

光透過性変化による GFRP の簡易成形モニタリング[†]

葉 名 紀 彦* 轟 章**

Optical Transparency Change Method for Cure Monitoring of GFRP

by

Norihiko HANA* and Akira TODOROKI**

Resin transfer molding (RTM) process is getting popular for fabrications of complicated commercial products made from GFRP at low cost. For the RTM process of complicated components, it is indispensable to do trial and error over and over to find an optimal fabrication process. The trial process is time consuming and that is one of the reasons of the high cost of composites. To overcome this problem, it is useful to monitor the degree of cure of the target GFRP products. In the present study, the luminance change method is adopted for cure monitoring for the polyester-based composite. Polyester resin is usually adopted as matrix resin of the low-cost GFRP products. The polyester resin usually changes its optical property during the curing process. This enables us to monitor the degree of cure by means of the measurements of luminance change of the transmitted light or the reflected light. In this study, we use the system measured with the reflected light. The sensing system employs a LED as a light source and a photodiode as a light power sensor. This low-cost cure-monitoring system is applied to monitoring of the degree of cure of GFRP. The degree of cure is measured by means of commercially available dielectric sensors, and results are compared with the results of luminance change. The effectiveness is confirmed experimentally here.

Key words: GFRP, Cure monitoring, Polyester resin, Luminance change, Reflective index

1 緒 言

GFRP 製品は優れた比強度、比剛性を比較的安価な原材料から製造可能なため民生品に多用されている。この GFRP の成形手法として、型内に設置したガラス繊維に樹脂を注入する樹脂注入成形 (RTM 成形) が注目されている。これは、RTM 成形が複雑形状の中、大型製品の高速成形手法として有用であるからである。この成形手法では樹脂は硬化剤と混合後に型内に注入され、硬化する。このため十分な樹脂含浸の成形条件策定には多くの試行錯誤が必要であり、製造コストを増加させている。この成形条件策定コストを削減するため、樹脂の硬化状態モニタリングが必要となる。また、成形方法によっては製品製造段階での成形条件管理が困難なことから、製品の品質保証にも硬化状態モニタリングは有用である。従来の硬化状態モニタリング手法としては、樹脂の誘電率変化に基づく方法¹⁾光ファイバセンサを用いる方法²⁾などがあげられる。どちらの手法も高価であり、安価な GFRP 製品には適用困難である。

そこで本研究では、GFRP を対象とした安価な硬化状態モニタリング手法の開発を目的とした研究をこれまで行ってきた。GFRP のマトリックスにはポリエステル樹脂が多用されており、このポリエステル樹脂は硬化時に光学的に変化する³⁾この成形中の光学的変化を、樹脂を透過する光の強度変化を測定し、硬化状態を測定する

手法の研究を行ってきた⁴⁾透過光の光強度測定は直流回路で作成可能であるため、安価なシステム構成が可能である。しかし、これまでの透過光強度変化を測定するシステムでは光源と光センサを正確に対向する位置に設置しなくてはならないこと、製品へのセンサの埋め込みによる製品強度などへの影響が考えられる。そこでこの問題を解決し、より簡易にモニタリングを可能にするために、反射光強度を用いた GFRP の硬化モニタリング手法を提案した。反射光を用いた場合、光センサと光源を一つのセンサユニットとして扱うことが可能となる。その為、設置が容易になり、GFRP 内に埋め込む必要性もなくなる。また、小型の光センサ、光源を使用することでセンサを小さく出来るため、製品または治具に設置可能となる。

本研究では提案した反射光強度モニタリングシステムを用いて GFRP 成形時の光透過性変化による成形モニタリングを行う。さらに、広範囲の成形条件で提案システムの適用可能性を実験的に確認する。また、提案システム単体により硬化状態を規定し硬化度を算出した結果を DSC により求めた硬化度、誘電率センサによる硬化度と比較を行い、実用的なシステムの策定を行う。

2 GFRP 成形時の物性変化

GFRP のマトリックスとして多用されるポリエステル樹脂は硬化することにより物性が変化する。ポリエステ

[†] 原稿受理 平成 18 年 8 月 8 日 Received Aug. 8, 2006 ©2007 The Society of Materials Science, Japan

* 学生会員 東京工業大学大学院 〒152-8552 東京都目黒区大岡山, Graduate Student, Tokyo Inst. of Tech., Meguro-ku, Tokyo, 152-8552

** 正 会 員 東京工業大学理工学研究科機械物理工学専攻 〒152-8552 東京都目黒区大岡山, Dept. of Mech. Sci. & Eng., Tokyo Inst. of Tech., Meguro-ku, Tokyo, 152-8552

ル樹脂の硬化とは、樹脂が化学的な反応により架橋構造を形成することである。この架橋構造を形成するために生じる反応熱、架橋構造形成前後での光学的物性の変化により化学的な樹脂の硬化状態が求められる。また、この架橋構造形成により樹脂が液体の状態から固体の状態に変化する。そのため、樹脂自体は粘性変化、体積収縮が生じる。本研究では、樹脂硬化時の光学的変化により生じるGFRPの光学的変化による成形モニタリングを提案する。

2・1 ポリエステル樹脂の硬化度

ポリエステル樹脂の硬化度は架橋構造を形成する化学反応率により定義される。ポリエステル樹脂だけでなく熱硬化樹脂一般において化学的反応率は発熱量により計測される。この硬化反応による発熱の発熱量を求める手法として一般的にDSC(示差走査熱量計)が用いられる⁹⁾本研究では熱流速DSCを使用して実際に実験で使用するポリエステル樹脂の硬化による発熱量を測定した。使用した装置はDSC-60(島津製作所製)である。この熱量から算出した硬化状態の指標を硬化度とする。

2・2 ポリエステル樹脂の誘電率変化

DSCにより硬化度を求める手法は実際の製品成形段階でのリアルタイムモニタリングが不可能なため、工業的には使用されていない。硬化モニタリングシステムとして一般に販売されている唯一のシステムは、硬化による樹脂の誘電率変化を測定するものである。硬化による樹脂の誘電率変化は、樹脂中の双極子の動きが変化し生じる。硬化による粘性の急激な上昇は誘電率に大きな変化を生じさせる。本研究では、硬化状態の指標としてこの誘電率変化による硬化度測定装置Eumetric100A(Holometric Micromet社製)、誘電率センサ066Sを使用した。この誘電率変化により求めた硬化度をCure Indexとする。

2・3 GFRP成形時の光学的変化

GFRPの透明度はガラス繊維とマトリックスとなる樹脂の屈折率差が小さければ小さいほど向上することが今村らによって示されている¹⁰⁾GFRPのマトリックスとして早くから使用されていたため、工業的な要求から透明度の高いGFRPに使用するため、屈折率変化を制御したポリエステル樹脂の開発が行われてきた¹¹⁾その結果として、硬化後の屈折率が強化繊維であるガラス繊維と非常に近いポリエステル樹脂が安価に提供され、一般的に使用されている。そのため、GFRP成形時に樹脂が硬化することによって、GFRPの光学的変化として光透過性が変化すると考えられる。実際にガラス繊維単体、ガラス繊維に不飽和ポリエステル樹脂を含浸直後、成形後において、光がどのように透過するか撮影した結果をFig. 1に示す。Fig. 1の写真は光源の上にガラス繊維を設置し、樹脂を含浸させ撮影した。ガラス繊維単体の場合、光源の光が僅かしか透過していないことがわかる。しかし、樹脂が含まれることにより飛躍的に透過光量が増加し、光透過性の向上が確認できる。次に、本実験で使用する樹脂は樹脂硬化中においてTable 1に示すように屈

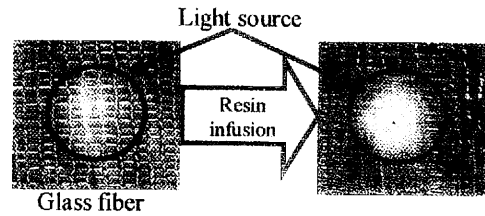


Fig. 1 Optical transparency change when glass fiber is infused with polyester resin.

Table 1 Refractive Index of polyester resin.

Polyester resin	Before cure	Before cure with MEKPO	Cured
S-555	1.5322	1.5310	1.5571

折率が変化する。測定はJISK-7142に基づきアッペ屈折率計を用いて測定を行った。また、本実験で使用したガラス繊維は無アルカリのEガラスで屈折率は1.558である。その為、先に示した樹脂屈折率の結果から成形時のGFRPの透明度が上昇すると考えられる。GFRP成形時の透明度上昇をFig. 2に示す。この写真では文字の書かれたガラス板上に成形中GFRPを設置し、さらにガラス板を設置して樹脂硬化中に写真を撮影したものである。硬化は室温(約20℃)で行い、Fig. 2は硬化開始時、1時間、2時間、4時間、8時間の写真である。硬化が進展し、樹脂屈折率が増加するに従いGFRP下の文字が浮き上がってくる様子がわかる。これにより、本実験で使用するポリエステル樹脂では、樹脂硬化により樹脂屈折率がガラス繊維屈折率に近づくことによりGFRPの透明性が向上することが確認された。この透明度の変化はGFRPの光透過性に影響すると考えられる。

3 反射光強度変化測定システム

3・1 反射光センサ

反射光により樹脂の硬化状態を測定するセンサの概略図をFig. 3に示す。本研究では、光源にスタンレー製表面実装用小型赤色LED(FR1111C)、光センサにシャープ製フォトダイオード(BS500B)を使用する。Fig. 3に示すように、光源と光センサを平行に配置し光源の照射方向と光センサの受光面は同じ方向を向いている。光源、光センサの位置を固定し、硬化収縮によるセンサ-GFRP界

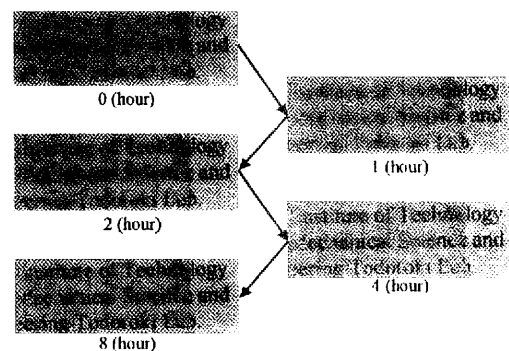


Fig. 2 Transparency change of GFRP during polyester resin curing.

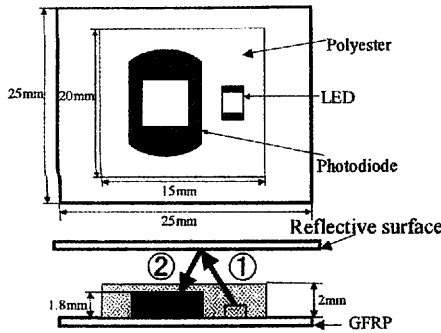


Fig. 3 Reflected light sensor.

面の剥離を防ぐために全体を測定対象と同じ樹脂でコーティングを行う。コーティング樹脂界面での反射光は極僅かしか光センサには入射しないよう光源を設置しているので、Fig. 3 に示すように光源から照射された光①はコーティング樹脂を透過し、センサ外部の反射面で反射し光②となり光センサに入射するものと考えられる。本研究では温度依存性についても検証を行うため、LED 付近に K 型熱電対を設置しており硬化時のセンサ内温度の温度測定を行う。提案センサは測定対象である GFRP 表面に設置するだけでよいので、これまでの透過光強度変化測定システムよりも容易に設置可能である。

3・2 測定システム

測定システムの概略図を Fig. 4 に示す。フォトダイオードに入射した光は Fig. 5 に示す回路により電圧データに変換され、キーエンス製データロガー (NR-2000) により PC で記録する。温度測定にはキーエンス製データロガー (NR-250) を使用する。また、LED 光源には定電流回路を用いた電源回路が接続されている。Fig. 6 に測定方法の概略図を示す。Fig. 6 に示すように、反射光センサを GFRP で作成した型の底面に設置する。このとき、光センサの受光面と光源の照射方向は上面 (ゲルコート側) を向いている。側面をシリコンゴムの型で作成し、上面 (反射面) はゲルコートを設置後、ゲルコートを固定する

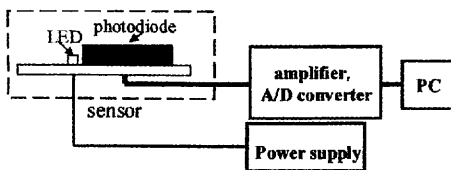


Fig. 4 Reflected light measurement system.

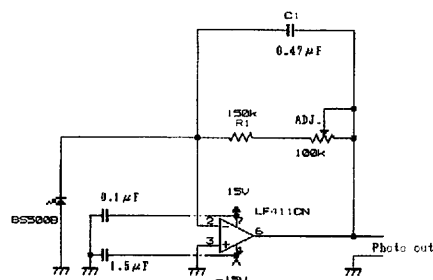


Fig. 5 Luminance measurement circuit.

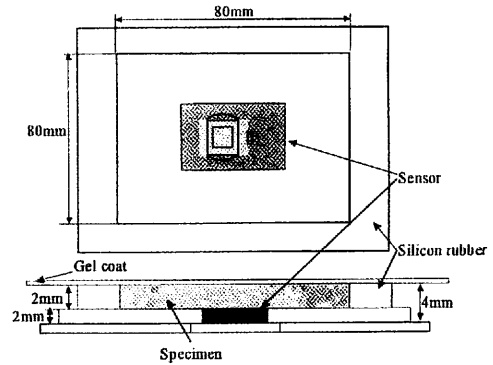


Fig. 6 Experimental setup.

ためにアルミ板を設置する。本実験では、提案センサを型内又は非構造部材 (断熱材など) に埋め込み GFRP 層を挟んで反対側にはゲルコートがある構造を模擬している。そのため反射面にゲルコート層を使用する。Fig. 6 に示すように、シリコンゴム型の領域にガラス繊維を設置後、樹脂を含浸させ試料とする。センサ表面は試料である樹脂に接触している。

4 GFRP 成形時の反射光強度測定

提案した反射光強度測定システムを用いて様々な成形条件での硬化による反射光強度変化の測定を行う。測定対象となる樹脂はポリエステル樹脂 (S-555PT、石川インキ製) を使用し、硬化剤は MEKPO (パーメック N、日本油脂製) を 1.5% 加え攪拌する。ガラス繊維は直交ニットファブリック (WF-800-127、北陸ファイバー製) を 2 層積層する。また、測定時の周囲温度 (硬化温度) は 30℃とする。上記の条件を基準条件とする。本研究で対象となる成形手法では GFRP 表面にゲルコート層を形成するため成形時の反射面はゲルコート層となる。そのため、反射面のゲルコートとして一般的な白色、黒色について実験を行う。さらに、白色ゲルコートを反射面として繊維体積含有率、成形温度を変化させて実験を行う。最後にセンサシステムの光源波長依存を検証するため LED 色を赤色から黄色に変更して実験を行った。硬化状態の指標として同一の樹脂硬化条件により測定した誘電率変化による Cure Index を合わせて示す。

4・1 反射面ゲルコートによる反射光強度変化測定

白色、黒色のゲルコートを反射面に用いて GFRP 成形時の反射光強度を測定した。測定結果を Fig. 7、Fig. 8 に示す。Fig. 7 が白色のゲルコート、Fig. 8 が黒色のゲ

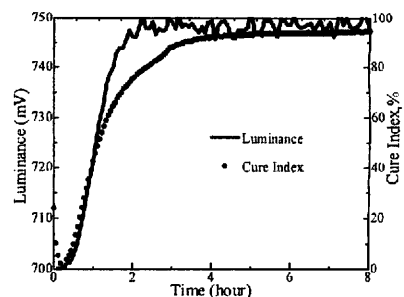


Fig. 7 Reflected light change with white gel coat.

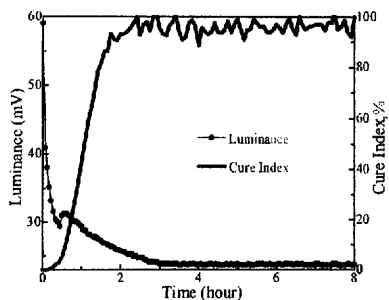
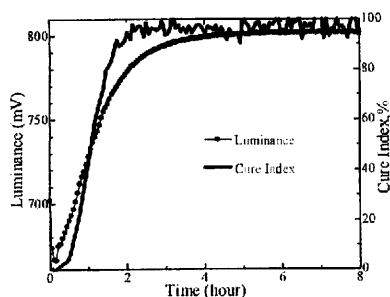


Fig. 8 Reflected light change with black gel coat.

ルコートでの結果である。横軸は測定時間、左側の縦軸は測定輝度、右側の縦軸は誘電率変化により求めた Cure Index である。Fig. 7 より、白色のゲルコートでは硬化の前後で反射光強度が上昇する様子がわかる。Cure Index が増加し始めると共に測定輝度も上昇し測定開始 5 時間程度でほぼ安定している。Fig. 8 より、まず黒色のゲルコートでは白色のゲルコートに比べて測定輝度が一割以下であることがわかる。これは、黒色の反射面ではほとんど光を反射しないためである。したがって、硬化により光透過性が向上すると共に測定輝度が減少していることがわかる。また、白色のゲルコートに比べて一時間程度早く測定輝度が安定するがこれは測定輝度が小さく、測定分解能を下回ったためと考えられる。しかし、白色と同様に硬化に伴い測定輝度が変化しておりどちらの条件でも簡易成形モニタリングセンサとしては十分と考える。以下の実験ではゲルコートは白色とする。

4・2 異なる繊維堆積含有率における測定

センサ光路上の繊維密度が異なる場合に本システムが適用可能か確認するためにこれまで 2 層積層していたガラス繊維を 3 層積層し、他の条件は基準条件と等しく、含浸する樹脂量も等しい条件で反射光強度変化の測定を行った。その結果繊維体積含有率は 2 層では 20%、本実験では 40% となった。RTM 成形で製造される GFRP の繊維体積含有率は一般に 20% ~ 40% 程度である。測定結果を Fig. 9 に示す。横軸は測定時間、左側の縦軸は測定輝度、右側の縦軸は誘電率変化により求めた樹脂の硬化状態である。Fig. 9 より、変化の傾向は 2 層の場合である Fig. 7 とほぼ同様である。この結果から RTM 成形などで一般的な GFRP の繊維体積含有率においても提案システムにより成形モニタリングが可能と考えられる。

Fig. 9 Reflected light change with white gel coat ($V_f: 0.4$).

4・3 異なる成形温度における測定

提案センサシステムが適用可能な温度条件としては光源、光センサの制限により成形時の最大温度が 60℃以下であることが必要となる。しかし、対象としている RTM 成形では硬化時発熱により最大温度が 50℃程度ある。そのため、硬化時の最大発熱温度が 50℃以下になる条件としてこれまでは硬化温度を 30℃として実験を行ってきた。しかし、硬化速度は硬化温度により変化するので、この硬化速度の変化に追従可能か確認するため硬化温度を 40℃での本システムの有効性を検証する。硬化温度以外は基準条件と等しい条件により測定を行った。測定結果を Fig. 10 に示す。横軸は測定時間、左側の縦軸は測定輝度、右側の縦軸は誘電率変化により求めた樹脂の硬化状態である。誘電率センサの急激な立ち上がりと同様に急激に変化し測定開始 4 時間程度でほぼ安定している。このときの光源周辺の最大温度は 47℃であった。この結果から光源、光センサの耐熱温度以下での使用であれば本システムにより反射光強度測定が可能であると考えられる。

4・4 異なる光源波長での測定

提案システムではこれまで赤色の LED を使用してきた。この LED を変更し、測定する光の波長を変化させても本システムが有効か検証するため光センサの受光感度が良好で、赤色 LED とほとんど変わらない値段で市販されている黄色 LED を使用して GFRP 成形時の反射光強度測定を行う。使用する LED はスタンレー製表面実装用小型黄色 LED (FY1111C) である。光源以外は基準条件と同様の条件で実験を行った。測定結果を Fig. 11 に示す。横軸は測定時間、左側の縦軸は測定輝度、右側の縦軸は誘電率変化により求めた樹脂の硬化状態である。Fig. 7 と同様に Cure Index が立ち上がると共に測定輝

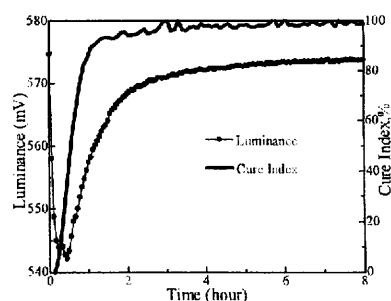


Fig. 10 Reflected light change with white gel coat at 40°C.

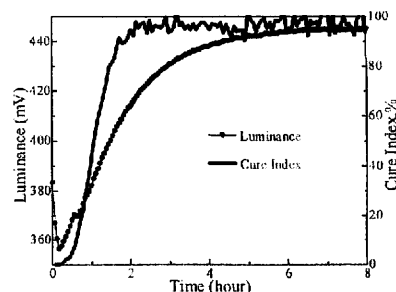


Fig. 11 Reflected light change with orange LED.

度は上昇し、測定開始6時間程度以降ほとんど変化しなくなる。この結果から、赤色のLED同様、黄色のLEDにおいてもGFRP成形時に反射光強度が変化し、簡易成形モニタリングに適用可能と考えられる。

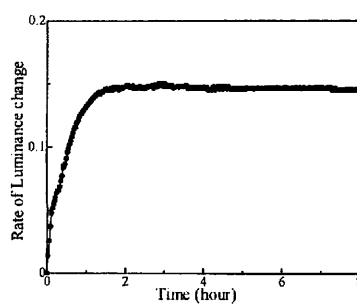
5 反射光強度変化による硬化度

提案システムにより測定した反射光強度変化はシステム単体の測定結果として簡易成形モニタリングとしては十分な精度と考えられる。また、誘電率変化、DSCにより得られる硬化度のデータを初期に測定可能であれば予め測定結果と関係式を求め、硬化状態を推定することが可能である。しかし、誘電率測定、熱量測定が複雑で高価なため並列での測定が困難な場合が考えられる。そこで、本システム単体での硬化状態推定について検討を行う。前節で2種類の光源について測定を行っているため、検討を行う対象として2種類の光源の結果を使用する。

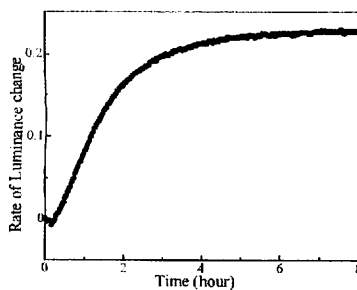
5.1 反射光システムの温度依存性

まず、本システムで測定した反射光強度から樹脂の硬化によってのみ変化する因子を取り出す必要がある。そのため、まず本システムにおいてGFRP成形時の反射光強度変化の測定を行った場合に樹脂の硬化以外の変化要因として成形時の温度変化を考慮する。この温度変化により測定システムの光源輝度(LED輝度)が変化する。そこで、このLED輝度の温度依存性を測定データから削除する。LED輝度の温度依存性は素子データシートに示されているので、Fig. 7、Fig. 11における測定開始時の輝度、熱電対により得たLED周辺の温度から温度変化によるLED輝度変化を計算する。

Fig. 7、Fig. 11の測定輝度と温度によるLED輝度変化の差を測定開始輝度で無次元化した値の時間変化をFig. 12に示す。Fig. 12の(a)は赤色光源のFig. 7より、



(a) Red light source



(b) Yellow light source

Fig. 12 Rate of luminance change without temperature effect of LED.

(b)は黄色光源のFig. 11より計算した結果である。硬化により反射光強度変化は増加しており、傾向としてはそれぞれの測定輝度と大きく変化がないことがわかる。

5.2 反射光強度変化による硬化度

Fig. 12の結果はGFRP成形時の光透過性変化による反射光強度変化である。この結果を横軸センサ内温度で書き直した図がFig. 13である。このFig. 13のそれぞれの図に示した二つの直線は各光源における硬化前の反射光強度変化、常温硬化後の反射光強度変化と温度の関係である。ここで、常温硬化後の直線は常温硬化後に周辺温度を変化させて求めた直線であり、硬化前の直線はFig. 12で測定開始から直線で近似可能な領域から求めたものである。測定した変化率は常温硬化と硬化前の直線の間にある。第2章で述べたように、本実験で使用した樹脂とガラス繊維において、樹脂屈折率は樹脂が硬化するに伴いガラス繊維屈折率に近づき、光透過性が増加する。本実験では反射面に光反射率の高い白色ゲルコートを使用していることから、光透過性が増加すると測定する光強度が増加する。そのため、樹脂屈折率の複合則による硬化度算出方法⁸⁾を適用して、測定した変化率を硬化度により以下の式で仮定する。

$$L_m = \alpha L_{Cured} + (1 - \alpha) L_{Before_cure} \quad (1)$$

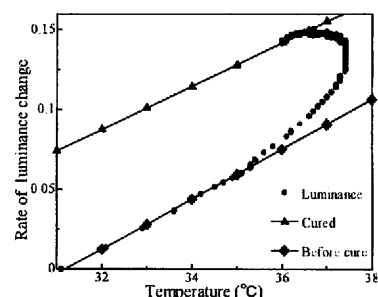
L_m : 測定変化率, L_{Cured} : 常温硬化変化率,

L_{Before_cure} : 硬化前変化率, α : 硬化度

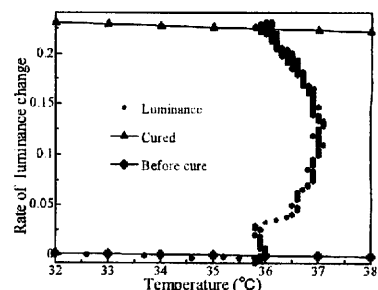
この式(1)から硬化度 α は以下の式で求まる。

$$\alpha = \frac{L_m - L_{Before_cure}}{L_{Cured} - L_{Before_cure}} \quad (2)$$

この式より各光源で求めた硬化度とCure Index、DSCにより求めた硬化度をFig. 14に示す。横軸は測定時間、左側の縦軸が反射光により求めた硬化度、DSCにより求



(a) Red light source



(b) Yellow light source

Fig. 13 Rate of luminance change without temperature effect of LED.

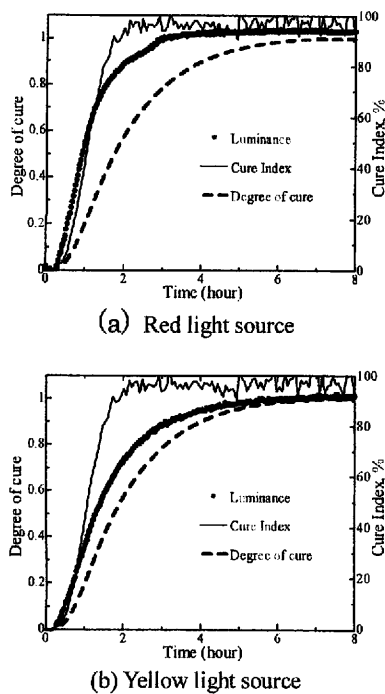


Fig. 14 Degree of cure from reflected light sensor.

めた硬化度、右側の縦軸が Cure Index である。Fig. 14 (a)より、提案システムにより求めた硬化度は、硬化開始の段階では DSC、Cure Index とほぼ同時に増加を開始し、硬化初期には DSC にくらべて上昇が早く Cure Index とほぼ同様に増加している事がわかる。その後硬化度 0.8 程度から変化が緩やかになり誘電率変化に比べて約 2 時間程度遅れて測定開始 4 時間で定常になり硬化度 1 となる。DSC による常温硬化度は測定開始 6 時間程度で定常となることから、誘電率変化により測定される Cure Index に比べて緩やかで、DSC による硬化度よりも急激に変化する結果となった。次に、Fig. 14 (b)より、光源波長を赤色から黄色に変えることによりより DSC に近い測定結果となった。これは、本システムが GFRP における反射光強度変化を測定していることから硬化による変化として樹脂の屈折率変化に大きく影響を受けていると考えられる。以上より、提案システムにより得られた硬化度は硬化状態の指標としては十分であると考え、さらに、光源を黄色に変えたシステムでは赤色の場合よりも DSC による硬化度に近い変化となった。これより、安価に実現可能な可視光波長において提案システム単体での硬化状態の指標を求めることが可能なことが示された。

6 結 言

本研究では、簡易に実現可能な GFRP の新たな硬化モニタリング手法を提案し、有効性の検討を行った。それにより得られた結果を以下に示す。

(1) 反射面での光反射の有無に関わらず提案手法は有効である。

(2) 実用範囲の成形温度、繊維体積含有率で提案手法は有効である。

(3) 黄色 LED を用いることで DSC とほぼ同等の成形モニタリングが可能である。

屈折率の複合則に基づく簡便手法で求めた硬化度を既存手法と比較しその有効性を示し、実用的な簡易硬化度測定手法を得た。

参 考 文 献

- 1) J. G. Kim and D. G. Lee, "Dielectric cure monitoring for glass/polyester prepreg composites", *Composite Structures*, Vol.57, No.1-4, pp.91-99 (2002).
- 2) J. Leng and A. Asundi, "Structural health monitoring of smart composite materials by using EFPI and FBG sensors", *Sensor and Actuators A*, Vol.103, No.3, pp.330-340 (2003).
- 3) H. Tanaka, "Refractive indices of polyester resins and transparency of FRP", *Reinforced Plastics*, Vol.5, No.1, pp.4-9 (1959).
- 4) A. Todoroki and N. Hana, "Luminance change method of cure monitoring", *Reinforced Plastics*, Vol.51, No.10, pp.484-489 (2005).
- 5) J. M. Salla and J. I. Martin, "Dynamic isothermal and residual heats of curing of an unsaturated polyester resin", *Thermochimica Acta*, Vol.126, pp.339-354 (1988).
- 6) K. Imamura and T. Sakaki, "Trial fabrication of FRP of excellent transparency", *Reinforced Plastics*, Vol.4, No.2, pp.53-58 (1958).
- 7) T. Iwahashi, M. Yamazaki and T. Fujita, "Production of transparent glass fiber reinforced resin", JP.S54-078787 (1979).
- 8) A. Cusano, G. Breglio, M. Giordano, A. Calabro, A. Cutolo and L. Nicolais, "An optoelectronic sensor for cure monitoring in thermoset-based composites", *Sensors and Actuators*, Vol.87, No.3, pp.270-275 (2000).