(昭和38年3月11日受理)

レーヨンタイヤコードのくりかえし伸長にともなう破壊現象

第1報 結 晶 内 の ひ す み 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・石本 厚男

第2報 非晶部分子鎖の動きやすさの影響

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・国松 喜雄

第3報 網 目 構 造 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・石本 厚男

THE FATIGUE FAILURE IN RAYON TIRE CORD BY REPEATING ELONGATION.

(I) THE EFFECTS OF DISTORTION IN CRYSTALLINE LATTICE

By Rinzō Ōno, Hiroshi Maeda, Shingo Fujiwara and Atsuo Ishimoto
(Nippon Rayon Co., Ltd. Research Institute, Uji-City, Kyoto, Japan)

The effects of crystalline part on elongation fatigue are studied with model yarns containing dye molecules in crystalline part. The elongation fatigue tests for model yarns are made with the use of the incline tester of Scott type. During the fatiguing, tensile strength of filament increases until certain elongation cycles (fatigue limit), then decreases. The increase of growth (plastic flow) in each yarn against logarithm of cycle may be shown substantially with two straight lines. It is steeper after fatigue limit than before. These fatigue phenomena are not affected by distortion in crystalline lattice and also crystalline part is not changed throughout fatiguing of fibers. Then it may be concluded that fatigue advances in amorphous part.

(II) THE EFFECTS OF CHAIN MOBILITY IN AMORPHOUS PART

By Rinzō Ōno, Hiroshi Maeda, Shingo Fujiwara and Yoshio Kunitatsu
(Nippon Rayon Co., Ltd. Research Institute, Uji-City, Kyoto, Japan)

In evaluating the effects of chain mobility, stress concentration and growth of hydrogen bond in amorphous part, elongation fatigue tests are performed for rubber and some model tire yarns which contain titanium oxide or foreign polymers in amorphous part. The results obtained are as follows:

(1) Molecular chains are broken down by repeating elongating and fatigue phenomena are observed even in the material such as rubber with good mobility and not causing the permanent set arrangement.

(2) When tire yarn contains foreign materials, such as titanium oxide, polyacrylonitrile and polymethyl acrylate, in amorphous part, cellulose chains in some part suffer stress concentration and fatigue is accelerated.

These results suggest that the homogeneous mobility of cellulose chains is more significant for fatigue life of tire yarns than mobility itself in amorphous part. When the hydrogen bonds arise between oriented chains during fatiguing, force per molecular chain will distribute more evenly, then fatigue resistance will be elevated.

(III) THE EFFECTS OF NETWORK STRUCTURE

By Rinzō Ōno, Hiroshi Maeda, Shingo Fujiwara and Atsuo Ishimoto

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

Elongation fatigue tests are performed for model yarns with different network structure. These samples include the following sets: (1) skin or core rayon tire yarns; (2) yarns cross-linked with formaldehyde, dimethylol ethylene urea or epoxy ethyleneglycol digricidil ether; (3) yarns degraded with acid or γ -ray; (4) yarns made from different stretching process such as stretching after or before regeneration process. The results on these samples suggest as follows:

- (1) High degree of chain penetration through crystallite and high degree of uniformity of chain lengths between crystallites give good fatigue resistance to tire cord.
- (2) If the cross-linker is long enough to maintain the chain mobility of cellulose, the fatigue resistance is improved.
- (3) Denser network such as skin structure gives better fatigue resistance, since it has higher degree of uniformity of chain lengths between crystallites.

(Received March 11, 1963)

第1報 結晶内のひずみの影響

1. 緒 言

タイヤコードのくりかえし伸長における疲労機構を、疲労にともなう内部構造の変化と力学的性質の変化から推察したところ^{1,2,3)}、結晶は疲労によってなんらの変化を受けず、非晶部のみが大きな変化を受けることがわかった。すなわち、疲労初期には非晶部の分子が伸長疲労によりしだいに配向し、それと同時に分子鎖がわずかながら崩壊し始める。疲労が進むに従って、このような分子鎖の崩壊が結晶間の貫通性分子数を減少させるとともに、ついには一つの網目を破壊し、網目全体の流動を起こし、しだいに繊維の破壊へと進むようである。

タイヤコードの疲労破壊現象を金属材料の場合と比較すると、金属材料では先在クラック、原子欠損部あるいは非金属介在物が応力集中源となって塑性流動を生じ、そのために破壊するといわれている。しかし、これは大きな結晶の場合で、きわめて細い金属線を適当な条件で作ると、そのようなクラックなどがなくなり、ほとんど理論的なすべり強度を持つといわれている⁴⁾。一方従来の研究結果からタイヤコードにおいては、結晶内に発生した転位による塑性変形は全然観察されない。これはレーヨンタイヤコードでは細い金属線と同様結晶が微細で、応力集中源となるべきクラックあるいは void が存

在しないためか、あるいは金属とも異なり、結晶部と非晶部から成り立っていて、伸長応力に対しては非晶部の方がきわめて弱いために、たとえ結晶部内に応力集中源が存在しても転位による塑性変形を生じないためと考えられる。

そこで本報では、伸長疲労によって結晶がはたしてなんらの変化を受けないかどうかを確認するために、結晶内に強制的にクラックや異物質を入れて、より多くの応力集中源を作った場合の疲労機構について検討する。

2. 実験条件

(1) 試 料

タイヤコード製造に用いられる通常のビスコースに Naphthol Yellow AS, Chlorazol Sky Blue FF, Chlorantine Fast Green BLL を、それぞれセルロースに対して 0.3, 0.8, 1.0% 加えて紡糸した。このような方法で作った3種のタイヤヤーン(1650 d)を250倍量の煮沸蒸留水中に30分浸せきして脱着した。この操作を15~20回くりかえし、染料がもはや溶出しなくなったのち、150 g/ヤーンの応力下で105°Cで乾燥した。比較試料は染料を含まないビスコースを同じ紡糸条件で紡糸し、染料含有試料と同じ後処理をして作った。このような後処理をすべての試料について行なったのは、試料の

配列度をできるだけそろえるためである。

(2) 試料中の染料含有量

以上のように水で脱着処理した試料はなお着色している。繊維中に残っている染料がどのような部分に吸着しているかを確かめた。水で脱着処理中に溶出した染料の量を島津製自記分光光度計で比色法により測定するとともに、脱着処理後の試料を2, 4, 6%カ性ソーダ溶液で膨潤し、その時に溶出した染料の量を同様の方法で測定した。

(3) 疲労試験

撚りのない繊維束(ヤーン)の状態で定荷重くりかえし伸長を行なった。装置は Scott 式 Tensile Tester を用い、温度 20°C、湿度 65% RH のもとで初長 25 cm、5 回/分の周期で行なった。加える荷重範囲は 0~3.0 kg および 0~4.5 kg とした。疲労にともなう力学的性質として、切断強度を測定し、それと同時に永久ひずみ量として、初長に対する塑性変形量を測定した。ただし切断強度はヤーンに含まれる単繊維強度で表わし、JIS 法にもとづいて測定した⁹⁾。

(4) X線その他

疲労による内部構造の変化を知るためにX線による結晶化度、配列度、干渉半幅幅、小角散乱の測定および平衡重合度の測定を行なった。これらは既報¹⁾の方法に準じた。ただしX線は理学電機自記記録用X線装置を用い、出力およびスリット系、走査速度は既報¹⁾と同じ条件にした。体積膨潤度は、水膨潤による単繊維の長さおよび幅を測定から求めた。長さは JIS 法により規定された初荷重をつけて読取顕微鏡で測定した。幅は光学顕微鏡で直径を測定した。周知のようにビスコースレーヨンは断面が円形でないために正確な幅は測定できないが、ここでは 50 本の測定を行なったためかなり正確な値に近い数と考えられる。

3. 結果および考察

最初に上記の目的で作った試料が構造的にみてどのようなものであるかを検討する。第1表には紡糸した後のタイヤヤーン中に含まれる染料の水抽出量、および水で抽出した試料の中に含まれる染料の、カ性ソーダによる

Fig. 1. X-ray diffraction curves for air dry and swollen tire yarns.

抽出量を示した。表中の染料分子の大きさは Sky Blue FF については分子模型からの推定値であり、その他は前田⁵⁾による値である。水で脱着されなかった染料は、2%カ性ソーダ溶液で膨潤処理することにより、大部分は抽出できるが、脱着は6%カ性ソーダ溶液ではじめて完全となった。膨潤剤として用いたカ性ソーダが、どの程度まで結晶を膨潤させうるかを観察するために、各処理濃度で膨潤させた状態でX線干渉曲線を測定した。第1図ではカ性ソーダ溶液による干渉の寄与を補正して図示してある。2%カ性ソーダ溶液でも結晶はかなり膨潤され、4%ではかなり非晶化されて、6%ではほとんど完全に非晶化されていることがわかる。これらX線測定と抽出量の測定から染料は非常にわずかではあるが結晶内に混入していると考えられる。さらにこのことを確かめるために、O. A. Battista⁶⁾の方法に準じて平衡重合度まで酸加水分解し、その後、6%カ性ソーダで染料を抽出した。その結果を第1表の最後の欄に示した。さきの測定値よりも抽出量は多いが、これにおいてもやはり染料が結晶内に混入していると考えられる。

以上のように結晶内に少量ではあるが染料が混入していることが確認されたが、2%カ性ソーダ溶液で大部分が抽出できることから考えて、染料のほとんどは準結晶

第1表 染料含有タイヤヤーンの各種膨潤剤による染料抽出量

染料	科	染料分子の大きさ (Å)	水による抽出量	水で抽出後 NaOH による抽出量			酸加水分解後の試料の6% NaOHでの抽出量 (染料 g/g セルロース)
			染料 g/g セルロース	2% NaOH (染料 g/g セルロース)	4% NaOH (染料 g/g セルロース)	6% NaOH (染料 g/g セルロース)	
Naphthol Yellow AS		12×8	2.22×10^{-3}	1.48×10^{-4}	1.93×10^{-4}	2.21×10^{-4}	2.43×10^{-4}
Chlorazol Sky Blue FF		37×12	6.38×10^{-3}	4.02×10^{-4}	5.05×10^{-4}	5.35×10^{-4}	5.40×10^{-4}
Chlorantine Fast Green BLL		33×18	9.02×10^{-3}	4.94×10^{-4}	5.85×10^{-4}	6.16×10^{-4}	6.36×10^{-4}

第2表 染料添加タイヤヤーンの内部構造 (0—3.0 kg 間くり返し伸長)

試料	疲労程度	結晶化度 (%)	X線法による配列度 (%)		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直径 (Å)	体積膨潤度
			(101)	(101̄)	(101)	(101̄)+(002)	(040)			
染料無添加	O	37	88	87	2.1	3.9	1.2	35	38	1.99
	A	37	88	88	2.1	3.8	1.2	—	—	—
	B	36	87	86	2.1	3.9	1.2	—	—	—
Naphthol Yellow AS	O	38	88	87	2.4	3.9	1.2	35	38	1.98
	A	37	87	87	2.4	3.9	1.1	—	—	—
	B	37	86	85	2.3	4.0	1.1	—	—	—
Chlorazol Sky Blue FF	O	37	89	88	2.4	4.0	1.2	34	38	1.99
	A	36	88	87	2.3	4.0	1.2	—	—	—
	B	36	87	86	2.4	4.1	1.2	—	—	—
Chlorantine Fast Green BLL	O	37	88	87	2.4	4.1	1.2	35	38	2.00
	A	36	88	87	2.4	4.1	1.2	—	—	—
	B	36	86	85	2.4	4.2	1.2	—	—	—

O：疲労前 A：疲労限界前まで疲労 B：疲労限界後まで疲労

(Paracrystal) 内に混在していると考えるのが妥当であろう。

結晶内に染料の混在した——そのほとんどはおそらく準結晶内であろうが——タイヤヤーンのX線測定などを行なった結果を第2表に示す。この結果より(101)の干渉の半価幅が染料を混入することにより変化するのみで、その他の測定値はすべて変化がなかった。結晶化度、平衡重合度、結晶の幅、体積膨潤度が同じであることから、これらの試料はすべてその網目構造は同じと見

Fig. 2. Load-elongation curves for model tire yarns.

てさしつかえなからう。ただ異なるのは準結晶領域に染料が混入していることと、凝固再生中に染料分子が結晶化を妨害するためと思われるが、(101)方向への結晶の規則性が悪いことである。

このように染料が結晶内に入った場合の荷重伸長曲線を第2図に示す。すべての試料について荷重伸長曲線がまったく変わらなかったもので、その代表的な例とし無添加および Naphthol Yellow AS 添加のタイヤヤーンを示した。

つぎにこの試料について、0—3.0 kg および 0—4.5 kg のくりかえし伸長を行なった結果を検討する。疲労による単繊維の切断強度およびヤーンの塑性変形量の変化の模様を第3図および第4図に示す。この場合も強度低下および塑性変形量の変化は、染料添加の有無にかかわらず、同様であったので、代表的な例として Naphthol Yellow AS 添加タイヤヤーンについて示した。このように結晶内に染料を混入して、より多くの応力集中源を作るとともに結晶の規則性を悪くしても、荷重伸長曲線にはなんら影響をおよぼさず、また染料添加の有無にかかわらず、疲労にともなう強度あるいは塑性変形量はまったく同じである。すなわち、疲労とともに単繊維の切断強度はいったん上昇しその後低下をはじめ、ある点に達すると急激に低下し、一方塑性変形量は最初ゆるやかに増加し、ある疲労回数から急に増加が早くなった。

このように切断強度あるいは塑性変形量の変化量が急に变化する点を、今後疲労限界点と呼ぶことにする。この疲労限界点は切断強度と塑性変形量のいずれから求めても一致する。伸長疲労にはこのような限界点が存在し疲労限界点付近を境にして疲労機構が変化することは、ゴム中で疲労試験をした場合の内部構造あるいは力学的性質の詳細な測定⁹⁾からも推論したところである。すなわち限界点に達するまでは非晶部の分子鎖の配向が主に起こり、分子鎖の切断が同時に起こってはいるが、網目構造を破壊するまでには至っていない。しかし、疲労限界点付近に至ると、網目の接合点が完全に破壊され、網目全体の流動が起こりはじめ、急激に力学的性質が変化すると考えた。このような推論をさらに裏付けるのは塑性変形量の変化が疲労限界点を境にして大きく変わることである。すなわち、疲労初期には非晶部の分子鎖が延

Fig. 3. Variation of tensile strength of filament during fatiguing for model tire yarns. Load amplitude is (A) 0—3.0, (B) 0—4.5 kg.

Fig. 4. The growth during fatiguing for model tire yarns. Load amplitude is either 0—3.0 or 0—4.5 kg.

伸により配向し、水素結合のためにその配向が固定化されることと、結晶間を貫通する分子のうち短い分子鎖に応力が集中して、その分子が切断されるため結晶間が伸ばされ、塑性変形量がわずからず大きくなる。疲労限界点付近に達すると接合点が完全に破壊されて一部の網目自体の流動が生じてくるので、急に塑性変形量が大きくなると考えられる。

いま疲労限界前と疲労限界後の疲労繊維について内部構造を測定した結果を第2表に示す。このような結果からわかるように、疲労限界を過ぎて網目構造が破壊されてもなお結晶部はなんら変化せず、結晶部に染料を混入

して、(101) 方向への規則性を悪くしたりあるいは応力集中源を作ってもその結果は同一で、結晶はまったく変化がなかった。

以上のように高分子材料のくりかえし伸長疲労では、非晶部を含まない金属材料と異なって、結晶部はなんら変化を受けず、たとえその結晶部に——おそらく準結晶部であるが——異物質を混入して応力集中源を増やすとともに、結晶の規則性を悪くして結晶内に転位が起こりやすい状態にしても、なお結晶は変化せず、疲労によって変化するのは非晶部のみで、非晶部の分子鎖が配向すると同時に切断されて網目構造が崩れていくのみであることがわかった。

4. 総 括

タイヤコードのくりかえし伸長疲労における結晶部の役割を明らかにするため、結晶部にひずみをもたせるようなモデル糸を作り、ヤーンの状態で疲労試験を行なった。その結果疲労限界点までは単繊維強度は増加し、塑性変形量は緩やかに増加するが、限界点を過ぎると単繊維強度は急激に低下し、また塑性変形量は急激に増加した。しかし、結晶部は疲労機構になんら影響を与えず、また疲労の進行にともなう変化もなかった。すなわち疲労によって変化するのは非晶部のみであり、疲労機構として推定されるのは、非晶部の分子鎖が配向すると同時に切断され、しだいに網目構造が崩れていくことである。

本実験にあたり御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、繁田民和君に感謝する。

文 献

- 1) 大野, 小松; 織学誌, 18, 955 (1962)
- 2) 大野, 小松; 織学誌, 18, 962 (1962)
- 3) 大野, 前田, 藤原; 織学誌, 19, 435 (1963)

- 4) C. Herring, J. Galt; *Phys. Rev.*, 85, 1060 (1952)
- 5) 前田; 第5回東京化繊研究会, 1959年5月
- 6) O. A. Battista; *Ind. Eng. Chem.*, 42, 502 (1960)

第2報 非晶部分子鎖の動きやすさの影響

1. 緒 言

前報で、レーヨントイヤコードの伸長疲労においては結晶部の疲労による変化はまったくなく、また結晶のひずみが繊維の疲労になんら関与しない¹⁾ことがわかった。疲労に対して結晶部は網目の接合点としての役目をもつだけで、重要なのは非晶部の分子鎖の形態であると考えられる。レーヨントイヤコードがくりかえし伸長される場合、非晶部の分子鎖の移動および移動した分子鎖の水素結合による固定が起こっている。もしこのような移動あるいは固定化を制限するように非晶部の分子鎖の形態を変えた場合、疲労機構にどのような変化が起こるか、換言すれば分子鎖の動きやすさが疲労にどのような役割を演ずるかという問題を本報で検討する。このような目的のために、典型的な非晶物質であるゴムとセルロースとの比較を行ない、ついでレーヨントイヤコード中に酸化チタンを混入した場合、アクリロニトリルあるいはメチルアクリレートグラフトした場合の疲労性を論ずる。

2. 実験条件

(1) ゴム状物質

ゴム (S. B. R.) 試料は A. S. T. M. 法²⁾により調製し、100°C または 140°C で 60 分間加硫し、これについて前報¹⁾と同様の周期で一定応力間のくりかえし伸長疲労を行なった。ただしくりかえし伸長応力は 100°C 加硫の試料については 0~0.12 kg/mm², 140°C 加硫の試料については 0~0.625 kg/mm² とした。装置はインストロンひっぱり試験機を用い、試料のくりかえし伸長にともなう配向性の変化を調べるために、複屈折度を測定した。この際、ゴムは周知のように緩和が早く、セルロースのように疲労後の試料を取りはずして測定できないので、インストロンひっぱり試験機に偏光顕微鏡を取りつけて測定した。

(2) 酸化チタンの混入

酸化チタン含有タイヤヤーンとしては、 α -セルロースに対して酸化チタンを 0.5, 1.0, 3.0% の割合で普通のタイヤコード用ビスコースに混入し紡糸した。このよ

うな試料 (1650 d) の断面写真から繊維内に存在する酸化チタンの大きさを推定すると、大体 1 μ 以下の大きさであった。

(3) グラフト試料

1650 d タイヤヤーンにアクリロニトリル (AN) またはアクリル酸メチル (MA) をグラフトさせた。グラフト試料の作成は Mino³⁾らの方法に準じた。まずセリウム塩 $[\text{Ce}^{IV}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ 4 g を含む 0.1 N 硝酸 200 ml 中に、20°C で 20 分間レーヨントイヤヤーンを浸せきした。ただしタイヤヤーンは、あらかじめ 1:1 アルコールベンゼン混合溶液でソックスレーで油剤を抽出し、105°C で乾燥したものである。浸せき処理したタイヤヤーンは圧さく比 2~2.5 倍程度に遠心脱水し、減圧下で沸騰するモノマー蒸気中で反応させた。脱ホモポリマーは、AN の場合は 50~60°C の NN'-ジメチルホルムアミド中で、MA の場合は沸点におけるアセトン中で行なった。できた試料はこのような処理によって配列度が低下して、他の試料との比較が複雑となるので、配列度を向上させるために水に浸せきし、150 g/ヤーンの応力下で 105°C で乾燥した。セルロースに AN をグラフトしたタイヤヤーンを AN 系、MA をグラフトしたものを MA 系と名付ける。比較のための無処理の系としては、モノマー蒸気中での反応のみ省略して、上記と同じ処理をしたタイヤヤーンを用いた。

(4) 疲労試験および測定法

酸化チタンを混入したタイヤヤーン、AN 系および MA 系の疲労試験法、あるいは疲労させたタイヤヤーンの力学的性質および構造的変化の測定はすべて前報¹⁾と同じ方法で行なった。

3. 結果および考察

S. B. R. のくりかえし伸長疲労試験結果を第1図および第2図に示す。強度は最初ゆるやかに変化し、疲労後期にいたって急激に低下する。塑性変形量はゆるやかに増加し、後期にいたって急激に増加する。セルロースの場合は最初切断強度が上昇した¹⁾が、その点を除けばこのような現象は前報¹⁾あるいは後述するセルロースとまったく同様である。いまくりかえし伸長にともなう複屈