics of PSP. The newly developed fast-PSP successfully achieved a low temperature sensitivity of 0.7 %/K even at a fast response time of less than 100 μ s when poly(TMSP) and mesoporous silica were mixed at particle mass contents of 50 to 60 wt%, and the binder thickness was 2 - 5 μ m.

Keywords : Pressure Sensitive Paint, Temperature sensitivity, Fast response, Unsteady measurement, Pressure sensor

1. 緒 言

感圧塗料 (Pressure-sensitive paint : PSP) は光励起で発光した色素の発光強度が酸素消光によって変化する光化学現象を利用した圧力センサである(Bell, et al., 2001, Liu and Sullivan, 2005). PSP を用いることで PSP を塗布した模型上の圧力場を高空間分解能で面計測することが可能となり, 現在では航空宇宙や鉄道分野において, 模型を使用した風洞試験に利用されている. 一般的な PSP は感圧色素とそれを模型表面に担持するポリマから構成されており, その時間応答性はポリマの酸素拡散性と膜厚に依存し, ミリ秒~秒オーダーであることが知られている(Liu and Sullivan, 2005, Gregory et al., 2008, 2014). 近年, PSP を用いた非定常流れ場の圧力計測が注目され, PSP にはより高い時間応答性が求められている. そこで, ポリマにナノ粒子を加えバインダ層を多孔質化させることで, PSP 層内への酸素拡散性を高めて時間応答性を向上させた高速応答 PSP (fast-PSP) の開発が盛んに行われている(Ponomarev and Gouterman, 1998, Scroggin et al., 1999, Gregory et al., 2008, 2014, Kameda et al., 2012, Sakaue et al., 2011, 2013, Kitashima et al., 2016, Sugimoto et al., 2017, Sugioka et al., 2018a, 2018b). これにより, 現在の研究では応答時間が数十~数百マイクロ秒の高速応答を実現している. しかし多孔質バインダを形成するには粒子を臨界顔料容積濃度(Critical Pigment Volume Concentration) (CPVC)以上に多く添加する必要があり(Ponomarev and Gouterman, 1998), これにより温度変化による PSP の発光強度の変化率(温度感度)が 1.5 ~ 3.0 %/K と高くなってしまうことが報告されている(Kitashima et al., 2016, Sugioka et al., 2018a, 2018b). PSP の発光強度は圧力だけでなく温度にも

依存し、高い温度感度は圧力計測時の大きな誤差要因となっている。そこで本研究では、ポリマに poly(trimethylsilyl)propyne (poly(TMSP))を使用して低温度感度で時間応答性の高い fast-PSP の開発を試みた。poly(TMSP)は大きな自由体積を有するガラス質ポリマ(Masuda et al., 1983)で、ガラス転移温度が 200 °C 以上と高く、感圧色素に PtTFPP、バインダに poly(TMSP)を用いたポリマ型 PSP では 0.4 %/K と低い温度感度が報告されている(Asai et al., 2002, Egami et al., 2006)。加えて、これまでに報告されている中で酸素透過係数(=酸素拡散係数×酸素溶解度係数)が最も高いポリマ(Masuda et al., 1983)であることから時間応答性を向上させることも期待される。本研究では風洞試験で現在主に行われている 1 kHz 以下の圧力変動を計測することを想定し、時間応答 100 μs 以下で温度感度が 1.0 %/K 以下の fast-PSP の開発を目指した。そのため poly(TMSP)と組み合わせる粒子の種類や粒子割合、感圧色素の色素濃度、バインダ層の膜厚の fast-PSP の動的・静的特性への影響について調べた。さらに、1 kHz 以上の撮影レートではカメラの露光時間が 1 ms 以下と非常に短くなり、計測画像の S/N が低くなる。そのため発光強度が高くなる条件についても調査を行った。

2. 感圧塗料

2・1 PSP の原理

PSP は酸素分圧の大きさに色素の発光強度が変化する光化学現象（酸素消光）を利用した圧力センサである。図 1(a)に示すように、PSP は感圧色素とそれを測定対象表面に担持させるバインダ（主にポリマ）によって構成される。PSP 塗装面に感圧色素の種類に応じた特定の波長の励起光を照射することで感圧色素が励起され、燐光を発する。空気中では酸素濃度は 21 %一定であるため、この燐光強度と周囲の酸素分圧に比例する圧力の関係は Stern-Volmer の式と呼ばれ以下の式(1)で表すことができる(Bell et al., 2001, Liu and Sullivan, 2005)。

$$\frac{I_{\text{ref}}}{I} = A_0(T) + A_1(T)P \quad (1)$$

ここで I は発光強度、 P は圧力、添え字 ref は既知の参照条件を意味する。また、 A_0 、 A_1 は較正試験によって決定される Stern-Volmer 係数で温度の関数である。一般に PSP の発光強度と圧力は非線形な関係を示すため、本論文では式(1)を 2 次式に拡張した経験式の式(2)を用いた。

$$\frac{I_{\text{ref}}}{I} = A_0(T) + A_1(T)P + A_2(T)P^2 \quad (2)$$

PSP の圧力感度 S_p は参照条件 P_{ref} 、 T_{ref} における接線の傾きとして式(3)のように表される。

$$S_p = \frac{d(I_{\text{ref}}/I)}{dP} = (A_1(T_{\text{ref}}) + 2A_2(T_{\text{ref}})P_{\text{ref}}) \times 100 [\%/kPa] \quad (3)$$

PSP の発光強度は温度によっても変化する。本論では温度と発光強度の関係は式(4)の 2 次の経験式で表した。

$$\frac{I}{I_{\text{ref}}} = B_0(P) + B_1(P)T + B_2(P)T^2 \quad (4)$$

ここで、 B_0 、 B_1 、 B_2 は温度較正試験によって求められる係数で圧力の関数であるが、本研究で使用した PSP では圧力による係数の変化は見られなかった。PSP の温度感度 S_T は参照温度 T_{ref} における接線の傾きの絶対値として式(5)のように表される。

$$S_T = \left| \frac{d(I/I_{\text{ref}})}{dT} \right| = |(B_1 + 2B_2 T_{\text{ref}})| \times 100 [\%/K] \quad (5)$$

PSP は温度による発光強度の変化が圧力測定の大きな誤差要因となっている．そのため，圧力感度が高く，温度感度が低い PSP ほどより高い精度で圧力計測が可能となる．なお，本論では参照圧力 $P_{\text{ref}} = 100 \text{ kPa}$ ，参照温度 $T_{\text{ref}} = 293 \text{ K}$ (20 °C)とした．

2・2 fast-PSP

PSP の時間応答 τ は膜厚 h と酸素拡散係数 D に依存し，式(6)のように表わされる(Liu et al., 2001, Liu and Sullivan, 2005).

$$\tau \propto \frac{h^{2-\alpha}}{D} \quad (6)$$

ここで α は変数 ($0 \leq \alpha \leq 2$) である．PSP の時間応答性を向上させるためには， D を大きく， h を小さくすればよいことが分かる．図 1(a) のようなバインダ層がポリマのみで構成されるポリマ型 PSP はポリマの酸素拡散係数 D が十分大きくないため PSP の応答時間は数ミリ秒から数秒と長く，100 Hz 以上の非定常流れ場の計測には不十分である．fast-PSP はポリマに対して酸化チタンやシリカなどの微粒子を CPVC 以上の高割合で混合することでバインダ層に多孔構造を形成し， D を大きくすることで時間応答性を向上させている．

fast-PSP はポリマと粒子によって形成される多孔質バインダを持つ．図 1(a), (b) にポリマ型 PSP と fast-PSP の概略図を示す．ポリマ型 PSP では時間応答性がポリマの酸素透過性に依存するため，応答時間がミリ秒オーダーと長くなる．一方 fast-PSP はバインダが多孔質構造であることから，酸素分子が直接色素と反応しやすくなり，時間応答性が高くなる．また，ポリマ型 PSP と同様にスプレーガンによって塗装することができるため，模型の形状や材質に依存しない利点がある．fast-PSP の開発により応答時間を $O(10 \text{ } \mu\text{s}) \sim O(100 \text{ } \mu\text{s})$ へと飛躍的に向上させることに成功している．

Fig. 1 Comparison of the structure of conventional polymer-based PSP and fast-PSP. The response time of PSP depends on the oxygen diffusivity D and the layer thickness h . Fast-PSP incorporates a high mass content of particles in the binder to create a porous structure to increase D (Fig.1(b)).

3. 実験方法

3・1 fast-PSP の作製

fast-PSP の開発において，感圧色素には一般的によく使用される Pt(II)meso-tetra(pentafluoro-phenyl)porphine (PtTFPP) (Porphyrin-Laboratories GmbH)を使用した．PtTFPP は圧力感度が高く，トルエンなど多くの有機溶媒によく溶解，組み合わせ可能なポリマが多い利点がある．ポリマには Poly(trimethylsilyl)propyne (poly(TMSP))(Gelest)を用いた．ナノ粒子にはメソポーラスシリカ (Silica) (Sigma-Aldrich, 孔径 15 nm)，窒化ホウ素 (BN) (MARUKA, 粒径 50 nm)，酸化ケイ素チタン (TiSiO_4) (Sigma-Aldrich, 粒径 $< 50 \text{ nm}$) の3種類を用いた．それぞれのナノ粒子には表面処理は施されておらず，粒子は親水性であった．表 1 に用いた fast-PSP 溶液の組成を示す．粒子とポ

リマの合計質量に対する粒子質量割合を 0 – 90 wt% の間で変化させた。また、色素の質量割合（色素濃度）を色素質量／バインダ質量と定義し、3.75-100 wt% の間で変化させて試験を行った。計量した色素とポリマ、ナノ粒子はスクリー管瓶の中でトルエン(富士フイルム和光純薬)に溶解し、スターラを用いて攪拌し溶解/分散させた。作製した fast-PSP の溶液は、スプレーガンを用いて $15 \times 15 \text{ mm}^2 \times 4$ 枚と $70 \times 45 \text{ mm}^2 \times 2$ 枚のアルミ片サンプル（総面積 7200 mm^2 ）を隙間なく並べ塗布した。サンプルは目標膜厚 h に対して、 $h \pm 0.15h$ の範囲に収まったものだけを選定して使用した。粒子割合及び色素濃度を変化させた試験では膜厚一定の $h = 1 \pm 0.15 \mu\text{m}$ のサンプルを使用した。fast-PSP を塗布したサンプルは真空デシケータの中で一昼夜乾燥させた後、試験を行った。

Table 1 Preparation of fast-PSP with three different particles at various particle mass contents.

dye	polymer	solvent	particle	particle content [wt%]	dye concentration [wt%]
PtTFPP	poly(TMSP)	toluene	Silica	0 - 90	3.75 - 100
			BN	50 - 90	
			TiSiO ₄	50 - 90	

3・2 静的特性試験

fast-PSP の発光強度、圧力感度、温度感度、光劣化率を較正試験によって評価した。図 2 に較正試験装置の概要図を示す。作製した fast-PSP サンプルをチャンバ内に設置し、キセノンランプ（浜松ホトニクス, LC8）からの励起光をライトガイドを通して PSP に照射した。PSP から発せられる発光(燐光)強度の変化は 16 bit CCD カメラ（Bitran, BU-50LN）を用いて計測を行った。キセノンランプの照射口には透過波長 315 - 400 nm のバンドパスフィルタ（朝日分光, UVA Filter）を、CCD カメラのレンズの前には透過波長 $650 \pm 20 \text{ nm}$ のバンドパスフィルタ（朝日分光, PB0650-040）を設置し、不要な光を遮断した。チャンバ内の圧力と温度の制御には、それぞれ圧力コントローラ（GE センシング, DPI530）と温度コントローラ（CELL, TDC-1020A）を使用した。

PSP の圧力較正試験では、チャンバ内温度を 293 K 一定にした状態で、圧力を 10 - 120 kPa の範囲で 10 kPa 刻みで変化させ計測を行った。温度較正試験では、チャンバ内圧力を 100 kPa 一定にした状態で、温度を 283 – 333 K の範囲で 5 K 刻みで変化させて計測を行った。

次に、励起光の連続照射に対する PSP の発光強度の低下を光劣化試験によって評価した。チャンバ内圧力を 100 kPa、温度 293 K 一定の状態に保ち、励起光を 1 時間連続照射し続け、1 分毎の発光強度の変化を計測した。光劣化率 R_{aging} は式(7)のように表される。

$$R_{\text{aging}} = \frac{I_{t=1\text{h}} - I_{t=0\text{h}}}{I_{t=0\text{h}}} \times 100 [\%/h] \quad (7)$$

ここで $I_{t=0\text{h}}$, $I_{t=1\text{h}}$ はそれぞれ励起光照射開始時、1 時間後の発光強度を表す。

得られたデータは Matlab[®]を用いて画像処理を行った。画像データはショットノイズを低減するため、1 枚のサンプルにつき約 190×190 ピクセルが平均化され輝度や発光強度比が算出された。CCD カメラのショットノイズによる誤差は約 0.2 %であった。また同条件で作製した複数枚のサンプルの特性を比較した予備試験を行ったところ、標準偏差 σ は発光強度で平均値の約 10 %, 圧力感度、温度感度で約 2 %であった。

3・3 動的特性試験

fast-PSP の時間応答性の評価は愛知工業大学に設置された衝撃波管を用いて行った。図 3 に時間応答試験の概要図を示す。マイラー膜で隔てられた衝撃波管の高圧室圧力は $P_{\text{HPS}} = 260 \text{ kPa}$ 、低圧室圧力は $P_{\text{LPS}} = 30 \text{ kPa}$ とし、撃針でマイラー膜を強制破膜させ、マッハ数 $M = 1.56$ の垂直衝撃波を発生させた。この衝撃波が衝撃波管端壁に設置された PSP サンプルに到達すると PSP 面上の圧力は低圧室圧力の初期圧力 ($P_{\text{LPS}} = 30 \text{ kPa}$) から P_{impact} ($\sim 63.3 \text{ kPa}$) へとステップ状に急激に上昇する。このとき参照圧力センサによって計測された衝撃波による PSP 表面の圧力上昇時間は $0.6 \mu\text{s}$ であった。PSP の発光強度変化を光電子増倍管 (Photomultiplier (PMT)) (浜松ホトニクス,

H10721-20MOD)で検出した。PMT からの電流信号は高速 I/V アンプユニット (浜松ホトニクス, C12419) で電圧信号に変換, 増幅し, オシロスコープ (Tektronix, DPO2014) で波形を計測, 保存した。また, 衝撃波による圧力変化の参照データは, 圧力トランスデューサ(PCB Piezotronics, 113A26)を用いて測定した。得られた fast-PSP の発光強度データは, 圧力校正試験から得られた式(2)を用いて圧力値に変換した。このときステップ状の圧力変化を式(8)のように無次元化し, 無次元圧力値 P_{norm} の変化率が 90 %に達した時間 $\tau_{90\%}$ を応答時間として評価した (Gregory and Pandey, 2015)。

$$P_{\text{norm}} = \frac{P(t) - P_{\text{LPS}}}{P_{\text{impact}} - P_{\text{LPS}}} \quad (8)$$

Fig. 2 Experimental setup for static pressure and temperature calibration tests. Fast-PSP sample placed in the chamber was excited by 400-nm light from the xenon lamp. Emission light from PSP was captured by 16-bit CCD camera with the optical filter of 650 ± 20 nm.

Fig. 3 Experimental setup for dynamic characterization.

Fast-PSP sample installed on the end wall of the shock tunnel, was excited by 400-nm UV-LED. The change in intensity from fast-PSP created by a rapid step change in pressure at $M = 1.56$ was monitored by PMT with lens and the optical filter of 650 ± 20 nm.

4. 実験結果及び考察

4・1 粒子の種類及び粒子割合の違いによる PSP 特性の比較

本節では低温度感度 fast-PSP の作製にあたり, poly(TMSP)と組み合わせる適切な粒子とその混合割合の調査を行った。粒子には Silica, BN, TiSiO_4 を使用し, 粒子割合はそれぞれ Silica は 0~90 wt%, BN と TiSiO_4 は 50~90 wt% の範囲で 10 wt%刻みで変化させ, 膜厚 $1 \pm 0.15 \mu\text{m}$, 色素濃度 3.75 wt%のサンプルを作製した。図 4 に poly(TMSP)を異なる 3 つの粒子と組み合わせた fast-PSP の静的特性試験の結果(a)発光強度, (b)圧力感度 S_p , (c)温度感度 S_T , (d)光劣化率 R_{aging} , 及び動的特性試験の結果(e)応答時間 $\tau_{90\%}$ を比較したグラフを示す。図 4(a)は発光強度 I を poly(TMSP)だけで粒子を混合しない 0 wt%の発光強度 $I_{0 \text{ wt\%}}$ で正規化したグラフである。また, 表 2 に(a)Silica, (b)BN, (c) TiSiO_4 の粒子割合毎の無次元発光強度 $I/I_{0 \text{ wt\%}}$, S_p , S_T , R_{aging} , $\tau_{90\%}$ の値を示す。

4・1・1 静的特性試験結果

図 4(a)から, Silica を使用した fast-PSP は粒子割合 50 wt%で発光強度が最大となり $I_{0 \text{ wt\%}}$ の 3.3 倍となり, それ以上の粒子割合では発光強度が減少した。BN は粒子割合 80 wt%, TiSiO_4 は粒子割合 90 wt%まで発光強度は上昇し続け, それぞれ $I_{0 \text{ wt\%}}$ の 8 倍と 8.7 倍に達した。これは Silica の最大発光強度の 50 wt%のサンプルの 2.4 倍以上に相当する。Silica は透明な粒子であるのに対し, BN, TiSiO_4 は白色の粒子である。そのため, 励起光や発光を

Fig. 4 Comparison of static and dynamic characteristics of fast-PSP with three particles at various particle mass contents. Fast-PSP with Silica provided a 3.3 times higher luminescence intensity at a particle mass content of 50 wt% compared with PSP without particles ($I_{0\text{wt\%}}$), while fast-PSP with BN or TiSiO_4 increased the luminescence intensity with increase in particle mass content (Fig. 4 (a)). Fast-PSP with Silica showed an almost constant S_p of 0.7 - 0.75 %/kPa while that with BN or TiSiO_4 decreased it with increasing particle content (Fig. 4 (b)). Fast-PSP increased S_T with increasing particle content. Fast-PSP with silica provided a S_T of less than 1.0 %/K at less than 50 wt% (Fig. 4 (c)). Fast-PSP increased R_{aging} with increasing particle content; fast-PSP with silica showed the lowest R_{aging} among three particles (Fig. 4 (d)). Fast-PSP with Silica showed the fastest response time among three fast-PSPs. It provides a response time of shorter than 100 μs at a particle content of ≥ 50 wt% (Fig. 4 (e)).

より反射し、高い発光強度が得られたと考えられる。図 4(b)の S_p の変化を示したグラフから、Silica を用いた fast-PSP は粒子割合が 0 - 60 wt%の間では S_p は 0.724 - 0.748 %/kPa の間でほぼ一定であったが、60 wt%以上ではわずかに低下した。一方、BN, TiSiO_4 の fast-PSP は粒子割合 50 wt%において 0.687, 0.705 %/kPa と Silica と比較して小さい S_p で、さらに粒子割合の増加に伴って S_p が低下する傾向が見られた。特に BN は粒子割合 80 wt%で S_p が 0.578 %/kPa まで低下した。図 4(c)の S_T の変化を示したグラフから、どの粒子を用いた fast-PSP でも粒子割合の増加に伴って S_T が高くなる傾向が見られた。Silica を用いた fast-PSP のサンプルでは粒子割合 60 wt%までは $S_T < 1.0$ %/K となった。90 wt%で S_T が 1.38 %/K と最も高くなったが、一般的な fast-PSP の $S_T \geq 1.5$ %/K と比較すると同程度または比較的低い値である(Kitashima et al., 2016, Sugioka et al., 2018a, 2018b)。BN, TiSiO_4 を用いた fast-PSP では、それぞれ粒子割合が 60 wt%以上、80 wt%以上になると $S_T \geq 1.0$ %/K 以上となり、どちらの粒子も S_T が最大で 1.6 %/K 以上と高い値を示した。以上より、fast-PSP の S_T を低くするためには、粒子割合を必要最低限にする必要があることが分かった。図 4(d)の R_{aging} の変化を示したグラフから、粒子割合を増加させると R_{aging} も上昇する傾向が見られた。その割合は TiSiO_4 を用いた fast-PSP が一番大きく粒子割合 90 wt%で-47 %/h に達した。次に

Table 2 Influence of particle mass content on characteristics of fast-PSP ($P = 100$ kPa, $T = 293$ K).

(a) Silica						
Particle	Particle content [wt%]	I/I_0 wt%	S_p [%/kPa]	S_T [%/K]	R_{aging} [%/h]	$\tau_{90\%}$ [μs]
Silica	0	1	0.739	0.450	1.55	664
	10	1.36	0.724	0.558	0.634	312
	20	1.32	0.729	0.669	1.07	299
	30	2.45	0.748	0.738	-0.989	294
	40	2.73	0.744	0.792	-0.633	169
	50	3.30	0.732	0.866	-2.60	72
	60	2.67	0.736	0.944	-2.65	38
	70	1.75	0.721	1.06	-3.57	19
	80	2.60	0.705	1.27	-4.25	12
	90	1.86	0.685	1.38	-5.70	12
(b) BN						
Particle	Particle content [wt%]	I/I_0 wt%	S_p [%/kPa]	S_T [%/K]	R_{aging} [%/h]	$\tau_{90\%}$ [μs]
BN	0	1	0.739	0.450	1.55	664
	50	2.70	0.687	0.94	-1.18	463
	60	4.78	0.628	1.35	-9.69	261
	70	7.14	0.593	1.46	-13.9	263
	80	8.02	0.578	1.65	-17.4	187
	90	6.64	0.600	1.74	-16.3	85
(c) TiSiO_4						
Particle	Particle content [wt%]	I/I_0 wt%	S_p [%/kPa]	S_T [%/K]	R_{aging} [%/h]	$\tau_{90\%}$ [μs]
TiSiO_4	0	1	0.739	0.450	1.55	664
	50	1.70	0.705	0.608	-12.3	785
	60	2.26	0.671	0.842	-21.4	258
	70	2.54	0.684	0.932	-28.2	104
	80	5.12	0.663	1.13	-36.2	94
	90	8.68	0.626	1.63	-46.7	21

大きかった BN では, 70 wt%以上で R_{aging} が-10 %/h 以上となり, 80 wt%で最も大きな光劣化率-17.4 %/h を示した. 一方, Silica を用いた fast-PSP は BN, $TiSiO_4$ ほどは R_{aging} は上昇せず, どの粒子割合でも $R_{aging} < -6$ %/h で通常のポリマ型 PSP のもの(0 ~ -5 %/h)に近い低い値となった.

4・1・2 動的特性試験結果

粒子割合による応答時間 $\tau_{90\%}$ の変化を示した図 4(e)のグラフより, Silica は粒子割合 30 wt%までは時間応答が 290 μ s 以上で大きな変化は見られなかったが, 粒子割合 40-50 wt%以上で $\tau_{90\%}$ が急激に短くなる変化が見られた. 応答時間は粒子割合 50 wt%で $\tau_{90\%} = 72$ μ s と $\tau_{90\%} < 100$ μ s となり, 粒子割合 80, 90 wt%では $\tau_{90\%}=12$ μ s と PtTFPP を感圧色素に使用した fast-PSP としては最も高速な 12.3 μ s (Egami et al., 2019a, 2019b)とほぼ同等の時間応答を示した. BN と $TiSiO_4$ を用いた fast-PSP はそれぞれ粒子割合 90 wt%と 80 wt%以上で 100 μ s 以下の応答時間を示した.

4・1・3 バインダ膜構造の観察

4・1・2 項では, Silica を用いた fast-PSP において, 粒子割合 30 - 50 wt%の間で応答時間の急激な変化が見られた. これは fast-PSP の膜構造に変化が生じたためと考え, 走査型電子顕微鏡(SEM)による fast-PSP の膜構造の観察を行った. 図 5 に応答時間が急激に変化する前の 30 wt%, 急激に変化した 50 wt%, 高速応答を示した 90 wt%の 3 つの fast-PSP の表面(図 5(a))及び断面(図 5(b))の観察画像を示す. 粒子割合 30 wt%の fast-PSP の表面には, 粒子とポリマがみられるが, ポリマの割合が多く孔がほとんど見られない. 断面構造にも空隙があまり見られないポリマの壁のような構造となっている. 50 wt%のサンプルは 30 wt%のサンプルと比較すると表面に粒子がより多くみられ, 直径 1 μ m 程度の孔が多数見られた. 断面構造にも 30 wt%のサンプルと比べて空隙が多く見られた.

Fig. 5 SEM images of fast-PSP with Silica of particle contents of 30, 50, and 90 wt%. Fig. 5(a) and (b) show the top view and cross-sectional view of fast-PSP. While the surface and the cross section were covered with polymer at 30 wt%, the porous structure with a diameter of about 1 μ m was observed at 50 wt%. At 90 wt%, polymer was hardly seen on the surface or in the cross section.

このことから, poly(TMSP)と Silica の組み合わせの場合, 粒子割合が 30 wt%と 50 wt%の間で多孔構造が形成され始める臨界顔料容積濃度(CPVC)を上回り, 酸素拡散係数が飛躍的に大きくなったことから, 時間応答性が大きく向上したものと考えられる. 90 wt%のサンプルは前の 2 つのサンプルと比べて, 表面・断面ともにポリマによって覆われた構造は見られず, 粒子同士が凝集して固まった状態が観察された. このことから, 粒子割合が高くなるほどポリマに覆われた部分が減少し, 多孔構造となったため, 酸素拡散性が非常に高くなったと考えられる.

本節では $S_T < 1.0 \text{ \%}/\text{K}$, $\tau_{90\%} < 100 \text{ }\mu\text{s}$ で高発光強度の fast-PSP を実現するのに適した, 粒子とその粒子割合の調査を行った. 以上の結果から, BN, TiSiO_4 のサンプルは粒子割合 90 wt%で高い発光強度を示し, 応答時間 100 μs 以下を示した. しかし S_T は 1.6 $\text{\%/K}$ 以上と高く, 高い粒子割合では S_P も低下し R_{aging} も大きくなってしまった. 一方 Silica のサンプルは粒子割合 50 wt%において, 発光強度は BN, TiSiO_4 のサンプルの最大値に及ばないものの, $S_T = 0.886 \text{ \%}/\text{K}$, $\tau_{90\%} = 72 \text{ }\mu\text{s}$ の低温度感度で高い時間応答性を示し, S_P , R_{aging} の特性も BN, TiSiO_4 と比べて優れた結果を示した. また, Silica を用いた fast-PSP は粒子割合を 70 - 90 wt%まで増加させると温度感度は 1.0 $\text{\%/K}$ を超えるものの, 応答時間 12-19 μs の高速応答が実現可能であることがわかった.

4・2 色素濃度の変化が PSP 特性に及ぼす影響

4・1 節において, poly(TMSP)に Silica を粒子割合 50 - 60 wt%で混合すると温度感度 S_T を 1 $\text{\%/K}$ 以下に保ちつつ, 応答時間 $\tau_{90\%}$ を 100 μs 以下にすることができることが分かった. 露光時間の短い高速度計測を行うためには fast-PSP の発光強度を向上させる必要がある. 本節では Silica を 50 wt%混合した条件で PtTFPP の色素濃度を 3.75~100 wt%の範囲で変化させた fast-PSP を作製し, 静的特性試験による特性の比較を行った. 図 6 に(a)発光強度, (b)圧力感度 S_P , (c)温度感度 S_T を比較したグラフを示す.

Fig. 6 Variation of characteristics of fast-PSP by dye concentrations. The luminescence intensity was maximized at a dye concentration of 25 wt%. Above 50 wt%, the luminescence intensity decreased due to concentration quenching (Fig. 6 (a)). Pressure sensitivity and temperature sensitivity were decreased with increasing dye concentration (Fig. 6 (b)(c)).

図 6(a)は色素濃度 3.75 wt%の発光強度 $I_{d=3.75 \text{ wt\%}}$ で正規化した発光強度の変化を示したグラフである。また、表 3 に温度 293 K, 圧力 100 kPa 時の無次元発光強度 $I/I_{d=3.75 \text{ wt\%}}$, S_P , S_T の値を示す。

4・2・1 静的特性試験結果

図 6(a)から色素濃度が高くなるにつれて発光強度が高くなる傾向が見られ、色素濃度 25 wt%で 3.75 wt%の約 2 倍の発光強度となった。しかし 50 wt%以上では発光強度が低下する傾向が見られた。これは PSP 層内の色素濃度が高くなりすぎ、濃度消光を起こしたためだと考えられる。次に図 6(b)の S_P の変化を示したグラフから、色素濃度が高くなるにつれて S_P が徐々に低下する傾向が見られた。発光強度は色素濃度 25 wt%までは増加したが、 S_P は 0.715 %/kPa (3.75 wt%)から 0.667 %/kPa (25 wt%)へと 6.7 %低下した。さらに濃度消光が生じた 100 wt%では 0.618 %/kPa まで S_P が低下した。次に図 6(c)の S_T の変化を示したグラフから、濃度消光が生じていない色素濃度 3.75 - 25 wt%の範囲では S_T は 0.969 ~ 0.919 %/K とほぼ一定値であったが、濃度消光が生じた 50, 100 wt%では約 0.67 %/K と急激に低下した。

以上の結果より、色素濃度を 25 wt%にすることで、 S_P はわずかに低下するものの、発光強度を 2 倍に高め、 S_T を 1 %/K 以下に保つことができることが分かった。

Table 3 Influence of dye concentration on characteristics of fast-PSP ($P = 100 \text{ kPa}$, $T = 293 \text{ K}$).

dye concentration [wt%]	$I/I_{d=3.75 \text{ wt\%}}$	S_P [%/kPa]	S_T [%/K]
3.75	1	0.715	0.969
12.5	1.43	0.697	0.976
25	2.02	0.667	0.919
50	1.50	0.649	0.665
100	1.22	0.619	0.674

4・3 膜厚の変化が PSP 特性に及ぼす影響

PSP の発光強度と時間応答性は膜厚 h に大きく依存する。本節では Silica の粒子割合 50 wt%, 色素濃度 25 wt% において、膜厚を変化させた fast-PSP を作製し、 h が発光強度と時間応答性を始めとする PSP 特性へ及ぼす影響について調査を行った。図 7 に h を変化させた際の静的特性試験結果(a)発光強度, (b)圧力感度 S_P , (c)温度感度 S_T , 動的特性試験結果(d)応答時間 $\tau_{90\%}$ を比較したグラフを示す。なお、本節の実験では、圧力感度は膜厚による大きな変化は見られなかったが、発光強度、温度感度、時間応答性の変化は大きく、データにもばらつきが見られたため、サンプル点数を増やして試験を行った。

4・3・1 静的特性試験結果

図 7(a)より h の変化に関わらず、発光強度はほぼ一定であることが分かる。また図 7(b)より、 S_P は h の増加に伴い若干低下する傾向がみられたが、その変化量は極わずかであった。このことから、膜厚の圧力感度への影響はほとんどない、または非常に小さいことがわかる。図 7(c)より、 S_T は、 h の増加に伴って低下する傾向がみられた。 $h > 2 \mu\text{m}$ では多少のばらつきは見られるが、どれも $S_T < 0.7 \text{ \%}/\text{K}$ となり、従来の fast-PSP と比較して非常に低い S_T となった。

4・3・2 動的特性試験結果

図 7(d)の $\tau_{90\%}$ のグラフから、 $h^{0.12}$ に比例して $\tau_{90\%}$ が長くなる傾向が見られた。浅井らは粒子を混合しない PtTFPP/poly(TMSP)の応答時間が $h^{0.27}$ に比例することを報告しており(Asai et al., 2001), Silica を 50 wt%混合した今回の fast-PSP の結果は、より膜厚による応答時間の変化が小さくなることを示している。

以上の結果から、発光強度、圧力感度に対する膜厚の影響は小さいのに対して、温度感度は膜厚に大きく依存し、 $h > 2 \mu\text{m}$ で 0.7 %/K 以下の低温度感度となることがわかった。また応答時間は膜厚が大きいほど長くなるが、

膜厚 $5\ \mu\text{m}$ でも $100\ \mu\text{s}$ 以下の高速応答を実現できることが分かった。よって、膜厚は温度感度と時間応答を鑑みて $2\text{--}5\ \mu\text{m}$ が適していることが分かった。

Fig. 7 Characteristics of fast-PSP with silica at various layer thicknesses h . The luminescence intensity and S_P are almost constant in h from 1 to 5 μm as shown in Fig. 7(a) and (b). On the other hand, S_T decreased with an increase in h (Fig. 7(c)). The response time was proportional to $h^{0.12}$ and was still less than $100\ \mu\text{s}$ even at $h=5\ \mu\text{m}$ (Fig. 7(d)).

5. 結 言

本研究では fast-PSP のポリマにガラス転移温度が高く、酸素拡散係数も大きい poly(TMSP)を用いることで、温度感度 $S_T < 1.0\ \text{\%/K}$ 、応答時間 $\tau_{90\%} < 100\ \mu\text{s}$ の低温度感度 fast-PSP の開発を行った。色素に PtTFPP を用い、poly(TMSP)と Silica, BN, TiSiO_4 の 3 種類の粒子を組み合わせ、粒子の混合割合を 0 - 90 wt% の範囲で変化させ、また、色素濃度や膜厚を変化させた fast-PSP を作製した。それぞれの fast-PSP について静的及び動的特性の試験を行い、それぞれの影響を調査し比較を行った。本研究で得られた知見を以下に示す。

- (1) Silica, BN, TiSiO_4 のどの粒子との組み合わせにおいても、粒子割合が増加するほど S_T が増加する傾向が見られ、fast-PSP の S_T を低くするためには、粒子割合を必要最低限にする必要があることがわかった。
- (2) Silica と poly(TMSP) の組み合わせにおいて、膜厚 $\sim 1 \pm 0.15\ \mu\text{m}$ では粒子割合 60 wt% 以下で温度感度が $1.0\ \text{\%/K}$ 以下となった。粒子割合による圧力感度 S_P 及び光劣化率 R_{aging} の変化は $5\ \text{\%/h}$ 以下と小さかった。また、SEM 画像より 50 wt% 以上でバインダ層に空隙が多くみられるようになり多孔膜となっていることが確認された。50 wt% で $\tau_{90\%} = 70\ \mu\text{s}$ と $100\ \mu\text{s}$ 以下となり、70 - 90 wt% では S_T は $1.06\text{--}1.38\ \text{\%/K}$ と $1.0\ \text{\%/K}$ 以上ではあるが

$\tau_{90\%} = 12 \sim 19 \mu\text{s}$ と, PtTFPP を感圧色素に用いた PSP としては最も早い高速応答が得られた. $S_T < 1.0 \text{ \%}/\text{K}$, $\tau_{90\%} < 100 \mu\text{s}$ を満たす組み合わせは粒子割合 50, 60 wt%であった.

- (3) BN, TiSiO_4 と poly(TMSP)の組み合わせでは, 粒子割合とともに, 発光強度及び S_T , R_{aging} が大きく増加し, S_P が減少した. また, BN は 90 wt%以上, TiSiO_4 は 80 wt%以上で応答時間が $\tau_{90\%} < 100 \mu\text{s}$ となり, それぞれ 90 wt%では $85 \mu\text{s}$ と $21 \mu\text{s}$ であった. しかし, これらの粒子割合では $S_T > 1.0 \text{ \%}/\text{K}$ となり, S_P も低下したため, 低温感度の fast-PSP の粒子としては Silica の方がより適していることがわかった.
- (4) poly(TMSP)に Silica を粒子割合 50 wt%で混合した fast-PSP では, 色素濃度 25 wt%までは発光強度が増加したが, それ以上の色素濃度では濃度消光を起こし, 発光強度が低下した.
- (5) Silica と poly(TMSP)の組み合わせで粒子割合 50 wt%, 色素濃度 25 wt%の条件で, 膜厚 h の特性への影響を調査した. S_T は h の増加と共に低下して $h > 2 \mu\text{m}$ では $S_T < 0.7 \text{ \%}/\text{K}$ となった. また, $\tau_{90\%}$ は $h^{0.12}$ に比例して長くなるが, $h = 2 \mu\text{m}$ で $80 \mu\text{s}$, $h = 5 \mu\text{m}$ でも約 $90 \mu\text{s}$ と $100 \mu\text{s}$ と目標値以下となった.
- (6) 以上より, 感圧色素に PtTFPP, ポリマに poly(TMSP)を用いた fast-PSP には, Silica を 50-60 wt%程度混合し, h を 2-5 μm にすることで, $S_T < 1.0 \text{ \%}/\text{K}$, $\tau_{90\%} < 100 \mu\text{s}$ の低温感度 fast-PSP を作製できることが分かった. また色素濃度は 25 wt%程度にすることで発光強度を最大化できることが分かった.

謝 辞

本研究を進めるにあたり, 衝撃波管を用いた時間応答試験とサンプル表面の SEM 観察においては北川一敬教授と松井良介准教授(愛知工業大学工学部)に多大なご協力, ご助言を頂きました. ここに深く感謝の意を表します. また本研究の一部は JSPS 科研費 17K06171 の助成を受けて行なわれました.

References

- Asai, K., Amao, Y., Iijima, Y., Okura, I. and Nishide, H., Novel pressure-sensitive paint for cryogenic and unsteady wind-tunnel testing, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Vol.16, No.1 (2002), pp.109-115.
- Asai, K., Nakakita, K., Kameda, M. and Teduka, K., Recent topics in fast-responding pressure-sensitive paint technology at National Aerospace Laboratory, In *Proceedings of the 19th International Congress on Instrumentation in Aerospace Simulation Facilities (ICIASF 2001 record)*, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc. (2001), pp. 25-36.
- Bell, J. H., Schairer, E. T., Hand, L. A. and Mehta, R. D., Surface pressure measurements using luminescent coatings, *Annual Review of Fluid Mechanics*, Vol.33 (2001), pp.155-206.
- Egami, Y., Fey, U. and Engler, R. H., Appropriate selection of pressure-sensitive paint for cryogenic wind tunnels, 44th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit Reno, Nevada (USA) (2006), AIAA-2006-1045.
- Egami, Y., Konishi, S., Sato, Y. and Matsuda, Y., Effects of solvents for luminophore on dynamic and static characteristics of sprayable polymer/ceramic pressure-sensitive paint, *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol.286 (2019a), pp.188-194.
- Egami, Y., Sato, Y. and Konishi, S., Development of sprayable pressure-sensitive paint with a response time of less than 10 μs , *AIAA Journal*. Vol.57, No.5 (2019b), pp.2198-2203.
- Gregory, J. W., Asai, K., Kameda, M., Liu, T. and Sullivan, J. P., A review of pressure-sensitive paint for high-speed and unsteady aerodynamics, *Journal of Aerospace Engineering*, Vol. 222 (2008), pp.249-290.
- Gregory, J. W. and Pandey, A., Step response characteristics of polymer/ceramic pressure-sensitive paint, *Sensors*, Vol. 15 (2015), pp.22304-22324.
- Gregory, J. W., Sakaue, H., Liu, T. and Sullivan, J. P., Fast pressure sensitive paint for flow and acoustic diagnostics, *Annual Review Fluid Mechanics*, Vol. 46 (2014), pp.303-330.
- Gregory, J. W., Sakaue, H. and Sullivan, J.P., Unsteady pressure measurements in turbomachinery using porous pressure sensitive paint, 40th AIAA Aerospace Society Meeting (2002), AIAA Pap. 2002-0084.
- Hayashi, T. and Sakaue, H., Dynamic and steady characteristics of polymer-ceramic pressure-sensitive paint with variation in layer thickness, *Sensors*, Vol.17 (2017), DOI: 10.3390/s17051125.
- Kameda, M., Seki, H., Makoshi, T., Amao, Y. and Nakakita, K., A fast-response pressure sensor based on a dye-adsorbed silica nanoparticle film, *Sensors and Actuators B Chemical*, Vol.171-172 (2012), pp.343-349.

- Kitashima, S., Numata, D. and Asai, K., Characterization of pressure-sensitive paint containing ceramic particles, the 16th International Symposium on Flow Visualization (ISFV16) (2014), ISFV16-1342.
- Liu, T. and Sullivan, J. P., Pressure and temperature sensitive paints, Springer (2005).
- Liu, T., Teduka, N., Kameda, M. and Asai, K., Diffusion time-scale of porous pressure-sensitive paint, AIAA Journal, Vol.39, No.12 (2001), pp.2400–2402.
- Masuda, T., Isobe, E. and Higashimura, T., Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]: a new high polymer synthesized with transition-metal catalysts and characterized by extremely high gas permeability, Journal of American Chemical Society, Vol.105, No.25 (1983), pp.7473–7474.
- Pandy, A. and Gregory, J.W., Frequency-response characteristics of polymer/ceramic pressure-sensitive paint, AIAA Journal, Vol.54 (2016), pp.174–185.
- Ponomarev, S. and Gouterman, M., Fast responding pressure sensitive paints based on high concentration of hard particles in polymer, Proc. of the 6th Annual Pressure-Sensitive Paint Workshop (1998).
- Sakaue, H., Hayashi, T. and Ishikawa, H., Luminophore application study of polymer-ceramic pressure-sensitive paint, Sensors, Vol.13 (2013), pp. 7053–7064.
- Sakaue, H., Kakisako, T. and Ishikawa, H., Characterization and optimization of polymer-ceramic pressure-sensitive paint by controlling polymer content, Sensors, Vol.11 (2011), pp.6967-6977.
- Scroggin, A.M., Slamovich, E.B., Crafton, J.W., Lachendo, N. and Sullivan, J.P., Porous polymer/ceramic composites for luminescent-based temperature and pressure measurement, Materials Research Society symposium proceedings. Vol.560 (1999), pp.347–352.
- Sugimoto, T., Kitashima, S., Numata, D., Nagai, H. and Asai, K., Characterization of frequency response of pressure-sensitive paints, AIAA Journal, Vol.55, No.4 (2017), pp.1460–1464.
- Sugioka, Y., Arakida, K., Kasai, M., Nonomura, T., Asai, K., Egami, Y. and Nakakita, K., Evaluation of the characteristics and coating film structure of polymer/ceramic pressure-sensitive paint, Sensors, Vol.18, No.11 (2018a), 4041.
- Sugioka, Y., Numata, D., Asai, K., Koike, S., Nakakita, K. and Nakajima, T., Polymer/ceramic pressure-sensitive paint with reduced roughness for unsteady measurement in transonic flow, AIAA Journal, Vol.56, No.6 (2018b), pp.2145–2156.