繊維学会誌

昭和37年11月 第18巻 第11号 (通巻第181号)

報 文

(昭和37年1月16日, 22日受理)

タイヤコードの疲労機構について

第1報 疲労中にうける熱の影響

第2報 繰返し伸長圧縮による影響

日本レイヨン株式会社 大野 林蔵・小松 直二
綜 合 研 究 所

FATIGUE MECHANISM OF TIRE CORD

By Rinzo Ōno and Naoji Komatsu

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

(I) THE THERMAL EFFECT IN CORD

The cord fatigue in running tires is brought about mainly by heat, cyclic extension and compression. So, in order to make clear the fatigue mechanism of tire cord the thermal effects in the cord-filled in rubber has been measured. The results obtained are as follows.;

1) Internal structure determined by X-ray does not change by the low temperature treatment (90°C 2160 min.). But at higher temperature (130-180 °C 2160 min.) the average thickness and/or perfection of the lamellae in (101) plane become better, but crystalline orientation become slightly disordered. In amorphous regions dealt with at higher temperature the chain breaks down and a copper number increases which means the appearance of modified cellulose, but the chain orientation does not change.

2) The stress-strain curve does not change and only breaking strength and elongation are decreased during heat treatment. So it is supposed that the diminution of fiber tenacity is effected mainly by the change in amorphous regions.

3) The higher moisture content in cord produces the more remarkable thermal effects on amorphous region. (Received January 16, 1962)

(II) CYCLIC EXTENSION AND COMPRESSION EFFECTS IN CORD

The cord fatigue in running tires is brought about mainly by heat, cyclic extension and compression. So, in order to make clear the fatigue mechanism of tire cord, the thermal effect in cord-filled in rubber has been measured, previously.¹⁾ In this report, the effects of cyclic extension and compression is measured under the condition where on thermal effect is found. The results obtained are as follows.;

1) In crystalline regions, the average thickness and/or perfection of the lamellae in the (101) plane become worse and orientation become disordered and the disorder of the (10 $\bar{1}$) plane runs ahead of that of the (101) plane.

2) In amorphous regions, the chain orientation determined by dichroism becomes good and degree of polymerization obtained from viscosity measurement in cuoxam does not change, but it may be assumed from the decreased ratio of the wet to the conditioned tenacity that the chain slightly breaks down.

3) Changes of internal structure mentioned above affect the fiber properties,

on filament: the tenacity does not change and the elongation decreases,

on cord: both the tenacity and the elongation decrease.

(Received January 22, 1962)

第1報 疲労中にうける熱の影響

1. 緒 言

タイヤコードとして要求される特性は周知のようにコードの引張り強さのみでなく、その疲労性をもつとも重要な問題である。しかしながらこの特性は繊維自体の微細構造のみでなく油剤、熱構造、さらにタイヤ加工法など非常に多くの因子が組合わされて決定されるため、タイヤコードとしての良好な性質は定量的には判然としなない点が多く含まれている。

そこでこれら諸因子の疲労性におよぼす影響を解明するため、疲労中に微細構造がどのような変化をうけるかを検討した。

普通タイヤ中のコードは自動車走行中に繰返し伸長圧縮による機械的疲労と、ゴムが繰返し伸長圧縮されるために生じる熱の影響を同時にうける。そこでこれら要素のうち、まず熱による影響について検討した。

2. 実験条件

普通の条件でスーパー型 1650 d のタイヤ原糸を紡糸し、上撚数 47回/10 cm、下撚数 47回/10 cm のコードを作り、レゾルシン・ホルマリン・ラテックス溶液でディッピング処理後 Goodyear Tube Fatigue Method¹⁾ にしたがってゴムチューブを作った。この場合糸の水分率を一定にするためチューブ製作は室温 20℃、湿度 65% R. H. の室内で行なつた。ディッピング液の調整は、レゾルシン 4%、ホルマリン 2.4%、カ性ソーダ 0.08% の原液を 35℃、5時間反応熟成しこれと等量で固形分 28%、カ性ソーダ 0.28% のラテックス分散液と混合して用いた。

自動車走行中のタイヤ内の温度は、使用条件、気候などの影響をうけるが 120℃ にもなることがあるといわれており²⁾、今後高速になればさらに高温になると考え 90, 130, 180℃ について前記ゴムチューブを熱処理した。これら熱処理後のゴムチューブより、タイヤコードを取り出し種々測定した。

またゴムの影響を除くために、タイヤコードをディッピング処理せずにガラスチューブに封入して熱処理を行なつた。この場合封管内の水分を一定にするため温度 20℃、湿度 65% または 30% R. H. の室内に一週間放置後それぞれの室内で封管した。これらの糸についても種々測定した。

(1) 強 伸 度

単繊維の切断強伸度は JIS 規格にしたがつて測定した。コードの場合は初長 15 cm、延伸速度 30 cm/min、温度 20℃、湿度 65% R. H. で測定した。荷重伸長曲線は、インストロン引張試験機で上記条件と同じ条件で測定した。ただし単繊維の延伸速度は 1.0 cm/min で行なつた。以上の結果から残留率を次式により計算した。

$$\text{残留率} = \frac{\text{熱処理後の強度(または伸度)}}{\text{熱処理前の強度(または伸度)}} \times 100(\%)$$

(2) 結 晶 化 度

X 線法による結晶化度は、島津 GX-1 型自記記録計を用い波長 1.54Å、電圧 40 kV、電流 16 mA、時定数 8 秒、走査速度 1/4 度/分、スリット巾は発散、受光ともに直径 1 mm のものを用いて測定した。強度曲線用試料は積分強度ができるだけ等しくなるように調製し、さらに配列効果をなくするため X 線と直角面上にて試料を回転しながら測定した。このようにして作成した強度曲線より P. H. Hermans³⁾ の方法に準じてそれぞれ結晶部ならびに非晶部に起因する積分強度を測定し、その比から結晶化度を求めた。

アクセスビリティから求めた結晶化度は温度 20℃、湿度 65% R. H. で 100 時間放置後の水分吸着量を測定し、Housmon⁴⁾ の方法により求めた。

(3) 配 列 度

X 線法による配列度は (101) および (10 $\bar{1}$) 面干渉に沿つての強度曲線を前項に準じて測定した。ただしこの場合走査速度は 1/2 度/分とし試料は回転させずに測定した。えられた強度曲線より非晶部などによる散乱を考慮して半価巾 Δ を求め

$$\text{配列度} = 180^\circ - \frac{\Delta}{180^\circ} \times 100(\%)$$

により計算した。

二色性による配列度はビスコースにあらかじめ Chlorazol Sky Blue F. F. をビスコースに対し 0.01 添加して紡糸した糸につき既報⁵⁾ の方法に準じて測定した。

(4) (101) (040) 面干渉の半価幅

(101), (040) 面干渉の半価巾は、前記の島津 GX-1 型自記記録計を用い Scherrer⁶⁾ および渡辺⁷⁾ の方法に準じて測定し、次式により半価巾 (β) を求めた。

$$\beta = \sqrt{B^2 - B_0^2}$$

B : 実測の半価巾

B_0 : 石英の反射の半価巾

(10i) および (002) に関しては分離が困難なため、両者を合わせた半価巾を比較のために求めた。

(5) 小角散乱

G. E. 製自記記録用 X 線装置を用い、電圧 35 kV、電流 18 mA、時定数 2 秒、走査速度 2 分/分 で測定した。赤道方向の干渉強度は、試料 200mg をヨード溶液 (I_2 5 g, KI 40g, H_2O 135 g) 30 cc に常温で 15 分間浸せし、充分水洗後膨潤状態で測定した。子午線方向は試料 200mg を $50^\circ C$, 3 N HCl, 50 cc 中に 8 時間浸せし、5% 塩化アンモニウムで洗浄後充分水洗し、膨潤状態で測定した。えられた干渉点より Bragg の式にしたがい、粒子間距離を測定した。この程度の酸加水分解で粒子間距離が変化しないことが認められているが⁸⁾、本

Fig. 1. Effects of temperature on retained strength of filaments during heat treatment in rubber where ● and ○ correspond to conditioned (20°C 65% R.H.) tenacity and the ratio of wet tenacity to the conditioned.

Fig. 2. The state of the conditioned filament elongation during heat treatment in rubber.

Fig. 3. The state of the conditioned cord strength during heat treatment in rubber.

Fig. 4. The state of the conditioned cord elongation during heat treatment in rubber.

Fig. 5. Stress-strain curves of conditioned filaments after heat treatment in rubber.

晶化度はこの程度の熱処理では変化なく、X線より求めた (101), (10 $\bar{1}$) 面の配列はともに熱処理によりやや乱れるが、非晶領域の配列を表わすものと考えられる二色性による配列度は、ほとんど変わらなかった。一方 (101) 面の反射の半価巾は、高温処理によりやや小さくなるようであるが、(040) および (10 $\bar{1}$) + (002) の半価巾はほとんど変わらなかった。すなわち薄層状ミセルの (101) 方向の平均厚さとの方向における横配列の規則性が両者ともあるいはいずれか一方だけが熱処理によりやや良好になることが認められた。酸化崩壊の目安と考えられる平均重合度は 90°C の処理では変化なく、130~180°C ではかなり低下した。一方粒子間距離は繊維軸方向、直角方向ともに熱処理が進むにつれて増加した。

以上のように低温においては、この程度の処理時間では内部構造変化はほとんどないが、高温になると重合度がかかなり低下し、結晶の配列は乱れ薄層状のミセルの (101) 面方向への増大あるいは規則性がよくなった。一方非晶領域の分子鎖の配列は、ほとんど変わらなかった。

内部構造の強伸度におよぼす影響を考える場合、セルロースの網目構造として P. Herrent¹¹⁾ の提案した double network を考えると、風乾強度は primary network (結晶が接合点となるような網目) と secondary network (非晶部の水素結合が接合点となるような網目) との両者によつて決定されるが、湿潤状態では水素結合が水分子により切断され primary network のみが寄与するため、湿潤強度は結晶間の分子の貫通性により大きく左右される。それゆえに風乾強度にはこれら結晶、非晶両者の変化が影響をおよぼすと考えるべきであるが、丹沢¹²⁾ がビスコースの組成および紡糸浴組成とえられた繊維の荷重伸長曲線について行なつた実験から想像すれば、荷重伸長曲線の形が変わらずに切断強度ののみ低下したのは、非晶部の分子配列が変わらずに重合度ののみ低下したことが大きな原因となつていと考えられ、結晶部のこの程度の変化は単繊維の荷重伸長曲線にはあまり影響をおよぼさないとと思われる。また湿潤強度が風乾強度に比べて大きく変化するのは、非晶部で切断された分子は上述のように風乾状態では水素結合で他の分子と網目を作っているため、ある程度は強度に寄与するが湿潤状態では水素結合が破壊され、結晶間の貫通性が低下したために強度が大きく減少したものと考えられる。しかしながらこのような単繊維が撚られてコードの状態では、これら結晶の変化が利用率¹³⁾ を変えるために単繊維の場合とは異なり、荷重伸長曲線の形も変わり強力低下も大きくなるものと思われる。

Fig. 7. Effects of moisture content during heat treatment in glass tube on conditioned filament strength.

Fig. 8. Effects of moisture content during heat treatment in glass tube on conditioned filament elongation.

Fig. 9. Effects of moisture content during heat treatment in glass tube on ratio of wet filament tenacity to conditioned.

Fig. 10. Effects of moisture content during heat treatment in glass tube on conditioned cord strength.

(2) 封管中での耐熱試験

ゴム中で耐熱試験を行なうとコードにレゾルシン・ホルマリン・ラテックス液およびゴムが付着して測定に困難がともなうので、普通コードの状態での耐熱試験を行ない、ゴム中の挙動を推定した。第2表からわかるように、ゴム中で耐熱試験を行なった場合糸の含水率はあまり低下しなかつたので、含水率を一定にするためガラスチュー

Fig. 11. Effects of moisture content during heat treatment in glass tube on conditioned cord elongation

ーブ中を行なつた。すなわち 20°C 65% R.H. または 30% R.H. に調湿後封管して耐熱試験した。この場合糸の含水率は糸のおおの 16.1%, 11.0% であつた。

熱処理中の単繊維およびコードの強伸度変化を第7～11図に示す。単繊維の風乾強伸度、乾湿強伸度比、およびコード強伸度は時間の経過とともに低下し、温度が高いほど低下が大きかつた。しかも R. C. Waller⁽⁴⁾ あるいは

第3表 封管中で耐熱試験を行なった場合の諸性質の変化

処 理 条 件			平 均 重合度	銅 価 Cu g/ 100 g セルロース	結晶化度 (%)		配列度 (%)		広角散乱による 干渉の半価幅 (度)		平衡 重合度	小角散乱 より求め た結晶の 幅 (Å)	粒子間 距 離 (Å)	
温度 (°C)	糸の水 分率 %	時間 (分)			X線	アクセン ビリティ	X 線 (101)	二色性	(101)	(040)			赤道線	子午線
		0	385	0.71	36	38	85	56.2	2.08	1.12	37	37	—	189
90	16.1	720	381	0.72		39					37			
"	"	1440	382	0.71		38					37			
"	"	2160	378	0.71	36	38	84	56.5	2.08	1.11	38	38	—	189
"	11.0	720	382	0.71		38					37			
"	"	1440	386	0.70		38					37			
"	"	2160	380	0.71	35	37	84	55.9	2.10	1.12	37	37	—	189
130	16.1	720	332	0.94		38					36			
"	"	1440	287	1.18		40					34			
"	"	2160	269	1.20	36	35	83	56.2	1.18	1.13	35	—	106	198
"	11.0	720	348	0.76		38					36			
"	"	1440	304	0.85		37					35			
"	"	2160	293	1.04	37	38	83	55.4	1.86	1.12	35	—	115	198
180	16.1	720	227	1.36		40					34			
"	"	1440	208	1.65		35					35			
"	"	2160	200	2.12	37	31	80	56.0	1.75	1.10	33	—	124	221
"	11.0	720	248	1.03		38					35			
"	"	1440	220	1.25		40					35			
"	"	2160	217	1.46	37	24	80	56.8	1.77	1.11	34	—	124	221

は R. S. Orr¹⁵⁾ によつてすでに知られているように、含水率の大なるほど強伸度低下は大きかつた。単繊維の乾強度、湿潤強度およびコード強力低下を比較すると、ゴム中で熱処理した場合と同様に単繊維の乾強度低下よりも単繊維の湿潤強度、またはコード強力低下の方が大きかつた。

つぎに内部構造の変化を第3表に示す。平均重合度は90°C、2160分の熱処理ではまったく変化せず、130~180°Cになると低下し含水率の大きいほど重合度が大きく低下した。銅価も90°Cでは変わらず、高温高含水率になると大きな値を示した。このことから、加熱処理中に変質繊維素が生成しているものと思われる。X線から求めた結晶化度は、この程度の熱処理では変わらなかつた。一方アクセシビリティから求めた結晶化度は高温処理によつてわずかに低下したが、これは上記変質繊維素の影響ではないかと考えられる。X線から求めた結晶の配列は高温処理により低下したが、二色性から求めた非晶領域の分子の配列は変わらなかつた。(101)干渉の半価巾は変化し、この方向への薄層状ミセルの増大あるいは規則性のよくなつたことが認められたが、(040)は変化なく平衡重合度もやや減少する程度であつた。粒子間距離は繊維軸、繊維軸に直角方向ともに高温処理によつて増加した。しかしながらこれらの結晶の変化は、重合度あるいは銅価などと異なり含水率の影響はまったく認められなかつた。

以上のように熱処理により結晶の配列は乱れ、薄層状ミセルの(101)面方向への増大あるいは規則性がよくなつたが、これらの変化はこの程度の水分率の変化では変わらなかつた。一方重合度の減少あるいは変質繊維素の生成は、熱および水分率の影響をうけ高水分率で高温処理するほど、重合度は大きく低下し変質繊維素は多く生成した。このような内部構造変化は前項で推察したように、単繊維の乾強伸度および湿強伸度を低下し、またコードの強伸度も低下させる原因となつた。

封管中における熱処理中のこのような変化を、含水率16.1%の場合についてゴム中の耐熱試験と比較したところ、このような測定範囲内ではその変化はほとんど同じであつた。このことからゴム・ディッピング処理剤あるいはゴム中に含有された加硫剤などは、コードにあまり影響をおよぼさないものと考えられる。

4. 総 括

自動車走行中のタイヤコードの疲労機構を解明するため、まず熱による影響を検討した。すなわちゴム中あるいはガラス管中でコードを熱処理し、糸質あるいは内部構造がどのような変化をうけるかを検討した。その結果

(1) ゴム中あるいはガラス管中で90~180°C、0~2160分熱処理したところ、コードの含水率が同じであればX-線的に求められる内部構造あるいは重合度、糸質などの変化はほとんど同じで、ゴム、ディッピング処理剤、あるいはゴム中の加硫剤などの影響をうけないことがかつた。

(2) 熱処理中の内部構造の変化は90°C 2160分処理ではまったくなく、高温になると薄層状ミセルの(101)面方向への増大あるいは規則性がよくなつたが、結晶化度は変化しなかつた。一方結晶の配列は(101)、(10 $\bar{1}$)ともに熱処理により乱れるが、非晶部の分子鎖の配列は変わらなかつた。重合度は高温処理によりかなり低下し変質繊維素の生成が認められた。

(3) これら内部構造の変化のうち、主として非晶部の変化が単繊維の糸質に影響をおよぼし荷重伸長曲線はそのままで強伸度のみ低下した。しかしながらコードの場合には利用率が結晶部の変化につれて変わるため、単繊維の強度変化よりも大きく変化し、荷重伸長曲線の形も変わり弾性率が低下した。

(4) このような変化のうちコードに含まれた水分は結晶には影響をおよぼさず重合度や変質繊維素の生成にのみ影響をおよぼし、水分が多くなると重合度低下が大きく変質繊維素を多く生成した。その結果、単繊維、コードともに水分率の大なるほど糸質は大きく低下した。(昭36年学協会連合秋季大会講演)

小角散乱に関してご指導いただいた大阪大学角戸教授に深謝し、また本実験を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に深謝するとともに、実験に協力いただいた藤原新吾、戸嶋正剛君に感謝す。

文 献

- 1) A. S. T. M. D 885-59 T または U. S. P. 2, 412, 524
- 2) 横上：日本ゴム協会誌, 32, 333 (1959)
- 3) P. H. Hermans; *J. Appl. phys.*, 19, 491 (1948)
- 4) J. A. Howsmon; *Text. Res. J.*, 19, 152 (1949)
- 5) 小松, 大野; 織学誌, 15, 356 (1959)
- 6) P. Scherrer; *Nachr. Gesell. Wiss. Göttingen*, 98 (1918)
- 7) 渡辺, 井上; 工化, 64, 45 (1961)
- 8) 温品; 工化, 64, 38 (1961)
- 9) 角戸, 笠井「X線小角散乱による微細組織研究法」高分子実験化学講座, 第2巻 共立出版 東京 1959 100 ページ
- 10) O. A. Battista; *Ind. Eng. Chem.*, 42, 502 (1950)
- 11) P. Herrent; *Text. Res. J.*, 11, 137 (1951)
- 12) 丹沢; 工化, 64, 197 (1961)
- 13) 普通利用率は、コード強力/原糸強力×2 にて表

わし、この値は単繊維の内部構造あるいは撚数によつて変化すると考えられている。

14) R. C. Waller; *Ind. Eng. Chem.*, 40, 138 (1948)

15) R. S. Orr; *Text. Res. J.*, 24, 399 (1954)

第2報 繰返し伸長圧縮による影響

1. 緒 言

タイヤ中のコードは自動車走行中に繰返し伸長圧縮による機械的疲労と、ゴムが繰返し伸長圧縮されるために生じる熱の影響とを同時にうける。そこでこれら二つの要素を別々に取扱い、その微細構造におよぼす影響を検討することにより、自動車走行中に生じる疲労機構を解明しようと考えた。

まず前報¹⁾では熱のみによる影響を検討した。自動車走行中のタイヤ内の温度は気候、使用条件などによつて異なるが普通 120°C 程度といわれており²⁾、このような温度では 2000 分程度で結晶および非晶領域にかなりの変化を生じ、その結果単繊維ならびにコードの糸質が悪くなつた。しかしながら、90°C に温度を下げると 2000 分程度の処理では熱による影響はまづたくなることがわかつたので、チューブ内の温度が 90°C 以下であるような条件で繰返し伸長圧縮を行なつて熱の影響をなくし、機械的疲労のみによる内部構造変化を検討した。

2. 実験条件

普通の条件でスーパー型 1650 d のタイヤ原糸を紡糸し、上撚数 47回/10cm、下撚数 47回/10cm のコードを作り、レゾルシン・ホルマリン・ラテックス溶液でディッピング処理後 Goodyear Tube Fatigue Method³⁾ にしたがつてゴムチューブを作つた。コードの水分率を一定にするために、チューブ製作は室温 20°C 湿度 65% R. H. の室内で行なつた。ディッピング液の調整は前報¹⁾と同様である。このようにして作つたゴムチューブを、Good year Tester⁴⁾ で繰返し伸長圧縮を行なつた。繰返し伸長圧縮の周期は 850 c. p. m. である。またチューブ内の圧力は普通 3.5 kg/cm² で行なわれるが、この場合チューブ内の温度がかなり高くなるので、(室温によつて異なるが大体 120~130°C になる) 圧力を 1.5 kg/cm² に下げ 20°C の室内で試験を行なつた。その結果最高温度は 89.5°C であり、コードはほぼ 5.2×10⁶ 回転で切断した。

これら疲労中のゴムチューブよりコードを取り出し強伸度、荷重伸長曲線、重合度、結晶化度、配列度、粒子間距離などを測定した。測定方法はすべて前報¹⁾と同様である。

3. 結果および考察

前項で述べたようにチューブ内の圧力を下げて繰返し伸長圧縮を行なつた場合には、チューブの温度は 89.5°C で、前報¹⁾で詳細に検討したようにこの程度の温度では熱の影響はまづたくなり、機械的疲労のみコードがうけているものと考えられる。

機械的疲労にともなう単繊維の風乾、湿潤強伸度、荷

Fig. 1. Percentage of the filament tenacity retained in fatigue test where ○ and ● correspond to conditioned and wet tenacity.

Fig. 2. Percentage of the filament elongation retained in fatigue test where ○ and ● correspond to conditioned and wet elongation.

Fig. 3. Stress-strain curves of filaments after fatigued, solid line : conditioned, broken line : wet.

Fig. 4. Percentage of the conditioned cord strength retained in fatigue test.

重伸長曲線ならびにコードの強伸度、荷重伸長曲線変化を第1～6図に示す。第1図からわかるように単繊維の風乾強度はコード切断寸前まで変わらなかった。しかしながらこれら単繊維の湿潤強度は疲労が進むにしたがつて低下した。一方伸度は、風乾湿潤ともに疲労が進むにしたがつて大きく低下した。すなわち第3図の荷重伸長曲線からわかるように、単繊維の初期弾性率は風乾湿潤ともに疲労が進むにしたがつて大きく低下した。

つぎに風乾コードの切断強力は単繊維の場合と異なり、第4図に示すように疲労が進むにつれてかなり低下した。4.5 kg 荷重時の伸度、および切断伸度は第5図に示すように同一の傾向を示し、疲労が進むにしたがつて減少後増加した。初期弾性率は第6図よりわかるように疲労が進むとともにしだいに低下した。

Fig. 5. Percentage of the conditioned cord elongation retained in fatigue test where O and ● correspond to elongation at 4.5 kg and at break.

Fig. 6. Stress-strain curves of conditioned cords after fatigued.

以上のように単繊維の場合には、疲労にともない風乾湿潤ともに初期弾性率は増大し切断伸度は減少した。しかし風乾強度はコード切断寸前まで変わらず湿潤強度のみ低下した。一方コードの糸質は単繊維とかなり異なり疲労が進むにつれて強力および初期弾性率は低下し、伸度は低下後増大した。

つぎにX線、二色性などを用いて内部構造の変化を測定した。その結果を第1表に示す。

第1表からわかるようにこの程度の機械的疲労では、

第1表 疲労中の諸性質の変化

処 理 条 件		重 合 度	結 晶 化 度 (%)	配 列 度 (%)			広角散乱による 干渉の半価幅 (度)			小角散乱よ り求めた結 晶粒子の幅 (Å)	粒子間距離 (Å)	
				X 線 法		二色 性法	(101)	(101̄) + (002)	(040)		赤道線	子午線
				(101̄)	(101)							
無	処 理	385	36	85	86	56.2	2.08	3.91	1.12	37	—	189
ドイツピン		384	36	89	89	60.1	2.10	3.91	1.10	37	—	190
加 硫 後		357	36	89	89	58.2	1.97	3.87	1.11	—	95	192
疲(キ) 勞ロ 回サイ 数ク	425	355	37	88	88	58.8	1.93	3.85	1.09	—	96	194
	850	356	37	83	84	62.1	1.78	3.85	1.10	42	—	200
	2550	352	37	78	82	66.5	2.37	3.85	1.06	—	97	196
	5100	349	34	74	79	68.4	2.58	3.95	1.05	—	96	185

銅安法より求めた重合度はほとんど変化しなかった。X線より求めた結晶化度は最初変化なく、5100 キロサイクルになるとやや低下した。結晶の配列は(101), (101̄)ともに乱れてくるが、(101̄)の方がやや乱れが早いようである。一方二色性により求めた非晶領域の分子鎖の配列は疲労が進むにしたがつて向上した。繊維素繊維を変形する場合、(101)面が(101̄)面よりさきに配列され、このような繊維を膨潤する場合には(101̄)面の配列がさきに乱れる⁵⁾ことが P. H. Hermans により報告されているが、このような現象と同様に繰返し伸長圧縮により(101)面よりも(101̄)面の方がやや早くその配列が乱れるものと思われる。つぎに干渉の半価幅は(101)+(002)は変化なく、(101)は減少後増加し、(040)は単調にやや減少した。すなわち薄層の(101)方向への平均の厚さ、あるいは横配列の規則性が繰返し伸長圧縮により一方あるいは両方が最初よくなり、その後はしだいに悪くなった。また(040)方向へは結晶が少し生長するようである。(101)面は水酸基のもつとも密着したもので、この面間の凝集力は他の面間に比して弱いため、繊維素が繊維状でミセル内膨潤あるいは化学置換反応をうける場合、鮮敏さが最初に乱れる面である⁶⁾。この場合も前報¹⁾で記載したように疲労中のコードは15%程度の水分を含んでいるために、繰返し伸長圧縮にともなつて水酸基の多い(101)面が乱れるものと考えられる。

以上のように機械的疲労が進むにつれて繊維の内部構造のうち重合度は変化なく、結晶部ではその配列は(101)(101̄)ともに乱れ、(101̄)面の方がやや早く乱れる。そして薄層の平均の厚さあるいは横配列の規則性は、(101)+(002)には変化なく、(101)方向にはその一方あるいは両方が最初よくなりその後悪くなった。(040)方向はやや結晶が生長するようである。一方非晶領域における分子鎖の配列は機械的疲労にともなつて良好となつた。

このような内部構造変化が、第1～6図に示した糸質変化にどのような影響をおよぼしているかを推察するために、まず紡糸中の緊張率を変えて非晶領域の分子鎖の配列をよくしたときの強伸度変化を示すと第7図⁷⁾のようになり、強力が増大し伸度が減少した。一方機械的疲労により非晶領域の分子鎖の配列が向上した場合には、単繊維の強度はそのまま伸度のみ減少した。これは結晶の配列が乱れたことと、薄層の(101)方向への平均の厚さあるいは横配列の規則性の一方または両方が悪くなったことと、後述のように非晶部の分子鎖が少しではあるが切断されたことが強度低下の原因となつて非晶部分子鎖の配列上昇にともなう強度上昇を相殺したため強度が変化しなかつたと考えられる。つぎに風乾強度が低下しないにもかかわらず湿潤強度が低下したのは、前報¹⁾で詳記したように繊維の強度は結晶間の分子鎖の貫通性により左右されるが、湿潤ではその水素結合が破壊されるため風乾に比べて貫通性に大きく左右されるものとする。

Fig. 7. Stress-strain curves of conditioned tire yarns prepared from different stretches of spinning.

れば、薄層の(101)方向への平均厚さあるいは横配列の規則性的一方または両方が悪くなつて貫通性が低下したことが低下の原因と考えられるが、その強度低下の大きいことと、重合度測定にはつきりと現われていないが重合度低下の傾向を示していることから、やはり非晶部で一部分子鎖の崩壊もおこりこの両者が原因となつて湿潤強度が低下したのではないかと考えられる。つぎにコードの場合には非晶部の分子鎖の配列がよくなつたために、強力利用率(コード強力/原糸強力 $\times 2$)が悪くなつたためと、疲労中に単繊維の一部が切断したために単繊維の強度が同じでもコードの強力が低下したものと思われる。

以上のように機械的疲労にともなつて結晶、非結晶、ともにかなり変化し、そのうち非晶部におけるわずかな分子鎖の崩壊と配列の向上および結晶部における薄層の(101)方向への平均の厚さあるいは横配列の規則性的一方または両方が悪くなることが原因となつて、単繊維の強度はそのまま伸度のみ低下した。一方コードは単繊維の糸質以外に分子鎖の配列向上にともない強力利用率の低下と、単繊維の一部切断のために強伸度ともに低下した。

4. 総 括

自動車走行中のタイヤ内のコードの疲労機構を解明するため、繰返し伸長、圧縮にともなう内部構造の変化を検討した。この場合熱による影響を除外するために、前報¹⁾よりえた知見にしたがい試験コードの温度を90℃以上にならないようにして試験した。その結果

(1) 結晶領域においては、X線より求められる結晶化度はコード切断寸前にはやや低下しているが、それまではほとんど変わらなかった。結晶の配列は疲労が進むにしたがい乱れ、(10 $\bar{1}$)の方がやや乱れが早いようである。干渉の半価巾は(10 $\bar{1}$)+(002)は変化なく、(101)は最初減少しその後増加した。(040)は単調にやや減少し

た。すなわち薄層の(101)方向への平均の厚さあるいは横配列の規則性が、一方あるいは両方とも初期にはよくなりその後しだいに悪くなつた。また(040)方向にやや結晶が生長した。

(2) 非晶領域の分子鎖の配列は、機械的疲労にともなつて向上した。銅安法による重合度にははつきりと現われなかつたが、乾湿強度比の変化より想像すれば少しではあるが分子鎖の切断が起こっているのではないかとと思われる。

(3) 以上のような内部構造変化のうち、結晶部の薄層の平均厚さあるいは規則性の悪化と非晶部の分子鎖の崩壊ならびに配列向上とが、単繊維の糸質に影響をおよぼし、強度はあまり変化せずに伸度のみ低下した。このような伸度低下は疲労が進むにつれてコード中の単繊維の一部切断をひき起こし、さらには分子鎖の配列向上がコードの強力利用率を悪くし、コードの強度ならびに伸度の両者を低下させ、ついにはコードの切断におよぶものと考えられる。(昭和36年学協会連合秋季大会講演)

小角散乱に関してご指導いただいた大阪大学角戸教授に深謝し、また本実験を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藤原新吾、戸嶋正両君に感謝す。

文 献

- 1) 大野、小松；織学誌，18，954 (1962)
- 2) 榎上；日本ゴム協会誌，32，333 (1959)
- 3) A. S. T. M. D 885-59 T または U. S. P. 2, 412, 524
- 4) P. H. Hermans；Physics and Chemistry of Cellulose Fiber p 456 (1949)
- 5) P. H. Hermans；Physics and Chemistry of Cellulose Fiber p 257 (1949)
- 6) P. H. Hermans；Physics and Chemistry of Cellulose Fiber p 316 (1949)
- 7) 大野、小松、藤原；織学誌，18，867 (1962) 第1, 2表ならびに第13図参照