一般報文

(昭和 60 年 4 月 25 日受理)

高延伸熱固定処理を施したポリエチレン
テレフタレートコードをゴム中に埋設した
コードーゴム複合体の緩和弾性率^{*1}三ツ星ベルト株式会社 真下 智 司・竹田 和 浩
木下 隆 史・山口 良 雄
京都工芸繊維大学繊維学部 小 西 孝^{*2}RELAXATION MODULUS OF THE CORD-RUBBER COMPOSITE
CONSISTING OF THE HIGH STRETCHED AND HEAT SET
POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) CORD
EMBEDDED IN THE RUBBER MATRIX^{*1}*By Satoshi Mashimo, Kazuhiro Takeda, Takashi Kinoshita,
Yoshio Yamaguchi and Takashi Konishi^{*2}*(Material Research Section, Technical Research Department,
Mitsuboshi Belting Ltd., Hamazoe-dori, Nagata-ku, Kobe
653, Japan)^{*2} (Faculty of Textile Science, Kyoto Institute of Technology,
Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606, Japan)

The change in structure of the stretched and heat set PET cord and the PET cord-rubber composite was discussed by means of the results of load-extension and stress relaxation measurements.

Test specimens were the PET cords treated under stretching ratio (L/L_0) of 1.04–1.10 and heat set temperature of 200°C–240°C (=sample A), the composite consisting of sample A and the polychloroprene rubber matrix (=sample B), and the cord picked up from the sample B (=sample C).

The relaxation modulus of sample A and sample B increased with increasing heat set temperature and stretching ratio. In the cases of much higher stretching ratios, the relaxation modulus of sample A decreased with stretching ratio. The relaxation modulus of sample B was higher than that of sample A.

From these results, the stretching and heat set of the cords seems to create defects by the rearrangement of molecular chains. These behavior tend to be remarkable under the heat treatment condition of lower heat set temperature and higher stretching ratio. The number of defects seems to decrease with heat treatment by curing.

(Received April 25, 1985)

1. 緒 言

^{*1} この報文を「ポリエチレンテレフタレートコードー
ゴム複合体の疲労に関する研究(第1報), Studies
on the Fatigue of Poly(ethylene terephthalate)
Cord-Rubber Composite (Part 1)」とする。

工業用ゴム製品は使用される用途に応じて、引張り、
圧縮、せん断、曲げ等の大変形を単独もしくは複合で受
ける。このような大変形による破壊を防ぎ、寸法を安定
させるために、繊維で作られた基布またはコードが、ゴ

ム製品の補強材として包埋され使用されている。

この中で、タイヤ ベルトなどに使用されるコードは製品の苛酷な使用条件のもとで補強材としての優れた力学的性質を要求されている^{1,2)}。このため、補強材としてのコードは一般に延伸熱固定処理され高弾性が付与される。コードは延伸熱固定すると非晶域分子鎖が伸張され、過剰に延伸すると、非晶域は分子鎖の局所的な切断、滑り、tiltあるいはkinkなどの欠陥を含むようになり、品質が低下する^{3~6)}。

繊維補強ゴム製品は広い温度範囲で長期間にわたって変形を受けるため、疲労に対して抵抗性があり、かつ高弾性を有する補強材を使用する必要がある。

本研究はこの疲労性を評価するため、PET コードに引張り変形を与えて、弾性率の変化を調べ、延伸熱固定したコードの構造変化を検討した。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

2.1.1 未延伸PETコード

市販のポリエチレンテレフタレート(以下PET)繊維(1100 denier/250 filament, $[\eta]=0.7$, 複屈折率=0.195, 融解ピーク温度=253°C)を1100 denier/2×3(下燃り 21 t/10 cm, 上燃り 11 t/10 cm)に燃り合わせて6600 denierとしたコードを用いた。

2.1.2 延伸熱固定処理PETコード

未延伸 PET コードを図1に示した延伸熱処理機を用いて所定の延伸比まで伸張し熱固定した。この延伸熱固定処理コードをサンプルAとする。PET コードの延伸熱固定処理条件を表1に示した。

Fig. 1 Schematic diagram of treating procedure.

Table 1 Treating condition

Temperature	Stretching ratio (L/L_0)
200°C	1.04
	1.06
	1.08
240°C	1.04
	1.06
	1.08
	1.10

2.1.3 ゴムと複合した PET コード

サンプルAを加硫温度 153°C, 時間 20 min および加圧力 8 kg/cm² の条件でプレス加硫し、図2のようなゴムと複合した PET コードを作成した。このゴムと複合したコードをサンプルBとする。加硫時、コードには張力 0.7 g/denier (45 N) を加えている。使用したマトリックスゴムの配合表を表2に示した。

Fig. 2 Schematic diagram of the cord-rubber composite.

Table 2 Formulation of rubber matrix

Ingredients	Parts by weight
Polychloroprene	100
Carbon black	36
Process oil	4
Stearic acid	2
Antioxidant	2
MgO	4
ZnO	5
Ethylene thiourea	0.5

2.1.4 サンプルBからマトリックスゴムを取り除いたPETコード

サンプルBから、マトリックスゴムを化学溶媒を使用しないでピンセットで機械的に取り除いた PET コードの密度および融解温度を測定した。このコードをサンプルCとする。

2.2 強伸度

引張り試験機(島津製作所オートグラフ S-500)を用いて 25°C, 60% R.H. のもとで 40%/min のひずみ速度で測定した。

2.3 破断面の観察

強伸度測定後、破断した PET コードの表面に金を真空蒸着し走査型電子顕微鏡(SEM)で破断面を観察した。SEMは、MSM 4C-101 型(日立・明石製作所)を使用した。

2.4 応力緩和

応力緩和試験機(東洋ボールドウィン)により、25℃、および110℃雰囲気下で応力緩和を測定し、緩和弾性率を求めた。歪は初期設定荷重が3 g/denier (194 N) になるように与えた。また歪速度は20%/minとした。

2.5 融解温度

示差熱分析機(理学電機製, DTA)を用いて、融解開始温度(T1)と融解ピーク温度(T2)を求めた。測定条件は基準物質に α -アルミナ粉末を使用し、試料重量3 mg, 測定感度25 μ V, 昇温速度20℃/minである。

2.6 密度

四塩化炭素-*n*-ヘプタン系密度勾配管によって、25℃雰囲気下で測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 強伸度と破断面

図3に240℃, 図4に200℃で延伸熱固定したサンプルAの荷重-伸度曲線を示した。このように未処理コードを延伸熱固定すると異なった荷重-伸度曲線を示す。延伸熱固定すると初期弾性率が向上し切断伸度が低下する。延伸比を大きくすると、さらに切断伸度が低下する。また、延伸比を同じにして比較すると、処理温度の高い試料の切断伸度は増加するが、強度は僅かに減少する。このことから240℃での延伸熱固定では、すでに部分融解再結晶化が起っておりタイ分子が多くなっているように思われる。

処理温度240℃, 延伸比1.08および1.10延伸試料の荷重-伸度曲線は、他のコード試料に比べて、初期降伏後の弾性率が増大しS字形になる。処理温度が200℃に低下すると、延伸比1.06および1.08の試料はこの傾向が見られ、とくに、1.08延伸コードで顕著なS字形曲線を示す。未処理コードが延伸熱固定される場合、コードは、コード中の非晶域分子鎖が引揃えられて、ルーズなループが減少するため、高い初期弾性率を示すものと思われる。さらに延伸比を高くすると非晶域分子鎖の引揃えとともに分子鎖が滑りはじめ、tiltやkinkなどの欠陥を生じやすくなる³⁻⁶⁾。このような欠陥部分を多く含んだコードの荷重-伸度曲線は延伸熱固定後の収縮が大きくなるため初期弾性率が低く、初期降伏を経てから高い弾性を示す、いわゆるS字形の曲線を描く。この傾向は熱固定温度の低い方が顕著である。

図5に未処理コード(サンプルA)の破断面のSEM写真を示した。柔軟な未処理コードは、破断後の緩和がはげしく起こり、フィラメントがカーリングしてしまった様子が見られ、破断面は脆性的な破壊を示している。これに対して熱固定処理を行なったフィラメントは剛直に

Fig. 3 Load-extension curves of the raw cord and the treated cords.

—: raw cord. —···: 240℃, 1.04.
- - - - -: 240℃, 1.06 — · - · - : 240℃, 1.08.
- · - · - : 240℃, 1.10.

Fig. 4 Load-extension curves of the raw cord and the treated cords.

—: raw cord. —···: 200℃, 1.04.
- - - - -: 200℃, 1.06 — · - · - : 200℃, 1.08.

なり、破断後もカーリングしない。また、240℃熱固定コードは、破断面でフィラメントがフィブリル化し、高配向繊維の特徴を表わしている。

3.2 融解温度

図6に未処理コードおよび240℃で熱固定処理したサンプルA, サンプルCの融解開始温度(T1)と融解ピーク温度(T2)を示す。

サンプルA, サンプルCの融解開始温度は未処理コードに比べて高く、延伸比とともに順次高くなる傾向を示している。

しかし、融解ピーク温度は延伸比が変化しても、ほとんど変わらず、未処理コードとの差も見られない。融解開始温度の上昇は試料の ΔS (エントロピー)が小さくなったものと考えられ、このことは、延伸熱固定によって、

Fig. 5 SEM micrographs of the ruptured surface of the cords.

Fig. 6 Melting temperature as a function of the stretching ratio.

△, ○: bare cords (=sample A).

▲, ●: bare cords picked up from rubber (=sample C).

非晶域分子鎖のルーズなループが引き揃えられていることを示している。

3.3 密度

図7に未処理コードおよび熱固定温度200℃及び240℃で処理したサンプルA, サンプルCの密度を示す。

サンプルA, サンプルCともに、未処理コードより高い密度を示している。とくにサンプルCの結晶化度が高くなっていることがわかる。このことは、コードがゴム

Fig. 7 Density as a function of the stretching ratio.

△: raw cord, sample A.

□: 200°C, sample A.

○: 240°C, sample A.

▲: raw cord, sample C.

■: 200°C, sample C.

●: 240°C, sample C.

と複合されることによって延伸熱固定処理で生じた欠陥部分が加硫時の熱によって取り除かれることを示している。しかし、サンプルAでは延伸率が高くなると密度の低下傾向が見られる。とくに240℃、1.10の条件において密度は急激に低下する。これは延伸によって非晶域に欠陥が生じたか部分融解再結晶の結果と思われる。

3.4 緩和弾性率

図8に240℃で熱処理したサンプルAの緩和弾性率を示す。測定温度は25℃および110℃である。

25℃の緩和弾性率は、延伸比1.04が最も低く1.08が最も高い。また、延伸比1.10の弾性率は1.06の弾性率よりも低い。弾性率の変化は延伸比1.04と1.06が最大の傾きを示し、1.10が最小であった。

荷重-伸度曲線で見られたように、240℃で1.08および1.10の延伸を行なうと、非晶域分子鎖の引揃えだけでなく一部欠陥が生じはじめるようになる。この分子鎖の欠陥のために、延伸比1.08、1.10の応力変化は初期段階で大きく低下し、弾性率の変化が1.04および1.06に比べて小さくなる。とくに、延伸比1.10の応力変化は欠陥が多くなったため、低い弾性率となる。

一方、110℃の雰囲気温度で測定した弾性率変化の傾きは、すべての試料で同じである。また、延伸比1.08および1.10の弾性率は1.04および1.06に比べて高い値を示している。しかし、延伸比1.10の弾性率は1.08よりも高い値を示すことがない。このように、雰囲気温度による違いは、PETコードの α_c 温度域に相当する110℃の温度で分子鎖の緩和とrefoldingが起こり、延伸比1.08および1.10の非晶域分子鎖の欠陥をある程度取り除いたためと思われる。しかし、 α_c 温度域では、この分子鎖の欠陥を完全に取り除くことができないため延伸比1.10の弾性率が1.08よりも低くなっている。

図9に200℃で熱処理したサンプルAの緩和弾性率を示す。測定温度は25℃および110℃である。

雰囲気温度25℃の測定で弾性率は延伸比1.06が最も高く、1.08が最も低い値を示した。延伸比1.06および1.08の弾性率の変化は延伸比1.04よりも小さい。この弾性率および弾性率の傾きは、240℃で処理したコードを25℃で測定した結果と類似している。

すなわち、処理温度200℃、延伸比1.06及び1.08のコードは非晶域分子鎖の引揃えと同時に分子鎖の欠陥が生じてきたものと考えられる。200℃で処理したコードは240℃の処理に比べて、分子鎖の流動(α_c)が少なく、低延伸比で非晶域内に分子鎖の欠陥を生じる。さらに、240℃処理温度の緩和弾性率と同様に、110℃雰囲気温度で延伸比1.06および1.08は緩和弾性率の値が延伸比1.04よりも高くなり、緩和弾性率の低下の傾きが延伸比1.04と同じになる。

図10に240℃で処理したサンプルAおよびサンプルBの緩和弾性率を示す。測定温度は25℃である。同じ延伸比で比較すると、加硫温度を与えられたサンプルBの緩和弾性率は、すべてサンプルAよりも高い値を示している。とくに延伸比1.10の緩和弾性率はサンプルAで延

Fig. 8 Stress relaxation behavior of sample A.
Testing at 25°C: ○, 240°C, 1.04; △, 240°C, 1.06; □, 240°C, 1.08; ▽, 240°C, 1.10.
Testing at 110°C: ●, 240°C, 1.04; ▲, 240°C, 1.06; ■, 240°C, 1.08; ▼, 240°C, 1.10.

Fig. 9 Stress relaxation behavior of sample A.
Testing at 25°C: ○, 200°C, 1.04; △, 200°C, 1.06; □, 200°C, 1.08.
Testing at 110°C: ●, 200°C, 1.04; ▲, 200°C, 1.06; ■, 200°C, 1.08.

伸比1.06および1.08よりも低い値を示したが、サンプルBで最も高い値を示している。また、サンプルBの弾性率変化の傾きはすべて同じである。

図11に200℃で処理したサンプルAおよびサンプルBの緩和弾性率を示す。測定温度は25℃である。処理温度240℃と同様にサンプルBの弾性率はサンプルAよりも高い値を示している。特に、延伸比1.08の弾性率はサンプルAで延伸比1.04よりも低い値を示したが、サンプルBで延伸比1.04よりも高い値を示している。153℃の

Fig. 10 Stress relaxation behavior of sample A and sample B.

Sample A: ○, 240°C, 1.04;
 △, 240°C, 1.06; □, 240°C, 1.08;
 ▽, 240°C, 1.10.
 Sample B: ●, 240°C, 1.04;
 ▲, 240°C, 1.06; ■, 240°C, 1.08;
 ▼, 240°C, 1.10.

加硫温度を加えることによって、コードの延伸熱固定処理による非晶域の欠陥は、ある程度取り除けると考えられる。

5. 結 論

工業用ゴム製品の補強材としてコードを使用する場合、コードに高弾性を付与するのに延伸熱固定処理を施す。この延伸熱固定でコードは非晶域分子鎖が緊張されて高弾性を有するようになる。

しかし、熱処理温度を低く延伸比を高くすることによって、この非晶域分子鎖は分子鎖のすべりによる un-folding, 分子鎖の tilt, kink などの欠陥が生じ、弾性率の著しい低下を起こす。しかし、このような非晶域分子鎖の欠陥はコードの α_s 以上の加硫温度を与えることによってある程度回復される。このことから、高性能が

Fig. 11 Stress relaxation behavior of sample A and sample B.

Sample A: ○, 200°C, 1.04;
 △, 200°C, 1.06; □, 200°C, 1.08.
 Sample B: ●, 200°C, 1.04;
 ▲, 200°C, 1.06; ■, 200°C, 1.08.

要求される工業用ゴム製品のコードには、熱容量の大きい熱延伸機で高延伸したコードを用いるのが良い。

付記：本研究を遂行するにあたり、コードの延伸熱固定処理をする機械を使用させていただいた、帝人株式会社に厚く感謝致します。

文 献

- 1) 福原節雄, 織学誌, **40**, P-627 (1984)
- 2) D. C. Prevorsek and R. K. Sharma, *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 72 (1981)
- 3) 繊維学会編, 「繊維の形成と構造の発現」, 化学同人 (1969)
- 4) 黒川昌孝, 小西 孝, 織機誌, **29**, P30 (1976)
- 5) 黒川昌孝, 小西 孝, 滝 文男, 池田哲夫, 織学誌, **29**, T-193 (1973)
- 6) 高分子学会高分子実験学編集委員会編, 「力学的性質Ⅱ」, 共立出版, p. 346 (1983)