技 術 動 向

タ イ ヤ コ ー ド

— ポリエステルを中心として —

青 木 良 栄

1. は じ め に

1960年代はタイヤ及びタイヤコード業界にとっては未曾有の変革期であった。即ち我が国では自動車生産及び保有台数の急上昇、高速道路網の発達、自動車の多様化及び高級化などに基づく自動車メーカー、ドライバーの様々な要求に適合して行くために、生産能力の増加、新しいプロセスや技術の開発、新しいタイヤの構造やデザインの導入、新しいタイヤコードの使用などが行なわれ、生産量の面からも品質の面からも急激な発展を遂げた。TABLE 1 に我が国の最近の自動車生産台数、タイヤ生産量及びタイヤコード生産量の推移を示す。

TABLE 1 PRODUCTION OF AUTOMOBILES, TIRES AND TIRE CORDS IN JAPAN

	PRODUCTION		
	AUTOMOBILES	TIRES	TIRE CORDS
	(Unit)	(10 ³ Unit)	(Tons)
1966	2,466,603	34,820	50,346
1967	3,406,265	41,841	59,826
1968	4,198,429	51,761	60,767
1969	4,850,151	60,995	68,573
1970	5,454,520	66,556	78,609
1971	5,883,562	69,919	82,744

タイヤコード分野においては、我が国では1960年代前半にレーヨントイヤコードから6ナイロントイヤコードへの急速な転換が行なわれ、後半にはポリエステル、6,6ナイロントイヤコードの導入が行なわれ、タイヤコード素材の置き換えが進行した。1970年代にもこの傾向は更に進展し、レーヨントイヤコードの消滅、ポリエステル、6,6ナイロントイヤコードの増加が予期されている。

TIRE CORD

— Polyester in Tire —

YOSHIHIDE AOKI

東洋紡ベッコード株式会社 技術部長 工博

る。

一方最近の道路状態の改良、自動車の高速化、安全性などの点よりラジアルタイヤ、バイアスペルテッドタイヤが急速に普及して来たが、これらのタイヤについてはカーカス部補強材として用いるタイヤコードとベルト部に用いるタイヤコードとは、TABLE 2に示すように要求される性能が異なる¹⁾。それ故今後タイヤコード素材を

TABLE 2 DESIRED CHARACTERISTICS

CARCASS MATERIAL	BELT MATERIAL
1. Dimensional Stability	1. Ultra High Dynamic Modulus
2. High Dynamic Modulus	2. High Stiffness
3. Low Heat Generation	3. Low Growth and Creep
4. Low Stress Decay	4. High Impact Resistance
5. High Responce Frequency	5. High Compression Modulus
6. Low Growth and Creep	6. High Strength/Unit Volume
7. High Strength	7. Excellent Adhesion
8. High Impact Resistance	8. Minimal Fatigue Requirements
9. High Durability	

考える際にはカーカスブライ用とベルトブライ用に区別して考えなければならなくなって来た。カーカス用タイヤコードにはこれまで同様にレーヨン、ナイロン、ポリエステルなどが使用されるが(大型トラック・バス、建設車輛用タイヤにはスチールも)、ベルト用タイヤコードにはモジュラスの高いレーヨン、ポリエステル、ビニロン、Fiber-B、ガラス繊維、スチールが使用されるが、将来はスチール、Fiber-Bが最も有望と考えられている。

さて、ポリエステルタイヤコードを使用したタイヤ(以下ポリエステルタイヤと略す)は1962年に米国でGoodyear社が初めて市場に導入以後、TABLE 3に見られるように米国では乗用車タイヤ分野で順調に伸び、特に1967年にGoodyear社がカーカスにポリエステル

TABLE 3 USA PASSENGER
TIRE POLYESTER
PENETRATION

1962	0.5 %
1963	1.0 %
1964	1.8 %
1965	3.6 %
1966	9.3 %
1967	19.5 %
1968	32.1 %
1969	51.5 %
1970	53.9 %

を、ベルトにガラス繊維を使用し
たバイアスベルテッドタイヤ

“Polyglass”を発売以後急激にポ
リエステルタイヤが増加し、1969

年には米国の乗用車用タイヤの50

%以上を占めるに至った。我が国ではポリエステルタイ
ヤコードの使用量は米国ほどの伸びは未だ示していない
が、1967年以来新車用乗用車タイヤ分野でバイアスタ
イヤ用に漸次使用量が増加の傾向を辿り、最近ではラジアル
タイヤのカーカス補強材としての使用も進みつつあり、
今後の発展が期待されている。TABLE 4 に我が国の各
種タイヤコードの生産量の推移を示す。

TABLE 4 PRODUCTION OF TIRE FABRICS
IN JAPAN

	PRODUCTION (TONS)			
	RAYON	NYLON	POLYESTER & VINYLON	TOTAL
1965	22,192	22,068	1,077	45,337
1966	20,606	28,689	1,051	50,346
1967	19,556	39,048	1,222	59,826
1968	13,781	44,539	2,447	60,767
1969	10,263	55,421	2,889	68,573
1970	6,953	66,811	4,845	78,609
1971	5,371	69,621	7,752	82,744

TABLE 5 PROCESSED CORD PERFORMANCE

	RAYON	NYLON	POLYESTER
Tenacity (g/d)	4.0	8.0	7.0
Elong. @ Brk. (%)	13.0	19.0	17.0
Modulus Rating	100	50	100
Heat Generation Rating	100	53	107
Dimensional Stability			
Shrinkage (%)	0.9	6.0	3.0
Growth (%)	2.0	8.0	3.0
Moisture (%)	11.0	3.5	0.3
Heat Resistance Rating	100	150	210
Wet Strength (%)	60	90	99+
Durability Rating	100	160	150
Flatspotting	0.29	1.20	0.30

TABLE 6 PERFORMANCE OF BIAS PASSENGER TIRE

	RAYON	NYLON	POLYESTER
<u>Wheel Tests</u>			
D.O.T. Plunger (in-lbs)	2060	2945	3065
Endurance (Miles)	1700 SF*	1700 SF	1700 SF
High Speed (Miles)	220 SF	220 SF	220 SF
Cleated Wheel (Miles)	4960 SEP**	5280 SEP	6000 SF
Fabric Fatigue (x10 ⁶ Cycles)	278 BRK***	750 SF	750 SF
Bead Durability (Miles)	10000 SF	10000 SF	10000 SF
<u>Road Tests</u>			
70 M.P.H. (Miles)	16000 SF	16000 SF	16000 SF
80 M.P.H. (Miles)	3128 SEP	6600 SF	6600 SF
High Speed	50@110 OK	50@115 OK	50@115 OK
Treadwear	100	92	103
Handling	7	6	7
Road Bruise (Inch)	3.5	3.0	4.5
Flatspotting	NO	YES	NO

* Stop Finish OK ** Separation *** Break

以下にポリエステルタイヤコードの特性、問題点、改
質の方向などについて、レーヨン、ナイロンと比較しな
がら概説する。

2. カーカス補強材としてのポリエステル タイヤコード

TABLE 5 にレーヨン、ナイロン、ポリエステルのコ
ード特性を示す²⁾。TABLE 2 に示したカーカス補強材と
して望まれる性能と対比すると、ポリエステルは強力、
耐疲労性の点でナイロンと同じ特長を、モジュラス、グ
ロース、フラットスポットの点でレーヨンと同じ特長を
もっており、その上湿潤時にも強力の変化がなく、レー
ヨンとナイロンの夫々の長所を兼ね備えており、最もバ
ランスのとれた性能をもつカーカス補強用素材と言い得
る。

TABLE 6 に乗用車用バイアスタイヤのカーカスにこ
れら3種のタイヤコードを使用した時のタイヤ特性を示
すが³⁾、ポリエステルタイヤはタイヤの耐久性、耐疲労性
の点でナイロンタイヤと同じ性能を、トレッド摩耗、
ハンドル操縦性、フラットスポットの点ではレーヨン
タイヤと同等の性能を示し、TABLE 5 に示したコー
ド特性がタイヤ特性によく反映していることが解る。

TABLE 7 には乗用車用バイアスベルテッドタイヤ
の特性³⁾を、TABLE 8 には乗用車用ラジアルタイヤの
特性を示す³⁾。これらの場合もバイアスタイヤに見られ
たと同様の特長がポリエステルタイヤに認められる。
特にこれらのタイヤではベルトプライに高モジュラス
でグロースの小さい素材が使用されているために、カ
ーカスにナイロンを使用した場合、ナイロンのモジュ
ラスが低く、走行中のグロースが大きいためにカーカ

TABLE 7 PERFORMANCE OF BIAS/BELTED PASSENGER TIRE*

	<u>RAYON</u>	<u>NYLON</u>	<u>POLYESTER</u>
<u>Wheel Tests</u>			
Cleated Wheel (Miles)	5360 SEP	4850 SEP	8000 SF
Fabric Fatigue (10 ³ Cycles)	166 BRK	750 SF	750 SF
Bead Durability (Miles)	7485 BRK	5460 BRK	10000 SF
<u>Road Tests</u>			
70 M.P.H. (Miles)	14680 SEP	11475 SEP	16000 SF
85 M.P.H. (Miles)	6600 SF	6600 SF	6600 SF
High Speed	50@115 OK	50@125 OK	50@130 OK
Shoulder Temp.	Base	-8°F	-15°F
Treadwear	100	79	105
Handling	9	7	9
Flatspotting	NO	YES	NO
* Glass Belted			

TABLE 8 PERFORMANCE OF RADIAL PASSENGER TIRE*

	<u>RAYON</u>	<u>NYLON</u>	<u>POLYESTER</u>
<u>Wheel Tests</u>			
Cleated Wheel (Miles)	5128 SEP	3830 SEP	6000 SF
Fabric Fatigue (10 ³ Cycles)	527 BRK	750 SF	750 SF
Bead Durability (Miles)	6295 BRK	1265 BRK	10000 SF
<u>Road Tests</u>			
70 M.P.H. (Miles)	16000 SF	14800 SEP	16000 SF
85 M.P.H. (Miles)	6600 SF	6600 SF	6600 SF
High Speed	50@120 OK	50@130 OK	50@125 OK
Treadwear	100	87	104
Handling	8	6	8
Flatspotting	NO	NO	NO
* Rayon Belted			

TABLE 9 POLYESTER CLASSES

	<u>STAGE I</u>	<u>STAGE II</u>	<u>STAGE III</u>
Strength	100	120	135
Adhesion	100	100	120
Durability & Fatigue	100	100	125
Stability	100	115	130

TABLE 10 CORD PERFORMANCE (DIPPED)

	<u>1300 D/3 Twist 8 x 8 TPI</u>		
	<u>POLYESTER</u>		
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
Break Strength (Lbs)	66.5	66.3	66.5
LASE @ 10% (Lbs)	36.4	30.9	34.2
Elongation @ Brk. (%)	17.7	17.8	17.5
Thermal Stability (%)	82.4	85.1	86.0
Ammonolysis			
% Retained	—	—	69.5
U-Adhesion (Lbs)	28.3	27.6	28.6
Mallory Fatigue Rating	100	100	100
Intrinsic Viscosity	0.85	0.85	0.86
Carboxyl Content (Eq/10 ³ g)	31	28	17
			6

スプライとベルトブライの界面で応力集中がおこり、ベルトブライのエッジ部でブライーゴム間のはくりがおこり易く、タイヤの耐久性が著しく悪くなる。この点ポリエステルはコード特性より予期されるようにすぐれたタイヤ性能を示す。

以上の諸表に見られるように、ポリエステルはタイヤの耐久性、操縦性、乗り心地などの点で乗用車タイヤのカーカス補強材としては、現代のタイヤ要求性能に最もマッチしたタイヤコードと考えられ、世界的に新車用乗用車タイヤのカーカス素材を中心に発展している。過去のタイヤコード素材の変遷は耐疲労性の点からトラクタタイヤを出発点として綿からレーヨン、レーヨンからナイロンと移り変って来たのに対し、ポリエステルは乗用車タイヤをふり出しにしている事は注目すべきであろう。

3. ポリエステルタイヤコードの問題点と改質の方向

前述のようにポリエステルタイヤコードはすぐれた特性を有するが、その反面ナイロンに比しいくつかの欠点があり、トラック・バス用タイヤなどに使用する場合には問題があり次の諸点の改良が必要と考えられている。

- (1) コード強力
- (2) 加水分解及びアミン分解に対する抵抗性
- (3) 接着性
- (4) 耐疲労性
- (5) 価格

TABLE 9 にポリエステルタイヤコードの改良目標を示したが、¹⁾ 現在市販のポリエステルは Stage II 段階にあり、次の目標を Stage III におき種々の検討がなされている。TABLE 10 に市販のポリエステルタイヤコードの特性の一例を示す。

3.1 コード強力

ポリエステルタイヤコードの強度とポリマー重合度(フェノール/テトラ

Fig. 1 EFFECT OF IV ON CORD TENACITY

クロロエタン 6/4 溶剂中での極限粘度で示す。以下 IV と略す) の関係を Fig. 1 に示すが、IV が高いほど強度は大である。現在市販のポリエステルタイヤコードの IV は 0.85~0.9 であり、コード強度は 6.5~7 g/d である。もし Fig. 1 の関係が更に高 IV となっても保たれるとすれば、ナイロンと同等の 8 g/d 以上のコード強度を得るためには、IV を 1.1 以上にしなければならない。

このような高 IV の原糸を製造するためには、紡糸工程での熱分解を考慮に入れると 1.3 以上の IV のポリマーを用いなければならない。しかし高 IV ポリエステルの熔融粘度は非常に高いために、このような高 IV のポリマーを得る重合はかなり難しく、重合触媒、熱安定剤、重合方式、重合装置などについて種々の検討が行なわれている⁶⁾。

又、熔融紡糸においても、このような高粘度のポリマーをノズルから吐出する時は、メルトフラクチャーが起り易く、均一な未延伸糸を製造することが難しい。一方熔融粘度を下げるために紡糸温度を上げると、熱分解が大きくなり高 IV の糸を得ることが困難となる。従って重合の場合と同様に熱安定剤、紡糸装置などの検討が進められている⁶⁾。

3.2 加水分解及びアミン分解抵抗性

ポリエステルは高温で水、アルカリが存在すると分解し易い。タイヤ中では配合ゴム中に含まれるスルフェンアミドのような加硫促進剤、アミン系老化防止剤、天然ゴム中の不純物などから来るアミン系物質でポリエステルは分解され易く、トラックタイヤのように苛酷な条件で使用するタイヤ中ではポリエステルのこれらの物質による分解によりコード強力劣化が問題となる。

Fig. 2 に示すように加水分解、アミン分解に対する抵抗性はポリマー中の末端カルボキシル基含量が少いほど

Fig. 2 EFFECT OF DIETHYLENE GLYCOL AND CARBOXYL END GROUP ON HYDROLYTIC DEGRADATION OF POLYESTER

大きく、ポリマー中のジエチレングリコール含量もまた影響をもつ⁶⁾。従って重合方法、紡糸方法、熱安定剤、添加剤などによりカルボキシル基含量の減少が検討されている⁷⁾。TABLE 10 に示したように市販ポリエステルタイヤコードのカルボキシル基含量は 15~30 Eq./10⁴g であるが、試験的には 10 Eq./10⁴g 以下のタイヤコードも工業的規模で試作されている。

しかしこのようなタイヤ中でのポリエステルのアミン分解を防止するために、単にコードの改良のみでなく、ゴム配合物サイドからもスルフェンアミドのような加硫促進剤の他の無害な促進剤への変更、天然ゴムからポリイソブレンゴムへの転換などによる配合ゴム中のアミン系物質の減少などの検討も行なわれている。

3.3 接 着 性

ポリエステルは分子中に化学的に活性な官能基を殆んど持たず、その上ポリマー鎖中の芳香核による立体障害のためにゴムとの接着性が悪い。又通常レーヨン、ナイロンの接着剤に用いられる RFL はその表面張力が 45~50 dyne/cm であるのに対し、ポリエステルの表面張力は 43 dyne/cm であり、ポリエステルコードの表面が濡れにくく接着性が悪い。

従ってポリエステルとゴムとの接着剤については多くの研究がなされ、特許や文献に報告されているが⁸⁾ 何れの方法もポリエステルコード表面に反応性を付与する化合物例えばイソシアネート系、イソシアヌレート系、イミン系、エポキシ系などの化合物をラテックス又は RFL に混合した水分散液を用いている。

これらの接着剤によるポリエステルコードの処理は、親ポリエステル成分を含む接着剤で処理した後親ゴム成分 — 主として RFL — で処理する所謂 2 浴処理法と、両成分を含む接着剤で 1 浴で処理する方法とが用いられているが、2 浴処理法の方が接着力、接着力の耐久性などが良好であり望ましいとされている。

しかしレーヨンやナイロン用の従来のディッピングマシンでは 2

浴処理を行なうことが出来ないため、最近では 1 浴処理で十分な接着力が得られるように、ポリエステル原糸製造時に紡糸又は延伸工程で繊維表面に接着性を付与するような化合物で処理した原糸が開発されている⁷⁾。この糸は通常の糸と同様に燃糸製織され、従来のディッピングマシンにより RFL 処理を行なうのみで、十分なゴムとの接着力が得られるので、我が国及び欧州で使用されている。

一方前項で述べたようなタイヤ中のゴム中に存在するアミン系化合物は、苛酷な条件下でタイヤが使用される時はポリエステルコードとゴムとの接着を劣化させる。これを防止するためにアミンを不活性化するような成分を含む接着剤、或はアミンがコード表面に到達する事を防止する接着剤の検討も進められている。

3.4 耐疲労性

タイヤ中でのタイヤコードの疲労については現象、要因が複雑であり、コードの撚り、強力、熱安定性、ゴムとの接着力及びその耐久性など種々の要因に関連しているが、最近ポリマーの改質、安定剤の添加、接着法の改良などにより耐疲労性の向上が期待されており、TABLE 10 に示したような耐疲労性がかなり改良されたポリエステルコードの試作も工業的規模で進められている。

3.5 トラック・タイヤ用ポリエステルタイヤコード

上述のようにポリエステルタイヤコードの改良については種々の検討が進められているが、最近 TABLE 10 に示したような種々の熱的、化学的安定性、耐疲労性の改

TABLE 12 PERFORMANCE OF BIAS/BELTED PASSENGER TIRE*

	<u>RAYON</u>	<u>HM-POLYESTER**</u>	<u>FIBERGLASS</u>
<u>Wheel Tests</u>			
Plunger Energy (in-lbs)	4000+	4000+	4000+
Separation Resistance(Miles)	4700 SEP	6000 SF	6000 SF
<u>Road Tests</u>			
Durability (Miles)	15000 SF***	15000 SF	15000 SF
High Speed Performance	50@120 OK	50@130 OK	50@130 OK
Treadwear	60	60	100
Road Bruise (Inch)	4.0	4.5	6.0
Handling	95	95	100

* with 2 ply polyester carcass

** High Modulus Polyester

*** stop finish OK

良された改質ポリエステルタイヤコードが試作されている。このコードを使用し試作したトラックタイヤの性能を TABLE 11 に示すが、試作タイヤの性能はナイロントイヤと略々同等である。従ってこのような改質ポリエステルタイヤコードによるトラックタイヤ分野への発展が期待されている。

4. ベルト素材としてのポリエステルタイヤコード

現在我が国ではラジアルタイヤのベルト素材としてはレーヨン及びスチールが主として用いられているが、レーヨンの生産終結が近づいたために、これに替るべき素材の検討が進められている。TABLE 2 に示したベルト素材として望まれる性能より解るように、ポリエステルも亦、ベルト素材として使用の可能性がある。

現在市販されているカーカス素材用ポリエステルタイヤコードではベルト素材としてはモジュラスの点から、必ずしも満足でないので次の諸点の検討が行なわれている⁷⁾。

- (1) ポリマーの改質
- (2) ファイラメントデニールの変更など原糸製造条件
- (3) 燃数その他のコード構成
- (4) 接着処理時の熱処理条件
- (5) 超太デニール "Macrofilament"

TABLE 12 に試作高モジュラスポリエステルタイヤコードをベルトブライに使ったバイアスベルテッドタイヤの特性を一例として示す⁷⁾。この高モジュラスポリエステルはレーヨンと略々同じタイヤ性能を持つが、ガラス繊維に比し、操縦性、トレッド摩耗性などが劣る。

TABLE 13 に ICI 社の "Macrofilament" のコード特性を示すが⁷⁾ これは圧縮モジュラスが高くなるので非常に興味深い。Dunlop 社では 1968 年に "Macrofilament" をベルトに使用し、カーカスにポリエステルコードを使用したオールポリエステル

TABLE 11 10.00-20 TRUCK TIRE DATA

	<u>EXPERIMENTAL</u>		
	<u>NYLON</u>	<u>POLYESTER</u>	<u>POLYESTER</u>
<u>Durability Tests</u>			
Cleated Wheel	100	80	121
Texas 60 M.P.H.	100	80	100
Pavement/Gravel	100	67	100
Residual Durability	100	—	220

TABLE 13 ADHESIVE ACTIVATED
POLYESTER "MACROFILAMENT"
TYPICAL CHARACTERISTICS

Filament Denier	500
Yarn Construction	7/500
Twist (T.P.I.)	2.5
Tenacity (g/d)	6.5
Initial Modulus (g/d)	105
Elongation (%)	14
Shrinkage @ 320°F (%)	6.5
Peel Adhesion	Excellent (95% Rubber Tear)

ラジアルタイヤを試作したが、高速性能、コーナリングフォース、乗り心地などが良好なタイヤが得られたと報告されている。

5. おわりに

最後に Fig. 3 に米国における各種タイヤコードの需要予測を、Fig. 4 に我が国における需要予測を示した。

Fig. 3 USA TIRE CORD USAGE

我が国では今後カーカス補強材としては、乗用車タイヤを中心にポリエステルが、トラック・バスタイヤを中心にナイロンが使われて行くが、ポリエステルの品質的改良に伴い、小型トラックタイヤにも使用されて行くことが期待される。

Fig. 4 JAPANESE TIRE CORD USAGE

ベルト素材にはレーヨンの生産終結後どのタイヤコードが使用されるかは予測が難しいが、ポリエステル及びスチールが使用される事になるであろう。

しかし我が国ではポリエステルタイヤコードの価格はナイロンより高いため、今後のポリエステルタイヤコードの発展のためには品質の向上と同時にコスト面での低減をはかる事が急務であろうと考えられる。

文 献

- 1) F.J.Kovac et al ; Am. Chem. Soc., Spring Meeting, April 24, (1968)
- 2) F.J.Kovac ; "Tire Reinforcing Systems" The University of Akron Lecture Series, (1968)
- 3) The Goodyear T&R Co. 資料
- 4) "米日タイヤコードの全容" 大阪ケミカルマーケティングセンター刊, (1970)
- 5) D.K.Riggert ; Modern Textiles Magazine, Nov. p. 21 (1971)
- 6) W.W.Daniels ; US Patent 3,051,212, Aug. 28, (1962)
- 7) J.S.Little ; Akron Rubber Group Symposium, Jan. (1970)
- 8) G.W.Rye, et al ; ACS, Spring Meeting, April 24, (1968)

(昭和47年8月17日受理)