

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年6月18日現在

機関番号：14501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：平成23年度～平成24年度

課題番号：23656491

研究課題名（和文） 世界初のテフロン可溶性溶媒の開発と製膜プロセスへの応用

研究課題名（英文） Synthesis of novel solvents that can solubilize Teflon and its application for membrane preparation

研究代表者

丸山 達生 (MARUYAMA TATSUO)

神戸大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：30346811

研究成果の概要（和文）：

本研究では、パーフルオロカーボン鎖を有するイオン液体を新規に合成し、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の可溶化を目指した。イミダゾリウム系イオン液体の有機カチオンにパーフルオロカーボン鎖を導入し、またアニオンにフッ素を高含有する TFSA (bis(trifluoromethanesulfonyl)amide)からなるイオン液体数種の合成に成功した。このイオン液体が 250°C程度まで安定であることを確認した。PTFE 粉末をこのイオン液体に 5 wt%程度になるように添加し、250°Cまで加温した。膨潤らしきものは観察されたが、完全な溶解には至らなかった。

研究成果の概要（英文）：

In this study, we synthesized novel ionic liquids bearing perfluoroalkyl groups and tried to solubilize polytetrafluoroethylene (PTFE). Perfluoroalkyl groups were introduced into imidazolium cations and TFSA (bis(trifluoromethanesulfonyl)amide) anion was used as a counter anion. The synthesized ionic liquids were stable at 250 °C. PTFE powder (approx. 5 wt%) was added to the ionic liquids and heated at 250 °C for 48 h. The swelling of the PTFE powder was observed but unfortunately the PTFE powder was not solubilized.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：高分子成形加工操作・イオン液体

## 1. 研究開始当初の背景

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE、通称テフロン) は 70 年前に開発されたフッ素樹脂で、化学的に非常に安定で耐熱性、耐薬品性に優れる。摩擦係数が非常に小さいこと、高温の食品成分の浸食をうけないことから、調理器具等に幅広く使用されている。それ以外にも、耐薬品性および絶縁性に優れるため、化学機器、電気機器、製造機器にも幅広く利用されている。

多孔膜としての PTFE 膜は既に存在しており、市販もされている。この PTFE 膜の特長は、前述と同じく耐薬品性が非常に優れている点である。その製膜は、特殊な脂肪族炭化水素を溶剤として用い、高温で“PTFE が半ば溶けていない”状態で加工するという特殊なプロセスを経ている。このため膜構造の微細制御が難しく、また溶剤として用いた脂肪族炭化水素の残存が、後の PTFE 膜表面物性に影響している可能性がある。

PTFE は加熱しても熔融しにくく、また PTFE を完全に溶かしうる適切な溶媒が存在しないため、通常の樹脂のように溶解成形を行うことができない。このため、PTFE 加工成型は粉末 PTFE の高温下における高圧圧縮あるいは固体 PTFE の切り抜きによって行われる。このため PTFE 製品の製造上、この成形加工プロセスが大きなボトルネックとなっていた。この成形加工の難しさが、PTFE 製品の高価格にもつながっている。

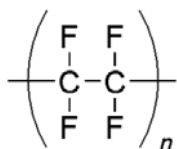


図1 ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の構造

## 2. 研究の目的

我々は、今回 PTFE を溶かす目的に特化した溶媒を人工的に作り出すことを考案した。既存の有機溶剤および水溶液では、PTFE を溶かすことができない。そこで、ここでは分子デザイン可能な溶媒として、ここ 10 年注目を集めているイオン液体 (図 2) を用いた。イオン液体は、有機カチオンと有機あるいは無機アニオンからなる常温で液体の“塩”であり、物性を人工的に制御しやすいこと、揮発性がほとんどないこと、高温 (200 °C 以上) でも化学的に安定であること、様々な物質を溶解するよう設計可能であ

ること、などの特徴を有する。そこで我々は、本研究でパーフルオロカーボン鎖を有するイオン液体を新規に合成し、PTFE の可溶性に挑戦した。パーフルオロカーボン鎖を選んだのは、“似たもの同士を溶かす”という溶解の経験則に則ったからである。PTFE は高分子化したパーフルオロカーボンであり、低分子ながらも、同じようなパーフルオロカーボンを高含有するイオン液体が PTFE を溶かしうると考えた。

さらに溶解させた PTFE により成形加工

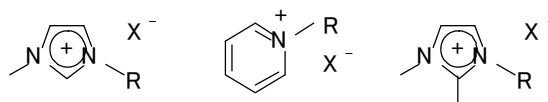


図2 代表的なイオン液体の構造  
(X<sup>-</sup>は有機あるいは無機アニオン  
R はアルキル基)

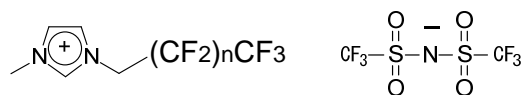


図3 合成したイオン液体の構造

が容易に可能であり、この成形加工の産業的なプロセス化が可能であることを実証することを目指した。

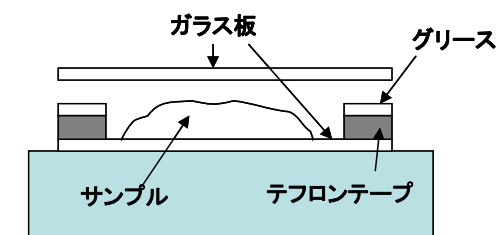
## 3. 研究の方法

ヨウ化パーフルオロアルキルとメチルイミダゾリウムをトルエン中で 24 時間還流した ([F-Cnmim]I)。

N-lithiotrifluoromethanesulfonimide を水に溶解し、これを [F-Cnmim]I を溶かしたアセトン溶液と混合し、下層を分取した。bis[(trifluoromethylsulfonyl) imides]水溶液を分取した下層と混合し、アニオン交換を行った。下層を数回の純水洗浄を経て、目的のイオン液体を合成した (図 3)。加温は、電気炉を用いて行い、ガラス製マイクロチューブ中にイオン液体 (約 200 μl) および PTFE 粉末 (約 5 mg) を添加し、溶解挙動は目視で判断した。

一方 PTFE 膜の製膜プロセスとしては、熱誘起相分離法を念頭に置いていたため、熱誘起相分離法の基礎的検討を行った。高分子としてセルロースジアセテート (CDA) 2.3 g (20 wt%)、溶媒としてトリエチレングリコール 7.7 g を用い、作製した機能性界面活性剤を各 115 mg (1 wt%) 混合し、熱誘起相分離法により作製した。

まず、サンプル瓶中でセルロースジアセテートを溶媒に150℃で溶解させ、よく混合した後機能性界面活性剤を添加しさらに混合し、予め上下とも150℃に過熱したホットステージ上のガラス板で挟んだ。この際、加熱中の蒸発を防ぐために真ん中をくりぬいて



ホットステージ

図4 熱誘起相分離法多孔膜による製膜の模式図

グリースを塗ったテフロンシートを挟んだ(図4)。その後、室温で徐冷し構造が固定した後、十分な量の水に24時間以上浸漬させ脱溶媒を行った。なお、脱溶媒中は、攪拌子により水を攪拌子続けておいた。

#### 4. 研究成果

前述の通りパーフルオロアルキル鎖を含有する有機カチオンとF原子を高含有するアニオンからなるイオン液体を合成した。元素分析、NMR等の分析方法により、目的のイオン液体が合成できていることを確認した。ここにPTFE粉末を数wt%程度になるように加え、加熱し、その溶解挙動を調べた。なおイオン液体単独で、250℃まで加熱しても蒸発しないことを確認した。

PTFE添加時に、250℃まで加熱した結果、PTFE粉末の膨潤が確認された。残念ながら48時間、250℃で維持してもPTFEが溶解していることは確認できなかった。

一方、本研究で意図としていた製膜プロセスは、熱誘起相分離法である。この手法の予備検討を行い、いくつかの高選択的分離膜を開発したので報告する。組み換えタンパク質に用いられるペプチドタグと強い親和性を有する界面活性剤を複数種合成し、これを熱誘起相分離法による製膜時に導入し、膜表面を機能化した多孔膜を作製した。ここではPTFEを膜素材として使用できなかったため、セルロースジアセテートを用いた。

得られた多孔膜(図4)は、孔径約0.1μm程度であり、His-tagやGSTタグを有するタンパク質を特異的に認識し、分離精製可能であることが判明した。この膜は、遺伝子組み換えを行い、組み換えタンパク質を過剰生産させた大腸菌破碎液からも、目的の組み換えタンパク質を容易に分離精製可能であることが明らかになった(図6)。

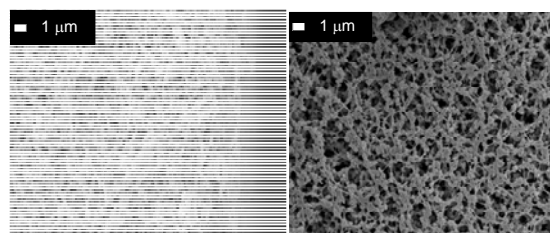


図5 多孔膜の走査型電子顕微鏡観察(左:膜断面、右:膜表面)

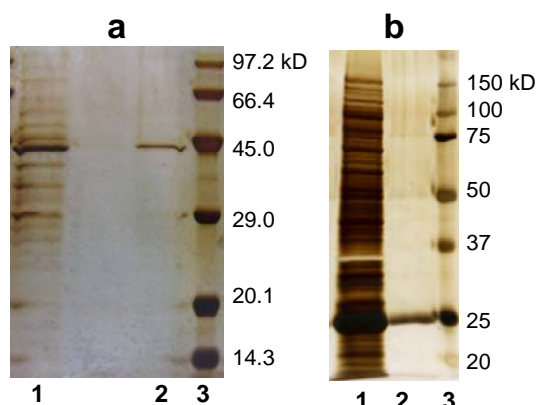


図6 銀染色による細胞破碎溶液のSDS-PAGE分析

(a) His-tagged GFP, (b) GST

Lane 1, 2 and 3はそれぞれ細胞破碎液、作製した膜からの溶出液、分子量マーカー。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

T. Honjo, K. Hoe, S. Tabayashi, T. Tanaka, J. Shimada, M. Goto, H. Matsuyama, T. Maruyama, Preparation of affinity membranes using thermally-induced phase separation for one-step purification of recombinant proteins. *Anal Biochem.* 査読有り, 434, 269-274 (2013).  
doi: 10.1016/j.ab.2012.11.027.

Y. Hao, C. Liang, A. Moriya, H. Matsuyama, T. Maruyama, Visualization of protein fouling inside a hollow fiber ultrafiltration membrane by fluorescent microscopy. *Ind. Eng. Chem. Res.* 査読有り, 51, 14850-14858 (2012).  
DOI: 10.1021/ie302111w

[学会発表] (計4件)

本庄崇文、田林俊介、宝得一貴、丸山 達生；田中勉、大向吉景、松山秀人、タンパク質の

種類を認識可能な高分子多孔膜の開発、第60回高分子学会年次大会（大阪）、2011年5月26日

本庄崇文、田林俊介、宝得一貴、丸山達生、田中勉、大向吉景、松山秀人、Porous Polymeric Membrane Discerning the Type of Proteins, Affinity 2012 (Tavila, ボルトガル), 2011年6月17日

本庄崇文、石岡佑美、丸山達生、田中勉、松山秀人、特定タンパク質選択性を有する高分子多孔膜の開発、第58回高分子研究発表会（神戸）、2012年7月13日

石岡佑美、本庄崇文、丸山達生、松山秀人、特定タンパク質を認識する高分子多孔膜の開発、第14回化学工学会学生発表会 宇部大会（宇部）、2012年3月3日

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

丸山達生 (MARUYAMA TATSUO)

神戸大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：30346811