技術動向

超高強力“ファイバーB”タイヤコードについて

福原 節雄

1. 緒言

現在、タイヤ及びタイヤコードメーカーの大きな関心事は Du pont 社の“ファイバーB”の出現であると思う。この繊維は強度 22 g/d、モジュラス 480 g/d、融点 580℃、Tg 300℃以上で、まさに画期的な超高強力、高弾性率、高耐熱性^{1)~3)}を示すのみならず、タイヤ中で屈曲、圧縮作用が多いカーカス層(図1参照)にも使用が可能であると言われている^{1,3)}。

図1 タイヤの構造

もちろん、最終評価は多くのタイヤを作って種々の条件下で実際に走行テストを行った後、価格等を勘案して慎重に評価すべきであるが、多くのタイヤコード使用者の夢があるていど実現に近づいたものと考えられる。

“ファイバーB”の製造原理等は繊維製造技術その他に広く応用されると考えられるが、本文ではファイバーBの特性及びタイヤ工業への応用を主に述べ、一部、特許、製法、その他の関連事項などを述べてみたいと思う。

周知のごとくタイヤコードはタイヤの補強、寸法安定用に多量に使用されてタイヤ原料費の約40%近くを占め、タイヤの強度、性能、寿命などを支配する重要因子になるので現在ではタイヤコードなくしてタイヤ工業は成り立たないと称しても過言ではない。

現在、自動車タイヤに用いられているタイヤコード用素材は有機繊維としてナイロン、ポリエステル、レーヨン、ビニロンなどがあり、無機繊維としてスチール、ガ

ラスなどがある。これらのコードの性能、長所、問題点、一般動向等についても関連上、一応ふれる必要があるが紙数の都合上、此処では述べられないので著者らの総説等^{4,5)}を御参照して頂ければ幸甚である。

2. タイヤの構造

以後の説明の都合上、タイヤの構造の概略を述べる。タイヤの構造を図1に示す。コードはカーカスとかベルト材などに使用される。従来のタイヤは主にバイアスタイヤであった(図1(a))。ラジアルタイヤは図1(b)に示すようにカーカスコード層がタイヤの円周方向に直角に配置され、その上に、ベルト層コードがタイヤの円周にそって、ちょうど、樽のタガをかけるように装着されたものである。タイヤの成長(タイヤがふくれてくる)を防ぐためにはベルト材はとくに、低伸度、高強力な性能が要求されている。

なお、ラジアルタイヤは通常のバイアスタイヤに比較して、高速性能、操縦性能、制動力、ゴムの耐摩耗性、燃料消費量などにすぐれ最近、日本でも急速に発達した。

3. “ファイバーB”の諸特性及びタイヤへの応用

“ファイバーB”繊維は乗用車用ラジアルタイヤのベルト及びカーカス材に適するが、トラック、産業用車両、航空機用タイヤ等にも使用できると考えられている³⁾。

ファイバーBと各種繊維との性能比較を図2²⁾及び、表1²⁾、表2³⁾に示す。ファイバーBは強力 20 g/d 以上、切断伸度 5% 以下であるが普通繊維の一般的な屈曲性と強靱性を有している¹⁾。ファイバーBが 1970 年にはじめて紹介されたときに強度は約 11 g/d であったが 1971 年には 20~22 g/d に大改良された¹⁾(後述)。この様に強力な有機繊維は未だかつてなかった。以下、諸特性等について主に Wilfong ら¹⁾の報告を引用して述べてみたいと思う。

Extra High Tenacity “Fiber B” Tire Cord.
SETSUO FUKUHARA

横浜ゴム株式会社 参事 主幹研究員 工博

表1 ファイバーB (DP-01) の特性

Organic Fiber
Density 1.44
High Strength
22 GPD Yarn
18 GPD Cord
High Modulus
480 GPD Yarn
400 GPD Cord
Temperature insensitive
Retains strength and modulus at high temperature
Good Flex Resistance
Dimensionally stable
Heat
Moisture
Resistant to chemical attack
Excellent textile processability

表2 単繊維の性質

	Fiber "B"	T-68 "Dacron"	T-728 Nylon	Rayon
Tenacity, GPD	22.0	9.2	9.8	5.4
Elongation at Break%	3.6	15.0	19.0	11.0
Modulus, GPD	480.0	115.0	50.0	125.0
Loop Tenacity, GPD	12.0	6.3	6.8	3.9
Loop Elongation at Break%	2.0	9.0	12.0	7.0

図2 単繊維のS-S曲線

3.1 寸法安定性¹⁾

繊維のモジュラス、成長、クリープ、ガラス転移温度 (T_g) などはタイヤの性能上、重要特性であるタイヤの安定性、フラットスポット (文献^{6,7)} 参照)、トレッド摩耗、走行温度等に影響するのでタイヤ用単繊維のきわめて重要な性質になる。最も重要なこれらの性質に影響する分子構造上の主なる因子は鎖の剛さ、分子内力、配向、結晶性などである。昇温時の残存モジュラスや強力に及ぼすこれらのパラメーターの組合わさった効果を図3¹⁾に示す。

昇温時の残存強力は融点に依存し、モジュラスは T_g に依存する。ファイバーBの融点は 570°C 以上 (T_g は 300°C 以上) であり、 200°C (タイヤが走行する最大の温度より大) でモジュラスは 300 g/d 、強力は約 15 g/d である。一方、 -45°C の測定では、事実上、室温と同一の強力と強靱性を示す。タイヤのフラットスポットはタイヤの走行温度における繊維モジュラスの函数になる。

タイヤの加硫温度 ($160 \sim 170^\circ\text{C}$) での繊維の収縮はタイヤのサイズやユニフォームティに影響する他の寸法安定性のパラメーターになるので、できるだけ低くしなければならぬ。熱収縮は T_g 、結晶化度、非結晶領域 (すなわち、単繊維やコードの工程温度や張力) 等に依存する。

種々の繊維の Dipped コード (接着剤水溶液浸漬、乾燥処理後、適当な温度と張力でヒートセットしたコード) の収縮、成長、クリープ、 T_g などを表3¹⁾に示す。フ

表3 Dipped タイヤコードの寸法安定性

Fiber	160° Shrinkage (%)	Growth (%)**	Creep (%)**	Dry T_g (°C)
T-728 Nylon	6.8	4.8	0.4	50
T-68 Dacron				
Polyester	6.0	2.1	0.3	75
Rayon	0	4.9	1.4	—
Fiber B	0-0.2	0.5	< 0.03	300+
Wire	0	0.7	< 0.03	—
Glass	0	0.5	< 0.03	—

*Test conditions: 1 gpd, 30 min, 24°C

**Growth between 30 sec. and 30 min.

図3 強度とモジュラスに及ぼす温度の影響

ファイバーBの寸法安定性は収縮やクリープが本質的に無い無機繊維の範囲にあるので、タイヤの成長(走行によってタイヤがふくらむ)が少い。此のことはタイヤの性能について必要なことである。

有機及び無機の種々なタイヤ用繊維の強さとモジュラスとの関係(図4¹⁾)によるとファイバーBは強く要求されている非常に良い領域に位置を占めていることがわかる。此れらのことは強度、重量、寸法安定性のバランスのとれたタイヤの設計ができることを示している。

3.2 耐久性、耐疲労性¹⁾

タイヤの耐久性には比較的多くの繊維特性が影響する。勿論、繊維のモジュラス、ゴムコンパウンドの組成、タイヤの構造などはタイヤのトレッド(図1参照)摩耗性に重要な関連がある。圧縮変形から繊維の損傷を少なくするためには、摩擦や屈曲抵抗性が必要である。このような変形の吸収量はコードのより係数、または helix 角を増すことによって増加することができる。

疲労抵抗はカーカスコードには特に重要でありポリマー分子量や鎖の長さの直接函数になる。ファイバーBは低伸度であるが耐疲労性が高い。例えば、ファイバーBは然り係数を適当にふやすだけで、インフレートしたタイヤをオーバーロードさせたときの疲労強度の低下をナイロンやポリエステルと同一レベルにすることができる(表4¹⁾参照)。

これらの特性値は0.13 lb. のファイバーBを含むベルトと比較のために0.6 lb. のガラスファイバー(表5¹⁾参照)を含むベルトを各々、バイアス、ベルトッド、タイヤ(ポリエステル、カーカス)にして走行やWheel テスト(註1)をした結果によって立証された。

Automotive Research Associates F-3GC:粗道路テスト法によるテキサス路線での14,400 マイル 走行した後の、ガラスベルトコードは全部破断するか、または非常に弱まっていた。ファイバーBのベルトではコードの破断は1%以下であった。ファイバーBベルトを含むタイヤのトレッド寿命は、ベルトの重量が1/4 で低いにもかかわらずガラスと同等であった。一方、試験室のWheel テストでの耐久性は高速、Step load endurance やプランジャー、エネルギーテストで示される様に幾分良好であった。

(註1): Wheel テスト タイヤの室内試験法の一つである。すなわち、試験タイヤをWheel (車輪)の円周に圧着させてWheel を種々な速度で回転してタイヤを回転させ、タイヤが破損に致るまでの寿命、発熱、生長、その他の状態を測定し、最後にタイヤを分解して破損箇所の調査やゴム、コード等の物性を調べる。ドラムテストとも呼ばれる。

典型的なWheel テストについて述べると、ファイバーBベルトッド、ラジアルタイヤは1:5の交換比(重量)(表6¹⁾参照)でコントロールしたワイヤ(スチールコード)ベルトッドタイヤと同等であった。両方のタイヤはトラック(track)テストでは4プライ、バイアス、レーヨン、コントロール、タイヤのトレッド寿命の3.5倍を示した。

高速やCleated-Wheelテスト(註2)ではラジアルタイヤは通常、ベルトエッジのはくりによって破損する。し

図4 タイヤ繊維の強度とモジュラスとの関係

表4 4 プライ 7.75-14バイアスタイヤ中のカーカスコードの疲労抵抗

Fiber	Twist Multiplier	Tenacity (gpd)	Elongation %*	Tire Fatigue Strength Loss %*
T-728 Nylon	6.6	8.7	21	1-10
T-68 Dacron®	6.6	7.2	15	10-20
Fiber B	8	15	-	8-16

*Wheel test: 3000 miles at 21% dynamic deflection; 18 psi inflation pressure at tire running temperature: 35 mph.

表5 バイアス-ベルトッドタイヤ(ポリエステルカーカス)の耐久性

	Belt Fiber	
	Glass	Fiber B
Lbs. of Belt Fiber	Ca. 0.6	0.13
% Belt Cords Broken*	100**	0.25
Relative Treadlife (%)	210	210
Wheel Test Failures		
High Speed (mph)	100	110
Step Load Endurance (%)	120	130
Plunger Energy (in-lbs)	4100	4300

*ARA F-3GC rough road test route-14,400 miles.

**Cords broken or too weak to remove from tire (no difficulty in removing cords after only 2000 miles).

Fleet test vs. 4-ply bias rayon control.

(註2): Cleated-Wheel テスト 前記のテストでWheelの円周上に種々の形状をした突起物をつけ、タイヤが地面を走行するときに種々の物質を乗り越える場合をシュミレートしたテスト。

表6 ラジアルタイヤ(ポリエステルカーカス)の耐久性

	Belt Fiber	
	Steel Wire	Fiber B
Belt Fiber, lb.	2.5	0.5
Relative Treadlife (%)*	350	350
Wheel Test Failures		
Step- Load Endurance(%)		
(sidewall failures at ply turnups)	130	130
High Speed(mph)	100	100-105 (105-110)**
Cleated Wheel (miles)	900	1500 (3500)**

* Relative to 4-ply bias rayon controls. ARA Severe XHA-1 test route, 28,000 miles.

** Edges of Fiber B belts were folded to remove cut edges from high-stress shoulder zone, a difficult operation for wire because of its stiffness.
12 rounded cleats, 3/4 in. high by 2 1/2 in. wide, bolted at various orientations to surface of the 5.6-ft.-diameter test wheel. Tires inflated to 24 psig and run 40 mph at 125% of rated load until failure.

かし、ファイバーBの耐久性はベルトの端末を曲げることによってワイヤよりも充分に高いレベルに増加することができる。この様な操作は可撓性のある織物物質では容易であるが、ワイヤは剛いので困難である。ベルトの端末を折り曲げることはタイヤショルダーの高剪断部分から接着剤の無い切断コード端末を除くことになる。

タイヤや自動車専門家の判定によるとファイバーBをベルトにしたラジアルタイヤはタイヤ周辺の近くの重量が少く、ベルトの曲げ剛さが低下し、振動が大幅にへるのでワイヤをベルトにしたものよりも一般にスムーズで静かな乗り心地を与へるとしている。

3.3 熱安定性¹⁾

タイヤコードはヒートセット、タイヤの加硫、タイヤ走行などによって加熱されるので熱による強度低下は重要な問題になる。特に、脂肪族ポリアミドは高温で加工する時にアミド窒素の隣の炭素原子が攻撃され劣化するので酸化が問題になる。このために regenerative Cu^{++} /halide ベースの耐酸化剤が用いられ、これによって安定性は非常に増加する。

芳香族ポリアミドは本質的に酸化に対してより安定であり、耐酸化剤が無くてもナイロンやポリエステルよりもかなり安定である(図5¹⁾参照)。ポリエステルタイヤ単繊維の熱安定性に関する主なる因子は加水分解とアミノリシス(Aminolysis)である。両反応はポリマー中のカルボキシル末端基が触媒となりゴムコンパウンド中に含まれるアミンがAminolysisの主なる役割をする。

両反応は比較的強く温度に依存するので他の素材を用いたタイヤに比較して走行発熱の少ないゴムコンパウンドを用いるとかゴムと繊維組成物の量をできるだけ少くコントロールする必要がある。全芳香族ポリアミドは本

質的にこれらの反応が無いのでポリエステルタイヤよりも重く、走行発熱の高いタイヤ(例えばトラック(truck)タイヤ)でも安定である。

3.4 ヒステリシス¹⁾

タイヤ発熱の主なる部分はゴムのヒステリシスであるが、補強繊維によっても著しく増加する。一般にT_gはこの性質に大きな効果を及ぼす。そこで、繊維のヒステリシスを少なくするためには、T_g温度をさけて、それよりも充分に低いか又は高い温度で操作しなければならない。

ポリエステルタイヤ単繊維の潜在的な問題の一つは、最大仕事損失温度(105~120℃)に近いところでヒステリシスが増加することである(図6)。一方、ナイロン6-6はコードの水分含有量とかサイクルの速さにもよるが、約

60~90℃で最大に達する。

図7¹⁾はポリエステルやナイロン単繊維の動的仕事損失と温度との関係(条件: 0.1 Cycle/Secよりもやや低い周波数; ゼロ応力点より1%変形)示したものである。単繊維と走行中のDipped, 延伸したコードとを厳密に比較することはできないがナイロンとポリエステル間にはヒステリシス量や最大仕事損失の両者の温度について大きなちがいが示された。

ここで、普通にインフレートして適度に荷重したタイヤの走行中の温度はこれらが示すものよりもかなり低いということと、ポリエステル乗用車タイヤは通常、臨界温度範囲では走行していないということに注意しなければならない。然しながら、温度の問題はトラックタイヤの場合には大問題になる。同一タイプのポリマーではヒ

図5 180℃に於けるタイヤ単繊維の酸化安定性

Contained air temperature (CAT) vs. speed for 775-14, 2-ply bias tires: inflation, 18 psi; load (117%), 1480 lb. Temperature rise for polyester cord tires shows very rapid increase in the 105-125°C range.

図6 スピードとタイヤ内空気温度 (CAT) との関係

図7 温度と動的仕事損失との関係 (0.1 Cycle per second frequency)

ステリシスは又、結晶化度に逆挙動を示す。

ファイバーBの仕事損失率は本質的に25～250℃の範囲では温度に無関係であるがナイロンよりは幾分高いレベルにある。それにもかかわらず、ファイバーBが高モジュラスであるために、高速走行温度は本質的にナイロンタイヤと同様になる。それに加えて、ファイバーBは熱解重合問題についてはポリエステルに劣らない強みを有している。

3.5 接着¹⁾

繊維とゴムコンパウンドとの一般的な接着剤はレゾルシン-ホルムアルデヒド/ラテックス (RFL) を組合せたものをベースとしたものである。(レーヨン、ナイロン等はRFL処理で一応、目的を果すことができる)。タイヤコードとゴムコンパウンドとを充分に接着させるためにはポリエステルの場合には一般にSub Coat (下塗り) をする。高モジュラスのファイバーBはepoxでSub Coatした後、modifyしたRFLで処理して十分な接着を得ることができる。

3.6 市場性¹⁾

Du Pont社の工業繊維部 marketing Director の H. P. Brokaw 氏の述べるところによるとこの芳香族ポリアミドは現存するタイヤ用有機繊維よりも2倍以上の強度を有し、最もすぐれた無機繊維の約2倍のモジュラスがある。さらにポリエステル同様の屈曲寿命を有している(表7参照)。また、すぐれた寸法安定性と高温耐久性(融け難く、難燃性)を有している。それに加えて、ファイバーBタイヤコードは標準の有機繊維処理設備で処理することができる(新設備を必要としない)。

Du Pont社はファイバーBの6000000 lbの生産計画をたてている。1975年には生産が確実に期待されている。現在、ファイバーBの価格は2.85 \$/lbであるが2.50 \$/lbになるという噂がある。デニールは1000と1500である。繊維の専門家はファイバーBの経済的

表7 種々の Dipped タイヤコードの性能比較

	Fiber B	Wire	Glass	Rayon	Nylon	Polyester
Denier	4500	7800	3650	3650	2600	2150
Construction	1500/3	2×3×.0058	75/5/0	1650/2	1300/2	1100/2
Break Strength, lbs.	180	59.0	79.0	31.5	50.5	34.0
Tenacity, grams/denier	18	3.4	9.8	3.9	8.7	7.2
Elongation at Break, %	4	1.7	4.8	15	21	15
Modulus, grams/denier	350	200	260	50	32	65
Loop Tenacity, grams/denier	8.0	1.6	3.6	1.8	4.5	3.2
Growth and Creep*, %	0.49	0.17	0.54	4.9	4.8	2.1
Shrinkage, 160°C, %	0	0	0	0	6.8	6.0
Specific Gravity	1.44	7.81				
Scott Flex Fatigue Test, kc	2300**	75	245	800	2300**	2300**
Adhesion 2-Ply Strip, 1" wide, 140°C	35	35	33	35		

*1 gpd, 30 minutes, 75°F.

**Test halted at 2,300,000 flexes.

的な見通しは Du Pont 社がホモポリマーからコポリマーの芳香族に切り換えることによって非常に明るくなったと述べている。すなわち、P-Aminobenzoic Polymer の様なホモポリマーでは強度が約 11 g/d であったがこれに反し、P-Phenylene diamine のコポリマーに切り換えることによって強度は 20 g/d 以上に増し、ワイヤ、ガラス、有機繊維等の経済ベースにのった。このことは例へば現在、乗用車用ラジアルタイヤのベルトに必要とする 2 ポンドのスチールがわずかに 0.5 ~ 0.6 ポンドのファイバー B で置き換えうることを意味している。

然し、このことはタイヤメーカーがファイバー B に大転換することを意味しているのだろうか？

新しい補強材は静的には非常に強い印象を与へたけれども、あるタイヤの専門家はファイバー B の価格が \$2.00 ~ 2.25/lb になったとしても多くの乗用車タイヤが必要とする障壁特性 (Barrier Properties) を与へるためにファイバー B の充分な量を用いることができないと主張した。彼らはスチール-ベルテッドタイヤ中の比較的に大量のスチールは貫通抵抗性を与へると述べている。また、彼らは他の物質 (ファイバー B) で作ったタイヤに対してスチールタイヤという、すでに出来上っている商品があり、さらに、1974 年の初期には市場で実質的な要素となることが予期されている押出、または、紡糸ワイヤ (熔融紡糸スチールコード) がタイヤ用繊維の分野でダークホースとなつて出現することを指摘している。

然しながら、色々と不確かかなところがあるにしてもファイバー B は確実にタイヤ工業で経済的なデビュー (ある者はトラックタイヤを、他の人々は乗用車タイヤを推測している) をするだろう。実際、此の繊維が工業的に動き出すには 2 年以上 (文献¹⁾ の時点では) はかかるだろうし、多くの開発業務がまだなされていない。タイヤの設計では 1 プライの乗用車タイヤの可能性が考へられている。

非タイヤ工業 (工業用品) での芳香族ポリアミドの見通しは輝やかしい。Du Pont 社によると “小さなスペースに大きな力がかかるような設計が必要とされるところに最も有望な分野がある” と述べておる。例へば高圧ホースなどであるとしている。

以上を総括して Wilfong¹⁾ らは次の様に決論した。

将来、Du Pont 社の新芳香族ポリアミ

ド、ファイバー B はタイヤ補強材市場の大きなシェアを占めることになるだろう。ファイバー B は非常に高強度に加へてすぐれた寸法安定性と高温耐久性があり、それに苦痛な投資をしないで、現有する有機繊維処理設備を用いているタイヤコードをファイバー B コードに換へて使用できる。すなわち何らの新投資を必要としないと述べている。

なお、ファイバー B の日本での反響については著者および各社の御所見⁷⁾ があるので御参考にされたい。

4. 各種条件のファイバー B、タイヤコードについて

表 8²⁾ に Dipped したベルト用コード (上部) とカーカス用コード (下部) との特性値比較を示す。ファイバー B について比較するとベルト用コードはカーカス用にくらべて撚り係数、破断伸度等は小である。

表 9²⁾ にファイバー B コードの撚りと加熱-延伸 (ヒートセット) 時の張力などを示す。図 8²⁾ に加熱炉 (Litzler type) の温度と接着力との関係を示す。ある温度以上になると接着力は横這いに近くなることがわかる。図 9²⁾、図 10²⁾ に加熱炉温度とモジュラス及び伸度との関係を示す。加熱温度が高くなるにつれてモジュラスが増し伸度が減少することがわかる。図 11²⁾ に強度と撚り係

表 8 Dipped コードの性質比較
(上段: ベルトコード, 下段: カーカスコード)

	Fiber B	Wire	Glass	Rayon
	Belt Cords			
Denier	4500	7800	3650	3650
Construction	1500/3	2×3×.0058	75/5/0	1650/2
Twist Multiplier(1)	6.5	—	—	9.5
Brk. Strength, lbs.	180	590	790	31.5
Tenacity, GPD	18	34	9.8	3.9
Elong. at Break, %	4	1.7	4.8	15
Modulus, GPD	350	200	260	50
Loop Tenacity	8.0	1.6	3.6	1.8
Knot Tenacity, GPD	8.3	2.2	1.5	2.0
Initial Growth, % (2)	0.47	0.16	0.51	3.5
Creep, % (3)	0.02	0.01	0.03	1.4
Shrinkage, 160°F., %	0	0	0	0
Adhesion, lbs. (4)	40	35	33	40
	Carcass Cords			
Denier	2100	3650	2150	2600
Twist Multiplier	8.0	9.5	6.6	6.6
Brk. Strength, lbs.	90	31.5	34.0	50.5
Tenacity, GPD	18	3.9	7.2	8.7
Elong. at Break, %	5	15	15	21.0
Modulus, GPD	300	50	65	32
Loop Tenacity, GPD	5.0	1.8	3.2	4.5
Initial Growth, % (2)	0.5	3.5	1.8	4.4
Creep, % (3)	0.0	1.4	0.3	0.4
Shrinkage, 160°C., %	0.2	0.0	6.0	6.8
Adhesion, lbs. (4)	35	35	35	35

(1) TM = turns per inch × denier / 73; (2) 1 GPD, 30 secs. 75°F. (24°C.); (3) Additional elongation after 30 minutes.

(4) two-ply strip, one inch wide, 140°C.

表9 コードの処理と試験(撚りと加熱-延伸張力)

Cord Construction	Gray Cord Twist			Hot-Stretching(1) Tensions	
	For 6.0 TM(2) Dipped Cord	For 6.5 TM(3) Dipped Cord	For 8.0 TM(4) Dipped Cord	First Step	Second Step
1000/1/2	9.4×9.4	10.2×10.2	12.5×12.5	5.3	1.5
1500/1/2	8.2×8.2	8.8×8.8	10.8×10.8	7.0	2.0
1500/1/3	6.7×6.7	7.2×7.2	8.8×8.8	10.5	3.0

Yarn and Cord Testing

- Reduce rate of extension on tester to about 50 per cent extension per minute.
- Use 4C Instron clamps with 70 psi pressure on yarn.
- Use 4D Instron clamps with 70 psi pressure and rosin on cord.

(1) 475°F. One minute exposure recommended for each step. 1PD-22 DIP prior to first oven, D5C DIP prior to second. Tensions in pounds per cord. (2) 6.0 TM recommended for bias-belted tire belts. (3) 6.5 TM recommended for radial tire belts. (4) 8.0 TM recommended for bias, bias-belted, and radial tire carcasses.

図8 加熱炉温度と接着との関係

図9 加熱炉温度と水-Dippedコードのモジュラスとの関係

数の関係を示す。同図よりラジアルタイヤのベルトコードにはより係数 6.5 付近が、バイアスタイヤのカーカスコードには 8 付近が recommend されていることがわかる。

図10 加熱炉温度と水-Dippedコードの伸度との関係

図11 強度と撚り係数との関係

5. ファイバーBの特許と製法

前述のように初期のファイバーBは P-aminobenzoic acid から作られた Poly benz amide¹⁰⁾ (下式⁸⁾) であると考へられた。

最近のファイバーBは Poly (P-Phenylene terephthalamide) と考へられている^{9~11)}。(下式¹¹⁾参照)

これに関するデュポン社の特許請求の範囲¹¹⁾を下記に示す。

特許請求の範囲

「1. 少くとも1つのタイプの式

式中 Ar₁ および Ar₂ は、

あるいはこれらの混合物を表わす、

で表わされる反復単位から成る高分子量ポリカルボンアミドから成り、170 g/d を越える初期モジュラスと 40° までの配向角を有する繊維。」

超高強度高弾性率合成繊維の製造法¹²⁾には (1) 高セン断溶融紡糸法。(2) 異方性ドープの湿式あるいは乾式紡糸法。(3) 高芳香環形成法などがある。(2)の方法は最近の画期的な紡糸法であり、紡糸液を nematic state のような異方性液体状態にして紡糸するものであり、紡糸後に熱延伸をしないで熱処理のみで高配向繊維が得られるとされている。Du Pont 社のポリ-P-フェニレンテレフタルアミド繊維の生成はこの方法によるものと考へられている^{11,12)}。

上記の特許¹¹⁾によると、本発明の繊維は N, N-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリアミド、N-メチルピロリドン-2、または N, N, N', N'-テトラメチル尿素に加えられた塩化リチウムまたはカルシウムおよびポリ(P-フェニレンテレフタルアミド)またはポリ(2-クロロ-P-フェニレンテレフタルアミド)から成る光学的に異方性のドープから製造される。

紡糸成型し、伸長分子鎖結晶構造を形成後、緊張熱処理をして、結晶化を進めると超高強度高弾性率繊維が得られる。¹³⁾ファイバー B 及び各種繊維の強度と伸度に及ぼす鎖長の効果を図 12¹⁾に示す。参考のために特許¹¹⁾に記載されている実施例題を下記に示す。溶媒に濃硫酸を用いているものがより、工業的に重要である。

実施例

2. 高分子量のポリ(P-フェニレンテレフタルアミド)の製造および高められた引張特性を有するそれから

図 12 強度と伸度に及ぼす鎖長の影響

成る繊維。

3. その場で重合することによって得られた紡糸ドープからのポリ(P-フェニレンテレフタルアミド)の製造。

4. 濃硫酸(95~98%)紡糸ドープからのポリ(P-フェニレンテレフタルアミド)繊維の製造。

5. 濃硫酸(95~98%)紡糸ドープからのポリ(P-フェニレンテレフタルアミド)繊維の製造及び続く熱処理による繊維の性質の改善。

6. ポリ(2-クロロ-P-フェニレンテレフタルアミド)から成る高モジュラス繊維の製造。

7. ポリ(2, 6-ジクロロ-P-フェニレンテレフタルアミド)から成る高モジュラス繊維の製造。

8. ポリ(P-フェニレン-2, 5-ジクロロテレフタルアミド)から成る高モジュラス繊維の製造。

9. コポリ(P-フェニレンテレフタルアミド 12, 6-ジクロロ-P-フェニレンテレフタルアミド)から成る高モジュラス繊維の製造。

10. 20 重量%のポリアミドから成る光学的に異方性のドープからの高モジュラスポリ(2-クロロ-P-フェニレンテレフタルアミド)繊維の製造。

11. ポリ(2-クロロ-P-フェニレンテレフタルアミド)約 10 重量%から成る光学的に異方性の紡糸ドープの製造およびそれから高モジュラス繊維の製造。

12. 異方性および等方性相の混合物から成るポリ(P-フェニレンテレフタルアミド)複屈折性紡糸ドープの製造並びにそれから繊維の製造。

13. その性質が続く熱処理によって非常に増大するポリ(P-フェニレンテレフタルアミド)繊維を形成させるための光学的に異方性なドープ湿式紡糸。

14. 次の第 III 表には(省略)。本明細書中に示した押

し出したままの繊維を本発明の繊維、即ち少なくとも 170 g/d の初期モジュラス (Mi) 及び 40℃ までの配向角を有する繊維、に変換するために用いられる種々の条件を総括してある。全てのポリマーおよび繊維の製造は本明細書中に記載した方法と同一か、そうでなければそれと同様の方法によって行った。

参考のために筆者らが測定したファイバー B 繊維の X 線広角回折写真 (30 kV, 15 mA, 30 分) を図 13 に示す。高配向、高結晶性が推定される。

図 13 ファイバー B の X 線広角回折写真

6. ファイバー B を使用した市販タイヤ

ラバーインダストリー誌の伝へるところによると¹⁴⁾、米・グッドリッチ社は、ことし初めタイヤコードにファイバー B を採用した扁平率 60% のラジアルタイヤ「ライフセーバーラジアル T/A」を発売した。このタイヤは乗用車用ラジアルタイヤでファイバー B は同じ重量のスチールの 6 倍の強度を有する。同タイヤの構造は、レーヨンカーカスに 2 層のファイバー B のベルトで構成されているため、より軽くしかも強いタイヤとなっている。発売サイズは BR 60-13 から LR 60-15 までの 9 サイズである。

7. モンサント社の高モジュラス有機繊維¹⁰⁾

デュポン社のファイバー B の様な高モジュラス有機繊維がモンサント社でも作られているので参考のためにその化学式を下に示す。最上式のものは初期に作られたと言われている。

X-500 と言はれるタイヤコードが作られているがタイヤでも良結果を得たとされている¹⁰⁾。

8. お わ り に

以上、ファイバー B の特性およびタイヤへの応用、関連事項などの概略を述べた。同繊維は他の繊維に比較して超高強度、高弾性率、高温耐久性を有するのみならず寸法安定性が良好であり優れた繊維である。さらに、従来の繊維処理設備がそのまま使用できる等の利点を有している。

然し、タイヤについての最終評価は緒言にも述べた様に多くの条件で多数のタイヤを作って充分に実用走行テストを行った後慎重に評価すべきであると思う。また、表 2 も示すように loop Tenacity が他の有機繊維に比較して低下率がかなり大きいことなどから、耐疲労性については本文中にもふれてある様に燃り係数の研究等種々の配慮が必要であると考えられる。

然し、卓越した性能のために世界各国で注目され価格さえ安くなれば大いに進出する様に推定される。

文 献

- 1) R. E. Wilfong, J. Zimmerman: Rubber World, July, 40 (1972)
- 2) C. A. Litzler: Rubber Age, Feb. 27 (1973)
- 3) Du Pont 社資料
- 4) 福原: 日本ゴム協会誌 43, 945 (1970)
福原: 工業材料 21, [5], 30 (1973)
石田, 桑山: 化纖月報, 2月号, 13 (1973)
- 5) 福原: 金属, 10月号, 117 (1972)
- 6) W. E. Claxton et al: Text. Res. J. 36, 902 (1966),
P. V. Papero et al: Rubber Chem. Technol., 38, 999 (1965)
- 7) Daily News Record, Monday, May 1 (1972) p.14.
- 8) 特許公報, 特許出願公告, 昭 45-36852, 公告昭和 45 年 (1970) 11 月 24 日
- 9) Chemical Week, March 8 p.43 (1972)
- 10) C & EN, April 17, p.33 (1972)
- 11) 特許公報, 特許出願公告, 昭和 47-2489, 公告昭和 47 年 (1972) 1 月 24 日
- 12) 坪井: 高分子, 22, 82 (1973)
- 13) 石川: 工業材料 21, [5], 63 (1973)
- 14) ラバーインダストリー, 9, [4], 38 (1973)

(昭和 48 年 6 月 26 日受理)