

No.9

各種の感圧塗料のサンプル特性試験

飯島 由美、神田 宏、浅井 圭介 (航空宇宙技術研究所)

Sample Tests of Pressure-Sensitive Paints with 49 Different Formulations

Yoshimi Iijima, Hiroshi Kanda, Keisuke Asai (NAL)

ABSTRACT

Systematic tests have been performed on samples of pressure-sensitive paints (PSPs) with 49 different formulations. Seven porphyrins, two ruthenium complexes, and three aromatic compounds were selected as a probe molecule. Each compound was deposited onto aluminum plates using silicon polymer, silicon rubber, polystyrene, and silica gel as a binder. These sample plates were tested in a calibration chamber in the pressure range from 10 to 100 kPa and the temperature range of 273 to 333K. In terms of pressure sensitivity, we found that porphyrins were less dependent on binder type than ruthenium complexes and aromatic compounds. Several PSP formulations have been found, which have higher sensitivity than the baseline paint composed of PtOEP and GP197. The temperature sensitivity of those paints, however, is as good as the baseline. Further study will be needed to develop a PSP having lower temperature sensitivity.

1. はじめに

風洞試験における新しい圧力計測法として、感圧塗料 (Pressure Sensitive Paint) が注目されている。PSP を模型に塗布すれば、表面の圧力分布を光学的に観測することができる。我々は、第56回の風洞研究会議で、白金オクタエチルポルフィリン (PtOEP) と酸素透過性シリコンポリマー (GP197) からなる PSP の発光特性について述べた。この PSP は高い量子効率と圧力感度を持つが、温度の影響が大きい。圧縮性流れのように模型表面で温度が大きく変化する場合には、温度の影響が塗料の精度を左右する。PSP の特性は感圧物質とそれを結合するバインダーの組み合わせによって決まる。今回、我々は13種類の感圧物質と4種類のバインダーからなる49種類の塗料を調合し、それらの塗料の圧力感度と温度感度を系統的に調べた。本報告では、サンプル試験の結果を基に、感圧塗料の特性に対する物質とバインダーの組み合わせの影響について論じる。

2. 感圧塗料の原理

感圧塗料は、りん光を発する化学物質の酸素による消光現象 (Oxygen Quenching) を利用したものである。酸素の濃度は空気中の酸素分圧に比例するので、模型に塗布した感圧塗料の発光強度 (I) と表面圧力 (P) が関係づけられる。酸素による消光現象は理論的には Stern-Volmer の関係式で記述される。

$$\frac{I_0(T)}{I} = 1 + K(T) \cdot p \quad (1)$$

ここで、 T は温度、 I_0 は酸素濃度0の場合の発光強度を表わし、 K は比例常数である。一般に I_0 を正確に測定することは困難なので、既知の圧力 P_{ref} における発光強度を基準として(1)式を正規化する。温度 T_{cal} は一定であると仮定する。

$$\frac{I(p_{ref}, T_{cal})}{I(p, T_{cal})} = \frac{1 + K(T_{cal}) \cdot p}{1 + K(T_{cal}) \cdot p_{ref}} = A + B \cdot \left[\frac{p}{p_{ref}} \right] \quad (2)$$

ここで、校正係数 A 、 B は次の様に表わされる。

$$A = \frac{1}{1 + k(T_{cal}) \cdot p_{ref}}, \quad B = \frac{K(T_{cal}) \cdot p_{ref}}{1 + K(T_{cal}) \cdot p_{ref}} \quad (3)$$

(2) 式が感圧塗料による圧力測定的基础となる式である。A+B=1 であることに注意する。

3. 試験内容

ここでは、酸素消光特性をもつ化合物として、8種類のポルフィリン、2種類のルテニウム錯体、3種類の芳香化合物を選んだ。代表的な化合物の構造式を図1に、励起、発光スペクトルを表1に示す。一方、バインダーとしては酸素透過性を有することを条件とし、シリコンポリマー (Genesee 社 GP197)、シリコンゴム (GE 社 RTV118)、ポリスチレン (以下 PS)、および

薄膜クロマトグラフィー用のシリカゲル (以下 TLC) の4種類を選んだ。これらを組み合わせて、合計 49 種類の塗料を調合した。(PdTPPS は水溶性なのでポリマーをベースとした3種類のサンプルに含めなかった。)

サンプル板は矩形 (基本 12.5mm 角) のアルミ板で、反射効率を高めるため下地に光沢性の白いエナメル塗料を塗った。TLC 以外の場合はブラシ塗り、TLC の場合は溶液に浸漬することで塗料を塗布した。塗料の濃度は、溶液に対する重量比で 200ppm (TLC の場合は 500ppm) に統一した。

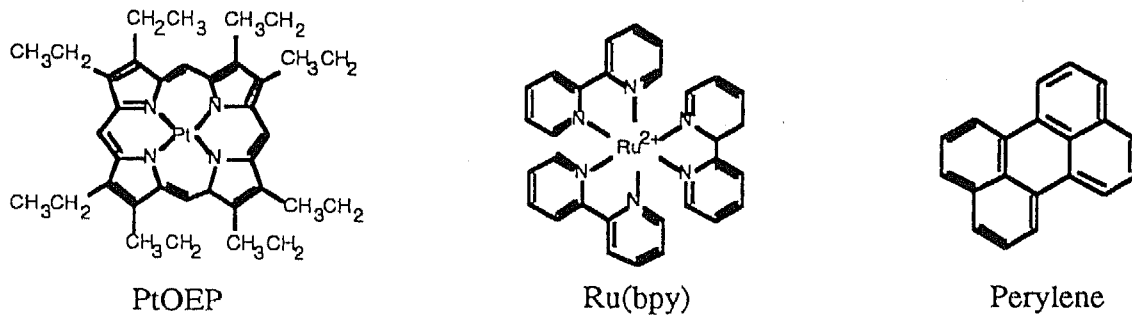


図1. 酸素消光物質の分子構造

表1. 消光物質のリスト

種類	消光物質	スペクトル [nm]		入手先	バンドパスフィルター [nm]	
		励起	発光		励起	発光
ポルフィリン	PtOEP	366, 543	650	Porphyrin Products	400±50	650±20
"	PtTFPP	390	650	"	"	"
"	H ₂ TFPP	400	654, 702	"	"	"
"	H ₂ TNMPP	420	661, 714	"	"	"
"	H ₂ TMAPP	410	653, 714	"	"	"
"	Pdhemato	397, 549	650	実験室で合成	"	"
"	PdTPPS	400	650	"	"	"
"	PdOEP	400	650	"	"	"
ルテニウム錯体	Ru(bpy)	337, 457	600	Aldrich	475±50	620±20
"	Bath-Ru	337, 457	600	GFS Chemicals	475±50	620±20
芳香化合物	Perylen	480, 530	550, 570	Aldrich	475±50	590±20
"	Green-Gold	457	520	Pylam	475±50	530±20
"	Pyrene	342	480	Aldrich	340±50	470±20

図2に感圧塗料のサンプル試験に用いた、計測装置の構成図を示す。圧力チャンバーの内圧はほぼ真空から500kPaまで変えられる。チャンバーの圧力測定にはクォーツブルドン管式圧力変換器を用いた。温度を一定に保持するため、サンプルは電子式冷熱プレートの上に固定した。サンプル温度は(サーモプレート)表面にボタン型白金測温抵抗体を直接張り付けて測定した。サンプルの温度は253から333Kまで変えることができる。感圧塗料の励起には浜松ホトニクス社の高安定Xeランプ(定電流電源、300W)を用いた。発光強度は冷却CCDデジタルカメラ(浜松ホトニクス社C4880)を用いて撮影した画像(総画素数512x512、各画素12bit)から計測した。励起光源とカメラにはそれぞれ塗料の励

起と燐光スペクトルに応じてバンドパスフィルターを取り付けた。表1に励起光源とカメラに取り付けたバンドパスフィルターの波長域を示す。Xeランプ光源にはシャッター機構があり、デジタルカメラと連動して必要な時間だけ励起光を照射できるようになっている。

試験範囲は次のように行なった。圧力に対する感度試験は大気圧以下の場合には10から100kPa(10または20kPa毎)まで、また大気圧以上の場合には100から500kPa(100kPa毎)までとした。温度はいずれも293.1K一定とした。一方、温度に対する感度試験は圧力を100kPa一定に保持し、サンプル温度を273から333K(10または20K毎)まで変化させて行なった。

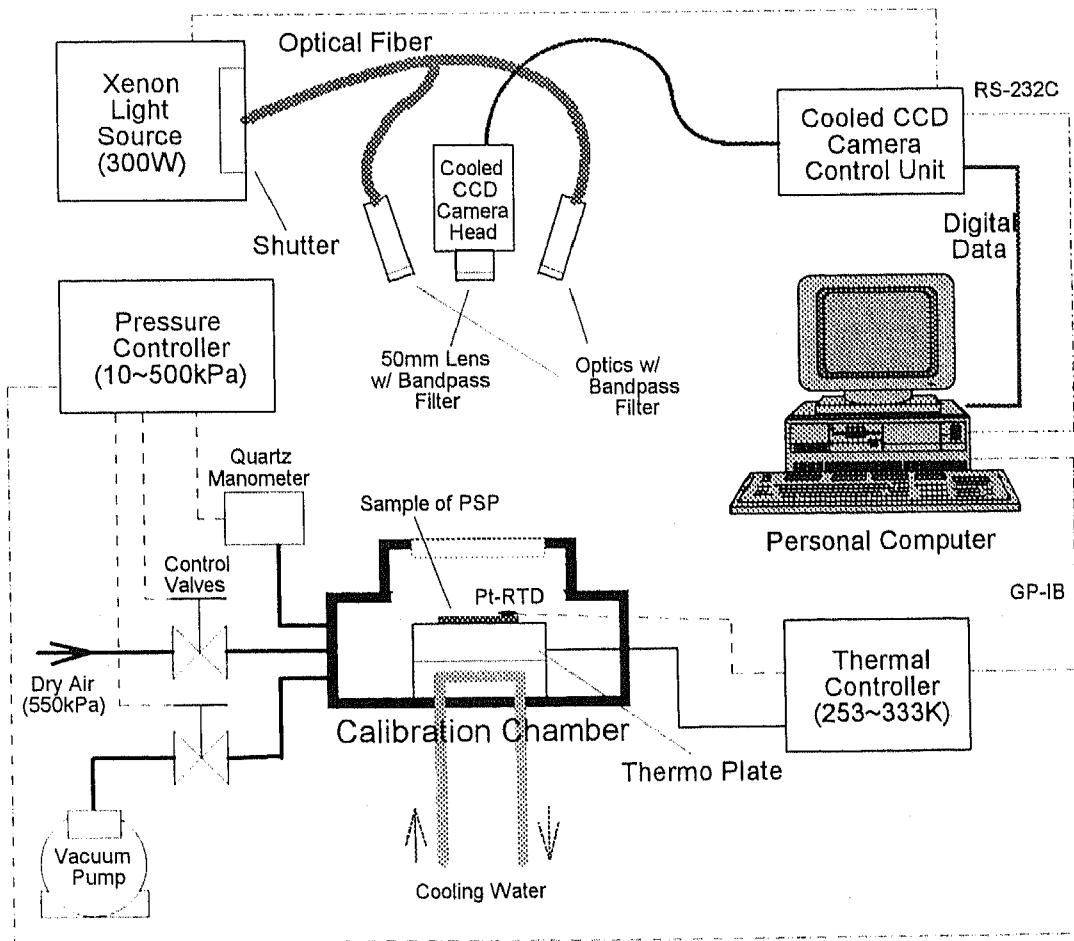


図2. 感圧塗料校正データ計測装置

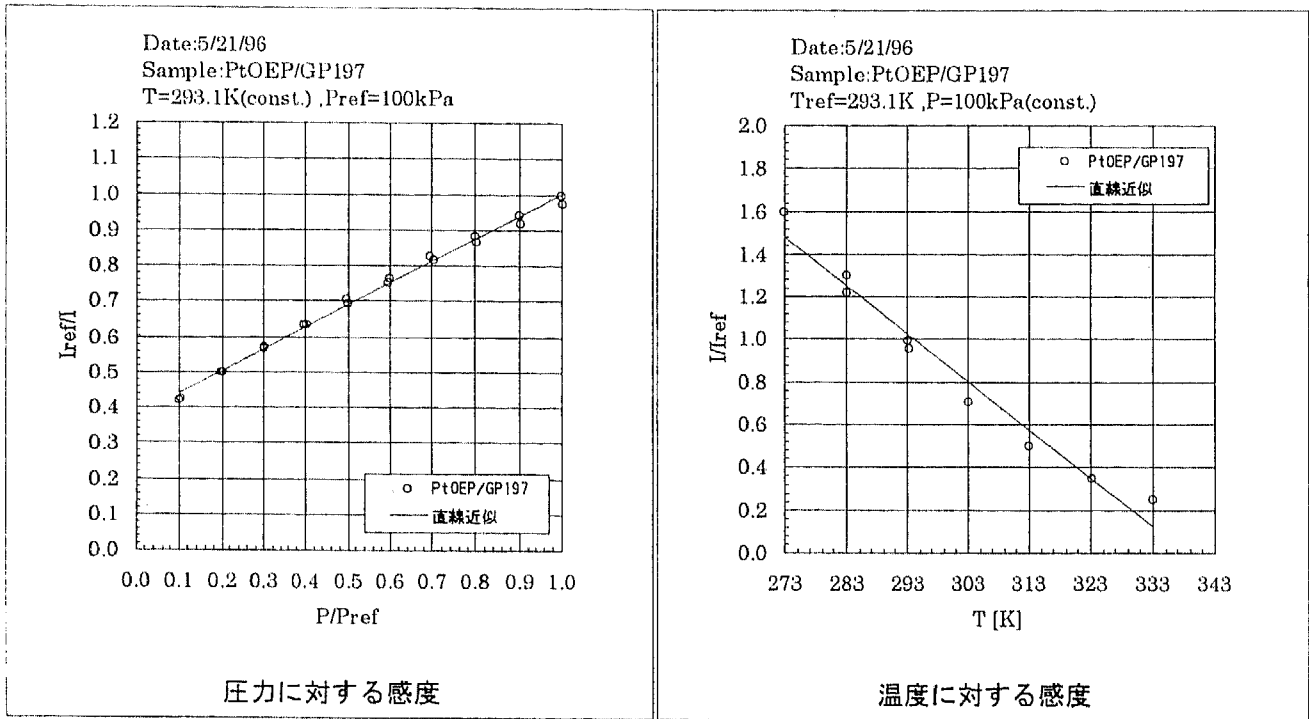


図3. 感圧塗料校正データ (PtOEP/GP197)

4. 結果と考察

発光強度の値は画像データから矩形領域(基本 32x32 画素)を切り出して平均する。この際 CCD 素子の暗電流に対する補正(ダーク減算)を施す。

図3に校正試験の一例を示す。左図が圧力感度試験(温度一定)で発光強度の比の逆数(I_{ref}/I)を圧力比(P/P_{ref})に対してプロットしたものである。右図が温度感度試験(圧力一定)で温度に対する発光強度の変化の割合を示したもので、 $T=293$ Kの時の発光強度を1としてプロットしたものである。圧力に対する応答は Stern-Volmer の関係(式2)に従うことがわかる。実線は最小二乗法による直線近似である。ここでは、感圧塗料の圧力感度と温度感度を、これらの直線の傾きで定義する。前者は(2)式の係数 B 、後者は $T=293$ Kにおける発光強度の(1Kあたりの)%変化に相当する。試験した塗料の中には、強い非線形性を示すものもあるが、今回の解析では二次的な要素と考えた。

こうして得られた結果から圧力感度の値を表2と表3に、温度感度の値を表4にまとめる。

表5に発光効率を示す。これは大気圧での発光強度の値を、発光強度にレンズ絞りと露光時間の補正を加えて係数化し PtOEP/GP197 と比較したものである。

まず、全般的な傾向として、ポルフィリンの圧力感度はバインダーの種類に余り影響されないことがわかる。これに対し、ルテニウム錯体と芳香化合物はバインダーに対する依存性が大きく、ポリマーに溶かした場合、圧力(酸素)感度が著しく低下する。大気圧以上の場合、圧力感度が PtOEP/GP197 よりも高い塗料は大気圧以下に比べて少なくなっている。また、ほとんどの塗料が圧力感度を少し失う。

また、温度感度は一般に負の値を持つ。これは、温度の上昇によって振動による失活過程が優越するためである。ただし、Perylene と Green-Gold は逆の傾向を示す。この傾向は他の報告とも一致する³⁾。

今回調べた塗料のうち、PtOEP/GP197 より圧力感度(大気圧以下)が高い塗料は13種類あった。しかし、温度感度の改善はあまり見られなかった。一般に、温度感度が小さい塗料は、圧

力感度も小さく現われた。13種類の塗料のうちパラジウムを含むポルフィリンは、PtOEPと比較して発光効率が悪い。また、PtOEP/TLCは著しい温度ヒステリシスを示した。

これらの結果を総合すると、基準となるPtOEP/GP197より有望な塗料としては、PtOEP/PS、PtTFPP/GP197、PtTFPP/PSの3種類(図4)が挙げられる。これ以外に、Bath-Ru/FLC(図5)は発光効率がPtOEP/GP197より劣るものの、圧力感度が大きく温度の影響が比較的小さかった。また、Pyrene/RTV(図5)は圧力感度がPtOEP/GP197より劣るものの、温度の影響が比較的小さかった。これらの塗料については、今後さらに試験を続ける予定である。

謝辞

本研究を行なうにあたっては、東京工業大学生命工学科の大倉一郎教授及び李相京氏の協力

を得た。ここに感謝の意を表する。

参考文献

- 1) 神田, 飯島, 浅井, 「PtOEPをベースにした感圧塗料の発光特性」, 第56回風洞研究会議1996年5月または浅井, 神田, 飯島, 「PtOEPをベースにした感圧塗料の発光特性」, 第23回可視化シンポ1995年7月
- 2) S. Lee, K. Asai, & I. Okura, "Optical Oxygen Sensors Based on Phosphorescence Quenching by Platinum Octaethylporphyrin-Polymer System", The 3rd. SPACC Symposium, June 1996
- 3) T. Liu, B.T. Campbell, S.P. Burns & J.P. Sullivan, "Temperature- and Pressure-Sensitive Luminescent Paints in Aerodynamics", Appl. Mech. Rev., vol. 50, no.4, 1997

表2. 圧力感度 (大気圧以下)

種類	消光物質	バインダー			
		GP197	RTV118	PS	TLC
ポルフィリン	PtOEP	0.622	0.657	0.813	0.829
"	PtTFPP	0.813	0.651	0.749	0.722
"	H ₂ TFPP	0.026	0.046	0.041	0.157
"	H ₂ TNMPP	0.070	0.044	0.167	0.189
"	H ₂ TMAPP	0.072	0.139	0.192	0.438
"	Pdhemato	0.544	0.774	0.751	0.284
"	PdTPPS				0.363
"	PdOEP	0.782	0.821	0.794	0.471
ルテニウム錯体	Ru(bpy)	0.022	0.250	0.057	0.489
"	Bath-Ru	0.085	0.266	0.114	0.813
芳香化合物	Perylen	0.012	0.013	0.009	0.334
"	Green-Gold	0.009	0.011	0.011	0.194
"	Pyrene	0.073	0.531	0.159	0.379

表3. 圧力感度 (大気圧以上)

種類	消光物質	バインダー			
		GP197	RTV118	PS	TLC
ポルフィリン	PtOEP	0.399	0.557	0.653	0.304
"	PtTFPP	0.363	0.373	0.433	0.222
"	H ₂ TFPP	0.006	0.024	0.012	0.059
"	H ₂ TNMPP	0.011	0.010	0.037	0.041
"	H ₂ TTMAPP	0.014	0.024	0.034	0.123
"	Pdhemato	0.061	0.167	0.105	0.045
"	PdTPPS				0.164
"	PdOEP	0.125	0.175	0.102	0.567
ルテニウム錯体	Ru(bpy)	0.014	0.115	0.032	0.091
"	Bath-Ru	0.059	0.077	0.087	0.225
芳香化合物	Perylen	0.007	0.008	0.007	0.154
"	Green-Gold	0.001	0.003	0.002	0.048
"	Pyrene	0.017	0.092	0.043	0.140

表4. 温度感度

種類	消光物質	バインダー			
		GP197	RTV118	PS	TLC
ポルフィリン	PtOEP	-2.23	-2.43	-2.17	(-0.39)
"	PtTFPP	-2.21	-1.72	-2.66	-1.28
"	H ₂ TFPP	-0.34	-0.27	-0.37	-0.42
"	H ₂ TNMPP	-0.38	-0.32	-0.60	-0.91
"	H ₂ TTMAPP	-0.52	-0.80	-0.54	-0.85
"	Pdhemato	-1.13	-1.85	-1.66	-0.23
"	PdTPPS				-0.26
"	PdOEP	-1.88	-2.17	-1.63	0.46
ルテニウム錯体	Ru(bpy)	-1.26	-1.65	-0.89	-1.37
"	Bath-Ru	-1.03	-0.88	-1.35	-1.07
芳香化合物	Perylen	-0.24	-0.16	0.00	4.11
"	Green-Gold	-0.02	0.02	0.00	0.49
"	Pyrene	-0.61	-0.27	-0.26	-0.46

表5. 発光効率

種類	消光物質	バインダー			
		GP197	RTV118	PS	TLC
ポルフィリン	PtOEP	基準	○	○	×
"	PtTFPP	○	◎	○	×
"	H ₂ TFPP	○	◎	○	×
"	H ₂ TNMPP	×	×	×	○
"	H ₂ TTMAPP	×	×	×	○
"	Pdhemato	×	×	×	×
"	PdTPPS				×
"	PdOEP	×	×	×	×
ルテニウム錯体	Ru(bpy)	○	○	×	×
"	Bath-Ru	◎	◎	◎	×
芳香化合物	Perylen	×	×	×	×
"	Green-Gold	◎	◎	◎	◎
"	Pyrene	×	○	×	×

◎: 明るい ○: 基準と同等 ×: 暗い

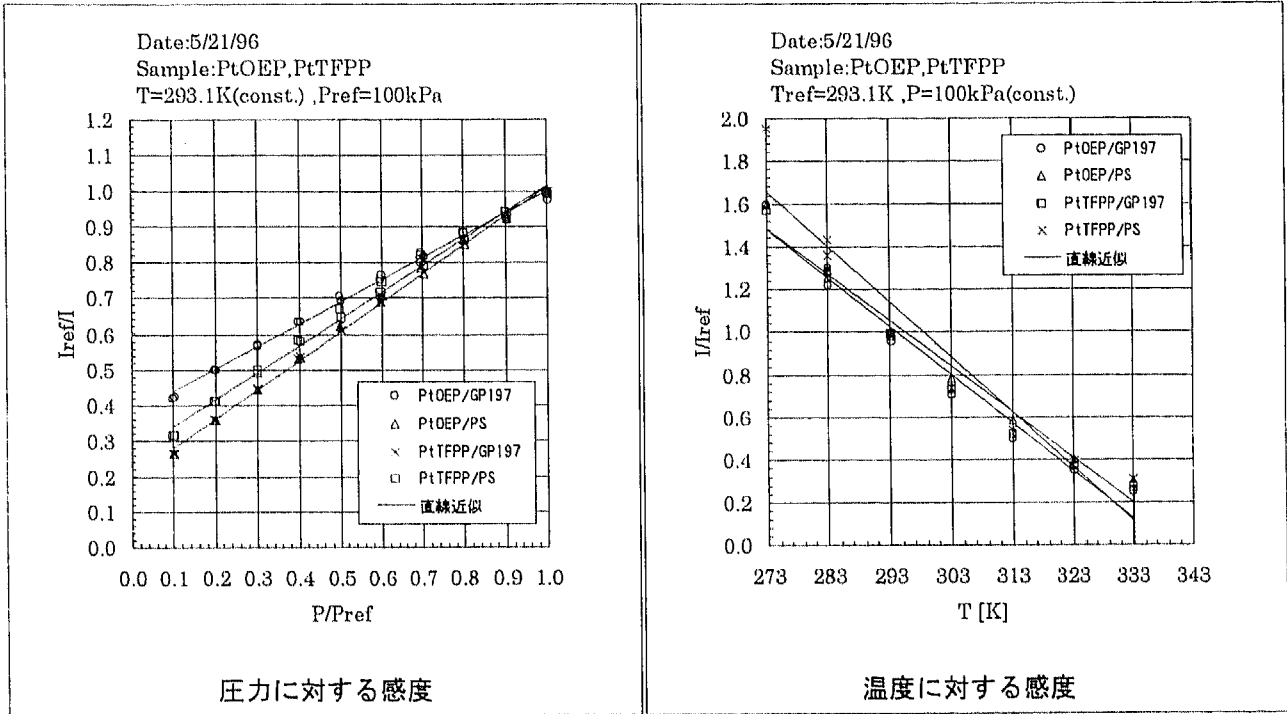


図4. 感圧塗料校正データ (PtOEP/PS、PtTFPP/GP197、PtTFPP/PS)

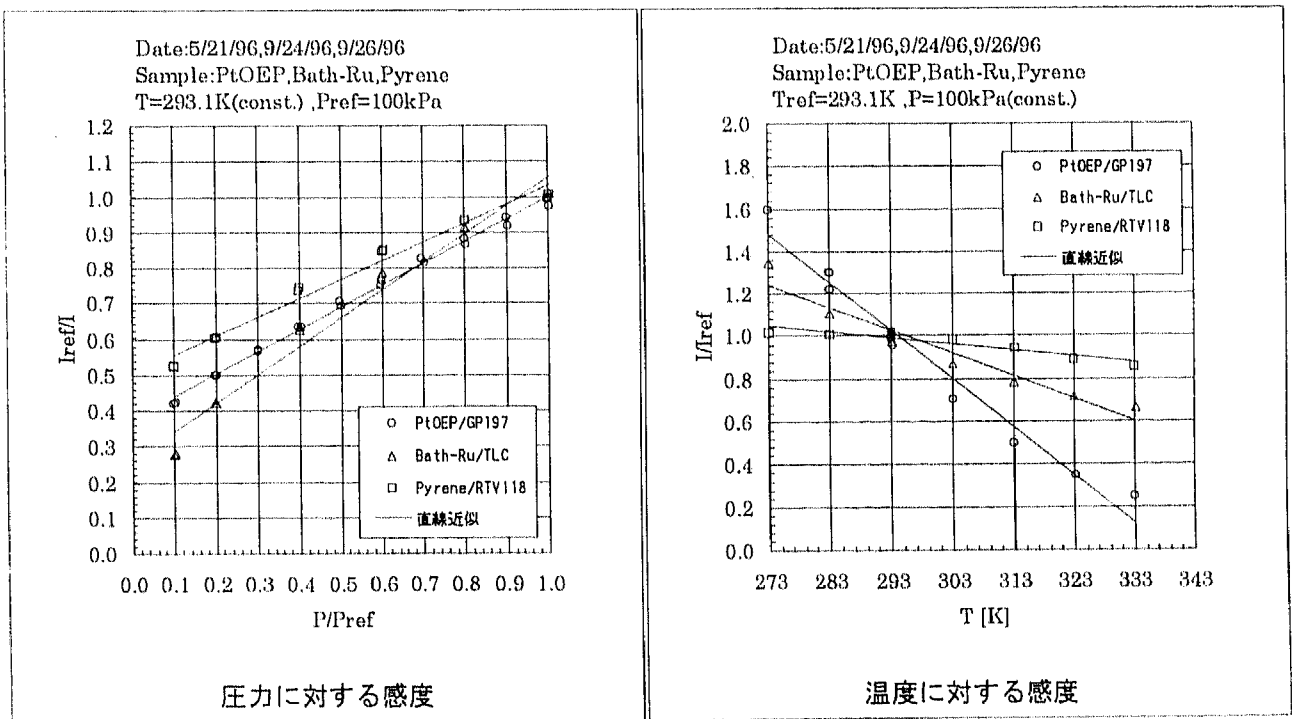


図5. 感圧塗料校正データ (Bath-Ru/TLC、Pyrene/RTV)