織 維 学 会 誌

昭和 37 年 12 月号 第 18 卷第 12 号 (通巻第 182 号)

報 文

(昭和 37 年 2 月 9 日 受理)

タイヤコードの動的粘弾性に関する研究

第 3 報 撚 り 構 造 に つ い て

第 4 報 ティッピング条件および測定温度の影響

日本レイヨン株式会社 大野 林蔵・前田 裕志
綜 合 研 究 所 藤 原 新 吾

STUDY ON DYNAMIC VISCOELASTIC PROPERTIES OF TIRE CORDS (III) (IV)

By Rinzō Ono, Hiroshi Maeda and Shingo Fujiwara

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

(III) ON CORD STRUCTURE

The cord structures have been studied for some rayon tire cords by x-ray diffraction method. The crystallite-orientation distribution can be estimated through the analysis of the distribution of the (040) planes for cellulose fibers composing a cord. Although this estimation does not show the cord structure directly, useful information about filament distribution in a cord can be obtained when the crystallite-orientation distribution estimated for a real cord is compared with that which is calculated on some assumption, for an ideal cord with the same number of twists but with no migration of filaments.

The cord structures are controlled by changing the number of twists and also the procedure of twisting, and then the relationships between cord structure presumed on the basis of crystallite-orientation distribution and dynamic or static properties previously reported^{1,2)} are discussed.

(IV) EFFECTS OF DIPPING CONDITIONS AND MEASURING TEMPERATURE

The influence of dipping conditions and measuring temperature upon the dynamic viscoelastic properties of rayon tire cords are discussed. Hereupon, the dynamic properties are determined by the hysteresis loops at constant cyclic elongation. The results obtained are as follows:

(1) The dynamic viscoelastic properties of dipped cords are affected by dipping conditions mainly by stretching at drying and amount of adhering resin. The reason is that the stretching is effective to increase the orientation of molecular chains and the adhering resin is effective to restrict the movement of individual filaments.

(3) The dynamic viscoelastic properties are governed by measuring temperature. At temperature lower than 100°C., these properties are affected mainly by the change of water content in cord, but at higher temperature, these are affected only by the micro-Brownian movement of molecules.

(3) At various temperatures, dipped cords are treated for 36 hours. The thermal degradation injuriously affects to the dynamic properties. When measured at higher temperatures, however, the dynamic

mic properties of such heat-treated cords are not so seriously lowered as measured at 20 °C., probably because of the new growth of hydrogen bonds by decreasing of water content in cord.

(Received February 9, 1962)

第3報 撚り構造について

1. 緒言

われわれはタイヤコードの動的粘弾性におよぼす撚糸条件および撚糸条件の影響を低伸長領域 (0.30% くり返し伸長), および高伸長領域 (5~15% くり返し伸長) について検討してきたが^{1,2)}, その中で撚糸条件として撚り数を変えた場合, 動的粘弾性はどの伸長領域でもかなりの変化を示し, 一方おなじ撚り数で撚り方法を変えた場合には, 低伸長領域においてのみ動的粘弾性が変化することを述べた。またこのような現象はコードを構成している単繊維の分布状態, いわば撚り構造の違いから生じたものと推定した。したがって撚糸条件と動的粘弾性との関係は撚り数と撚り構造によつて説明されなければならない。

しかし単繊維の分布状態を知ることは前報でも述べたようにかなり困難であり, たとえばコードの強力利用率は撚り構造の良否の目安とはなるが間接的であり, 撚り構造以外の条件によつても変わるので不適當である。また撚り角度ではコードの外観的な構造しかわからない。そこでわれわれはコード内部の単繊維の分布状態を予測するために, X線回折を利用した。

コード内における単繊維分布をX線の求めるには, 単繊維中に存在するクリスタリットの特定の反射面による干渉強度の分布に注目すればよい。この場合, 厳密には撚糸前後における各単繊維内のクリスタリットの分布状態の変化を考慮しなければならないが, われわれの扱うレーヨンタイヤコードのように可塑性のとぼしい, しかも高配列度の繊維においてはそのような内部構造的変化, とくに単繊維自体のクリスタリットの配列度の変化は無視できるであろう。つぎにクリスタリットの配列分布をなんら数学的な換算を行わずに直接に決定しうるのは子午線干渉を用いる方法である^{3,4)} から, セルローズにおいて強く現われる (040) 面の干渉強度を利用するのが最良の方法と考えられる。繊維のらせん構造とX線赤道干渉との関係は古くから研究され⁵⁾, 撚りによる結晶の配列変化に関する淵野らの研究もあるが⁶⁾, われわれは上のような考えから子午線干渉より単繊維内のクリスタリットの分布状態を決定する渡辺らの方法⁴⁾ を採用した。

2. 理論

2本の繊維束 (原糸) より作られたコードの幾何学的構造については古くから議論されているように⁷⁾, コードを構成する繊維束の中心線はコード中心軸のまわりにらせんをなし, さらに一般には同一繊維束に属する単繊維は繊維束の中心軸のまわりを繊維束の中心軸からの距離の関数として表わされる一定の角をもつらせんを構成している。ここでは上撚り数と下撚り数の等しいコードのみを扱うことにする。したがって単繊維は理想的にはすべて繊維束の中心軸に平行であり, コード中心軸に対して一定の角をなす単純らせん構造と考えることができる。

いまコードを構成する各単繊維は円形断面をなし, かつ繊維軸のまわりに均一な構造をもっているものとし, 単繊維の直径はコード直径にくらべて無視しうるほど小さいと考える。単繊維の軸にそつて微小な長さをもつ円柱状の単繊維素片を考えると, コードはこのような単繊維素片の無数の集まりと考えられる。明らかにコードの断面は円形とはみなしえないが, コードらせんの 1/4 周期について平均すれば単繊維素片がコード中心軸のまわりに均等に配分されていると考えられる。したがってX線束 2mmφ に対し, コード直径 0.8~0.9mm, ピッチ 1.6~4.2mm のコードに対して普通の繊維と同様に渡辺ら⁴⁾ の式を適用することはさしつかえなからう。

すなわち, 単繊維素片の中に含まれる一つのクリスタリットのb軸がコード中心軸より μ だけ傾いて存在するとし, X線干渉強度を I とすればコードの中に存在する μ だけ傾いたクリスタリットの総数 D は

$$D \propto I \sin \mu \quad (1)$$

で表わされる。測定された強度 I は反射円と位置球の関係から μ の関数として表わしうる。

コードの (040) 干渉強度測定から (1) 式によつてえられた結果は, コードを構成する単繊維中におけるクリスタリットの分布であるから, 単繊維そのものの分布はわからない。しかし, X線干渉強度からさらに単繊維の分布を求めることは非常に複雑な数学的操作を必要とする。そこですべての単繊維はコードの中心軸に対してまったく等しいらせん角をなすような理想的なコードを考え, このようなコードにおけるクリスタリットの分布曲

Fig. 1. Schematic diagram of cord (A) and spherical projection of fiber axis and b axis of crystallite (B).

線またはX線図と実際のコードのそれとを比較すれば、ある程度コード中における単繊維の実際の分布状態が推定できるであろう。

理想的なコードの分布曲線を求めるため、第1図において Oy 方向にコード中心軸の方向をとり、コード中の任意の単繊維素片の方向が位置球と交わる点を A とし、またその単繊維素片に属する一つのクリスタリットの b 軸の方向が位置球との交点を B とする。 $\angle AOy = \varphi$, $\angle BOA = \delta$ とし、 A, B の座標を極座標表示で $A(\varphi, \psi)$, $B(\mu, \lambda)$ とする。ここで位置球の半径は一定であるから1として省略してある。 δ と $\varphi, \psi, \mu, \lambda$ との関係は、 OA に垂直で O から $\cos \delta$ の距離にある平面と位置球の交線の関係から求められる。

$$\sin \varphi \sin \psi \sin \mu \sin \lambda + \cos \varphi \cos \mu + \sin \varphi \cos \psi \sin \mu \cos \lambda = \cos \delta \quad (2)$$

コードの中心軸のまわりに単繊維素片が均等に分布し、かつ全単繊維素片は同一内部構造をもつものとすれば、 b 軸がコードの中心軸 Oy から μ だけ傾いているクリスタリットの総数は、1個の単繊維素片内におけるクリスタリットの分布状態にのみ支配される。したがって(2)

式を満足させるような δ の範囲内でクリスタリットの分布関数 $f(\delta)$ を積分したものに定数をかければ、 b 軸が Oy から μ だけ傾いたクリスタリットの総数 $D(\mu)$ が求められる。

$$D(\mu) = kN(\varphi, \mu) = k \int_0^{2\pi} f(\delta) d\lambda \quad (3)$$

実際の計算には特定の単繊維素片に注目してやればよいから計算の便利のように $\varphi = 0$ とおけば(2)式は、

$$\cos \varphi \cos \mu + \sin \varphi \sin \mu \cos \lambda = \cos \delta \quad (4)$$

となる。 φ は捻り数によって一定の値を取るから、 μ を定めることにより取りうる λ の値に対する δ の範囲内において(3)式を積分すればよい。単繊維素片内にお

Fig. 2. X-ray diffraction curve along Debye-Scherrer ring at $2\theta = 36.6^\circ$ for untwisted yarn.

Fig. 3. Crystallite-orientation distribution in fiber. Crystallite density $f(\delta)$ is shown as a function of angle between fiber axis and b axis. ($f(\delta)$ is normalized at arbitrary value of 100 at $\delta = 0$).

るクリスタリットの分布関数 $f(\delta)$ はあらかじめ実測により求められる (第2, 3図)。この $f(\delta)$ より (3) 式で $D(\mu)$ が求まり, (1) 式より X 線強度 I が求められる (第10図)。実際のコードは撚り数が同じでも φ は一定にならないので, このような場合にはコード中のクリスタリットの分布関数は (3) 式とは異なり

$$D(\mu) = \int_{\mu=0}^{\pi/2} N(\varphi, \mu) M(\varphi) d\varphi \quad (5)$$

となる。ここで $M(\varphi)$ は単繊維素片の φ 方向における密度分布関数である。

3. 実験方法

使用した原糸は1650d スーパータイプのレーヨンタイヤコードで, コードは2本の原糸をリング式撚糸機で撚りあわせて作った。前報^{1,2)}と同様に種々の撚糸条件のもとで作ったコードをそのまま, あるいはインストロン引張試験機によつて前報^{1,2)}同様の条件下で一定のくり返し伸張を行なったのち, 一定の枠に平行に巻き, 酢酸ビニルで固め, 幅12mm, 長さ17mmの片として2枚重ねてX線測定用試料とした。

第1表 撚糸方法およびコードの状態

試料	上撚り数 (回/10cm)	下撚り数 (回/10cm)	コード最大径 (mm)	ピッチ (mm)	撚り角度* (度)
24×24	23.1	23.5	0.83	4.19	17.3
47×47	47.6	48.0	0.81	2.14	30.6
63×63	63.0	62.9	0.91	1.62	41.4

試料	上撚り数 (回/10cm)	下撚り数 (回/10cm)	コード最大径 (mm)	ピッチ (mm)	撚り角度* (度)
47×(0+47)	47.6	48.0	0.81	2.14	30.6
47×(12+35)	47.8	47.7	0.83	2.15	31.2
47×(24+23)	47.7	48.2	0.84	2.14	31.6

* 160g/コードの荷重下におけるコードを写真に写して実測した。

X線測定は35kV, 15mAのCuK α 線(Niフィルター使用)により, 発散スリットとして2mm ϕ のピンホールを, 受光スリットとして1mm平方のものを用い, 時定数4, 走査速度4°/minで自記記録させて測定した。試料はX線束に対して17.3°傾斜させ, X線束のまわりに回転させて(040)面干渉の弧にそつての強度変化を測定した。

4. 結果および考察

撚り数および撚り方法の異なる種々のコードについて傾斜法により(040)面干渉強度を測定した後, クリスタリットの分布曲線を求めた結果を第4図から第8図に示

Fig. 4. X-ray diffraction curves along Debye-Scherrer ring at $2\theta=34.6^\circ$ for cords. Each cord is shown as (folded twist × single twist) with a unit of turns/10 cm.

Fig. 5. Relationship between number of twists and crystallite-orientation distribution in cord, i. e., the amount of crystallite D as a function of angle between cord axis and b axis. D is normalized in order to match its integral value as 1.

す。第4図はもとのX線干渉強度の一例である。この図に現われるように, $2\theta=34.6^\circ$ には(040)面のほかに

Fig. 6. Relationship between twisting method and crystallite-orientation distribution in cord. Each cord is shown as [folded twist $\times$ (1st single + 2nd single) twist] with a unit of turns/10 cm.

Fig. 8. Relationship between twisting method and crystallite-orientation distribution in cord after 10 times of cyclic elongation within the limit of 10%.

Fig. 7. Relationship between twisting method and crystallite-orientation distribution in cord after 10 times of cyclic elongation within the limit of 5%.

(230), (310) 面の干渉が入ってくるので、外挿法により曲線を分離した。つぎにこのような曲線から (1) 式によりクリスタリットの分布曲線を求め、規格化して表わしたものが第5図以下の分布曲線である。

撚り数を変えた場合の分布曲線を第5図に示す。ピークの位置は表面の単繊維の傾きを表わすいわゆる撚り角

Fig. 9. Crystallite-orientation distribution in cord calculated using eq. (3). D is normalized in order to match its integral value as 1.

度 (第1表参照) の位置に現われたが、撚り数の増加とともに分布曲線の形が悪くなっている。一方 (3) 式より理論的に推定されるコード中におけるクリスタリットの分布曲線の形は第9図に示すように撚り数が変わつて

Fig. 10. X-ray diffraction curves calculated using eqs. (3) and (1). The unit of intensity is arbitrary.

もほとんど変化しなかつた。このことは撚り数が増加すると、撚りモーメントおよび繊維相互間の摩擦抵抗が増大する結果⁸⁾、実際のコードでは単繊維の配列に乱れが生じたためと考えられる。理論的に推定されるX線干渉曲線（第10図）にくらべて、実測の曲線（第4図）の最大ピークが角の小さい方にずれていることも上と同じ理由によるものであろう。

つぎに撚り方法の異なる試料については第6図に示すように $47 \times (0+47)$, $47 \times (12+35)$, $47 \times (24+23)$ [(上撚り数) $\times$ (第1回下撚り数+第2回下撚り数)] の3種のうち $47 \times (12+35)$ の撚糸方法によるコードがもつともシャープな形をしている。このことはさきに荷重伸長曲線あるいは強力利用率より予想した結果と同じであつた。

このようなコードを低伸長領域 (0.30% くり返し伸長) で動的粘弾性を測定すると、撚り数が増すにしたがい動的弾性率は減少し動的損失および損失正接は増大した。また撚り方法では $47 \times (12+35)$ の場合が動的弾性率、損失および損失正接がもつとも低かつた¹⁾。いま粘弾性測定と同一条件でくり返し伸長した後の分布曲線を測定すると、第5、6図の伸長前とまったく同じでくり返し伸長による変化がなく、撚り数の増加につれて分布

Fig. 11. Half-value breadth of the distribution curves for various cords after cyclic elongation within the limit of 10%.

曲線の形が悪くなり、撚り構造が乱れ、また $47 \times (12+35)$ の撚り方法がもつとも良好な撚り構造であつた。すなわち、撚り数あるいは撚り方法により単繊維のおのの撚り角度の分布が変化し、撚り数が増すにしたがい平均撚り角度が増加するため各単繊維に対する荷重のかかりかたに相違が生じ、それが大きな原因となつて動的粘弾性が変化したものと考えられる。

一方高伸長領域 (5~15% くり返し伸長) になると撚り方法による動的粘弾性の差は認められなかつたが²⁾、これはクリスタリットの分布曲線から推定される撚り構造によつて説明できる。すなわちインストロン引張試験機による10回くり返し伸長後の分布曲線を第7、8図に示す。5% 10回伸長ではいくぶん撚り方法による分布曲線の差が残っているが、10% 10回伸長では撚り方法による差は消失した。すなわち、伸長率が大きくなるほどくり返し伸長により撚り構造が均一化されるものと思われる。第11図はクリスタリット分布曲線の半価幅とくり返し伸長回数との関係を表わしたものであるが、くり返し伸長回数の増加とともに一般に撚り構造はいくぶんよくなり、撚り構造による差はほとんどなくなり、また撚り数による分布曲線の差も少なくなるようである。10⁵回のくり返し伸長はインストロン引張試験機とは異なる伸長疲労試験機で、380回/分の周期でくり返し伸長後測定したものである。このように撚り構造はくり返し伸長回数および伸長率が大きくなるにしたがいその撚り構造は均一化されてくるから、その動的粘弾性も差が認められなくなつてくるものと考えられる。

5. 総 括

タイヤコードの動的粘弾性におよぼす燃糸条件の影響について以前に低伸長領域¹⁾および高伸長領域²⁾について検討したが、これらの関係はコードを構成している単繊維の分布状態、すなわち、燃り構造によつて説明されなければならない。そこで本報ではコードのX線による(040)面干渉強度からクリスタリットの分布曲線を求め、この曲線からコード中の単繊維の分布すなわち燃り構造を推定した。

燃り数の異なるコードの分布曲線のピークの位置は表面の単繊維の傾きを表すいわゆる燃り角度の位置に現われるが、分布曲線の形は燃り数の増加にしたがつて悪くなつた。また同じ燃り数でも燃り方法により分布曲線の形は影響され、あらかじめ下燃りを12回/10cm加える47×(12+35)の燃り方法でえたコードがもつとも良好であつた。

このようなコードを低伸長領域でくり返し伸長した場合その燃り構造はまったく変化なく、高伸長領域でくり返し伸長した場合には伸長率およびくり返し回数が大きくなるにしたがつて燃り構造の相違は少なくなつた。

このような燃り構造の変化によつて先に報告した動的粘弾性の挙動をよく説明することができた。(昭和36年

学協会連合秋季大会発表)

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 (昭37)
- 2) 大野, 小松, 藤原; 織学誌, 18, 867 (昭37)
- 3) 呉, 久保; “多結晶クリスタリット配列のX線による研究” 化学実験学第一部, 物理化学V, 397ページ, 河出書房 (昭18)
- 4) 渡辺, 井上; 工化, 64, 42 (昭36)
- 5) たとえば O. Kratky; *Kolloid Z.*, 64, 213 (1933)
俣野; 工化, 39, 974 (昭11)
俣野; X線, 3, 154 (昭17)
P. H. Hermans; *Contribution to the Physics of Cellulose Fibers*, Elsevier Pub. Co., Amsterdam, New York (1946)
F. Stern, H. P. Stout; *J. Text. Inst.*, 45, T 896 (1954)
- 6) 淵野, 新井, 高木; 織学誌, 10, 394 (昭29)
- 7) たとえば E. R. Schwarz; *Text. Res. J.*, 20, 175 (1950)
真鍋; 織機学誌, 6, 565 (昭28)
- 8) 白樫, 石川, 栗山; 織学誌, 14, 455 (昭33)

第4報 ティッピング条件および測定温度の影響

1. 緒 言

タイヤコードの紡糸条件、燃糸条件の動的粘弾性におよぼす影響について報告した前報^{1)~3)}に引続いて、本報ではティッピングの影響および測定温度による影響について報告する。前者は実際にタイヤにレーヨンタイヤコードを使用する場合ゴムとの接着をよくするためにかならず行なう操作であり、後者は走行中のタイヤはかならずゴムおよびコードのくり返し伸長圧縮によつて熱の発生をともなうことから、タイヤコードの疲労性と動的粘弾性との関連を見出すためにはこのような影響を検討しなければならないと考えて実施したものである。

2. 実験方法

市販レーヨンタイヤコード原糸(1650 d) 2本から下燃り数 47回/10 cm, 上燃り数 47回/10 cm のコードを作り、出発試料とした。このコードについてつぎのような処理を行なつて測定した。

(1) ティッピング処理

ティッピング液の調製はレゾルシン8%, ホルマリン

4.8%, カ性ソーダ 0.16% の原液を 35°C, 3時間反応熟成し、これと等量で固形分 56% カ性ソーダ 0.28% のラテックス分散液を混合して用いた。このような場合蒸発乾固法による固形分を測つたところ、35.0%であつた。実験に用いたティッピング液は、このようにして調製したティッピング液、0.21% カ性ソーダ溶液で2倍に薄めた溶液および水を処理液として用いた。処理方法はコードをティッピング液に2秒間浸せきし、140°Cで2分間延伸して乾燥した。この場合乾燥時の延伸率は

$$\text{延伸率} = \left(\frac{\text{ティッピング処理コードの長さ}}{\text{無処理コードの長さ}} - 1 \right) \times 100 (\%)$$

で表わし、延伸率を -3, +4, +7% と変えて実験した。その時の張力を測定しその結果を第1表に示す。

ここで延伸率が負の値を取るにもかかわらず正の張力がかかるのは、レーヨンコードは水により収縮しさらに乾燥により収縮するために、たとえ無処理コードよりティッピング処理コードの方が縮んでいても、乾燥中には延伸しているためである。樹脂付着量は処理前後のコードの絶乾重量を測定し、

第1表 ディッピング処理条件

試料番号	乾燥 延伸率 (%)	ディッピング 液濃度 (%)	張 力 (g)	樹脂付着量 (%)
1		0.0	75	0.00
2	-3	17.5	100	4.72
3		35.0	115	7.10
4		0.0	170	0.00
5	+4	17.5	300	4.50
6		35.0	335	6.96
7		0.0	350	0.00
8	+7	17.5	600	4.45
9		35.0	650	6.90

$$\text{樹脂付着量} = \left(\frac{\text{処理後のコードの重量}}{\text{処理前のコードの重量}} - 1 \right) \times 100 (\%)$$

で表わした。

(2) 高温処理

上記条件のうち試料番号5の条件でディッピング処理したタイヤコードをガラス管に入れ、20℃、65% R.H.の室内で1週間放置して調湿した。つぎに試料の入ったガラス管を封じ、90～230℃で36時間熱処理した。これを高温処理試料とした。

(3) 動的粘弾性

種々の温度で動的粘弾性を測定した。すなわちインストロン引張試験機により初長15cmのコードを所定の伸長範囲で20cm/minのくり返し伸長緩和を行ない、ヒステリシス曲線をチャート上に自記録させ第2報²⁾に述べた方法で弾性率、弾性回復率およびヒステリシス損失を求めた。荷重伸長曲線は初長15cm、伸長速度20cm/minの条件で行なった。常温における測定は20℃、65% R.H.の室内で行なつたが、高温における測定には加熱セルを用いた。この場合コードが熱収縮を起こすので、測定すべきコードは加熱セル中で所定の温度に達してから10分放置後、試験機に取付けさらに所定の温度で1分経過後測定を開始した。

3. 結果および考察

(1) ディッピングの影響

9種類のディッピング処理コードの荷重伸長曲線を一括して第1図に示す。まず水でディッピング処理した場合(試料番号1, 4, 7)、乾燥延伸率の増加にしたがつて強力は増大し、伸度は低下した。これは後述の結果からわかるように分子鎖の配列が延伸にともなつてよくなったことと、さらにわずかではあるが熱収縮が減少することとに起因するものと考えられる。つぎに同じ乾燥延伸

Fig. 1. Effects of dipping condition on load-elongation curves. Sample numbers are followed to Table 1.

率で樹脂付着量が多くなつた場合、いずれの延伸率においても強力、伸度ともに低下した。

a. 乾燥延伸率

第2図は乾燥延伸率に対する弾性率、弾性回復率およびヒステリシス損失を各ディッピング液濃度別に示したものである。弾性率、弾性回復率およびヒステリシス損失は全般的に乾燥延伸率の増加とともに増加する傾向にある。この現象は紡糸中の延伸率を変えた場合の傾向¹⁾と似ており、配列の効果と考えられる。いま、水でディッピング処理した場合の二色性による配列度変化を測定すると第2表の通りで、乾燥延伸率の変化にともない配列度がかなり変化している。

第2表 水でディッピング処理した場合の乾燥延伸率の変化にともなう配列度の変化

乾燥延伸率 (%)	二色性による配列度* (%)
無処理コード	58.2
-3	40.3
+4	59.1
+7	68.1

* 測定方法は第1報¹⁾参照のこと

すなわち乾燥延伸率の増加によつて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するものと考えられる。このような内部構造の変化を想定すれば、弾性率および弾性回復率は増加し、一方ヒステリシス損失は減少すると思われるが、いまの場合荷重伸長曲線からもわかるように5%以上の伸長はある程度の内部破壊をともなつており、さらに同じ伸長範囲で

Fig. 2. Effects of stretching at drying on dynamic viscoelastic properties of cord dipped in (A) 0, (B) 17.5 and (C) 35.0 % of dipping solution, i.e., $100 \times (\text{grams of solid content in dipping solution}) / (\text{grams of dipping solution})$.

くり返し伸長を行なえば、乾燥延伸率が増すと極端に応力が大きくなるので、そのために上の想定とは異なり弾性回復率はわずかしき変化せず、ヒステリシス損失はむしろ増加したものと考えられる（第2図）。

b. 樹脂付着量

付着量の影響を知るために、各乾燥延伸率における動的粘弾性の値を樹脂付着量に対してプロットした（第3図）。付着量の増加につれて弾性率はかなり増加したが、弾性回復率およびヒステリシス損失の変化は少なかった。乾燥延伸率の同じ試料について比較したため、ディッピング処理による配列度変化は同じと考えられるの

で、この作用はコードに付着した樹脂分が繊維間の動きを妨げるためと考えられる。

(2) 高温における挙動について

a. 測定温度による影響

水でディッピング処理したコード（第1表試料番号4）およびこれと同じ乾燥延伸率で17.5%ディッピング処理液で処理したコード（第1表試料番号5）の2種類について、20, 90, 130, 180℃の各温度で測定した。その結果を第4, 5図に示す。測定温度の動的特性によらず影響は樹脂付着のいかんにかかわらず同じで、測定温度の上昇とともに弾性率および弾性回復率は増加後減

Fig. 3. Effects of adhering resin on dynamic viscoelastic properties of dipped cord (A)-3, (B) 4% and (C) 7% stretched at drying.

Fig. 4. Effects of measuring temperature on dynamic viscoelastic properties of water-dipped cord (No. 4 in Table 1).

Fig. 5. Effects of measuring temperature on dynamic viscoelastic properties of dipped cord (No. 5 in Table 1).

Fig. 6. Effects of heat treating temperature for 36 hrs. on dynamic viscoelastic properties of dipped cord (No. 5 in Table 1) when measured at 20°C.

Fig. 7. Effects of heat treating temperature for 36 hrs. on dynamic viscoelastic properties of dipped cord (No. 5 in Table) when measured at 130°C.

少し、ヒステリシス損失は単調に減少した。測定温度の動的特性におよぼす影響は、繊維中に含まれる水分と、熱によるミクロブラウン運動の2つによると考えられる。まず弾性率および弾性回復率が100°C付近まで測定温度とともに増加するのは、熱の影響よりもむしろ繊維中に含まれている水分量が乾燥によって減少して、あら

たに水素結合のような分子間結合が生じたことが大きな原因になったためと考えられる。繊維中に含まれた水分量は非常に少なくなり温度のみが影響をおよぼし、温度が高くなるにつれてミクロブラウン運動がきかんとつて分子が動きやすくなったために、弾性率および弾性回復率が低下したものと考えられる。一方ヒステリシス損

失は水分の影響をあまりうけず、熱のみの影響で温度の上昇にともなつて単調に減少した。このような測定温度の動的粘弾性におよぼす影響は、低伸長領域（0.30%くり返し伸長）においても同じ傾向を示した¹⁾。

b. 高温処理試料について

第6図および第7図はガラス管中で36時間高温処理したディッピング処理コード（第1表試料番号5）を20℃および130℃で測定した結果である。まず20℃で測定した場合弾性率、弾性回復率およびヒステリシス損失は高温処理温度の上昇とともに減少した。さきと同様な高温処理を行ない、重合度およびX線より求められる内部構造変化を検討したが⁴⁾、それによると90℃、36時間処理では内部構造的変化はほとんどないが、130～180℃になると重合度はかなり低下し結晶の配列は乱れ、薄層状ミセルの(101)面方向への増大あるいは規則性の一方あるいは両者がよくなったが、非晶部の分子鎖の配列はほとんど変わらなかつたことを見出した。熱処理による弾性率、弾性回復率およびヒステリシス損失の低下は、このような内部構造変化のうち非晶部の分子鎖の配列が変わらずに重合度のみに低下することと密接な関係があるようであり、90℃、36時間の熱処理では動的特性は20℃での処理とまったく変わらなかつたが、130℃以上の熱処理温度になるとこれら特性はすべて低下した。

つぎにこのような高温処理試料を130℃で測定した。20℃で測定した場合と同様に動的特性は、処理温度が高くなるにしたがつてすべて低下した。しかしながら20℃での測定と比較して、130℃での測定では熱処理温度の相違による動的特性の低下の度合はわずかであつた。さきに報告したように⁴⁾熱処理による強度低下は風乾強度よりも湿潤強度の方が大きかつたこと、あるいはWaller⁵⁾らが報告しているように熱処理により絶乾強力よりも風乾強力の方が大きく低下することを考えれば、熱処理により非晶部の分子鎖が崩壊しても、測定中の水分が少なくなればなるほど分子鎖間の水素結合が発達して、分子鎖崩壊に起因する結晶間の貫通性の低下をおぎなうことができるものと思われる。この場合も130℃においては繊維中の水分が非常に少ないため、水素結合が発達して動的特性は20℃で測定した時ほど低下しなかつたものと思われる。

4. 総 括

インストロン引張試験機を用いて一定伸長間のくり返し伸長を行なうことにより、タイヤコードの動的粘弾性のディッピング処理による影響および測定温度による変化を検討した。

まずディッピング処理条件として乾燥延伸率を大きくした場合、分子鎖の配列向上がおもな原因となつて弾性率、弾性回復率およびヒステリシス損失が増加した。また樹脂付着量が増加した場合には、繊維間の動きを妨げるために、弾性率、弾性回復率およびヒステリシス損失が増加した。このようなディッピング処理条件の相違による動的特性の変化の傾向は、20～180℃の測定範囲内では、温度によつて変わらなかつた。

つぎに測定温度の変化にともなう動的特性の変化は、温度の上昇にともなう繊維中の水分の変化と分子鎖のミクロブラウン運動の変化とを同時にうけ、弾性率および弾性回復率は増大後減少し、ヒステリシス損失は単調に減少した。この傾向は樹脂が付着していても付着していても変わらなかつた。

種々の温度で36時間高温処理したディッピング処理コードの動的特性は、90℃以下の温度で高温処理した場合には変わらなかつたが、高温で処理すれば分子鎖の熱崩壊のために、弾性率、弾性回復率およびヒステリシス損失は低下した。しかしながらこれら動的特性を高温で測定すれば繊維中の水分が非常に少なくなり、分子鎖間の水素結合が発達して分子鎖崩壊に起因する結晶間貫通性の低下をある程度おぎなうことができるために、高温処理温度の増大にともなう動的特性の低下は20℃、65%R.H.で測定した場合より少なくなつた。

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（昭37）
- 2) 大野、小松、藤原；織学誌，18，867（昭37）
- 3) 大野、前田、藤原；織学誌投稿中
- 4) 大野、小松；織学誌投稿中
- 5) R. C. Waller, K. C. Bass, W. E. Roseveare; *Ind. Eng. Chem.*, 40, 138 (1948)