

## ■ 論

## 文

## 透過光強度変化によるGFRPの成形モニタリング

## Luminance change method for cure monitoring of GFRP

轟 章\*1, 葉名 紀彦\*2

Akira Todoroki, Norihiko Hana

Cure monitoring is indispensable for resin transfer molding process of GFRP products. In the present study, polyester resin is adopted for matrix resin of the GFRP components. The polyester is usually adopted as matrix resin of the low-cost GFRP products. Several methods for the cure monitoring are, however, expensive for the GFRP products. In the present study, therefore, luminance change method is adopted for cure monitoring for polyester resin. The polyester resin usually changes its optical property during curing process. Most of polyester resin system uses curing agent of dark color and the color vanishes with the progress of cure of the polyester resin. This enables us to monitor the degree of cure by means of measurements of luminance change of the transmitted light. In the present study, the sensing system employs a LED as a light source and plastic optical fibers as light paths. A photodiode is adopted as a light power sensor. This low-cost cure-monitoring system is applied to monitoring of degree of cure of polyester resin. 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, Polyester resin, Transmitted light, Luminance change, Cure monitoring

## 1. 緒 言

GFRP製品は優れた比強度, 比剛性を有し, 原材料は比較的安価なため民生品に多用されている。近年, 複雑形状の高速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) や真空成形が目ざされている。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, 樹脂の硬化度モニタリングが重要である。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度モニタリングは重要である。従来の硬化度モニタリング手法としては, 樹脂の硬化による粘性変化を誘電率変化として測定する方法<sup>1)</sup>, 光ファイバひずみセンサを用いた樹脂の硬化収縮を測定する方法<sup>2)</sup>などがあげられるが, いずれも高価である。光ファイバを用いた硬化収縮を測定する手法は数千万円, 市販されている誘電率センサは, 使い捨てるセンサ部分が数千円, 測定装置が数百万であり安価なGFRP製品には適さない。

そこで本研究では, GFRPに適用可能な安価な硬化モニタリング手法の開発を目的とする。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な変化が生じる。この光学的変化により, 成形中の樹脂を透過する

49th FRP CON-EX2004協会賞 (論文賞) 受賞

原稿受付 2005. 3. 10, 受理 2005. 8. 25

\* 1 東京工業大学 Department of Mechanical Sciences and Engineering Tokyo Institute of Technology

\* 2 東京工業大学大学院 Graduate student of Tokyo Institute of Technology

光の強度変化を測定することで、硬化状態を測定する。透過光の強度測定回路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。

本研究では、硬化による透過光強度変化を用いたGFRPの硬化モニタリング手法を確立するため、安価なGFRP製品に多用されるポリエステル樹脂をマトリックス樹脂として、マトリックス樹脂単体、GFRPでの硬化による透過光強度変化を測定する。また、硬化状態として市販センサとして使用されている誘電率センサとの並列測定により硬化状態との関連性について実験的に検討を行った。さらに、これまでGFRPにおいて透過光強度変化によるひずみ・損傷モニタリング手法<sup>3)</sup>が研究されており、今後、本研究では同一システムによる硬化、ひずみ、損傷の統合モニタリングシステムの開発を目標としている。そのためのGFRPへの適用方法についても検討を行った。

## 2. 硬化によるポリエステル樹脂の変化

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変化が生じる。ポリエステル樹脂の硬化とは、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。そのため、樹脂が液体の状態から固体の状態に変化する。これにより、樹脂自体の粘性変化、体積収縮を生じさせる。さらに、架橋構造を形成するために生じる反応熱、光学的特性の変化が上げられる。本研究では、硬化時の変化として光学的変化に注目した。また、硬化状態の把握のため、樹脂の誘電率変化により硬化状態を測定するシステムを使用する。

### 2.1 ポリエステル樹脂の光学的変化

ポリエステル樹脂の光学的変化として代表的なものに、ポリエステル樹脂単体の屈折率変化が上げられる。ポリエステル樹脂の屈折率は硬化反応が進むにつれて増加することがこれまでの研究で明らかにされている<sup>4)</sup>。また、工業的に使用される硬化剤や樹脂自体に着色剤が使用されていることが多いため、この着色剤による色変化がある<sup>5)</sup>。この光学的変化が透過光強度に与える影響としては、屈折率が違う境界面では光の透過率に境界面を形成する二つの物質の屈折率差が影響することがあげられる。本研究では、この硬化による透過光強度変化を用いて、硬化モニタリング手法を提案する。

### 2.2 ポリエステル樹脂の誘電率変化

ポリエステル樹脂の硬化度は、樹脂の硬化過程における発熱量で定義されている。一般的には示差走査熱量計(DSC)を用いた熱分析により樹脂の発熱量を測定し、硬化度を求める<sup>6)</sup>。しかし、この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、樹脂の粘性変化によって生じる。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)を使用した。

### 2.3 GFRP成形時の光学的変化

GFRPの光透過性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<sup>7)</sup>。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性の高い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<sup>8)</sup>。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成形時に樹脂が徐々に硬化することによって、GFRPの光透過性は増加していくと考えられる。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図1に示す。図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、樹脂が含浸することにより飛躍的に透過光量が増加し、硬化することによって透過光量が増加していることが確認できる。

## 3. 実験方法

本研究では不飽和ポリエステルとしてユピカ5100(日本ユピカ社製)を、硬化剤はパーメック(赤色着色剤入り)を使用する。不飽和ポリエステルと硬化剤との重量比は100:1とし、十分攪拌する。GFRPを成形する際に使用するガラス繊維は、図2に示したよ

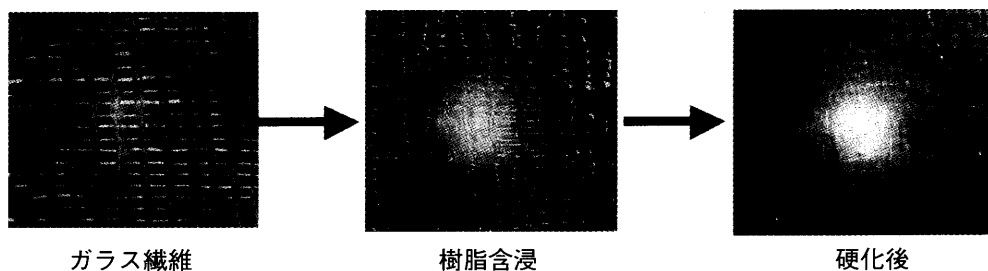


図1 樹脂含浸、樹脂硬化による透過光の変化

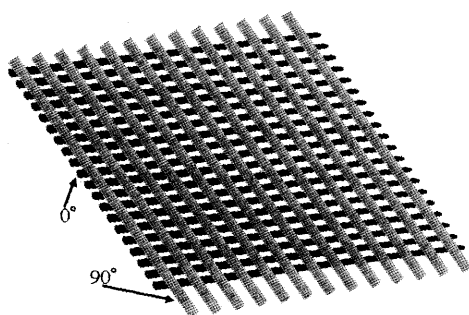


図2 ニットファブリック

うに繊維方向が直交するように積み重ねられ、それをポリエステル繊維で拘束したニットファブリック WF800-127 (FRPサービス社製) を使用する。硬化条件は全ての実験において加圧は行わず、樹脂単体では周囲温度を変化させて実験を行うが、GFRP成形では室温 (25℃) で行った。

### 3.1 樹脂単体用の実験方法

実験装置の概略図を図3に示す。本研究では、光源に赤色LED ( $\phi$  5 mm), 光センサにフォトダイオードBS500B (Sharp社製) を使用する。また、樹脂単体での測定における測定方法として図4に示す測定部を樹脂内に埋め込み、光源、光センサへの光路としてプラスチックコア光ファイバ  $\phi$  1 mm (三菱レイヨン社製) を使用する。透過光の強度変化はフォトダイオードにおいて電流変化となり、図5に示す電流電圧変換回路により電圧データに変換され、データロガーNR-2000 (キーエンス社製) によりPCで記録する。図4の測定部は、光路である光ファイバを測定対象である不飽和ポリエステル樹脂でコーティングし樹脂が硬化した後、光ファイバを樹脂ごと切断し、製作する。また、硬化状態の指標として誘電率センサもポリエステル樹脂内に入れ、硬化度の測定を並列で行った。周

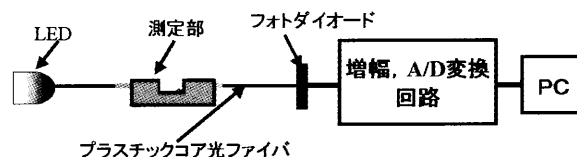


図3 実験装置の概略図

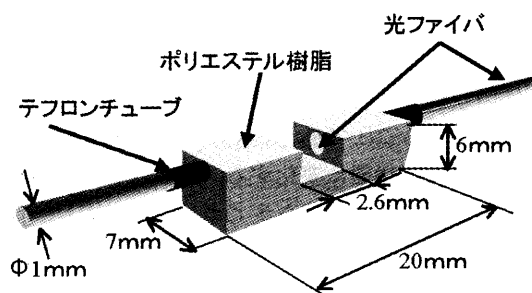


図4 測定部

囲温度は25℃と40℃において実験を行った。透過光を測定するこれらの装置は、PC、データロガーを除くと、5千円以下で実現可能である。さらに、使い捨てとなるセンサ部分はプラスチックコア光ファイバが非常に安価なことから500円以下で製作可能である。条件の策定後はPCやデータロガーは不要であるので、簡単なコンパレータ回路を接続する1万円以下のシステムだけで硬化モニタリングが可能となる。

### 3.2 GFRP用の実験方法

実験装置の概略図を図6(a)に示す。光源、光センサを樹脂が含浸する前のガラス繊維内に設置し、樹脂を含浸させて硬化による透過光強度変化を測定する。使用するLEDは埋め込みやすい角型赤色LED (3 mm × 4 mm × 1 mm, 図6(c)) の物を使用する。光

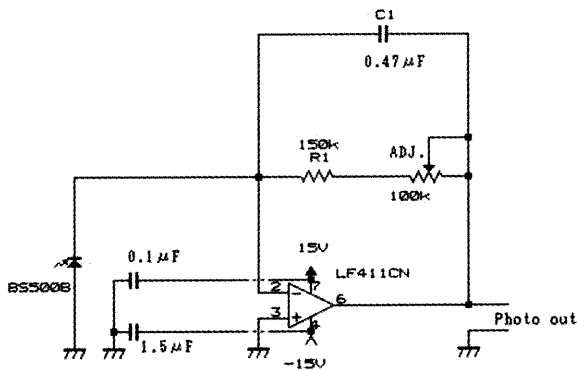
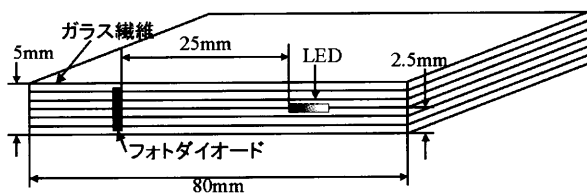
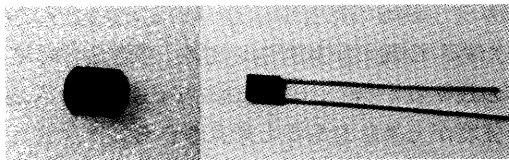


図5 光測定回路



(a) 測定方法の概略図



(b) フォトダイオード (c) 角型LED

図6 GFRPへの測定方法

センサは樹脂単体のシステムと同様のもの(図6(b))を使用し、図5に示す回路に接続され、データロガー、PCを用いて光強度を測定する。ガラス繊維はニットファブリック(図2)をフォトダイオードが埋まるよう6層積層している。この実験条件においても、硬化状態の指標として誘電率センサによる測定を行っている。装置のコストは使い捨ての部分500円以下、測定装置は樹脂単体と同様に5千円以下である。

### 3.3 GFRP用測定装置の改良

GFRPに適用するにあたり、市販のフォトダイオードは大きさが7.8mm×5.8mm×1.8mmとなることから、埋め込むとガラス繊維がその周辺で切断または屈曲してしまうため同一システムによるひずみ・損傷モニタリングへの適用には適切でない。また、製品自体の強度低下も考えられる。そこで、ガラス繊維に与え

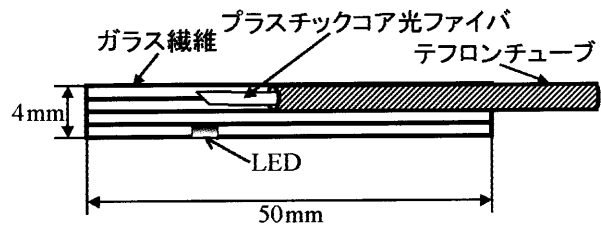


図7 プラスチックコア光ファイバによる測定方法

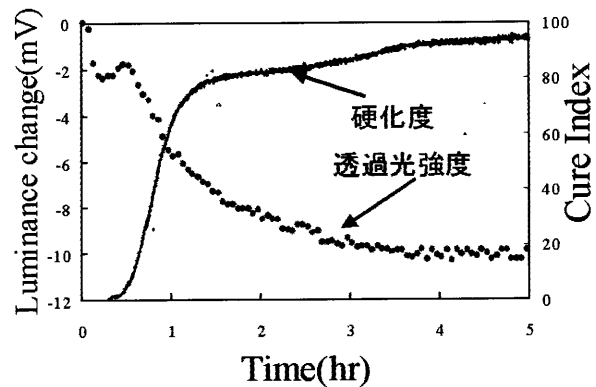


図8 ポリエステル樹脂の硬化による透過光強度変化

る影響を少なくするため、光センサを外部(例えばゲルコート内や型内)に設置し、GFRP内には樹脂単体の装置で使用したプラスチックコア光ファイバ(Φ1mm)を埋め込んで透過光をGFRP外部まで伝送する。プラスチックコア光ファイバは樹脂単体のシステムと同様に光センサに接続する。また、ここではこれまで使用してきたLEDでは大き過ぎるため、小型の表面実装用のLED(0.8mm×1.6mm×0.8mm,スタンレー社製)を使用する。実験装置の概略図を図7に示す。LEDと光ファイバの間にはニットファブリックが二層あり、全体で4層使用している。また、光ファイバの先端を斜めにカットし光源からの光に対して受光面積を広げた。この実験条件においても、硬化状態の指標として誘電率センサによる測定を行っている。装置のコストはフォトダイオードを埋め込まないため、使い捨ての部分が300円以下となる。

## 4. 結果と考察

### 4.1 樹脂単体での結果

図8に室温での硬化度と透過光強度変化の測定結果を示す。横軸は測定時間、左側の縦軸が透過光強度の

変化量、右側の縦軸が誘電率センサにより得た硬化度である。硬化度が上昇すると透過光強度は減少する傾向を示している。また、硬化が終了したと考えられる硬化度90%以上では、透過光強度も変化していないことがわかる。

これは、硬化により樹脂の屈折率が変化し、プラスチックコア光ファイバの屈折率(1.49)から離れたため、樹脂に光を伝達しているプラスチックコア光ファイバとの屈折率差により、樹脂への光の入射時と透過光がプラスチックコア光ファイバに入射時の反射光が増加したためと考えられる。

さらに、この結果から透過光強度変化と硬化度の関係を硬化度20%~80%までの領域を主にシグモイド関数で近似する。近似式を以下に示す。

$$y = \frac{e^{0.55x-2.54}}{1+e^{0.55x-2.54}} \quad (1)$$

y: 硬化度 x: 透過光強度変化の変化量

この式(1)を用いて、硬化時の周囲温度を常温から40℃に変えて再度実験を行い、誘電率変化から求めた硬化度と透過光強度変化量を式(1)に代入し求めた硬化度の結果(室温の結果から得た透過光による硬化度実験式の値)を図9に示す。横軸は測定時間、縦軸が誘電率センサにより得た硬化度である。図中の丸印が透過光強度変化から求めた硬化度、図中の実線が誘電率センサにより求めた硬化度である。誘電率変化により測定した硬化度から、硬化に必要な時間はこれ

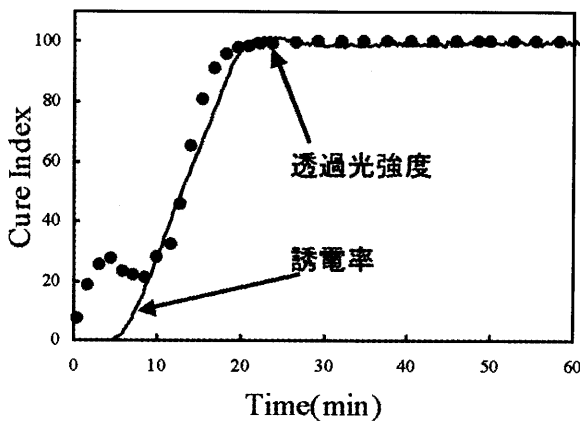


図9 透過光強度変化により求めた硬化度

までに比較して周囲温度が上昇したことにより若干早くなっている。常温での実験式から求めた透過光による硬化度が誘電率から実測した硬化度にほぼ一致している。このことから、安価な簡易硬化モニタリング装置としては十分な精度と考えられる。

#### 4.2 GFRPでの測定結果

図10に光源、光センサの両者をGFRPに埋め込んで測定した透過光強度変化と誘電率センサで実測した硬化度の結果を示す。横軸は測定時間、左側の縦軸が透過光強度の変化量、右側の縦軸が誘電率センサにより得た硬化度である。硬化度が上昇すると共に透過光強度は上昇していることがわかる。また、硬化が十分となった硬化度80%以上では、大きな透過光強度の変化は生じていない。硬化に伴う透過光強度の増加は、樹脂単体の実測結果と逆の結果を示している。この理由として、GFRPの硬化時の透明度変化が関係すると考えられる。前述のように、GFRPの透明度はガラス繊維の屈折率にポリエステル樹脂の屈折率が近づくことで上昇する<sup>7)</sup>ことが明らかにされている。現在市販されているポリエステル樹脂は、硬化により樹脂の屈折率がガラス繊維の屈折率に近づくようになっている。このため、今回の実験においても、硬化に伴いGFRP全体の透明度が増し、これによってGFRPを透過する光の強度が上昇したのと考えられる。

また、硬化前の樹脂でも空気より屈折率がガラス繊維に近いので、図1で示したように樹脂が含浸することにより、透過光強度は著しく増加する。樹脂含浸が不十分で、センサ測定領域に樹脂が含浸しない場合透過光強度は増加せず、本システムにより含浸不良の発見が可能である。

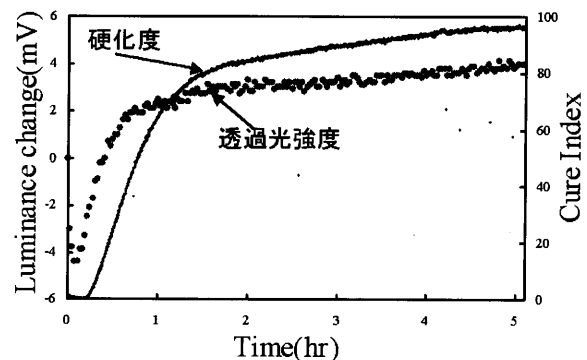


図10 GFRPの硬化による透過光強度変化

### 4.3 光ファイバを用いたGFRPでの測定結果

図11に光ファイバを使用して、GFRPの硬化による透過光強度変化を測定した結果を示す。横軸は測定時間、左側の縦軸が透過光強度の変化量、右側の縦軸が誘電率センサにより得た硬化度である。光センサを埋め込んだ結果と同様に硬化が進展するにつれて透過光強度は上昇している。

図10の透過光強度変化と硬化度の関係式を硬化度20%~80%までの領域を主にシグモイド関数で近似すると以下の式が得られる。

$$y = \frac{e^{1.2465x-1.9099}}{1+e^{1.2465x-1.9099}} \quad (2)$$

y: 硬化度 x: 透過光強度変化の変化量

この式(2)を用いて、図11の透過光強度変化から硬化度を求め、その結果を誘電率センサの値との比較を図12に示す。横軸は測定時間、縦軸が誘電率センサにより得た硬化度である。型内部の樹脂流動の検知に重要な硬化度20%から80%程度でよい精度で一致し、それ以降では透過光強度は実際の硬化度より早く飽和する。型内の流動条件策定用の安価な簡易硬化モニタリングとしては十分な精度と考えられる。

## 5. 結 言

本研究では、安価に実現可能なGFRPの新たな硬化モニタリング手法を提案した。まず、安価なGFRPのマトリックスとして多用されるポリエステル樹脂単体において硬化による透過光強度変化を測定し、硬化度との関連性を確認した。さらに、室温での透過光強度変化と硬化度との関係から求めた式を適用して、周囲温度40℃で硬化度を透過光強度変化から十分な精度で求められることを確認した。また、GFRPに光源、光センサを埋め込み、透過光強度変化を測定し、硬化による透過光強度変化と硬化状態の関連性を確認した。本手法では樹脂の含浸不良の判定も可能である。さらに、硬化モニタリングに使用したセンサを成形後にひずみ・損傷モニタリングに適用するため光センサを外部に設置し、光路としてプラスチックコア光ファイバを使用したシステムを使用し硬化による透過光強度変化の測定を行い、硬化状態との関連性を確認した。ま

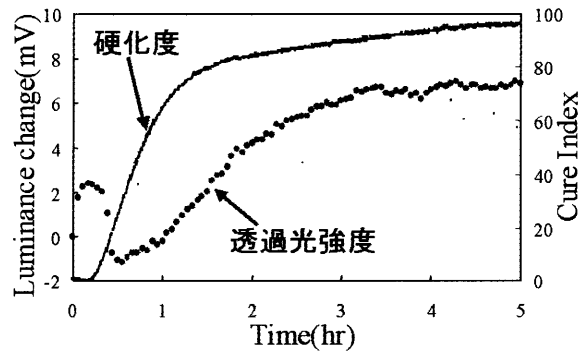


図11 光ファイバを用いた測定結果

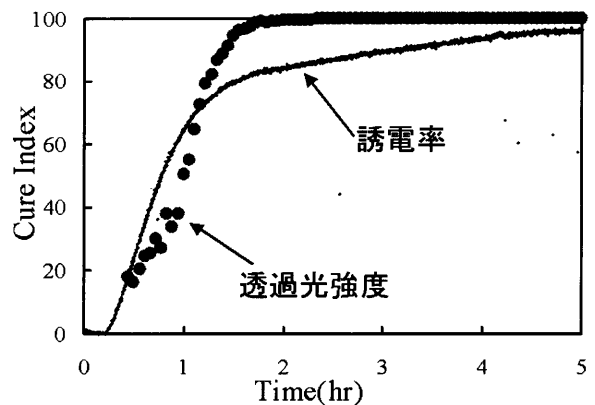


図12 透過光強度変化により求めた硬化度

た、光センサ埋め込みにより求めた透過光強度変化と硬化度の関係から求めた式を適用して硬化度を求め、簡便な装置で許容される精度で簡便に硬化度が求められることを確認した。

### 参考文献

- 1) Kim JG and Lee DG, J.Comp.Str., 57, 91-99 (2002)
- 2) 高坂達郎, 非破壊検査, 52,182-187 (2003)
- 3) Akira Todoroki, Yasuyuki Tanaka and Yoshinobu Shimamura, J.Composite Science and Technology, 63, 273-281 (2003)
- 4) 田中久雄, 強化プラスチック, 5, 4 (1959)
- 5) 轟章, 葉名紀彦, FRPシンポジウム講演論文集, 第33回, 302-304 (2004)
- 6) P.B.Zetterlund, A.F.Johnson, Thermochemica Acta, 289, 209-221 (1996)
- 7) 今村国治, 酒寄輝夫, 強化プラスチック, 4, 53 (1958)
- 8) 山崎正弘 (1979), 日本, 昭54-78787