氏　名	豊　田　　宏（とよだ　ひろし）
学位(専攻分野)	博　士　（工　学）
学位記番号	博　甲　第　125　号
学位授与の日付	平成 8 年 7 月 15 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 機能科学専攻
学位論文題目	膜構造建築物用ポリテトラフルオロエチレンの物性と構造
審査委員	（主査）教授 小西　孝 教授 秋山隆一　教授 前川善一郎　助教授 伊藤　孝

論文内容の要旨

序論では、本研究の背景となった膜構造建築物とその膜材料の概要および基本的特性、さらにPTFEの特徴について説明し、本研究を始めるに至った目的を述べた。

第2章では、本研究に適用した実験材料と実験方法をまとめた。

第3章では、市販のPTFE—ガラス膜材料とPVC—PET膜材料について屋外暴露試験および促進暴露試験を行い、その耐久性を検討した結果、PTFE—ガラス膜材料の耐久性が勝っていることを示した。一方、屋外暴露試験と促進暴露試験の相関性を検討し、PTFE—ガラス膜材料については10年間の屋外暴露試験が促進暴露試験11000時間、PVC—PET膜材料では8000時間にそれぞれ相当することを明らかにした。

第4章では、上記の暴露試験では、PTFE—ガラス膜材料の耐久性評価にかなり時間がかかるため、促進劣化手法の一つの試みとして温水処理を試みた。温水に対してPTFEコーティングがガラス繊維平織物を保護する効果を確認した。続いて、PTFE—ガラス膜材料を高温水で処理すると、PTFE表面から水分が侵入透過し、ガラス繊維に影響を及ぼすことが明らかになった。この結果、温水処理法はPTFE—ガラス膜材料の促進劣化手段として有効であることがわかった。

第5章は、PTFEを焼結した後の冷却条件を異にするPTFE—ガラス膜材料を調製し、これらの構造と物性との関係について調べた。焼結後急冷した試料は、徐冷試料と比較して水分に対する耐久性および耐摩耗性に優れていることを見い出した。この理由について各試料の透湿度とPTFEコーティングの表面構造との関係を解明した。

第6章では、焼結後冷却速度を広範囲に変えたPTFEキャストフィルムの調製を試み、急冷および徐冷試料の表面、断面構造を電子顕微鏡で詳しく調べ、結晶化度との関係についても比較・検討を加えた。徐冷試料は冷却速度が遅くなるとともに結晶化度が増大し、PTFE特有のバンド構造が大きく成長しバンド間の隙間も大きくなった。結果として第5章における徐冷したPTFE—ガラス膜材料の水分に対する耐久性と関連づけられ、一方、急冷したPTFEキャストフィルムはバンド構造が観察されず、優れた透明性が発現することを明らかにした。

第7章は、従来の急冷法に比べてより速い冷却方法（ウルトラクエンチ法）を発案し試料を調製した。ウルトラクエンチしたPTFEキャストフィルムの力学的性質を徐冷試料と比較しながら検討し、また、結晶領域の転移現象についても調べ、上記の特徴との関連を明らかにした。

学術論文

1　豊田　宏、坂部　寛、伊藤　孝、小西　孝、鳥居　壮："繊維補強膜材料の暴露条件と耐候性の間係

について”：繊維学会誌、50(10)、484-488（1994）。
2　豊田　宏、坂部　寛、伊藤　孝、小西　孝：“ポリテトラフルオロエチレンコーテッドガラス繊維平織物の温水処理による劣化”：繊維学会誌、51(6)、282-286（1995）。
3　H. Toyoda, H. Sakabe, T. Itoh, and T. Konishi : “Structure of Polytetra-fluoroethylene Cast Films Cooled at Wide Range Rate after Sintering”, Sen-i Gakkaishi, 51(12)、559-263 (1995).
4　豊田　宏、坂部　寛、伊藤　孝、小西　孝：“ポリテトラフルトロエチレンコーテッドガラス繊維平織物の作製条件が構造および耐久性に及ぼす影響”：繊維学会誌、52(1)、7-11（1996）。
5　豊田　宏、坂部　寛、伊藤　孝、小西　孝：“超急冷したポリテトロフルオロエチレンキャストフィルムの力学特性”：繊維学会誌、52(4)、163-168（1996）。

論文審査の結果の要旨

建築用膜材料のもっとも重要な要素は野外における耐久性である。最初の研究は膜材料の野外暴露試験および促進暴露試験結果の吟味である。対照材料としてPVC-PET膜材料を採用し試験を進め、PTFE—ガラス膜材料はPVC-PET膜材料と比べ、強度の低下が少なく、表面形態もクラックなど大きな変化は見られなかった。強度低下曲線の統計処理によってPTFE—ガラス膜材料の破壊寿命を予測するとおよそ20年と推定できた。また、予測判定の効率化のため、促進暴露試験と従来の野外暴露試験との相関性を調べたところ、10年間の野外暴露試験に相当する促進暴露時間は、PVC-PET膜材料でおよそ8000時間、PTFE—ガラス膜材料ではおよそ11000時間にそれぞれ相当することを立証した。

また、基布であるガラス繊維平織物の劣化性質は、90℃の温水中に14日間浸漬処理すると、基布の引っ張り強度はガラスの劣化のために極端に低下し、表面は細孔、クラックおよび部分的な切断が観察された。一方、PTFE—ガラス膜材料を同様に温水処理すると、引っ張り強度の低下度はガラス繊維平織物より小さく、PTFEコーティングによって温水にたいする保護効果が確認できた。PTFE—ガラス膜材料の温水処理による引っ張り強度低下のメカニズムは、PTFE表面のフィブリルの隙間から水分が内部に侵入し、それがガラス繊維平織物に作用するためであることを立証した。このように温水処理法はPTFE—ガラス膜材料の促進劣化試験方法として採用できることを示した。

PTFEの微細構造を追及するために、400℃で焼結後氷水中で急冷したPTFE材料は、滑らかな表面状態を示すが、1℃/minで徐冷すると表面にはフィブリル状のバンド構造が出現した。冷却速度が遅くなるにしたがいこの構造は大きく成長する。PTFEの結晶化度を熱分析法で測定すると、冷却速度を変えることにより30～65%の範囲で変化するが、PTFE—ガラス膜材料の引っ張り強度には結晶化度は影響しないことを立証した。しかし、温水処理したPTFE—ガラス膜材料の引っ張り強度は、PTFEの結晶化度が高い膜材料ほど低下する傾向があった。このことからPTFE—ガラス膜材料の耐久性が、コーティングPTFEの構造と密接な関係があることを明らかにした。

PTFEの構造を詳細に検討するため、PTFEディスパージョンから焼結後の冷却条件を異にするPTFEキャストフィルムを作製した。焼結後急冷したキャストフィルムは高い透明性を有しているが、その結晶化度はすでに30%であった。そのPTFE表面は特有のフィブリル状のバンド構造は見られず平滑であった。電子顕微鏡によって断面形態を観察しても、0.1～0.2ミクロンの粒状構造と同サイズの細孔が観察されるだけであった。PTFEキャストフィルムのミクロな形態的特徴を電子顕微鏡で調べることによって、より高い耐久性および透明性などを有するPTFE複合材料の開発に応用できることを示した。

さらに急冷速度を大きくしてPTFEキャストフィルムの力学的特性を検討した。即ち、焼結後400℃から瞬時に－160℃に急冷するウルトラクエンチ法を開発しウルトラクエンチPTFEキャストフィルム（UQ-PTFE）を作製した。UQ-PTFEは前述の徐冷キャストフィルムに比べ、より柔軟であり触感はゴムに近い性質であった。この徐冷キャストフィルムの破断伸度は、引っ張り雰囲気温度が50℃から0℃

に低くなるといちじるしく低下するが、UQ-PTFE では 0 ℃でも高伸度を保持した。この理由は UQ-PTFE の結晶化度が低いことと、19 ℃にある結晶転移温度より大幅に低い温度であることから、主として非晶領域が大変形に関与しているためと推定した。