

乾式不織布製造法を用いた炭素繊維シートの作製

— 炭素繊維不織布による熱可塑性 CFRP 作製と物性評価 —

小平琢磨 高橋雅樹 仙波浩雅 渡邊雅也

Method for Manufacturing Carbon Fiber Nonwoven Fabric
-Manufacturing Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics using Nonwoven Fabric
and Evaluation of Properties-

KOHIRA Takuma, TAKAHASHI Masaki, SENBA Hiromasa and WATANABE Masaya

将来、大量発生が懸念されている炭素繊維廃棄物の再利用方法として、我々は乾式不織布製造法によるシート化について検討し、そのシートを用いた熱可塑性の炭素繊維強化プラスチック（CFRP）の成形及び物性評価を行った。その結果、炭素繊維と合成繊維を混合した、地合いの良好なシートが作製でき、このシートを用いて作製した熱可塑性 CFRP は高い曲げ強度を有することがわかった。

キーワード：炭素繊維、乾式不織布、カーディング、熱可塑性 CFRP、コールドプレス法

はじめに

鉄よりも高強度で軽量という特長を持つ炭素繊維（CF）は近年、ボーイング 787 をはじめとする航空機やノートパソコンの筐体等に利用されている他、自動車分野においてトヨタ自動車（株）が燃料電池自動車 MIRAI の構造部材に採用したり、ドイツの BMW が電気自動車 i シリーズの骨格に使用しており、今後、CFRP の更なる利用拡大が期待されているところである。

しかし、これら CFRP 製品の生産においては、最終製品重量の半分～同重量程度の CFRP 廃棄物が発生するため、これらの廃棄物の再利用方法の開発が求められている。現在、国内でも CFRP 廃棄物から CF を取り出す技術開発・プラント開発が進められている他、東京大学を中心とする NEDO プロジェクト「革新的新構造材料等技術開発事業（平成 25 年度～）」や、その他公設試、民間企業数社において、CFRP 廃棄物から取り出されたリサイクル炭素繊維（リサイクル CF）の再利用方法の開発が進められている。

我々は、乾式不織布製造法によるリサイクル CF のシート化方法確立を目的に、平成 26 年 11 月に導入した CF 専用のサンプルローラーカード機（写真 1）を用いて、サーマルボンド法による CF のシート化検討、熱可塑性 CFRP 作製検討及び作製した試験片の物性評価を実施した。



写真 1 カード機外観

実験方法

1. 使用材料

サンプルローラーカード機を用いた CF シート作製に供した材料として、1 本 1 本バラバラで不連続なリサイクル CF のシート化を想定し、表 1 の材料を使用した。

表 1 使用した材料と前処理方法

種 類		メーカー・品番	繊維長及び前処理方法	CF 引張強度
炭素 繊維	バージン(新品)CF	東レ(株)製	53mm 長程度にカットし、アセトン洗浄	4.9GPa
	リサイクル CF	トレカ®糸 T-700S	40mm 長程度にカットし、リサイクル処理	3.6GPa 程度
合成繊維		ユニチカ(株)製 ナイロン 6 繊維	2.2dtex×51mm 長の乾式不織布用の繊維をそのまま使用	

この研究は、「乾式不織布製造法を用いた炭素繊維シート作製に関する研究」の予算で実施した。

2. CFのシート化

(1) 使用設備

CFシート作製のため、次の設備を使用した。

- ・ サンプルローラーカード機 (SSRC-420、(有)竹内製作所製、以下「カード機」という。)
- ・ オープナー (OP-300、(有)竹内製作所製)
- ・ 全自動平型接着プレス機 (HP-125FA、(株)ハシマ製 (高知県立紙産業技術センター設置))

(2) 作製手順

CFと合成繊維はオープナーを用いて別々に予備開織した。カード機の原料供給コンベア上、幅20cmにCF13.0g、合成繊維17.6gを均等に置いた。カード機の各ロール速度等の操業条件は良好な地合いのベールがドファから排出されるような条件とした。投入した繊維をリール(直径30.5cm)に全て巻き付けてウェブを作製し、切断することで長さ96cm、幅25cm程度のウェブを得た。

作製したウェブをテフロンシートで挟み、全自動平型接着プレス機を用いて、ナイロン6繊維の一部が熔融する温度で加熱プレスしてシート化した。

3. コールドプレス成形

カード機は流れ方向(MD方向)に繊維が向くため、異方性を生じる。CFシートを同一方向に積層させて作製した、異方性の熱可塑性CFRPの強度の違いを測定するため、2で作製したCFシートからMD方向に対して角度を振った試験片(大きさ:10cm×10cm、角度:0°、30°、45°、60°、90°)を切り出した。図1に切り出しのイメージ図を示す。

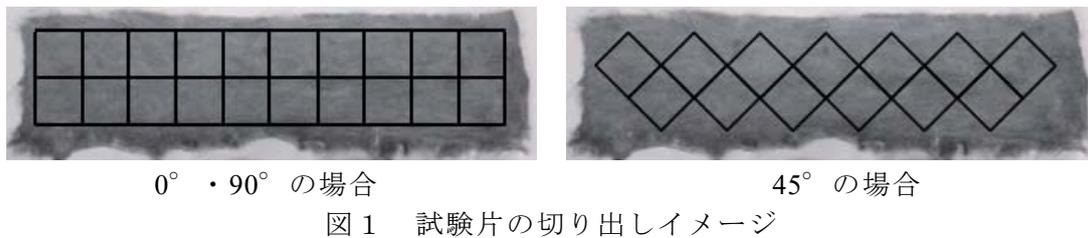


図1 試験片の切り出しイメージ

切り出した正方形板の総重量が12.7g程度になるように重ね合わせ、四隅を半田ごてで熱して固め、座布団状の熱成形前CF不織布を作製した。

235°Cの熱プレス機内で加温した金型内にCF不織布を挿入し(図2参照)、押し型により約3MPaの圧力で10分間加熱プレスした。次に、180°Cにセットした別の熱プレス機に金型ごと移し、約6MPaの圧力で5分間冷却プレスした。金型の温度履歴を金型内にK熱電対を組み込んで計測した。

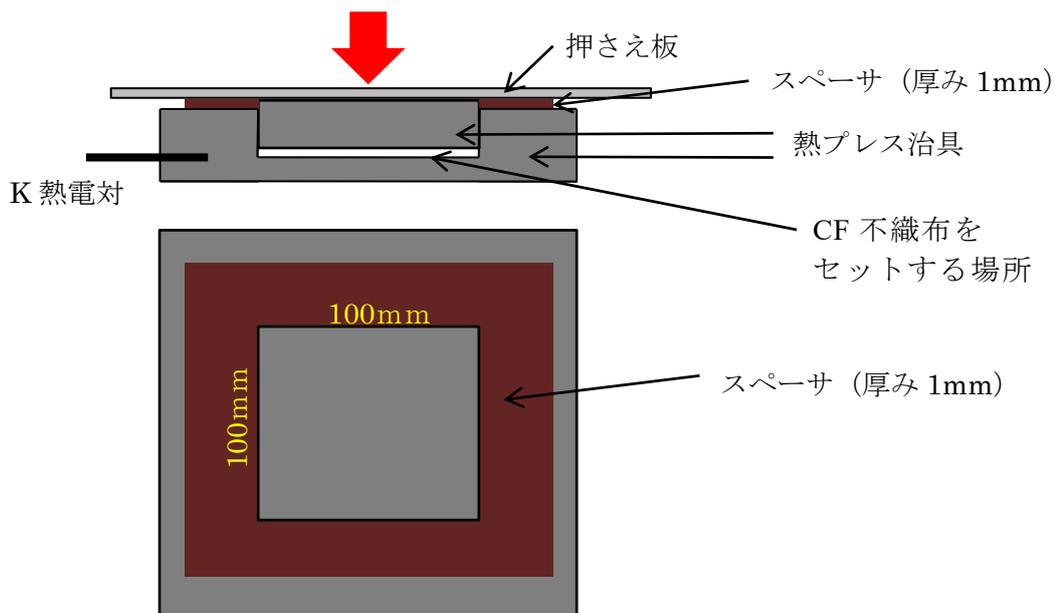


図2 熱プレスに用いた金型

4. 物性評価

(1) 試験片の切り出し

3で作製した熱可塑性 CFRP 板（大きさ：100mm×100mm×t0.9mm）は、幅 15mm×長さ 100mm となるように精密切断機（(株) マルトー製エクセロン MC-733、湿式）で切断した。試験片表面が乾いた後、各試験片の厚み・幅（各 3 点）及び重量を計測した。密度は見かけの体積を用いて算出した。

(2) 3 点曲げ試験

切り出した熱可塑性 CFRP 試験片は、その機械的特性を調べるために 3 点曲げ試験を行った。試験装置は、(株) 島津製作所製オートグラフ（AG-100kNXPlus）を用い、JIS K 7074 に準拠し 3 点曲げ試験を実施した（図 3）。試験装置の圧子半径は R5mm、支点半径は R2mm、支点間距離は 36mm、試験速度は 2.4mm/分とした。また試験数は表 2 のとおりとした。

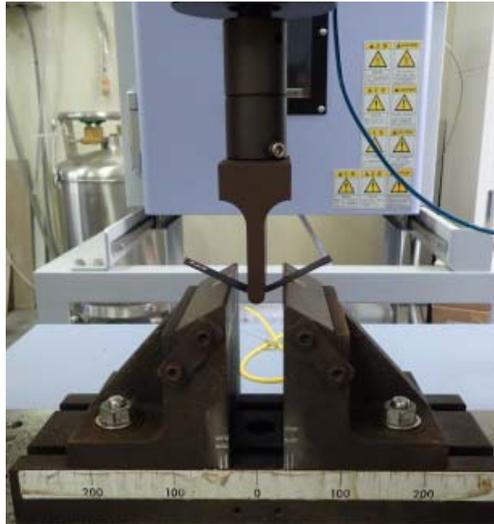


図 3 3 点曲げ試験風景

表 2 使用 CF 毎の 3 点曲げ試験数

切出し角 \ 使用 CF	バージン CF	リサイクル CF
0°	4	8
30°	4	8
45°	4	未実施
60°	4	9
90°	4	7
0° + 90° (交互積層)	未実施	7

結果と考察

1. CF のシート化

カード機を用いて作製した CF ウェブは、バージン CF とリサイクル CF のどちらでも地合の良好なウェブを作製することができた。投入量に対する歩留まりはどちらも 80~85%程度であった。

2. コールドプレス成形

(1) 成形時における温度履歴

試験片を熱プレスした際の金型温度履歴例を図 4 に示す。バージン CF、リサイクル CF のいずれの場合も、熱プレス終了間際に金型の温度がおよそ 250°C になり、冷却プレスの終了間際に約 190°C に達していることから、両者は同様な熱履歴がある。ナイロン 6 の融点は 225°C であり、熱プレス中はほとんどの時間でこの温度を越えており、ナイロン 6 を完全に熔融できていると考えられる。

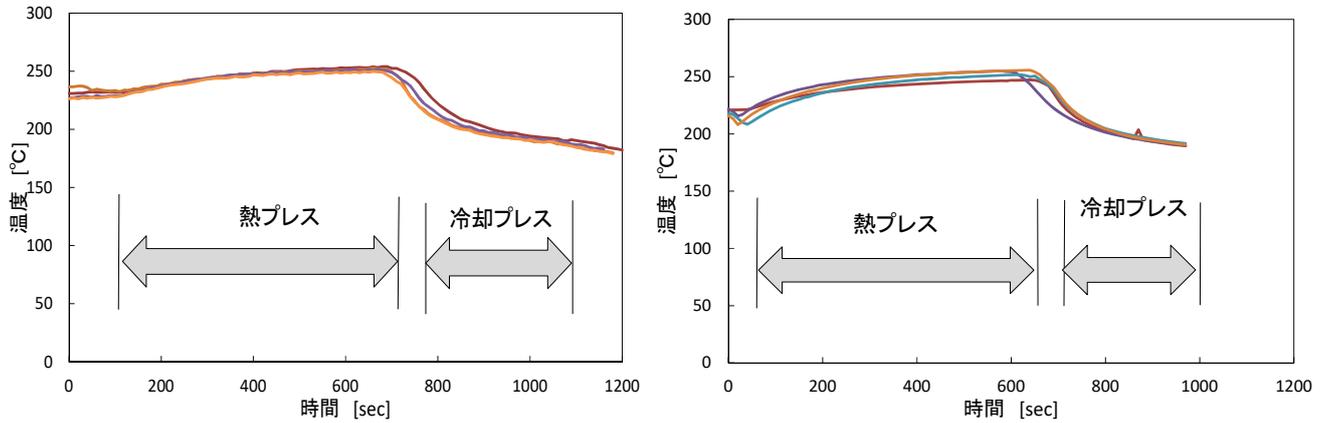


図4 CFシートを熱プレスした際の金型温度履歴例
(左：バージンCF、右：リサイクルCF)

(2) 成形品の特性

熱プレスにより作製した試験片の大きさ及び重量から得られた結果（平均値）を表3に示す。2種類の試験片は、見かけ密度がほぼ同じで、密度から算出した推定 Vf 値（炭素繊維体積含有率）もほぼ同じである。CFシートのCFと合成繊維の配合比は Vf20%を目標として作製したが、熱成形後に確認したところ、金型のガス溝（ガスを逃がすための溝）からナイロン6樹脂が漏れ出しており、この重量変化分が Vf 値を増加させる要因となったと考えられる。

表3 熱可塑性 CFRP 板（100mm×100mm×t0.9mm）の特性

使用 CF	見かけ密度 (g/cm ³)	推定 Vf 値 (%)
バージン CF	1.30	24.2
リサイクル CF	1.29	22.7

3. 曲げ試験

3点曲げ試験の一例として、切出し角 60°で熱成形された試験片の応力-ひずみ曲線を図5に示す。

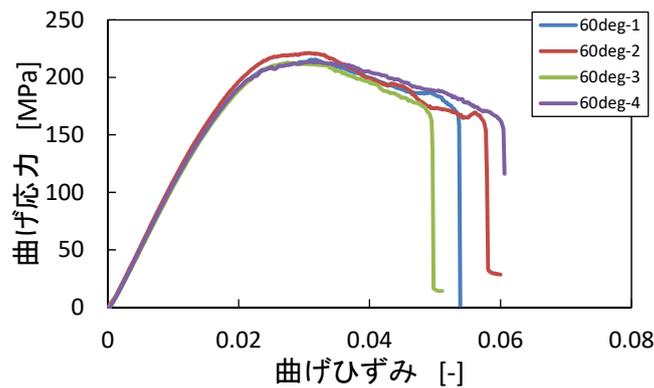


図5 3点曲げ試験の応力-ひずみ曲線例（バージンCF-切出し角60°）

各種試験片の機械的特性を表4に示す。また、各切出し角のサンプルを3点曲げ試験して得られた結果をプロットしたものについて、切出し角に対する曲げ弾性率を図6に、最大応力を図7に、破断ひずみを図8に示す。なお、バージンCFのプロットは、リサイクルCFの表示の重なりを避けるため、2°離れた位置とした。

表4 各種試験片の曲げ試験結果 (平均値)

使用 CF	切出し角 (deg)	曲げ弾性率 (GPa)	最大応力 (MPa)	破断ひずみ (%)
バージン CF	0	32.2	569	2.3
	30	20.7	397	3.6
	45	17.0	324	4.9
	60	11.2	216	5.6
	90	9.9	188	6.1
リサイクル CF	0	35.0	600	2.1
	30	25.3	471	2.6
	60	13.7	261	2.9
	90	11.6	223	3.2
	0+90 (交互積層)	22.8	410	2.3

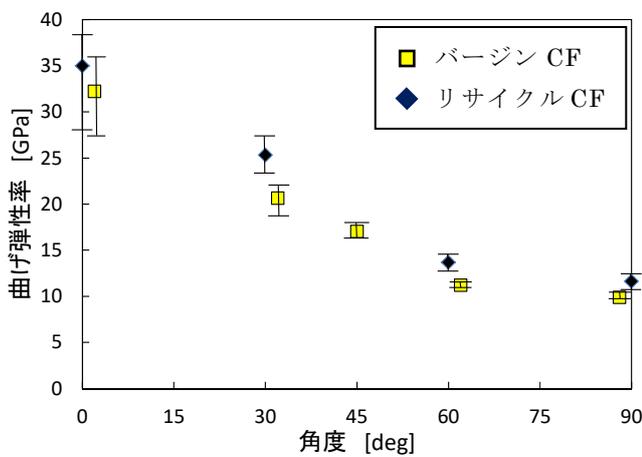


図6 切出し角に対する曲げ弾性率の比較

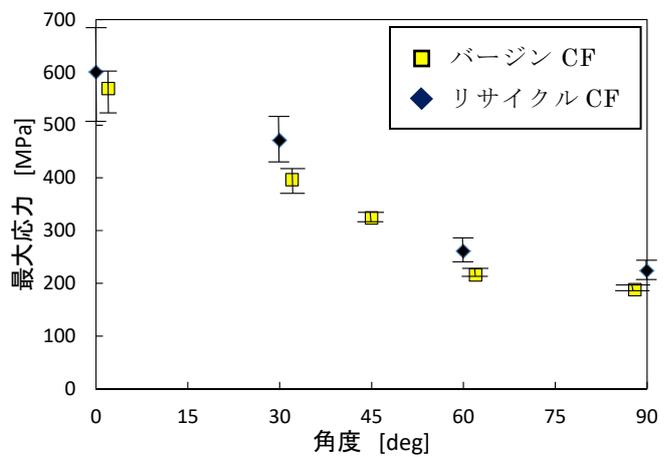


図7 切出し角に対する最大応力の比較

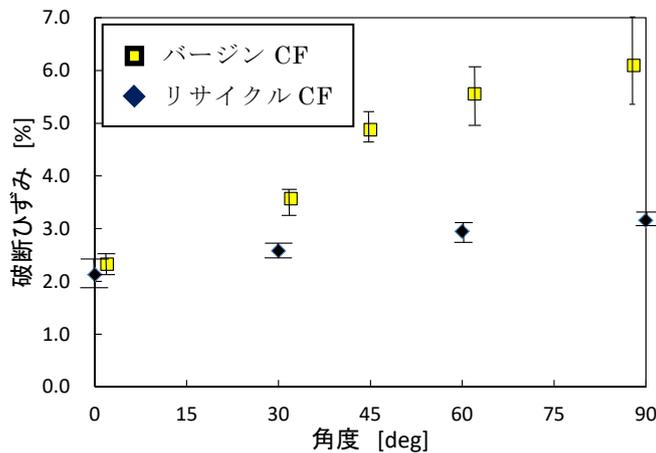


図8 切出し角に対する破断ひずみの比較

曲げ弾性率について、バージン CF 試験片、リサイクル CF とも切出し角が 0° (MD 方向) の場合が最も高く、切出し角が 90° に向かうに従い低下する。また、切出し角が 0° の場合が、試験値のばらつきが最も大きく、90° に向かうにつれ、ばらつきが小さくなることわかる。

切出し角が 0° (MD 方向) の場合が最も曲げ弾性率が高い理由は、他の切出し角の場合と比べ、MD 方向に多くの炭素繊維が向いており、同じ力で変形させてもひずみにくいためである。

一方、図 8 の破断ひずみについては、バージン CF とリサイクル CF で大きな差が生じた。バージン CF 試験片はリサイクル CF 試験片と比較し、切出し角が 0° (MD 方向) の場合は大きな差はないが、切出し角が大きくなるにつれ、その差は大きくなる。90° においては、破断ひずみはバージン CF 試験

片がリサイクル CF 試験片の約 2 倍となった。曲げ試験では試験片の下側では引張の力が掛かるが、リサイクル CF はバージン CF に対して単繊維引張強度及び引張破断伸びが約 70%程度に低下しているため、試験片の下側が曲げ試験の際の引張の力に耐えられず、3%程度のひずみで破断してしまうのではないかと考えている。

なお、リサイクル CF を用いた試験片で切出し角 $0^{\circ}+90^{\circ}$ (交互積層) のサンプルの機械的特性は、曲げ弾性率、最大応力とも 0° の結果と 90° の結果の平均値にほぼ等しいことが分かった。

切出し角が 0° (MD 方向) の曲げ強度が、交互積層された試験片よりも高強度であることと、バージン CF とリサイクル CF とともに同程度の曲げ強度を有することから、この異方性シートの物性が効果的に利用できる用途が見つかれば、リサイクル CF が利用される可能性があるのではないかと考えられる。

ま と め

乾式不織布製造法を用いた炭素繊維の不織布化について検討し、その不織布を用いた熱可塑性 CFRP の作製及び物性試験を実施し、次の結果を得た。

1. サンプルローラーカード機を用いて、炭素繊維と合成繊維を混合した、地合いの良好なシートを作製できることがわかった。またリサイクル炭素繊維でも同様なシートが作製できることがわかった。
2. この炭素繊維シートを用いて作製した熱可塑性 CFRP は、バージン CF、リサイクル CF とともに高い曲げ強度を有することが分かった。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、CF ウェブのシート化にご協力いただきました、高知県立紙産業技術センター 森澤 純 主任研究員に厚くお礼申し上げます。