繊維強化複合材料特集

ゴム系——自動車用タイヤ及びタイヤコード

福原 節雄

はじめに

タイヤはゴムと繊維との典型的な複合製品で古くから多くの人々に親しまれてきた。

タイヤには補強材として各種のタイヤコードが使用されてきたが、補強材はタイヤの性能、品質に決定的な影響を与える重要因子であるため、多くの熱心な研究開発が行なわれた。本文では、自動車用タイヤコードに要求される主たる性能、タイヤ構造の種類と特徴、ラジアル化率、各種タイヤコードの需要量予測、物性、長所、問題点、改良状況などを最近の News (June 18, 1984)¹⁾ 及び筆者のアメリカ化学会招待講演(Oct. 25, 1983)内容²⁾などをまじえて概略を述べたいと思う。

なお、説明の都合上、既述^{3,4,5)}のものの一部、重複するところもあるので御了承していただければ幸甚である。

現在、日本で生産されている各種タイヤコードの性能、品質は世界でも第一級であると称して過言でない。

1. 自動車用タイヤコードに要求される主たる性能

タイヤは耐疲労性を必要とする一種の圧力容器である。したがってタイヤコード(以下、コードと略す)に要求される主たる性能は強度、弾性率が大で、耐疲労性、耐熱性、寸法安定性(伸び縮みが少ない)、ゴムとの接着性等が良好であり、仕事損失が少ないことなどが要求されるほか、安価(後述)⁶⁾なものが望ましい。

現在、コード用素材としてナイロン、ポリエステル、レーヨン、ケブラー、ビニロン、スチール、ガラスなどが使用されているが、上記の要求性能を全てみたす素材はなく、タイヤの種類、使用場所等に応じて適材、適所に使用されているのが現状である。タイヤの製造価格や、

重量を減らし、良性能のタイヤを作るためには補強材の進歩発展と革新的な変化が必要であるといわれる¹⁾。

なお、タイヤコードについては岡田氏⁷⁾、高木氏ら⁷⁾、福留氏⁷⁾らの総説がある。

2. タイヤ構造の種類と特徴⁸⁾

2.1 バイアスタイヤ

従来、主に用いられてきた標準的な型である。此の構造は図1左に示すように、コード補強層のコードがビードからビードにタイヤを斜め(バイアス)に横切っており、タイヤの中心線とコードのなす角は $30^{\circ}\sim 40^{\circ}$ である。バイアスタイヤは比較的に乗り心地が良く、悪路に強く、安価である。

図1 乗用車タイヤの構造

2.2 ラジアルタイヤ

図1中央に示すように、ラジアル向き、すなわち、タイヤの回転方向にはほぼ直角($80^{\circ}\sim 90^{\circ}$)な断面の向きにカーカスのコードがビードからビードに配置され、さらにタイヤの回転方向に近い向きに($15^{\circ}\sim 25^{\circ}$)、ちょうどカーカスの外周にそって、桶のタガをかけるようにコード方向が配置されたベルト層を持っている。ベルト層に使用されるコードは、タイヤの円周方向の成長を押えるタガの役をするため、高弾性率で伸度の少ない、スチールやケブラーなどが好適で最近、スチールの進出が著しい。又、レーヨン、高弾性率ポリエステルも使用された。ガラスコードを用いて日本でも試作タイヤが作られたが、

Rubber Product - Automobile Tire and Tire Cords

SETSUO FUKUHARA

Past Director (Dr.), Yokohama Rubber Co. Ltd.
元横浜ゴム(株) 理事(工博)

ほとんど使用されなかった。カーカス材は可撓性で耐屈曲疲労性が要求されている。ラジアルタイヤの長所、問題点を述べてみよう。

長所⁸⁾：(1)タイヤの転動抵抗*がバイアスタイヤより少なく、燃料消費量が小。(2)トレッドの摩耗が少なく寿命が長い。(3)牽引力、制動力が大きく、スリップが小。(4)高速性にすぐれスタンディングウェーブを起しにくい。(5)進行方向維持性およびコーナリング特性が良く操縦安定性が優れている。

問題点⁸⁾：路面の継ぎ目や、でこばこを受ける衝撃振動を受けやすく乗り心地をそこなう。悪路でカットを受けやすい。価格が高いなどである。

2.3 ベルテッドバイアスタイヤ

ラジアルタイヤと同様に、タイヤの外周に低角度(25~30°)のベルト層を有している(図1右、参照)。ラジアルタイヤと異なるところは、カーカスのコードが従来のバイアスタイヤと同様に斜め(30~40°)に配置されていることである。このタイヤの性能はラジアルタイヤに劣るが、従来のタイヤ成型機を用いてラジアルタイヤよりも安価にできる利点がある。ベルト材にはガラスコードが使用された(Goodyear社のポリグラスタイヤ・商標)。日本では、このタイヤは試作でいどでほとんど作られなかった。

3. タイヤのラジアル化と各種コードの需要量予測

前述のごとくラジアルタイヤの高速性能、操縦性能、燃費、寿命などは従来のバイアスタイヤに優るので、世界的にタイヤの構造は、ラジアル構造に移りつつある(大型建設用タイヤは悪路で使用する場合が多いので、当分の間はバイアス構造が残ると考えられている)。

日本の乗用車、軽トラック、トラック、バスタイヤのラジアル化率は図2⁹⁾に示すごとく、ラジアル化率が著

しく増加してきた。このため日本では図3⁹⁾のごとく、ラジアルタイヤに好適な高弾性率のスチールの進出が著しく、ナイロンは横ばいが予測されている。

ポリエステルは微増、レーヨンは下降傾向を示す。

アメリカでは表1¹⁾に示すごとくスチールの進出が著しいが、表2¹⁾によるとスチールは乗用車ベルト、及びトラック・カーカスの占有率が増すと予測されている。

図2 日本に於けるラジアル化の動向⁹⁾

図3 日本に於けるタイヤコードの消費量動向⁹⁾

表1 アメリカに於ける各種タイヤコードの需要量予測(百万ポンド単位)

	1984	1988
Nylon	144	125
Polyester	185	185
Fiberglass	16	12
Steel	275	400
Rayon	9	5
Aramid	5	10

Source: Allied Corp.

* 転動抵抗はタイヤが転動するときの大部分がゴムと繊維の仕事損失によるもので、発熱の原因になる。

表2 各種のタイヤ部に应用される
各種繊維の占有率(アメリカ
生産)

	1983	1987
Passenger carcass		
Polyester	95	93
Nylon	4	6
Rayon	1	1
Truck carcass		
Nylon	53	39
Steel	33	45
Polyester	14	16
Passenger belts		
Steel	82	89
Fiberglass	14	7
Aramid	2	3
Rayon	2	1

Source: Smithers Scientific Services Inc.

すなわち、トラックタイヤのラジアル化により、ナイロンカーカスからスチールカーカスに置きかわりつつある¹⁾。日本ではトラック、バス用タイヤにはカーカス、ベルト材ともにスチールが主体となっている。ヨーロッ

パは従来、スチールの需要量が多かった²⁾が、さらに増加が予測されており、レーヨンは下降傾向を示す。

4. スチール

前述のごとくスチールの需要量は世界的に増加すると考えられ、大いに注目されているので、やや紙数をとって概略を述べることにする。日本でも優れた品質のスチールコードが作られアメリカ等に輸出されている。

4.1 スチールコードの一般仕様、特性値、構造、改良など

表3³⁾からスチールコード一本あたりの強力(切断荷重)は有機コードより著しく大きいことがわかる。周知のごとくスチールの断面積あたりの強度は大であるため、細くて強いコードができる。しかし、重量あたりの強度は表4¹⁰⁾によると、スチール3.4 g/d、ナイロン8.7 g/dとなりナイロンの1/2以下になる。つまりスチールを用いるとタイヤが重くなる。これがスチールの問題点に

表3 スチールコードの一般的仕様および特性値

タイヤ コード特性	乗用車用タイヤ			トラック・バス用タイヤ				建築機械用 タイヤ		特 殊
燃 構 造	1×4	1×5	2+7	7×4	3+5×7	3+6	7×4	7×7	3×7×3	3×7
索 線 径 (mm)	0.28	0.25	0.22	0.175	0.15	0.20, 0.38	0.22	0.22	0.20	0.175
コード径 (mm)	0.67	0.60	0.88	1.26	1.26	1.20	1.58	1.98	2.40	1.20
切断荷重 (kg)	63	63	90	170	174	180	272	440	431	109
燃ピッチ (mm)	9.5	9.5	6/12	9.5/12.7	8.6/10 /12.5		9.5/14	12.7/ 18.5	9.5/12.7 /18	3.5/7
重 量 (g/m)	1.95	1.96	2.77	5.43	5.4	6.20	8.65	15.1	16.5	4.39
断 面 図 (中空円は 省略図)										

(注) 上記のコードの上にワイヤをスパイラル状に巻くことがある。たとえば、燃構造は7×4(0.175)+1W(0.15)、燃ピッチは9.5/12.7/5.0となる。これによって重量が若干増加する。このワイヤのスパイラルラップは燃りの反発および圧縮によるコードの燃りの拡がりを防止するといわれる(Bekaert 社資料による)。

表4 種々の Dipped タイヤコードの性能比較

	ケブラー	スチール	ガラス	レーヨン	ナイロン	ポリエステル
デニール	4500	7800	3650	3650	2600	2150
糸 構 造	1500/3	2×3×0.0058	75/5/0	1650/2	1300/2	1100/2
切断強さ (lds)	180	590	790	315	50.5	34.0
引張強さ (g/D)	18	3.4	9.8	3.9	8.7	7.2
切断伸度 (%)	4	1.7	4.8	15	21	15
モジュラス (g/D)	350	200	260	50	32	65
引掛強さ (g/D)	8.0	1.6	3.6	1.8	4.5	3.2
ク リ ー プ (%)	0.49	0.17	0.54	4.9	4.8	2.1
収 縮 (160°F, %)	0	0	0	0	6.8	6.0
比 重	1.44	7.81				
スコット式屈曲疲労テスト (kc)	2300**	75	245	800	2300**	2300**
接着強度 (2-プライ・ストリップ, 1吋幅, 140°C)	35	35	33	35	---	---

* 1 g/D, 30分, 75°F ** 2,300,000回でテスト中止

なる(後述)。他方、ケブラーは表4のごとく18g/dで、スチールやナイロンよりタイヤの重量は軽くなり、有利になる。これはケブラーの大きな特長になる(後述)。

従来のスチールコードの断面図は表3⁵⁾のとおりである。これらの構造では未加硫ゴムを圧延するとき、コードの外側はゴムで被覆されるが内側はゴムが入りにくいので完全にゴムで被覆されにくく、コード内側にそって細孔ができることがある。このため水や腐食性ガスが入った場合、細孔を伝って深く侵入し、内側からスチールコードが腐食して破断することがあった。

最近、ベカルト社で図4¹⁾に示すごとく2本のスチールワイヤの2組を撚り合せたコードが開発された。ゴムを侵透させ、ワイヤ表面が効果的に被覆されるので腐食抵抗性を著しく高めたとされる。

Bekaert Steel Wire Corp.'s 2+2 steel wire configuration is designed to allow maximum better than the other fibers. Industry experts predict an increase in steel wire's carbon content will increase its tenacity by 15-20 percent, while the cross-sectional diameter of wire used in tire belts will remain unchanged.

図4 ベカルト社の2+2×0.25 スチールワイヤ構造

なお、このスチールワイヤには従来のものよりも炭素含有量を増加して強度を増したものが使用されるとしている(後述)¹⁾。そしてこのスチールコードは腐食抵抗性が改良されるので乗用車タイヤベルト材の有力な構造になるだろうといわれている¹⁾同様な研究¹⁾がある。

4.2 スチールラジアルタイヤの長所と問題点

スチールコードは弾性率や断面積あたりの強度が著しく大で、耐熱性、寸法安定性、熱伝導性などが良好であるがスチールコードを用いたラジアルタイヤには次のような長所や問題点がある⁶⁾。

長所：(1)地面と接するトレッドゴムの耐摩耗性が向上する。タイヤの寿命が比較的長い。(2)走行時の燃料消費量が少ない。(3)走行によるタイヤの生長が少ない。(4)前述のごとく、コード一本あたりの強力が他繊維に比較して極めて強いので、ラジアルタイヤではカーカスの枚数が少なく済み(普通なら一枚)、タイヤが薄くできる。したがって大型タイヤほどスチールラジアルのメリットがでる。(5)スチールの熱伝導が良好であるためと、タイヤが薄くでき、かつラジアル構造であるため普通のタイヤよりも発熱が少なく高速には有利である。(6)良路、高速に適す。(7)リトレッド(更生)の回数が增加できる。(8)釘などが刺さりにくくパンクが減

少しタイヤの安全性が向上する。(9)ブレーキ性能が優れている。特に雨天で良好。(10)コーナリングパワーが約50%増加するために操縦性能が向上する。

問題点：(1)前述のように、普通の有機繊維を用いたタイヤよりも重くなる。(2)悪路に弱い。(3)空気圧の管理を充分しなければタイヤに故障を生じやすい。(4)被覆しているゴムが損傷した場合、腐食されやすい、湿気に弱い。(5)普通タイヤに比較してやや修理がめんどろである。(6)乗用車タイヤでは低速のとき、あまり乗り心地がよくない。これはスチールコード層にケブラー層を重ねることによって緩和できる(横浜ゴム(株)、カタログ)。

4.3 スチールコードの組成、素線径、黄銅メッキと各種の改良

組成と高強化：主な化学組成は鉄のほか、C 0.67～0.72%、Si 0.15～0.3%、Mn 0.40～0.65%、P 0.03%以下、S 0.03%以下、Cu、CrはTraceである¹²⁾。前述のごとく最近、炭素含有量を0.7%から0.8～0.85%に増加させて強度を15～20%増加させようとしている¹⁾。

素線径と強度、耐疲労性など：線径を細くするにつれて強度や耐疲労性は図5¹³⁾、図6¹⁴⁾に示すごとく上昇するが、コストは高くなる。経済的には0.15mmが限度と言われている¹⁴⁾。

メッキ組成及び付着量とゴムとの接着性：スチールコードはゴムと接着させるために、通常表面に黄銅メッキする。組成は一般に約70%のCu、30%のZnが良いとされたが、ゴムコンパウンドの組成により、図7^{15,16)}のごとく若干変化する。最近、ベカルト社のPetersonは接着力を改良するためにCuを67.5%から63.5%に低下させるだろうと述べ¹⁾ており、一般にCu%をへらす傾

図5 スチールコード素線径とその引張り強さ

図6 素線径の耐疲労性およびコストに対する影響

図7 黄銅成分とゴムコンパウンドの接着性

向にある。さらにメッキ付着量は現在、ワイヤの0.3～0.5%であるが、0.2%にするだろうとした¹⁾。これに関連し、Maeseelら^{16,18)}は、彼らが行った実験範囲内ではメッキ量(厚)が少ないほど接着力は上昇するとしている。

ゴムとスチールとの接着は実用上、非常に重要である。Maeseel, Buchan, その他の研究については著者ら¹⁶⁾

の総説があるので御参照されたい。

耐湿熱劣化性：日本のごとく湿気が多い国では重要である。これについては本誌³⁾でOoijの最近の報告(アメリカ化学会¹⁷⁾)の概説を述べた。

要するにCoやNiを含む加硫促進剤を用いるか、黄銅メッキ中にCo, Niを合金成分(70% Cu-25% Zn-5% Co又はNi)として入れることにより改良できるとしている。

Haemen¹⁸⁾も同様な合金が耐腐食性に効果があることを述べた。なお、コンベヤベルト用スチールコードはZnメッキが多い。

4.4 金属の熔融紡糸と非晶質金属フィラメントコード

金属の熔融紡糸法は従来の線引き加工法より、経済的な金属フィラメントの製造と言われ大いに注目された。

すでにMonsant社¹⁹⁾の結晶質金属フィラメントの特許があるが、強度や耐疲労性に劣るため、一般に使用されなかった。日本での熔融紡糸法による金属繊維の研究は後藤氏²⁰⁾らの優れた総説がある。

ここでは非晶質金属フィラメントの製法、物性及び応用などについて、以下、述べることにする。

回転液中紡糸法による特許実施例の一部を表5²¹⁾に示す。同表のごとく急冷フィラメントの強度は260～320 kg/mm²であるが線引後の強度は320～400 kg/mm²になる。従来の線引法による強度は約270 kg/mm²である。このうちCoベースのものは耐酸化、耐食性が優れるといわれる²¹⁾。同法による最近の研究²²⁾によればCrを加えた合金組成Fe₆₇Cr₆Si₁₀B₁₆は疲労強度が増し、同

表5 回転液中紡糸法による非晶質金属フィラメントの組成と物性

A… JO 57-52550, B… JO 57-79052, C… JO 57-134248

Patent No.	Example No.	Alloy Composition at, %	Jetting Rate m/min	Cooling Liquid, Temperature	As Quenched			Drawn	
					Filament Diameter μm	Roundness %	Strength kg/mm ²	Diameter μm	Strength kg/mm ²
A	12	Fe 77.5 Si 10 B 12.5	430	water 5°C	135	98	320	110	400
A	14	Fe 58 Co 14.5 Si 10 B 17.5	500	NaCl* -15°C	160	94	300	130	380
B	17	Co 75 Si 10 B 15	450	water 5°C	120	92	290	100	360
C	16	Fe 80 P 12.5 C 7.5	390	water 5°C	85	91	260	60	320

* 18% water solution

JO… Japan Laid Open Patent

じ線径の商用のピアノ線や SUS 304 線(ステンレス線)よりも RH 65% で疲労限が 2~3 倍高いといわれる²²⁾。

非晶質金属フィラメントのタイヤへの応用特許²³⁾: 前述のごとく、スチールコードは構造上、ゴムが内側に入りにくい場合コードに沿って細孔が生じやすく水分や腐食性ガスが入った場合、深く侵入して錆び、破断することがある。該特許²³⁾は耐腐食(防錆)効果がある非晶質からなるフィラメントを少なくとも内層側に適用したスチールコードをタイヤのベルト及びカーカスプライ材の少なくとも一方に適用したことを特徴とするタイヤである²³⁾。タイヤテスト結果によると、非晶質金属からなるスチールコードを使用すれば、黄銅メッキした結晶質スチールコード対比腐食によるスチールコードの強力低下が著しく改善され、かつ接着性も同等レベルを維持し、タイヤの耐久性が大幅に改善されたといわれる²³⁾。

5. ポリエステル(PETと略す)

図3のごとく今後、微増の傾向を示すが、アメリカでは表1¹⁾のごとく横ばいが予測されている。PET 繊維は強力、弾性率、耐疲労性などのバランスが良く、それにナイロンよりもフラットスポット性が少ないので現在、乗用車タイヤのカーカス材にはほとんど PET が用いられているが、より高弾性率で寸法安定性の良いものが望まれている¹⁾。なお、原料的には他の合繊より有利である。問題点は高温で加水分解やアミン劣化しやすい。仕事損失が大であるため発熱しやすく大型タイヤの使用量は少ない。又、熱収縮が、かなりあるため製品の寸法安定性が不良になる。たとえば、タイヤのユニフォームティ(均一性)がバラツクことがある。これらの改良に関し、高弾性率で熱収縮や仕事損失が少なく、耐疲労性に優れた PET 繊維を得るセラニース社の特許、および日本特許がある。それらの要旨については本誌⁴⁾、その他²⁴⁾で述べた。なお、PET 繊維の非結晶領域の配向度を低くすることにより熱収縮率が減少し、さらに耐疲労性が向上すると考えられている。これに関し、Enka 社²⁵⁾による PET 繊維の熱収縮率(160℃)と非結晶配向(f_a)、結晶化度(V_c)との関係を示した図8がある。

同図から f_a が少なく、 V_c の大きいものほど熱収縮率は小になることがわかる。

最近、Allied 社の Rowan¹⁾は高温弾性率が改良され、さらに熱収縮が少なく改良された新型 PET 繊維が開発されるだろうとし、PET の末端カルボキシル基やアミン劣化対策にふれたのち、同社は仕事損失が少なく、転動抵抗を減じた強力なタイヤができる A-325 試作 PET 繊維を開発したと称している。そして今後、PET はアラミドやスチールコードとの、しれつな競合に直面する

図8 非結晶配向と熱収縮(PET繊維)

だろうとした。なお、表2によるとアメリカではPETはトラックカーカス用が微増すると考えられている。

6. アラミド

ケブラーは高強度、高弾性率、耐熱性、寸法安定性などが良好で、これを用いて軽量で優れた性能のタイヤができることを述べた⁶⁾。アメリカでは表1¹⁾に示すごとく1984年には5百万ポンドが1988年には10百万ポンドになるだろうとAllied社は予測している。General社のLoesch¹⁾はアラミドは寸法安定性が良いためポリエステル市場の一部を占拠し、転動抵抗が有利であるためトラックタイヤ補強材に用いられるだろうと述べている。Du Pont社のKeef¹⁾はアラミドをfoldベルト(100%アラミドか、又はスチールコードの上にアラミドをfoldした場合)に用いた場合、特に高速でタイヤの転動抵抗が改良されると述べ、そのベルトは操縦性能を改良するとともに、高速性能やベルト末端の剥離抵抗性を与えるとした。

さらにアラミドの耐疲労性を改良し高破断伸度を与えるためアラミドとナイロン(たぶん)とのHybrid生産に言及したが、この場合、強度や弾性率をいく分か見捨てなければならないとしている。なお、ケブラーには、疲労抵抗に充分必要の高撚りコードの強力利用率が低いという問題点がある⁶⁾。

6.1 アラミドの研究開発

アラミドについては内外ともに多くの特許、研究報告などが発表された。主なものをまとめた島田氏²⁶⁾の一覧表がある。これの一部に補足を加えて日本の主にゴム用

表6 日本のアラミド繊維(主にゴム用)

特許 No.	会社	ポリマーの反復単位	溶液	強度 g/d	弾性率 g/d	用途 (特許文による)
特開昭 53-98416	宇部興産	$\left[\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_2)-\text{NH} \right]_{20} \left[\text{PPTA} \right]_{80}$	H_2SO_4 液晶	26.1 37.5	525 971	タイヤコードなどゴム製品及びプラスチック補強材に有用とされる
特公昭 55-11763	旭化成	$\left[\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH} \right]_{10} \left[\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_2)-\text{NH} \right]_{10} \left[\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right]_{100}$	H_2SO_4 液晶	25	1320	産業資材分野, 特に高性能プラスチック補強材に有用とされる。
特開昭 51-136916	帝人	$\left[\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right]_{50} \left[\text{PPTA} \right]_{50}$	NMP CaCl_2 iso.	25.0	550	タイヤ, プラスチック補強材及び耐熱性絶縁材に有用とされる。
特開昭 55-22052	東レ	$\left[\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH} \right]_{30} \left[\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{NH} \right]_{35} \left[\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC} \right]_{100}$	NMP- LiCl iso.	26.1	542	耐疲労性が高くタイヤコードなどのゴム用補強材として特に有用であるとされる。

アラミドを表6⁸⁷⁾に示す(PPTA=Poly(*p*-phenylene terephthal amide)である)。同表の特開昭(宇部興産)は特に高強度37.5 g/dでケブラーの22 g/dよりも著しく大であることが特長で大きな関心が持たれている。

すなわち, この繊維のみならず高強度, 高弾性率繊維が, 本文のはじめに述べたタイヤコードとして要求される諸性能(たとえば耐疲労性など)が良好で経済的に供給されればタイヤのレスプライ化(タイヤのPly(層)を少なくする)や軽量化が可能になりタイヤ製造上のコストダウンや性能向上につながるので, タイヤメーカーとしては大いに期待される。しかし, 実用化には性能やコスト面から多くの問題が出てくるので長期にわたる周回な実用実験が必要になる。

特公昭(旭化成)⁸⁸⁾は強度25 g/dである。弾性率が著しく高いのが特長で, 特許によると湿潤延伸法によるもので注目されている。

特開昭(東レ)は高強度(26 g/d)で, しかも耐疲労性が高くタイヤコードなどのゴム用補強材に適すといわれる。同様に耐疲労性を改良したPPTAとの共重合繊維(東紡社)⁸⁹⁾がある。いうまでもなく耐疲労性は高弾性率

繊維の大きな問題点であり, タイヤ補強材として重要因子になるので, これらの研究には大きな期待と関心が持たれている。

特開昭(帝人), HM-50と呼ばれ, 強度(25 g/d), 耐 H_2SO_4 性(図9)⁸⁰⁾, 耐衝撃性, 耐NaOH性, 耐湿熱性(図10)⁸⁰⁾などが良好でゴム用に有用とされる。又, 図11⁸⁰⁾のごとく比強度, 比弾性率が高いため航空機のごとく特に軽量化と省エネルギーが要求される複合材料で

図10 飽和水蒸気に対する抵抗性

PPTA = Poly(*p*-phenylene terephthal amide) fiber

図9 硫酸に対する抵抗性

図11 各種補強材の比強度と比弾性率

はケブラーと同様に有用とされる。

HM-50は有機(アミド系)溶媒を用い等方性ドーブから紡糸し熱延伸して得たもので²⁸⁾、PPTAのジアミン成分の半分を3,4'-ジアミノジフェニルエーテルに置換したコポリアミド繊維である³¹⁾。

上述の特開昭(東レ)も等方性ドーブの紡糸によるものでケブラーのごとき液晶紡糸に対抗して高性能繊維を得ている²⁸⁾。

6.2 タイヤコードの耐湿熱性

現用のナイロン、ポリエステル、ケブラーなどは湿度が特に高い日本の夏期、ゴムコンパウンドやコードが吸湿しやすく、加硫中、水分により加水分解しコードの強度が低下して問題になることがある。たとえば筆者らの実験によるとポリエステル³²⁾、ケブラー³³⁾などは図12³⁴⁾に示すごとく、乾熱処理による強度低下は比較的少ないが、湿熱処理では約160℃付近から両者とも加水分解により著しく強度が低下した³⁴⁾。ナイロン6は約164℃で溶解する³⁵⁾。ところがHM-50は図10³⁰⁾によると湿熱処理による強度低下はポリエステルやPPTA繊維より著しく少ない。これは大きな特徴の一つである

図12 ケブラーまたはポリエステルタイヤコードを乾熱または湿熱処理した場合の、処理温度と残存強度との関係

と筆者は思う。

この原因は上述の3,4'-ジアミノジフェニルエーテル成分によるものと考えられる。

以上、アラミドの概略を述べた。アラミドを用いて軽量で性能の優れたゴム製品ができるが、現在では入手しがたく高価である。

7. ナイロン(脂肪族)

ナイロンは耐疲労性に優れ強度、仕事量が大で経済的に有利なためトラック、バスなどの大型タイヤに使用されてきたが、ラジアル化によるスチールの進出にともない図3に示すごとく横ばいの傾向を示し、アメリカ(表1)では下降傾向を示している。前述のごとく価格を著しく変えずにコードの強度を大にできればタイヤの軽量化とコストダウンが可能になるので強度増加は実用上重要であるため高強度化、および高性能ナイロンの研究開発が行われている(文献4)参照)。

7.1 Stanyl ナイロン 4・6 の開発¹⁾

オランダのDSM社は最近、トラックタイヤ用のナイロン4・6の開発計画を発表した(Stanylは商品名)。この繊維はナイロン6、ナイロン66よりも化学薬品に対する抵抗性、収縮、クリープ、寸法安定性などが優れており、現在パイロットプラント(100トン/年)を建設中といわれる¹⁾。製法は表7¹⁾に示すごとく二つのステップでアクリロニトリル、HCNとアジピン酸を反応させて製造する。ナイロン4・6はナイロン66に匹敵する強度を有し248°F(120℃)の弾性率は25%優れているといわれる¹⁾。320°Fの収縮率は3%でナイロン66よりも低く、熱処理による繊維の強度低下率はナイロン6や66より少ないとされ、又、低ヒステリシスといわれる¹⁾。文献36)によると4・6ナイロンの融点は、アミド基濃度が高いので300℃(ナイロン66より約40℃高い)、比重は1.18である³⁶⁾。

Izod衝撃試験値はナイロン6、66またはテレフタル

表7 4・6 ナイロンの製法

N.V. DSM makes its Stanyl nylon 4,6 by synthesizing 1,4-diaminobutane, which is not a commercially available feedstock. The firm reacts acrylonitrile and hydrocyanic acid (a byproduct from the acrylonitrile production process) to yield a succinic nitrile intermediate that proceeds in a hydrogenation process to make 1,4-diaminobutane. The 1,4-diaminobutane then is reacted with adipic acid to give nylon 4,6.

酸ジブチルの2倍であり、ポリアセタールやポリスルフォンより40%も大きいといわれる³⁶⁾。タイヤコードとして大いに注目されている¹⁾。

7.2 低撚り数、片撚りコードの開発

以前、Monsant 社³⁷⁾よりナイロン66コードの撚り数をへらし片撚りにして撚り工程時の低コストをはかるとともに初期弾性率を上昇させラジアルタイヤのカーカスに用いる試みがなされた。これによるとタイヤトレッドの耐摩耗性が増し、燃料消費量や転動抵抗が標準撚り数のコードを用いたタイヤより低下したとされている³⁷⁾。最近、英国のICI社はMonsant社のアイデアを復活させ¹⁾、155SR13ラジアルタイヤのカーカス用にナイロンの低撚り、片撚り糸を用いてテストした結果、通常のナイロンカーカスより重量が減じ、低収縮、低伸長になったと称している¹⁾。

その他：Allied社によると、ナイロン66及びナイロン6を各々、使用したトラックタイヤの走行発熱比較試験では、ナイロン6の方が66よりタイヤの発熱温度は低いと称している³⁸⁾。

8. レーヨン、ガラス、ビニロン

レーヨンは弾性率や寸法安定性がナイロン、ポリエステルよりも優れており、レーヨンタイヤはフラットスポット現象が少ないなどの特長がある。しかし耐疲労性が高記合織に劣り、さらに後述のごとく強度あたりの価格が高いため、日本(図3)、アメリカ(表1)ともに先き細りの傾向を示す。

ガラスコードを用いたタイヤが一時流行した。しかし

耐疲労性等に問題があり、アメリカでは表1に示すごとく需要量低下が予測されている。GM社はガラスベルトラジアルの採用を中止したといわれる。しかし、オーエンスコーニング社は乗用車タイヤ用のガラス繊維カーカスの開発を種々のタイヤ会社と協同作業を行っており、さらに同社は性能向上をはかるため、新しいストランドや接着化学を用いたガラスコードを開発中と伝えられる¹⁾(アメリカではガラスコードの強度あたりの価格は後述のごとく低い)。

ビニロンはコンベヤベルト、ホースなどに使用されている。改良されたT-5501(クラロン)は高強力(11.6 g/d)、高弾性率(219 g/d)で寸法安定性が良く、従来のものより耐熱水性や乾熱融点上昇した。T-5501の熱水融点は120℃である。これは結晶化度の増加と非結晶領域のdisorderを低下させたためといわれる³⁹⁾。T-5501はラジアルタイヤのベルト材に用いられた。

9. 炭素繊維(ゴム用)

炭素繊維は複合材料として注目され⁴⁰⁾、すでに多数の報告があるが、ここでは炭素繊維で補強されたタイヤの日本特許について述べる。本特許は特に高速走行時における操縦安定性が改良されたタイヤに関するものである。表8⁴¹⁾に此の特許に用いた炭素繊維ベルト・ラジアルタイヤ(ベルト材に炭素繊維コードを4Ply、カーカスにレーヨンコードを2Ply使用)と比較例のスチールベルト・ラジアルタイヤ(ベルト材にスチールコードを2Ply、カーカスにレーヨンコードを2Ply使用)の材料仕様を示す。炭素繊維コード(1800d…フィラメント数3000)

表8 炭素ベルト、スチールベルトラジアルタイヤの材料仕様

Japanese Patent Publication No.56-40043 (1981), Toray Industries, Inc., Tokyo, Japan

Tire	Carbon-fiber belted radial tire	Steel belted radial tire (Control)
Material	Size : 145-13	145-13
Belt	Carbon yarn (from acrylic fiber) and carbon tire cord : Multi-filament carbon yarn having a total denier of 1800, a filaments number of 3000 was twisted as follows : 5(Z) T/10 cm × 5(S) T/10 cm → 1800 d/2, <u>Carbon tire cord</u> The carbon tire cord was dipped in water solution of <u>epoxy</u> compound and dried (100℃ × 5 min.), again dipped in <u>RFL</u> solution and heat-set (250℃ × 30 sec.). The treated carbon tire cords were woven into fabric (25 End/inch). <u>4 plies of rubber coated fabrics</u> were for belt material.	Steel wires (Steel tire cord) <u>2 plies</u>
carcass	Rayon tire cord, 1650 d/2 : 47(Z) T/10 cm × 47(S) T/10 cm, <u>2 plies of tire cord fabric</u> (20 End/inch) are used for carcass material.	Rayon tire cord <u>2 plies</u>

表 9 炭素繊維ベルト、スチールベルト・ラジアルタイヤの性能比較

Performance \ Tire	Carbon-fiber belted Radial tire.	Steel belted Radial tire (Control)
Weight (kg)	6.5	70
Durability test U. S. D. O. T. Standard FMVSS No. 109	Without failure	Without failure
Cornering power (at slip angle 3°) kg/deg	72	60
Standing wave at 120 km/hr	Not generated	Generated
Ride comfort	Better than control	

Rolling resistance :
Carbon-fiber belted radial
tire was lower than steel
tire at high speed.
(See right figure)

Speed (km/hr)	Steel belted radial tire (kg)	Carbon-fiber belted radial tire (kg)
60	~4.0	~4.0
80	~4.2	~4.1
100	~4.8	~4.3
120	~6.5	~4.8
140	~9.5	~5.8

をエポキシ水溶液に dip 後、乾燥し再び RFL dip し熱処理したものを織物にして用いた。表 9⁴¹⁾に、上記の材料を各々用いた炭素繊維ベルト及びスチールベルト・ラジアルタイヤの性能比較を示す(表 8, 9 は該特許⁴¹⁾にもとづき筆者が作成した)。同表に示すごとく、炭素繊維ベルト・ラジアルタイヤの重量は軽く、コーナリングパワー、スタンディングウェーブ、乗り心地、転動抵抗などの諸特性はスチールベルト・ラジアルタイヤよりも良好であるとされる。現在、炭素繊維を用いたタイヤは市販されていない。理由の一つは現在、炭素繊維が高価である⁴²⁾ことが考えられるが、価格は年々、低下しつつある。周知のごとく炭素繊維は高強度、高弾性率、耐熱性、寸法安定性など、優れた性能を有しているが、耐屈曲疲労性に問題がある⁴³⁾ように考えられる。従ってタイヤに応用した場合はガラス繊維の場合と同様に慎重な多くの実用実験が必要であると筆者は思う。

なお、炭素繊維の撚りファクター、フィラメントのデニール、被覆 RFL 量やエポキシ樹脂処理などについては有益な特許^{44), 45)}がある。炭素繊維を用いたタイヤはアメリカでは大きな関心が持たれている¹⁾。

なお、最近、東レ社で 700 kg/mm² の超強力 PAN 系炭素繊維が開発されたといわれる⁴⁶⁾。

10. 各種タイヤ用繊維の強度あたりの価格(経済性)

はじめに述べたようにタイヤコードには多くの性能が要求されているが補強材の主目的は強度や寸法安定性にある。したがって他の性能がほぼ等しければ強度あたりの価格は安いほうがよい。これは素材の選定にあたり重要な因子になる。参考のためここではアメリカにおける各種繊維の価格、強度、強度あたりの価格比を示した表 10⁶⁾について述べる(これらの値は国別、年を経過により変化する)。同表右端の縦行に示すごとく有機繊維では強度あたりの価格比はレーヨンが最高で、次いでアラミド、ナイロン、ポリエステル順に低くなる。ガラスは最低だがスチールはアメリカではやや高価であることがわかる。表 10⁶⁾でポリエステルとアラミドの撚りと dip 価格がレーヨン、ナイロンよりも高価なのは dipping に 2 浴処理が必要なためである。いうまでもなく価格比の動向と繊維の性能はタイヤのコスト上、非常に重要である。一方、コードの太デニール化もタイヤのレスプライにつながり、コストダウンになるので¹⁾、その方向に移りつつある。

表 10 強度あたりの価格

Type of yarn	Yarn cost, \$/kg	Twist and dip cost ^a , ¢/kg	Tenacity of cord N/tex ^b	Dipped cost to tenacity ratio, \$/(N/tex) ^b
rayon	3.26	26.4	0.36	9.77
nylon-6,6	3.72	33	0.65	6.23
polyester	2.97	44	0.59	5.79
glass (dipped)	2.97		0.56	5.3
steel wire				
passenger tires	2.40		0.30	7.99
truck tires	2.64-4.09		0.30	8.80-13.60
aramid	13.31	44	1.50	9.17

^a Estd.^b To convert N/tex to gf/den, multiply by 11.33.

11. タイヤコードの接着、熱延伸処理 及び疲労現象

複合材の特質上、コードとゴムとの接着、熱延伸処理及び疲労現象は重要であるため、古くから多くの報告や解説文が発表された。紙数に余裕がないので、ここでは一部の文献のみをあげることにする。

接着処理については、たとえば武山氏⁴⁷⁾ら、松井氏⁴⁷⁾ら、館野氏⁴⁷⁾の総説がある。最近、ポリエステル⁴⁸⁾の接着、ヒートセットについて Ingram⁴⁸⁾の文献、ナイロンについて Agee⁴⁹⁾の文献がある。RFL (レゾルシン・ホルマリン・ラテックス) と繊維との接着原理の要旨については本誌⁵⁾で筆者が述べた。レーヨンコードの疲労現象には Disk 疲労試験機を用いた大野氏⁵⁰⁾ら、ナイロンコードについては筆者⁵¹⁾らの研究がある。石崎氏⁵²⁾、宮坂氏⁵³⁾は PET 繊維の疲労研究を行った。さらに石川教授⁵⁴⁾、高田氏⁵⁵⁾らの疲労に関する総説がある。昇温時におけるナイロン 6 タイヤコードの疲労性と水素結合力変化との関係については筆者らの報告⁵¹⁾がある。

おわりに

タイヤの構造は従来のバイアス構造から性能および寿命に優れたラジアル構造に移りつつある。世界的にスチールコードの需要量が増しつつあるが、スチールを使用するとタイヤが重くなる問題点がある。この点、高弾性率、高強力⁵⁶⁾のケブラーは有利であるが、現在では比較的に入手し難く高価である。ナイロンの需要量は横ばい、または下降傾向を示すが、さらに高強度で高性能のナイロンが期待される。最近、4・6 ナイロンが出現し注目されている。

ポリエステルは微増が予測されるが、さらに高弾性率、低熱収縮、低仕事損失⁵⁷⁾のものが期待されている。レーヨンタイヤは優れた特質があるが強度あたりの価格が高く先き細りの状態にある。ガラスは需要量低下が予測され

ているが、乗用車タイヤのカーカス用になお開発中といわれる¹⁾。

いずれのコードにも長所、問題点があり万能のタイヤコードはない。従ってタイヤの種類、構造、使用場所等に応じて適材、適所に性能を充分生かすように、しかも価格を勘案しながら各種素材のコードが競合、使用されるように考えられる。競合は品質と価格によって勝負がつく。したがって不断の基礎、開発研究が必要である。

日本のアラミド HM-50、低仕事損失、低熱収縮、耐疲労性ポリエステル、ビニロン、炭素繊維を用いたタイヤ、非晶質金属フィラメントなどは“Recent and Future Development of Tire Cords in Japan”の演題でアメリカ化学会 Meeting (ヒューストン) で講演した²⁾。

多大の御協力をしていただいた各社に感謝の意を表す。

引用文献

- 1) R. School, Rubber and Plastics News, June 18, p. 1, 21~23 (1984)
- 2) S. Fukuhara, 124th American Chemical Society Meeting (International Rubber Conference) at Houston, Oct. 25~28 (1983)
- 3) 福原節雄, 織学誌, **40**, P-552 (1984)
- 4) 福原節雄, *ibid.*, **40**, P-358 (1984)
- 5) 福原節雄, *ibid.*, **36**, P-290 (1980)
- 6) L. Skolnik, Encyclopedia of Chemical Technology, **23**, Third Edition (1983) by John Wiley and Sons, Inc.
- 7) 岡田 章, 日ゴム協誌, **52**, 502 (1979), 高木康夫ら, *ibid.*, **54**, 118 (1981), **51**, 797 (1978), 福留達志, *ibid.*, **54**, 150 (1981)
- 8) 加賀 弘, ゴム工業便覧〈新版〉, 日本ゴム協会編, p. 565~604 (昭和 48 年)
- 9) 日本自動車タイヤ協会, 4 月 (1983)
- 10) Du Pont 社資料
- 11) 特開昭 56-43008, ブリジストン

- 12) 石田宏昭, 深水智明, 金属材料, **11**, 33 (1971)
- 13) 細谷 清, ラバーインダストリー, **2**, 632 (1966)
- 14) ベカルト社資料
- 15) A. Maesele et al., American Chemical Society National Meeting (1968, April)
- 16) 福原節雄, 深水智明, 工化, **73**, 54 (1970), 日ゴム協誌, **45**, 979 (1972)
- 17) W. J. Van Ooij, 124th American Chemical Society Meeting at Houston (1983, Oct.)
- 18) G. Haemers, Rubber World, **182**, No. 6, 26 (Sept. 1980)
- 19) J. V. Delgatto, Rubber World, Nov. 47 (1970)
- 20) 後藤共子, 日本金属学会会報, **20**, 176 (1981), 長野正満, 高分子, **17**, 863 (1968)
- 21) 特開昭 56-165016, 57-52550, 57-79052, 57-134248, 57-160513, 増本, ユニチカ
- 22) 萩原道明, 井上明久, 増本 健, 日本金属学会春期大会一般講演概要, p. 292 (1984・4)
- 23) 特開昭 57-160702, プリジストン
- 24) 福原節雄, ポリマーの友, **21** (3), p. 167, 大成社 (1984)
- 25) Enka 社資料
- 26) 島田恵造ら, 織学誌, **37**, P-125 (1981)
- 27) 福原節雄, ポリマーの友, **21** (6), p. 321 (1984)
- 28) 平塚尚三郎, 織学誌, **40**, P-356 (1984)
- 29) 矢吹和之ら, *ibid.*, **34**, T-187, T-342 (1978)
- 30) Technical Information on HM-50, Teijin Limited.
- 31) 三石幸夫, 織学誌, **40**, P-146 (1984)
- 32) 福原節雄, 鈴木康雄, 表 重夫, 天田和宣, 日ゴム協誌, **44**, 764 (1971)
- 33) 福原節雄, 鈴木康雄, 桑山長三, 勝島憲治, 町田守久, 織学誌, **35**, T-59 (1979)
- 34) 福原節雄ら, アメリカ化学会/日本化学会合同年会(ホノルル), Cellulose, paper and Textile 講演要旨集, No. 215 (1979), 繊維学会, 昭和 53 年年次大会講演要旨集, p. 286 (昭和 53 年 6 月).
- 35) 福原節雄, 鈴木康雄, 表 重夫, 小松原健司, 日ゴム協誌, **44**, 606~621 (1971)
- 36) 化学と工業, **37**, p. 560 (1984), Chem. Eng. News, May 21, 1984, p. 33.
- 37) J. E. Kuebler, Rubber World, Nov. 61 (1977)
- 38) 124th American Chemical Society Meeting Oct. 展示会場, 資料 (1983)
- 39) クラレ(株)資料
- 40) 森田健一, 織学誌, **40**, P-344 (1984)
- 41) 特公昭 56-40043, 東レ
- 42) Chem. and Industry, **21**, 240 (1983), 化学と工業, **36**, p. 394 (1983)
- 43) J. L. G. Dasilva, et al., International Symposium on Carbon New Processing and New Application, 3A08, p. 304, Toyohashi, Japan (1982)
- 44) 特公昭 57-46427, 東レ
- 45) USP 4044540, 東レ
- 46) 化学と工業, **37**, p. 559 (1984)
- 47) 武山高之ら, 日ゴム協誌, **45**, 953 (1972), 松井醇一ら, 日本接着協会誌, **8**, 26 (1972), 館野紀昭, 日ゴム協誌, **45**, 911 (1972)
- 48) L. B. Ingram, Elastomerics, **113**, No. 11, 45 (1981), 及び Kautsch Gummi Kunstst., **35**, 213 (1982)
- 49) R. D. Agee, et al., Elastomerics, **112**, No. 8, 28 (1980)
- 50) 大野林蔵ら, 織学誌, **18**, 955, 962 (1962), **19**, 435, 962 (1963)
- 51) 福原節雄, 鈴木康雄, 表 重夫, 桑山長三, 日ゴム協誌, **45**, 575 (1972), Kautschuk und Gummi Kunstst. Juli, 434 (1977)
- 52) 石崎舜三ら, 織学誌, **25**, 347 (1969)
- 53) 宮坂啓象ら, *ibid.*, **40**, T-185 (1984)
- 54) 石川欣造, 日ゴム協誌, **44**, 259 (1971)
- 55) 高田忠彦ら, *ibid.*, **57**, 428 (1984)

(昭和 59 年 9 月 10 日受理)