

第1章 シランカップリング剤について

けが、無機と有機の境界に位置し、両者と安定な結合を作ることが可能となる。

2 シランカップリング剤について

本節では、シランカップリング剤について、その構造、性質、反応についてまとめる。

2.1 シランカップリング剤の構造

シランカップリング剤の構造を図1に示す。ケイ素を介して、メトキシ基 (MeO-) またはエトキシ基 (EtO-) が3つ、一方3つのメチレンを挟んで有機置換基であるアミノ基やグリシジル基などが結合している。先述の通りメトキシまたはエトキシ基の部分で金属や金属酸化物と結合し、有機置換基の部分で有機化合物と結合し、両者をつなぐことができる。有機結合部位と無機結合部位の間に3つのCH₂が入っているのは、合成上ヒドロシリル化反応と呼ばれている方法で合成される結果であるが、実際より短い間隔で配置されたシランカップリング剤の反応性を確認すると、無機部位と有機部位が近くなりすぎ、十分な接着強度が得られない、あるいは、加水分解後の反応性が高すぎて使用しづらいなどの問題が生じることがわかっており、現在でも0.5 nm ほど両部位が離れているカップリング剤が主に用いられている。

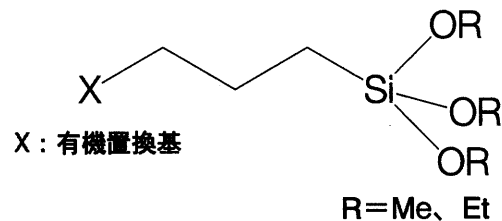


図1 シランカップリング剤の構造

2.2 シランカップリング剤の歴史

天然には存在しないケイ素と炭素結合を有する化合物が初めて合成されたのは1863年であるが、材料用途としてのケイ素化学は当時GE (ジェネラル・エレクトリック) の研究者であったE. G. Rochow が、単体ケイ素からメチル基と塩素を有するクロロシランを合成する直接法を1940年に開発したことが端緒となる。有用な原料が比較的安価に入手できるようになったことから、アメリカやドイツの企業でケイ素を含む材料の研究が盛んになった。ところで、1940年といえば第二次世界大戦の途中である。戦争によりドイツの技術や材料を取り入れることができなかったアメリカでは、航空機などに適した優れた材料を使用するため大きな予算が計上された。空軍航空機の燃料タンクのスペーサーとして用いられていたグラスファイバー強化ポリエステルラミネートフィルムの供給が滞り、空軍がウィスコンシン州マジソンのBjorksten 研究所に代替えの新規材料の開発を依頼した。その結果、最初はビニルトリクロロシランを加えること

シランカップリング剤の基礎と応用

表1 代表的なシランカップリング剤

化合物	構造式	分子量	沸点 (°C)	水溶液保存 安定性 (25°C)	最少被覆 面積 (m ² /g)
3-アミノプロピルトリメトキシシラン	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	179.3	215	pH10.0 30日以内	436
N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	255.4	312	pH4.0 30日以内	351
N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	222.4	259	pH10.0 30日以内	351
3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	$\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{O})_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	236.3	290	pH4.0 30日以内	330
ビニルトリメトキシシラン	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$	148.2	123	pH3.9 10日以内	515
3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	248.4	255	pH4.2 1日以内	314
3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン	$\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	196.4	219	pH4.0 1日以内	398
3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン	$\text{OCN}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	205.2	210	—	315

基として挙げられる。反応性官能基の種類によってアミノシラン (Amino Silanes), エポキシシラン (Epoxy Silanes), ビニルシラン (Vinyl Silanes) などと呼ばれる。表1に代表的なシランカップリング剤をまとめた。これらの化合物の中で一般によく使用されるシランカップリング剤は、比較的安価で種類も多い加水分解性基がアルコキシ基 (OR : R ; 炭化水素基) の一般式 [Y-Si-(OR)₃] で表される化合物である。

シランカップリング剤は、有機材料と無機材料間に共有結合を形成し、有機材料と無機材料間に強い相互作用や相溶化を起こさせる。その他、水素結合、ファン・デル・ワールス (van der Waals) 結合など種々の物理・化学的相互作用によって、両成分間の相溶性や接着性を高める。

1.2.4 その他のシランカップリング剤

(1) 長鎖スペーサー型シランカップリング剤

種類も多く最も広く使用されているシランカップリング剤は、有機残基 (Y) のスペーサー部分がプロピル基で構成されている化合物である。このプロピル基に代わってフェニル基や長鎖アルキル基を持ったシランカップリング剤も市販されている。特にスペーサー部分が長鎖アルキル基から成るシランカップリング剤を使用することによって、疎水性 (親油性) や柔軟性を付与することができ、樹脂との相溶性の向上、フィラーの高充填化、耐アルカリ性の向上、官能基の自由度 (反応性) の向上、密着性の向上、硬化物の可撓性 (耐衝撃性) の向上などの効果が得られる。図2に長鎖スペーサー型シランカップリング剤の構造、特徴と効果をまとめた。

(1) カーボンに代わってシリカの配合

それまでのタイヤはカーボンブラックで補強して耐摩耗性能を確保している。ところがグリーントイヤのトレッドゴムにはカーボンは約3%程度しか含まれておらず、大部分の補強剤としてシリカが用いられていた。

(2) シランカップリング剤の使用

その後の特許情報により、シランカップリング剤が使われていた事が明らかになった。これはシリカ配合のキー技術で、シリカを配合する際に必ず必要な物であった。

(3) 混合技術

シリカは一般的にゴムに混合しにくいいため、大変練りにくく、何回にも分けて混合されている。上記3つの項目について以下にそれぞれについて詳しく解説する。

1.3 カーボンに代わってシリカの配合

現在では低燃費タイヤというと、シリカ、というイメージであるが、先ず、どうしてシリカが低燃費タイヤに向いているのかを説明する。図3の左はカーボンブラックがSBRに混合されたイメージである²⁾。カーボンブラックもSBRも石油や天然ガス等から出来ており、両者とも極性が低いことから、相溶性が高く密着力が高い。言い換えれば分子間力（ゴム分子鎖の二重結合とカーボンブラック表面のグラフェンの共役二重結合間の $\pi-\pi$ 相互作用）で接着している。この系に応力が加わると、相互作用で密着している界面は、応力が負荷された際にわずかに滑りを生じる。このズレは粘性の物体を変形させたために、エネルギーロスを生ずる。タイヤのトレッドに用いられているカーボンブラックは表面積が、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上もあり、わずか1グラムでマンション一軒分の床面積にも相当する非常に大きな表面積を持っている。そのためカーボン表面のわずかなエネルギーロスは、ゴム全体で見ると非常に大きなものとなる。

一方の、シリカは表面に水酸基が並んでおり、極性が高いためSBRとは基本的に相溶しない。これをシランカップリング剤で強制的に化学結合（共有結合）させてつないでいる（図3右）。

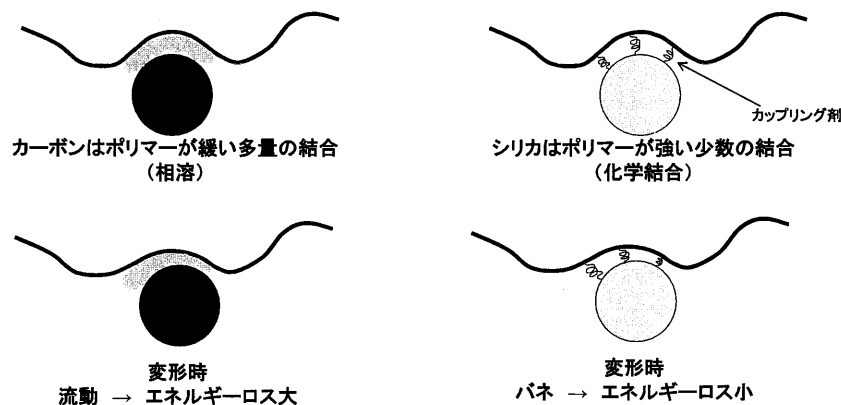
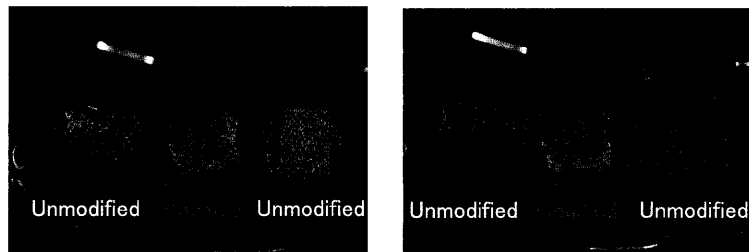
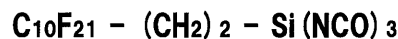


図3 ゴム・タイヤ用シランの応用例

6.4 抗菌性シランカップリング剤の開発

歯科におけるう蝕（虫歯）や歯周病は細菌による感染症である。口腔内の細菌は400種以上存在すると言われており、細菌が歯に付着し続けると、細菌から排出される酸によりエナメル質が脱灰してう蝕が発生する。また、歯周病は原因となる細菌が同様に停滞すると歯の周りの歯肉に炎症が生じ、進行すると歯を支えている顎骨が吸収（簡略に言うとも骨が溶ける現象）することになる。したがって、歯の表面に細菌が付着できない性状にすることにより、う蝕や歯周病の予防が可能ではないかという発想で、歯の表面を改質するシランカップリング剤を開発してきた。また、シランカップリング剤に抗菌効果の機能性をもたすため、以下に開発してきたシランカップリング剤について、まとめてみた。

歯の表面を急速に疎水化することによりプラークの付着抑制が可能と考え、加水分解性官能基として反応性の速いイソシアナート基を、有機官能基として長鎖のフッ化炭素鎖をもつポリフルオロアルキルシランを合成した（10F2S-3I）。反応後は最表層にCF₃が密に詰まった状態を形成するため、水およびオレイン酸に対してポリテトラフルオロエチレン（PTFE、テフロン）より高い接触角を示し、さらに、この処理層は熱濃硝酸にもほとんど侵されることなく極めて安定していると報告し²⁴⁾、Teranakaらは歯表面（エナメル質）を改質し、7日間口腔内に装着してもプラークの付着は少ないことが明らかとなったと報告している²⁵⁾。



左写真は口腔内7日装着直後、右写真はプラーク染色材塗布後の状態。
中央のModified群にはプラークはほとんど付着していないことが認められた。

図15 10F2S-3Iの分子構造式とエナメル質に対する処理有無による口腔内装着7日後のプラーク付着状態の写真

また、著者 Nihei らはフルオロアルキル鎖をもつ界面活性剤を合成、開発し、エナメル質表面を改質し、*in vitro*にて耐着色試験、細菌脱離試験を行った結果、着色を有意に抑制するのみならず、容易に色素および細菌を脱離させることが可能であり、臨床においても抗う蝕作用が期待できると報告している²⁶⁾。さらに、抗菌性の機能をもつ改質剤を開発し、ヨード系抗菌剤が口腔細菌や真菌に対して有効であることが明確になり、臨床応用へ期待される²⁷⁾。