織 維 学 会 誌

昭和37年10月 第18巻 第10号 (通巻第180号)

報 文

(昭和37年1月5日受理)

タイヤコードの動的粘弾性に関する研究

第2報 高伸長領域における挙動について

日本レイヨン株式会社 大野 林 蔵・小松 直二
綜 合 研 究 所 藤 原 新 吾

STUDY ON DYNAMIC VISCOELASTIC PROPERTIES OF TIRE CORDS.

(II) BEHAVIOURS IN HIGH AMPLITUDE

By Rinzō Ōno, Naoji Komatsu and Shingo Fujiwara

(Nippon Rayon Co., Ltd., Research Institute, Uji City, Kyoto, Japan)

The hysteresis loops of several tire cord samples prepared under various spinning conditions and also various twisting conditions are measured by Instron Tester at cyclic elongation in the limit of 5, 10, 15%. The results are discussed in connection with the internal structure of individual filament and also with the cord structures. The following observations are made:

(1) The cord structure was controlled by changing the procedure of twisting. In the previous results obtained in relatively low amplitude¹⁾, the dynamic viscoelastic properties were governed exclusively by cord structure, but in this high amplitude the cord structure had no effect on the hysteresis properties.

(2) The cord structure was controlled by changing the number of twists. Hysteresis properties were affected by the number of twists both in this high amplitude and low amplitude.

(3) Even if the same number of twists and identical procedure of twisting were applied, the cord structures were markedly different depending upon the properties of individual filaments used. As the results, in the low amplitude it was difficult to isolate the direct effects of internal structure of individual filaments on the final viscoelastic properties of cords. But, in this high amplitude in which the same number of twists were applied the cord structure had no effect on hysteresis properties. So, it was observed that the internal structures such as crystallinity, size of crystallite, degree of orientation have effects directly on the hysteresis properties of cord.

(Received January 5, 1962)

1. 緒 言

前報¹⁾で低伸長領域(延伸率0.3%)での動的粘弾性を測定し、撚数、撚構造あるいは内部組織と粘弾性的性質との関係について検討した。しかしながらタイヤコードがタイヤ内でうける繰返し伸長はもつと大きく、ほぼ2~3%²⁾である。そこでタイヤコードの疲労と動的

性質の関連を研究するためには、この領域における動的性質について検討すべきと考え本実験をおこなった。

セルロース繊維は高伸長によりかなりの塑性流動をおこし、動的粘弾性挙動を数値的に取扱うことができないのでインストロン試験機により繰返し伸長をあたえ、えられたヒステリシス曲線より弾性率、弾性回復率、ヒステリシス損失などを求め、これらの特性と繊維の内部組

織、燃数、あるいは燃構造との関係を検討した。

2. 実験条件

普通のタイヤコード用ビスコースを第1表のような条件で1650d（単糸数1100本）の原糸を紡糸し、試験は原糸およびコードについて行なつた。コードは2本の原糸を用いて燃糸し下燃はZ燃、上燃はS燃をあたえ、燃数は特別な場合を除いてすべて47×47（回/10cm）（上燃数×下燃数で以下このように省略す）で行なつた。またこれらタイヤコード原糸の配列度、結晶化度、二次膨潤度は前報¹⁾に準じて測定した。

第1表 紡糸条件

(a) 硫酸亜鉛濃度を変えた場合

実験番号	H ₂ SO ₄ (g/l)	Na ₂ SO ₄ (g/l)	ZnSO ₄ (g/l)	緊張率 (%)
1	90	160	15	60
2	"	"	30	"
3	"	"	45	"
4	"	"	60	"

(b) 硫酸ソーダ濃度を変えた場合

実験番号	H ₂ SO ₄ (g/l)	Na ₂ SO ₄ (g/l)	ZnSO ₄ (g/l)	緊張率 (%)
5	80	60	60	60
6	90	160	"	"
7	100	260	"	"
8	100	360	"	"

(c) 緊張率を変えた場合

実験番号	H ₂ SO ₄ (g/l)	Na ₂ SO ₄ (g/l)	ZnSO ₄ (g/l)	緊張率 (%)
9	100	160	60	10
10	"	"	"	42
11	"	"	"	60
12	"	"	"	80

つぎに燃数を変えた試料として市販スーパー型タイヤコード用原糸を用いて、24×24、32×32、39×39、47×47、55×55回/10cmの5種類のコードをつくつた。また下燃方法を変えて燃糸した。すなわち最初下燃を0、12、24回/10cmの3種類の燃りを加え温度20℃、R.H.65%にて24時間放置した後、つぎに合計47回/10cmの下燃になるよう燃りを加え、その後上燃を加えて最終的には47×47回/10cmの燃数のコードにしたものを調製した。

測定装置はすべてインストロン引張試験機を用い、荷重伸長曲線およびヒステリシス曲線を温度20℃、湿度

65% RHのもとで下記の方法により求めて検討した。

荷重伸長曲線：初長25cm、伸長速度30cm/min、記録チャート速度100cm/minの条件で記録した。

ヒステリシス曲線：上と同じ条件で初長に対して、5、10、15%の伸長を繰返し行なわせて記録した。

弾性率：伸長初期にあらわれる弾性部分における接線の勾配を変形量(%)に対する荷重(kg)すなわちkg/%で表わした。ただしこの場合変形量は、糸に荷重のかかりはじめる寸前の長さに対する割合であつて、繰返し伸長後は初長に未回復量を加えた長さを初長として計算した。

弾性回復率：ヒステリシス曲線からOtto-Spurlin³⁾の方法にしたがつて次式で表わした。

$$(\Delta l' / \Delta l) \times 100 = \text{弾性回復率 (elastic recovery)}$$

ただし Δl は最初の変形量、 $\Delta l'$ は回復量である。(第1図)

ヒステリシス損失：一定量まで伸長してもとの位置にもどすまでの1サイクルの間に描かれる曲線によつて囲まれた部分の面積で、kg×cmで表わした。

Fig. 1. Hysteresis loops for tire cord. (Folded × Single Twist 47×47 T/10cm).

3. 結果および考察

(1) 燃数、および燃構造の影響

前報¹⁾に示したように低伸長領域においては動的粘弾性は燃数、あるいは燃構造により大きく左右されたのでこのような現象が高伸長領域についてもあらわれるかを検討した。まず荷重伸長曲線は、第2図に示すように燃数が増加するにしたがつて強力はいつたん増加後低下し、伸度は増大した。また燃数が増すにしたがつて荷重伸

Fig. 2. Effects of twist number on load elongation curve.

Fig. 3. Effects of twist number on elastic modulus.

長曲線の折曲り部分が明らかでなくなり、弾性率が低下した(第2～3図)。これは撚数が増すにしたがい中心部の単繊維と外側の単繊維との長さの差が大きくなり、中心の単繊維が限界伸長に達して後、しだいに外側の単繊維が限界伸長に達するため、曲線の折曲り部が明らかでなくなり、同時に弾性率が低下するものと考えられる。また別の原因としては応力の方向と単繊維の方向となす角が撚数の増加にともなうて増加するため、応力が繊維方向に対して斜めに加わるために弾性率が低下するものと考えられる。

第4図は10回繰返し伸長を行なった後の弾性回復率を応力について表わしたものである。同じ応力にまで伸長した場合の弾性回復率を撚数について比較すると、撚数の増加にしたがい弾性回復率は低下した。しかしながら応力が大きくなるにしたがい撚数による弾性回復率の違いは少なくなかった。つぎに第4図の点線で示すように同じ伸長度について比較すると、一定応力の場合とは反対に撚数が多いほど弾性回復率は大きい。しかしながら

Fig. 4. Effects of twist number on elastic recovery at 10th cycle.

Fig. 5. Effects of twist number on hysteresis loss at 10th cycle.

10%, 15% と高伸長になるにしたがい撚数の影響はほとんどなくなった。すなわち一定伸長した場合の弾性回復率におよぼす撚数の影響は、その時の荷重が5kg以下であれば撚数が多いほど弾性回復率は大きい、5kg以上になれば撚数の影響はほとんどなくなった。

つぎに一定伸長におけるヒステリシス損失は、前報¹⁾の動的損失とは逆に撚数が多いほど少ない。(第5図a))これは前報と異なり伸長度が大きいために、撚数が大きいほど荷重が極端に小さいことから当然の結果であると考えられる。応力を一定にすれば伸度一定とは逆に撚数の多いほどヒステリシス損失は大となつた。これは撚数が増すにしたがい単繊維に加えられる応力がコードの外層と内層とでかなり異なってくるため、応力が斜めに加わるためとに起因するものと考えられる。

つぎに同一撚数で撚方法を変えて実験した。タイヤコ

Fig. 6. effects of twisting method on load elongation curve.

Fig. 7. Effects of twisting method on elastic modulus.

ード原糸にあらかじめある程度の撚りをかけた後撚糸するとコードの撚りが均一となり、内部ひずみの少ない撚構造の良好なコードがえられるという考えから下撚を2段で行なつた。下撚りの第1段階で0, 12, または24回/10cmの撚りをかけた場合について前回同様、荷重伸長曲線およびヒステリシス曲線を比較した。第6図に示すように、下撚を2回にわけて行なつた場合、第1段階で12回/10cmの撚りを加えた場合には荷重伸長曲線は変化し、曲線の折曲部分が明らかとなるとともに切断強度が増大した。このことから撚構造が良好になつたことを示すものと考えられる。

つぎに繰返し伸長を行なつた後の弾性率の変化を第7図に示す。5%伸長では10回の繰返し伸長の後でもまだ撚方法を変えた効果が残っているが、10%, 15%伸長ではほとんど完全に効果はなくなっている。弾性回復率、ヒステリシス損失も三つの試料についてほとんど同一で撚構造の変化による効果はなかつた。したがつて下撚りを2段にわけるとは伸長度の比較的小さい場合には効果があるが(特に伸長度の小さい前報)ではかなり明らかな相違があつた)伸長度が大きくなるにつれて、

また繰返し回数が多くなるにつれて撚構造が均一化され主として繊維自体の性質に支配されるようになるものと推定される。

(2) 内部組織の影響

以上のように撚構造および撚数の影響はこのような高伸長部分になるとかなりなくなり、撚方法を変えてもその効果はほとんどなく、撚数によりヒステリシス損失および弾性率のみが異なることがわかつた。そこで内部組織の影響を検討するために撚数を一定にして種々紡糸条件の異なるタイヤコードについて検討した。

紡糸浴中硫酸亜鉛または硫酸ソーダの濃度を変えて紡糸した糸の試験結果は第8図から第12図に示す。第8図の荷重伸長曲線は、原糸、コードとも硫酸亜鉛濃度の

Fig. 8. Load-elongation curves of tire 'cord spun from different bath components of ZnSO_4 : (1) 15, (2) 30, (3) 45, (4) 60 g/l.

Fig. 9. Load-elongation curves of tire cord spun from different bath components of Na_2SO_4 : (5) 60, (6) 160, (7) 260, (8) 360 g/l.

高いほど強度、伸度とも大きくなった。一方硫酸ソーダ濃度の影響は第9図のように160 g/l のとき最高の強伸度をあたえるが、さらに濃度が増加すると強伸度ともに減少した。2価カチオンである亜鉛イオンはビスコースの再生を抑制し、構造的にはセルロース結晶の成長を妨害し、微結晶間の網目構造を助成する作用をもつことが一般的にいわれている⁵⁾。第2表にも示すように硫酸亜鉛濃度の増加につれて、結晶化度がほとんど同じかむしろ減少する傾向にあるにもかかわらず、二次膨潤度が減少し、配列度が上昇したことは、このような考えを支持するものと考えられる。したがって硫酸亜鉛濃度の高いものの微結晶をむすぶ網目構造の発達がよく配列度がよいために、荷重伸長曲線においてこのような挙動を示す

第2表 紡糸条件の異なるタイヤ原糸の性質

(a) 硫酸亜鉛濃度を変えた場合

実験番号	配列度(%)	結晶化度(%)	二次膨潤度
1	33	34	2.36
2	37	34	2.21
3	50	35	1.92
4	59	32	1.82

Fig. 10. Elastic modulus of yarns and cords prepared in different bath components. Measurement were taken at the first and the 10th repeating elongation at the limit 5, 10 or 15%.

(b) 硫酸ソーダ濃度を変えた場合

実験番号	配列度(%)	結晶化度(%)	二次膨潤度
5	60	35	2.22
6	59	32	1.82
7	59	31	1.73
8	61	30	1.77

(c) 緊張率を変えた場合

実験番号	配列度(%)	結晶化度(%)	二次膨潤度
9	52	32	1.87
10	58	31	1.89
11	60	32	1.80
12	71	32	1.76

ものと思われる。また硫酸ソーダ濃度の増加は繊維の結晶化を妨げ膨潤度を下げる効果があるが、しかし濃度の上昇は糸の強伸度がある程度までよくするが、さらに濃

Fig. 11. Elastic recoveries of yarns and cords prepared in different bath components.

Fig. 12. Hysteresis loss of yarns and cords prepared in different bath components.

度が上がると逆に悪影響をおよぼすようである。

つぎにヒステリシス曲線について検討した。まず原糸の弾性率(第10図a)は硫酸亜鉛濃度の高いほど大きく、10回繰返し伸長後も変わらないが、硫酸ソーダの場合(第10図c)は最初は160 g/lが最大となつているが5%伸長10回目では逆に160 g/lが最小であつた。弾性回復率(第11図a, c)は硫酸亜鉛、硫酸ソーダとも濃度が高いほど増加し、ヒステリシス損失(第12図a, c)は減少することが認められた。

以上のように原糸の場合、硫酸亜鉛濃度の上昇につれて弾性率および弾性回復率は上昇し、ヒステリシス損失が減少するのは、第2表の結果から想像されるような前述の内部構造をもっているものとするれば当然のことである。一方硫酸ソーダ濃度の場合、荷重伸長曲線においては濃度160 g/lが切断強伸度、弾性率ともに大きかつたが、繰返し伸長にともなつて弾性率は硫酸ソーダ濃度の増加とともに増加する傾向を示した。一方弾性回復率は

濃度の増加とともに増加し、ヒステリシス損失は減少した。これは第2表に示したように、硫酸ソーダ濃度の増加につれて結晶化度が低下するにもかかわらず、二次膨潤度も低下したことからわかるように、やはりその内部組織は硫酸ソーダ濃度の増加につれて発達しているものと考えられる。しかしながら荷重伸長曲線にあられる切断強伸度、弾性率、あるいは前報¹⁾のような低伸長領域における動的弾性率は、これら内部組織から想像されるような傾向とは逆に硫酸ソーダ濃度の上昇につれて切断強伸度、弾性率、動的弾性率は低下し、高伸長領域で繰返し伸長を行なえばこれら内部組織より想像されるように弾性率が濃度とともに上昇することから考え、硫酸ソーダによる内部組織の発達は硫酸亜鉛による効果とは異なることが予想される。

またコードの場合は第10~12図(b, d)でわかるように、原糸とまったく同様の傾向を示し、一般に濃度の変化にともなうこれら特性値の変化は、測定時の伸長率を大きくするほど顕著である。

つぎに紡糸時の緊張率を変えて実験した。(この場合繰返し伸長時の伸長率と言葉の混同をさけるため、紡糸時の伸長率は緊張率とよぶことにする)第2表に示すように緊張率の相違により結晶化度は変化なく配列度は上昇し、二次膨潤度は低下した。すなわち緊張率の増加にともない分子が繊維軸方向に配向し、分子間水素結合が増加して二次的網目構造が発達しているものと考えられる。これらの原糸およびコードの荷重伸長曲線、弾性率、弾性回復率およびヒステリシス損失を第13~16図に示す。原糸の切断強力は緊張率の

Fig. 13. Load-elongation curves of tire cord prepared from different stretches of spinning: (9) 10, (10) 42, (11) 60, (12) 80% stretch.

Fig. 14. Elastic modulus of yarns and cords spun under different stretches of spinning.

増大にともない増加し、切断伸度は減少した (第13図)。一方弾性率は原糸、コードともに緊張率の増大にともない増加した (第14図 a. b)。つぎに弾性回復率は、原糸の

Fig. 15. Elastic recoveries of yarns and cords prepared from different stretches of spinning.

Fig. 16. Hysteresis loss of yarns and cords prepared from different stretches of spinning.

場合には緊張率とともに増加し 80% 緊張率になると減少した。コードの場合には低伸張では緊張率の増加にしたがい弾性回復率は増加するが、高伸長になると緊張率の増加につれて増加後 80% 緊張率で減少した (第15図 a. b)。ヒステリシス損失も原糸の場合には緊張率にともない増加したが、コードの場合には緊張率の増加につれて減少後増加した (第16図 a. b)。このような複雑な現象は、配列度の大きいものは一定伸長に対して大きな応力を必要とするため、コードの場合について一定応力に関して図示すると、第15~16図 (c) のようになり、緊張率の増加にともない内部構造の変化により、弾性回復率は増加し、ヒステリシス損失は減少した。

4. 結 論

タイヤコードの疲労現象を解明するために燃数、燃構造、あるいは内部組織の異なるタイヤコードの荷重伸長曲線、5, 10, 15% 繰返し伸長時のヒステリシス曲線を解析した結果、このような伸長領域では前報¹⁾のような低伸長領域とは異なり、伸長を繰返すにしたがい燃構造の影響はほとんどなくなった。また一定伸長率で繰返し伸長した場合の燃数の影響は燃数が増加するにつれて弾性率、ヒステリシス損失は減少し弾性回復率は増加した。しかし弾性回復率は伸長率が高くなるにしたがい、また繰返し回数をますにしたがい燃数による変化がなくなった。一方一定荷重について比較すると燃数の増加にともない弾性回復率は減少し、ヒステリシス損失は増加した。

つぎに紡糸浴組成あるいは紡糸中の緊張率を変えて、内部構造の異なるタイヤコード原糸を紡糸し、そのコードについて検討した。内部構造の異なる原糸をコードに燃糸した場合、燃数をたとえ一致させてもその燃構造が異なるため前報¹⁾のような低伸長領域では、直接内部構造と動的粘弾性との関連を見出すことができなかったがこのような高伸長領域では、伸長を繰返すにしたがい燃構造の影響がなくなるため、内部構造と直接関連づけることができた。すなわち硫酸亜鉛濃度をますことにより亜鉛イオンによる網目形成作用とセルロース結晶化妨害作用を増加させると、弾性率、弾性回復率は増加し、ヒステリシス損失は減少した。一方硫酸ソーダ濃度につい

ては 160 g/l にて弾性率が最大となるが、繰返し伸長回数をますにしたがい弾性率は濃度の増加にともない増加する傾向を示し、弾性回復率も増加し、ヒステリシス損失は減少し、硫酸亜鉛濃度と同じ傾向を示した。このような結果より考え、硫酸亜鉛による効果とは異なるが、やはり硫酸ソーダによつても内部構造の発達を期待できるものと考えられる。また紡糸中の緊張率を変えて分子の配列を上昇させた試料については、一定伸長で繰返し伸長した場合配列度の上昇にともない弾性率は増加し、弾性回復率は増加後減少し、ヒステリシス損失は減少後増加するという複雑な傾向を示したが、一定荷重について比較すると、配列度の上昇にともない弾性回復率は増大し、ヒステリシス損失は減少した。

本実験にあたりご指導いただいた当社高松勇治郎専務取締役、野田清之助常務取締役役に深謝するとともに、実験に協力いただいた山口智君に感謝する。

文 献

- 1) 大野, 小松; 織学誌, 18, 15 (1962)
- 2) W. F. Kern; *Faserforsch. u. Textiletech.*, 11, 401 (1960)
- 3) E. Otto, H. M. Spurlin, M. W. Grafflin; "Cellulose and Cellulose Derivatives part 3" Interscience publish, Inc, New York, p. 1270 (1955)
- 4) J. W. Hearle; *J. Text. Inst.* 50, T 83 (1959)
- 5) 例えば向山; 織学誌, 11, 772 (1955)
小松, 大野; 織学誌, 15, 532 (1959), 17, 896, (1961)