

平成 21 年 6 月 19 日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19760074
 研究課題名 (和文) 光ファイバを用いた空間選択的高速測定法による光硬化 FRP の硬化進展モニタリング
 研究課題名 (英文) MONITORING OF CURE PROCESS OF LIGHT-CURABLE FRP BY FAST AND DISTRIBUTED MEASUREMENT METHOD USING OPTICAL FIBERS
 研究代表者
 高坂 達郎 (KOSAKA TATSURO)
 大阪市立大学・大学院工学研究科・講師
 研究者番号：80315978

研究成果の概要：

本研究では、光ファイバ屈折率測定を用いた任意の微小領域での硬化度リアルタイム測定法を提案し、複数の光ファイバを用いたアレイ型センサを設計して、複数の位置における硬化度を同時にモニタリングする手法を開発した。開発されたアレイ型センサを用いて紫外線硬化樹脂の硬化進展の深さ分布の測定を行い、硬化度分布のリアルタイム測定が可能であることを示した。また、一点の測定結果からも任意位置の硬化進展が予測可能であることを示した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2008 年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：材料設計・プロセス・物性・評価

1. 研究開始当初の背景

近年、紫外線硬化樹脂をマトリクスに用いた FRP (繊維強化樹脂) が、省エネルギー、低い成形コスト、低い熱残留応力などの利点から注目されている。しかしながら、紫外線硬化樹脂は照射面から内部方向に分布を持って硬化が進展するため紫外線硬化 FRP の成形条件の最適化は難しく、高品質な FRP を製造する上では問題となる。よって、紫外線硬化 FRP の硬化状態を分布的に測定する手法は、成形条件の最適化という観点から非常に重要である。紫外線硬化樹脂の硬化モニタリング手法についてはさまざまな手法が提案・実用化されてきたが、ほとんどの手法は少量のサンプルの硬化進展をモニタリングすることを目的としたものであった。そのため、硬化進展分布が大きく生じると懸念され

る実製品に適用可能な手法の開発は不十分であった。

2. 研究の目的

本研究では、樹脂の硬化進展をリアルタイムで分布的に測定する方法を開発することを目的として、センサの設計・製造とその有効性の実験的検証を行った。具体的な目的を以下に示す。

(1) 光ファイバ屈折率測定手法を応用して、複数の光ファイバを用いたアレイ型センサを開発する。

(2) 開発したアレイ型センサを用いて、硬化進展分布が大きく生じる紫外線硬化樹脂の深さ方向の硬化度測定を行い、本センサの有効性を実験的に検証する。

3. 研究の方法

(1) 光ファイバによる硬化度評価法 本研究で用いた光ファイバ屈折率測定では、図1に示すような、端部を平面に切断・研磨した光ファイバと樹脂の境界面におけるフレネル反射を利用する。

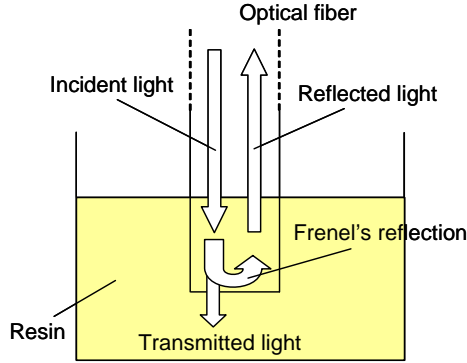


図1 光ファイバを用いた屈折率測定

このとき、光の反射率 R は以下の式で得ることができる。

$$R = \frac{I - I_b}{I_i} = \frac{(n_g - n)^2}{(n_g + n)^2} \quad (1)$$

ここで、 I は検出される光強度、 I_i は入射光強度、 I_b は端面に達する前に光検出器に戻る光の強度、 n_g はガラスの屈折率、 n は被測定材料の屈折率である。この屈折率測定法においては、測定するファイバやセッティングによって変化する I_i の影響を取り除くために光出力変化 ΔI に着目した。ある基準状態での樹脂の屈折率を n_s 、それに対する光出力を I_s とする。屈折率が n_s から $n_s + \Delta n$ に変化するとき、光出力が I_s から $I_s + \Delta I$ に変化するものと定義する。 n_r を参照用の被測定材料の屈折率、 I_r を参照用の被測定材料において検出される光出力とし、

$$n_g + n_r = a_1, \quad n_g - n_r = a_2, \quad (2)$$

$$n_g + n_s = b_1, \quad n_g - n_s = b_2, \quad v = \Delta I / (I_r - I_b)$$

とすれば、被測定材の屈折率変化 Δn は、

$$\Delta n = \frac{b_1(a_1^2 b_2(b_1 + b_2) + a_2^2 b_1^2 v \pm a_1(b_1 + b_2)\sqrt{a_1^2 b_2^2 + a_2^2 b_1^2 v})}{a_1^2(b_1^2 - b_2^2) - a_2^2 b_1^2 v} \quad (3)$$

と表される。ここで、参照用として空気の光出力を用いれば、 $I_r \gg I_b$ であるので、 $v = \Delta I / I_r$ となる。すなわち、光センサの個体差を排除することができる。ここで、 v を正規化反射光強度変化と呼ぶ。

硬化前後の樹脂の屈折率 n_0 と n_1 を線形的に結びつける状態遷移パラメータとして、任意の硬化度 α における屈折率 n_α を以下のよう

に定義する。

$$n_\alpha = n_0(1 - \alpha) + n_1\alpha \quad (4)$$

樹脂の屈折率は温度によっても変化し、その大きさは無視できない。従って、測定した屈折率変化のうち硬化度変化に伴う変化分のみを用いて硬化度評価を行う必要がある。樹脂の屈折率は温度の変化に対し線形的に変化することを考慮し、温度 T_s における未硬化の樹脂の屈折率を基準とすれば硬化度 α は以下の式で表すことができる。

$$\alpha(t) = \frac{\Delta n(t) - \frac{dn_0}{dT}(T - T_s)}{\Delta n_1 + \frac{dn_1}{dT}(T - T_e) - \frac{dn_0}{dT}(T - T_s)} \quad (5)$$

ここで、 T_s は初期温度であり、 T_e は硬化終了時における温度、 dn_0/dT 、 dn_1/dT はそれぞれ未硬化および硬化後の樹脂の温度依存性、 $\Delta n(t)$ は時間 t における屈折率変化、 Δn_1 は硬化終了時における屈折率変化である。よって、 $\Delta n(t)$ を測定することにより任意の時間における硬化度を得ることができる。

(2) 光ファイバアレイ型屈折率センサの開発 本研究では、複数の光ファイバをある間隔で並べてその相対位置を固定したセンサを開発した。まず、図2に示すように、3本の光ファイバの先端部の皮膜を剥いだものを1mm間隔で並べ、これをエポキシ樹脂で固めて、 $20 \times 10 \times 3 \text{ mm}$ のサイズの直方体形状に切り出した。光ファイバ個々の特性ができるだけ同じになるように、切り出したセンサの光ファイバ端面露出部に鏡面研磨を行った。光学平面度の状態は、光スペクトラムアナライザを用いてフィゾー干渉計を構成することによって確認した。

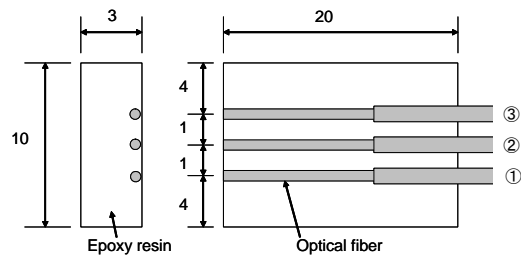
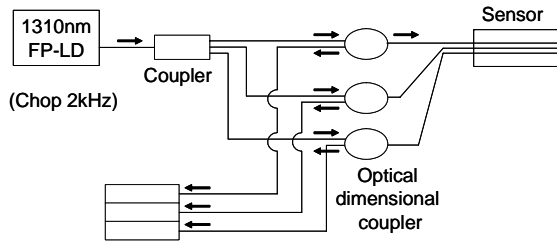


図2 アレイ型屈折率センサの形状

図3に、光強度測定システムを示す。光ファイバによる光強度測定を同時に3チャンネルで行うため、光強度測定に多チャンネル対応型の光パワーメータを用いた。光源には中心波長 1310 nm のFP-LDを使用した。光源から出た光を多チャンネルカップラによって各光ファイバに等分配し、光方向性結合器を通して反射光をフォトディテクタで測定した。



Multi channel photo detector

図3 アレイ型屈折率センサを用いた多点同時測定システム

(3) 紫外線硬化樹脂の硬化度分布モニタリング センサおよび実験装置を図4に示す。本試験では、アレイ型センサの構造を簡略化したセンサを作製し、紫外線硬化樹脂に紫外線を照射したときの硬化度分布モニタリングを行った。なお、今回は光源に中心波長1550nmのSLDを使用した。プラスチック片に、片面から光ファイバを、その反対の面から熱電対を上下端から1mm空けて1mm間隔で接着した。光ファイバと熱電対は共に上から順に1、2、3と番号をつけて呼ぶことにする。実験では、このセンサをファイバと熱電対が垂直に並ぶように樹脂中に設置した。よって、測定深さは表面から順に1、2、3mmとなる。紫外線照射強度は5mW/cm²となるように調整し、照射時間は4時間とした。樹脂容器は容器壁面で反射した光の干渉を避けるため、ファイバの向かいの面は45度に傾けた。

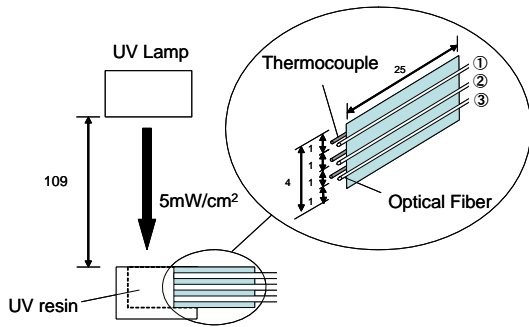


図4 簡易アレイ型屈折率センサとそれを用いた紫外線硬化樹脂の深さ方向硬化度分布測定実験システム

4. 研究成果

(1) アレイ型屈折率センサの性能確認試験 本研究ではまず、アレイ型屈折率センサを設計・製造し、その性能確認試験を行った。センサの性能確認のために、シリコンオイルの熱変化に伴う屈折率変化と、熱硬化性樹脂の硬化度を測定した。シリコンオイルを用いた性能確認試験では、3本の光ファイバから得られた正規化反射光強度変化 v の時間履歴が、同じ振る舞いをすることが確認され、本センサで良好な精度で屈折率測定が可能で

あることが示された。次に図5にエポキシ樹脂の硬化度と温度の時間履歴を示す。図から、樹脂の硬化進展が3本の光ファイバで同じように測定できていることが分かる。このことから本センサを用いて液体の屈折率測定と樹脂の硬化モニタリングが可能であることが分かった。

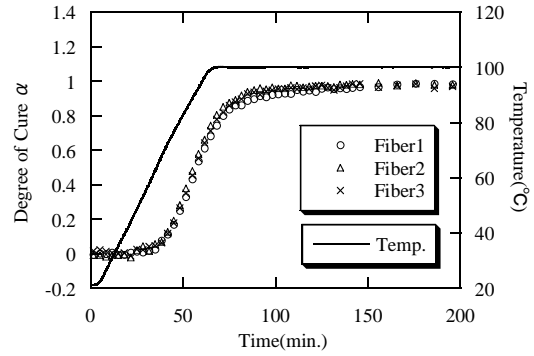


図5 アレイ型屈折率センサを用いたエポキシ樹脂の硬化度測定

(2) アレイ型屈折率センサの性能確認試験 得られた温度と屈折率の時間履歴から、硬化度を求めた。その結果を図6に示す。図より、全てのセンサの出力において硬化度上昇開始点が紫外線照射開始点から約数分ほど遅れることが分かる。硬化反応は紫外線照射開始から40分程度で急激に進行して硬化度0.8を超え、その後緩やかに進行し、4時間の照射によって全てのセンサで硬化度はほぼ1に達した。20分における硬化度を比較すると、1番は0.8、2番は0.7、3番は0.6であり、浅い場所の方が硬化が早く進んでいることが分かった。

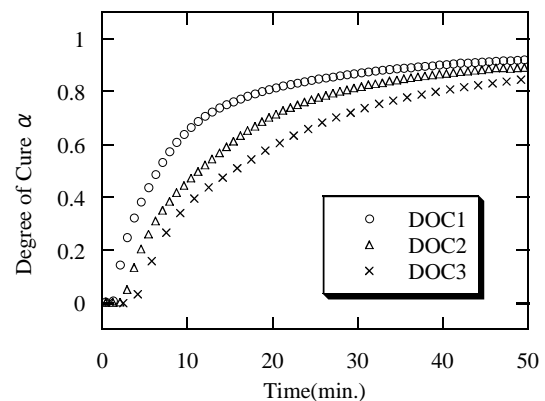


図6 センサ1,2,3による紫外線硬化樹脂の硬化度測定結果

この深さ方向の硬化進展の遅れは、樹脂中に透過してくる紫外線量が減少することが原因と予想される。そのため、樹脂中での減衰した紫外線蓄積量分布を求め、硬化進展との関係を調べた。

(3) 蓄積紫外線量による硬化進展の評価
厚さ 1、2、3mm の未硬化紫外線樹脂を用意し、等価紫外線強度 $P_d(t)$ を紫外線照射時間経過に対して測定し、時間積分することにより、硬化中の蓄積紫外線量 E_d を測定した。式は以下のように表される。

$$E_d = \int_0^t P_d(t) dt \quad (6)$$

測定では、まず紫外線強度が 5mW/cm^2 となるように紫外線ランプと紫外線照度計の距離を調節した。1mm の深さでの紫外線強度を測定する場合は、照度計をランプから 1mm 離し、その上に 1mm の厚さの紫外線硬化樹脂を置いた。これにより、深さ 1mm の位置での減衰した紫外線強度を測定することができる。2、3mm の深さでの紫外線強度も距離と樹脂厚を変更して測定を行った。

測定結果を図 7 に示す。これより、深くなるにつれて紫外線強度が減衰している様子が分かる。また、どの深さでも紫外線強度は初期に急激に減衰し、その後減衰は穏やかになっていく。前章の硬化度曲線との比較から、これは硬化進展に関係していることが分かる。

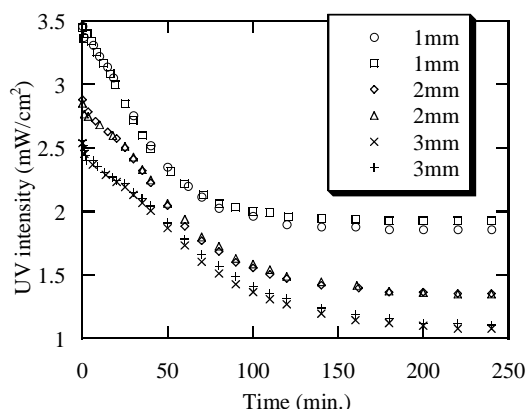


図 7 各深さにおける紫外線硬化樹脂の蓄積紫外線量と硬化度の関係

この紫外線強度から式(6)を用いて蓄積紫外線量を求め、前章の硬化度曲線を蓄積紫外線量で整理しなおした。これを図 8 に示す。図 6 に比べ 3 つの曲線は近づいたものの、同じ蓄積紫外線量で比べると、浅い位置の方が、硬化がより早く進んでいることが分かる。具体的には、 2J/cm^2 のときの硬化度が 1mm では 0.65、2mm では 0.52、3mm では 0.47 となっている。

本研究では、蓄積紫外線量に対する硬化度曲線が唯一つに決まると仮定して、蓄積紫外線量を補正する手法を考える。硬化には照射されている紫外線のうち特定の波長のみが

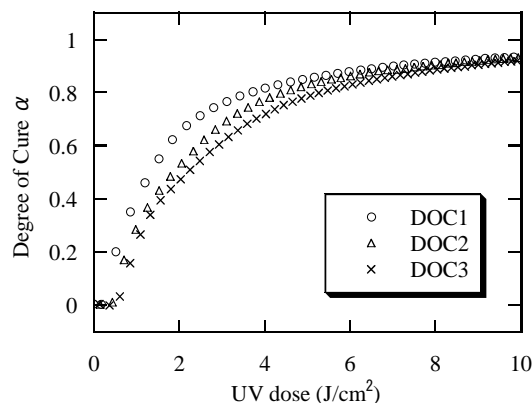


図 8 各深さにおける紫外線硬化樹脂の蓄積紫外線量と硬化度の関係

影響することが知られている。硬化に影響を与える波長の紫外線は樹脂による吸収率が高いので、樹脂中を伝わることでその強度が大きく減少するが、それ以外の波長では強度の減少はそれほど大きくない。紫外線照度計で得られる紫外線強度には、硬化に影響しない波長の紫外線強度も含まれる。そこで、硬化に影響を与える波長成分のみを考えて、任意深さにおける照射紫外線強度の実効値を補正することにする。

基準深さ(1mm)での紫外線強度 P_1 のうち、 γP_1 が硬化に影響しない紫外線波長のもとすると、硬化に影響する紫外線強度 P_d' は各深さでの紫外線強度 P_d から γP_1 を差し引くことで得られ、硬化に影響する蓄積紫外線量 E_d' は P_d' を時間積分することにより求められる。これを式(7)に示す。

$$E_d' = \int_0^t P_d'(t) dt = \int_0^t P_d(t) dt - \gamma \int_0^t P_1(t) dt \quad (7)$$

この補正された蓄積紫外線量の各深さの関係を用いて、1mm の硬化度曲線を基準とした 2、3mm の硬化度曲線を求めた。具体的には、1mm の深さでの蓄積紫外線量に対する硬化度の関係 $\alpha_1(E)$ を基準として、これに 2、3mm のそれぞれの蓄積紫外線量と照射時間の関係 E_d' を代入することにより、2、3mm の深さでの照射時間 t に対する硬化度 α_d を得た。これを式(8)に示す。

$$\alpha_d = \alpha_1(E_d'(t)) \quad (8)$$

このようにして、硬化に影響のある紫外線のみを考慮した場合の 2、3mm の深さでの硬化度曲線を作成した。 $\gamma=0.5$ として蓄積紫外線量の補正を行った硬化度曲線と測定より求めた硬化度曲線の比較を図 9 に示す。2、3mm のそれぞれにおいて、測定値と補正した硬化度曲線がよく重なっていることが分

かった。以上より、補正式を用いることにより、3点の測定結果から任意深さにおける硬化進展を予測できることが分かった。

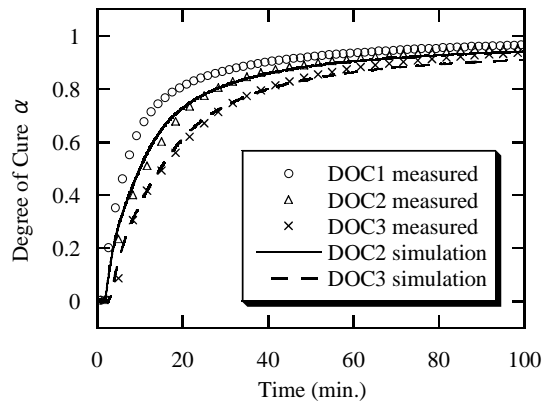


図9 補正式を用いた各深さにおける紫外線硬化樹脂の硬化度予測

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計6件)

- ① 高坂達郎、南佳之、逢坂勝彦、澤田吉裕、紫外線硬化樹脂の硬化度分布モニタリング、JCOM-38-材料・構造の複合化と機能化に関するシンポジウム、2009年3月11日、同志社大学、京都
- ② 高坂達郎、南佳之、逢坂勝彦、澤田吉裕、UV硬化樹脂の表層付近の微小領域における硬化度分布測定、第33回複合材料シンポジウム、2008年10月28日、札幌大学、札幌
- ③ T. Kosaka, Y. Minami, K. Osaka and Y. Sawada Measurement of Cure-Degree Distribution of UV-Curable Polymers by Arrayed Optical Fiber Sensors, The 6th Asian-Australasian Conference on Composite Materials (ACCM-6), 2008年9月25日、Kumamoto、Japan
- ④ T. Kosaka, Y. Minami, K. Osaka and Y. Sawada, Depthwise cure monitoring of UV-curable polymers by fiber optic array sensors, The Seventh Joint Canada-Japan Workshop on Composites, 2008年7月29日、Fujisawa、Japan
- ⑤ 高坂達郎、南佳之、逢坂勝彦、澤田吉裕、紫外線硬化樹脂の硬化度深さ方向分布モニタリング、日本複合材料学会2008年度研究発表講演会、2008年6月5日、東京大学、東京
- ⑥ 高坂達郎、南佳之、逢坂勝彦、澤田吉裕、微小領域硬化度分布測定のためのアレイ型屈折率センサの開発、JCOM-37-材料・

構造の複合化と機能化に関するシンポジウム、2008年3月18日、同志社大学、今出川キャンパス、京都

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高坂 達郎 (KOSAKA TATSURO)

大阪市立大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：80315978

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし