



シランと表面： 疎水性、親水性、カップリング剤

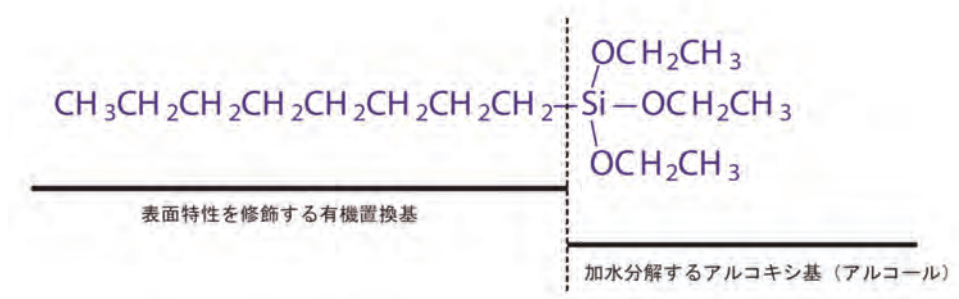
Silanes and Surfaces: Hydrophobicity, Hydrophilicity and Coupling Agents
by Barry Arkles

©2008 Gelest, Inc.

目次	
シランと表面修飾	2
水、疎水性、親水性	3
濡れ、接触角	4
臨界表面張力と吸着	5
シランはどのように表面を修飾するか	6
表面修飾のためのシランの選択	7
疎水性シランによる表面修飾	8
親水性シランによる表面修飾	10
水と表面の相互作用の程度	11
基材との反応	12
シランカップリング剤	13
シランカップリング剤の選択—ポリマーへの適用	14
トピックス	
ダイポータルシラン	18
リンカーの長さ	19
極性および非極性部分を併せもつシランを使った表面処理	20
固定相における分配、配向、自己組織化	21
金属表面の修飾	22
シランカップリング剤の熱安定性	23
環状アザシラン	24
シラン水溶液、ウォーターボーンシラン	25
マスクドシラン—反応性の潜在化	26
シラン処理が困難な基質	27
シランカップリング剤の使用法	28
疎水性シラン選択ガイド	30
シランカップリング剤選択ガイド	36

シランと表面修飾

シランは加水分解によりガラスなどの無機材料と反応して共有結合を形成するケイ素を持つ化合物です。ケイ素に結合している有機置換基によって無機材料の物理的性質が変化します。



表面修飾による特性の付与：

- 疎水性
- 付着防止
- 誘電性
- 吸収
- 親水性
- 電気伝導性

アプリケーション：

- 建築塗料
- 撥水剤
- マイクロマシンのスティクション防止
- 無機鋳物表面処理
- コンポジットのフィラー
- 色素分散剤
- くもり止めコーティング
- 付着防止コーティング
- 光学コーティング (LCD)
- 分離固定相
- 自己組織化単分子膜
- シリコーンの架橋剤
- ナノ粒子合成
- 防錆コーティング

基材の表面エネルギーや濡れを改変する目的で使われるシランは、接着に使われるシランカップリング剤のように基材に化学的反応性を付与することはありません。そのため、非機能性シランと呼ばれることがあります。基材に反応性を与えることなく表面エネルギーを変える働きを持つ主なシランには以下の種類があります。

疎水性シラン

- メチル
- 直鎖アルキル
- 分岐アルキル
- フッ素化アルキル
- アリール
- ダイポードル

親水性シラン

- 極性
- ヒドロキシ基を持つ
- イオン性
- 電子供与性
- 分子内部に親水性領域を持つ
- 潜在的な親水性基を持つ

水・疎水性・親水性

疎水性および**親水性**は表面の性質を表す言葉です。表面が疎水性であるというのは水を吸着しない傾向、水で濡れない性質を指します。

表面が親水性であるというのは水を吸着する傾向、水で濡れる性質を指します。厳密には、この言葉は固相と水相または蒸気相の境界面での相互作用についての記述です。シランは水と固体の境界面にあって、その相互作用を変化させることで、疎水性あるいは親水性の程度をさまざまにコントロールします。

水と表面の相互作用によって表面の性質を定義することがよくあります。理解を深めるため水の構造と性質について概説します。水の構造は物理化学の初歩の話題ですが、おもしろいことに液相の水の構造については現在も解明されていません。また、水の構造と性質について知られていることでさえ正しく理解されていないように思われます。

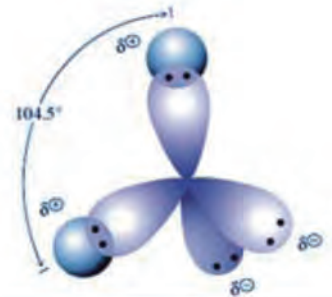
今日受け入れられているモデルは、孤立した H₂O 分子の量子化学計算から導きだされており、強い双極性を明らかにしますが、酸素の sp³ 混成軌道にある孤立電子対については言及していません。この孤立した H₂O のモデルは気相状態では実際とよく一致します。このモデルを基に推論を進めると水は個々の分子が主に双極子相互作用により結合した集まりと結論されます。確かに、水が部分的に正および負に分極して極性をもつということは、水がイオン性の物質をよく溶解し、イオン性表面に作用することを説明します。しかし、液相のバルク水の挙動は、双極子相互作用のみで説明できる孤立した気相水分子と大きく異なります。液相のバルク水には水素結合が強く影響しています。液相では電子の 80% が結合に関与しますが、水分子の 3 つの原子ははっきり区別できる分子としてとどまっています。水素原子はプロトン化-脱プロトン化プロセスにより水分子間で絶えず交換されます。酸・塩基とも水素交換に触媒的に働きます。交換速度が最も遅い場合 (pH7) でも、水素原子が滞在する平均時間は 1 ミリ秒に過ぎません。液相では水分子は平均して 3 つの水素結合により互いに結合しており、水分子の酸素に共有結合している水素と、近傍にある水分子の酸素原子の間で水素結合が生じます。親電子性の酸素原子が水素原子を近くに引き寄せる結果、水素原子は共有結合している酸素原子と親電子的な酸素原子との間で (不均等に) 共有されるようになります (O-H...O)。個々の水素結合エネルギーは平均 20 kJ/mol であり、O-H 共有結合エネルギーの 460 kJ/mol に比べるとかなり低くなります。水素結合は相対的に弱い結合ですが、水中には膨大な数の水素結合が存在し分子同士を引き寄せあっており、バルク水に特有の性質を与えています。氷の状態では水分子は 4 本の水素結合により高度に組織化されています。液相の水は 3-4 本の水素結合でつながった分子の領域が 2-3 本の水素結合で形成されている領域によって分断され、常に入れ替わっています。

—flickering cluster model

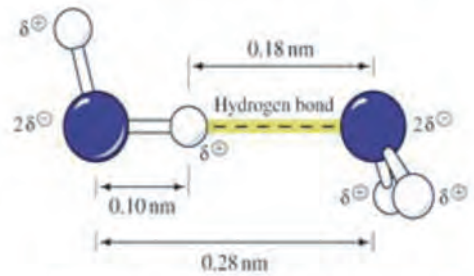
固体表面とバルク水の相互作用を考えると、水を単なる分子の集まりと考えず、柔軟な構造体として扱うことが大切です。表面と水の相互作用は、液相内部のさまざまな相互作用 — ファンデルワールス力、双極子相互作用、水素結合、プロトン移動 — と競合します。



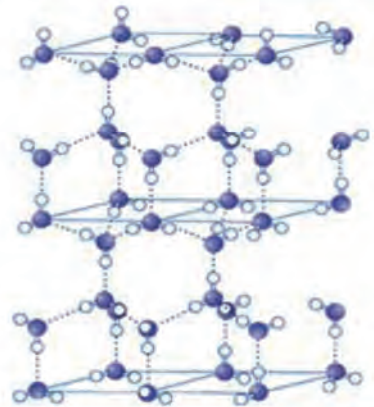
水



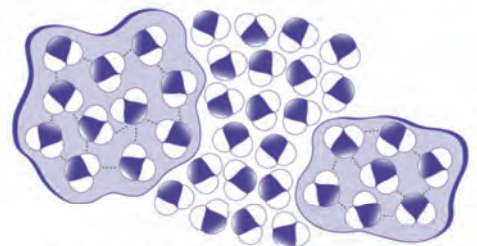
水分子の双極子



2分子間の水素結合



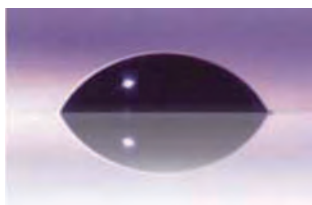
氷 — 水分子は4つの水素結合でつながる



水クラスターの揺らぎモデル
3-4本の水素結合でつながった分子クラスターが、2-3本の水素結合でつながるクラスターで分断される

濡れ、接触角

表面が濡れるというのは、液体が液滴になるのではなく表面に均等に広がる状態を指します。水が水滴を作らず表面に広がる時、その表面は親水性と呼ばれます。エネルギーの点から見ると、水と表面の相互作用力が水の凝集力を上回る状態と言えます。疎水性の表面で水滴となるのは、水の凝集力が水と表面の相互作用力より大きいことを意味します。疎水性・親水性は相対的に考えるのが实际的です。液体と固体表面の相互作用の程度を定量的に表すには、液滴と表面が作る接触角を使うのが簡単です。水滴の接触角が 30° より小さいとき表面は親水性と呼ばれます。このとき、水と表面の相互作用と水の凝集力がほぼ等しくなり水の切れが悪くなります。水が表面全体に広がり水の端の接触角が 10° より小さい場合、その表面が水を吸収したり、水に溶解したり、水と反応しない材質であれば超親水性と呼ばれます。疎水性表面の上では、水は明瞭な水滴となります。疎水性が増すにつれ、表面に対する水滴の接触角は大きくなります。接触角が 90° を超えると疎水性と呼ばれます。平滑な表面上での理論的な最大接触角は 120° です。微細な突起や溝がある粗い疎水性表面では接触角が 150° を超え、超疎水性となり「ロータス効果」が見られます。



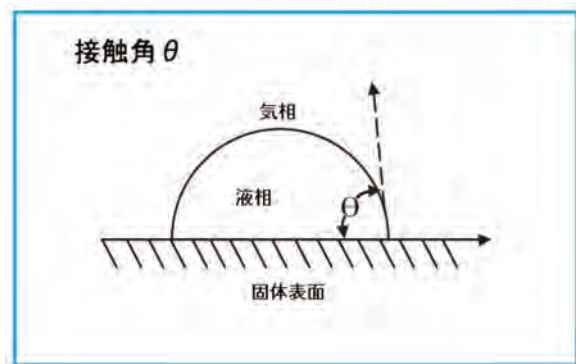
一般的な表面
“典型的な濡れ”



疎水性表面
“濡れに乏しい”



親水性表面
“濡れがよい”



平滑な表面上での水の接触角	
	θ
ヘフタデカフルオロデシルトリメチルシリラン*	115°
ホリ(テトラフルオロエチレン)	108-112°
ホリ(フロピレン)	108°
オクタデシルジメチルクロロシラン*	110°
オクタデシルトリクロロシラン*	102-109°
オクチルジメチルクロロシラン*	104°
ジメチルジクロロシラン*	95-105°
ブチルジメチルクロロシラン*	100°
トリメチルクロロシラン*	90-100°
ホリ(エチレン)	88-103°
ホリ(スチレン)	94°
ホリ(クロロトリフルオロエチレン)	90°
皮膚(ヒト)	75-90°
ダイヤモンド	87°
グラファイト	86°
シリコン(エッチングされた状態)	86-88°
タルク	50-55°
キトサン	80-81°
スチール	70-75°
金(一般的な状態)	66°
腸粘膜	50-60°
グリッドキシプロヒルトリメチルシリラン*	49°
カオリン	42-46°
白金	40°
窒化ケイ素	28-30°
ヨウ化銀	17°
ソーダライムガラス	<15°
金(磨いた状態)	<10°

*記載のシリランで処理した表面の接触角

臨界面面張力と吸着

水に対する接触角は固体の相対的な疎水性、親水性の良い指標になりますが、水以外の液体に対する濡れの良い指標ではありません。接触角はヤングの式から求められます。

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cdot \cos \theta_e$$

(γ_{sl} = 固液界面張力、 γ_{lv} = 液体の表面張力)

臨界面面張力は固体の濡れあるいは離型性に関係します。そのため、様々な液体に対する固体の挙動を予測することができます。

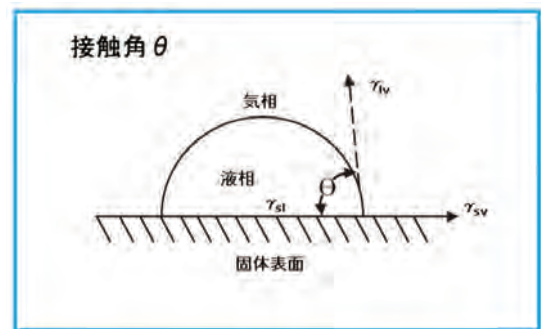
固体の臨界面面張力 (γ_c) よりも低い表面張力を持つ液体は表面を濡らします。すなわち、接触角が 0 ($\cos \theta_e=1$) になります。臨界面面張力は固体に固有で、表面張力の異なる液体の接触角の余弦関数をプロットし、1 に外挿して求めます。

親水性の挙動は、臨界面面張力が 45dynes/cm より大きいときに観察されます。臨界面面張力が大きくなるにつれ、接触角が減少するとともに吸着が強くなり発熱量も増します。

疎水性の挙動は、臨界面面張力が 35dynes/cm より小さいときに観察されます。臨界面面張力の低下は、初めのうちは親油的に働きます。すなわち、炭化水素オイルは表面を濡らします。臨界面面張力が 20 dynes/cm より小さくなると、表面は炭化水素系オイルで濡れなくなり、疎水性に加えて疎油性も示すようになります。

グリースやオイルに含まれるシリカや粘土をシラン処理することでチクソトロピーをコントロールすることができます。

熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂にガラス繊維を加えて強化するとき、ガラス表面の臨界面面張力を溶解状態または硬化前のポリマーの表面張力に合うようシリル化すると最適な強度が得られます。特に、ポリエチレンやポリスチレンのように明らかな官能性をもたない樹脂で有用です。ミトコンドリア、葉緑体、ミクロソームなどの細胞オルガネラを固定化する場合、シリカを C8 またはより炭素数の多いアルキルシランで処理すると効果があります。



臨界面面張力	
	γ_c dynes/cm
ヘプタデカフルオロデシルトリクロロシラン	12.0
ホリ(テトラフルオロエチレン)	18.5
オクタデシルトリクロロシラン	20-24
メチルトリメチルシラン	22.5
ノナフルオロヘキシルトリメチルシラン	23.0
ビニルトリエチルシラン	25
ハラフィンワックス	25.5
エチルトリメチルシラン	27.0
プロピルトリメチルシラン	28.5
ガラス、ソーダライム(ウェット)	30.0
ホリ(クロロトリフルオロエチレン)	31.0
ホリ(プロピレン)	31.0
ホリ(プロピレンオキシド)	32
ホリエチレン	33.0
トリフルオロプロピルトリメチルシラン	33.5
3-(2-アミノエチル)-アミノプロピルトリメチルシラン	33.5
ホリ(スチレン)	34
p-トリルトリメチルシラン	34
シアエチルトリメチルシラン	34
アミノプロピルトリメチルシラン	35
ホリメタクリル酸メチル	39
ホリ塩化ビニル	39
フェニルトリメチルシラン	40.0
クロロプロピルトリメチルシラン	40.5
メルカプトプロピルトリメチルシラン	41
グリシドキシプロピルトリメチルシラン	42.5
ホリ(エチレンテレフタレート)	43
ホリ(エチレンオキシド)	43-45
銅(ドライ)	44
アルミニウム(ドライ)	45
鉄(ドライ)	46
ナイロン6/6	45-6
ガラス、ソーダライム(ドライ)	47
シリカ(フェースト)	78
酸化チタン(アナターゼ)	91
酸化鉄	107
酸化スズ	111

* 記載のシランで処理した表面の臨界面面張力

シランはどのように表面を修飾するか

最もよく使われる有機シランは有機置換基を一つ、加水分解性基を三つ持ちます。表面処理のアプリケーションでは多くの場合、トリアルコキシシランを加水分解してシラノールに変換します。シランの反応は4ステップで進みます。まず、三つの加水分解性基が加水分解します。次いで、縮合してオリゴマーを形成します。オリゴマーは基質のOH基と水素結合を形成します。最後に、乾燥または硬化中に水が脱離して共有結合が形成されます。

順を追って記述しましたが、これらの反応は加水分解が起こると、同時に始まります。境界面において、有機シランのケイ素と基質表面の結合は通常1本で、残り2つのシラノール基は隣接するシランのシラノール基と縮合するかフリーのままです。有機置換基はもう一方の相に対して、反応して共有結合を形成するか、または物理的作用を及ぼします。

無水の反応条件でも、シランにより表面を修飾することができます。この条件は単分子膜形成や気相蒸着に適しています。通常、長時間（4～12時間）、高温（50～120℃）で反応させます。アルコキシシランの中で、メトキシシランだけは触媒がなくても反応します。気相蒸着に最も適したシランは環状アザシランです。

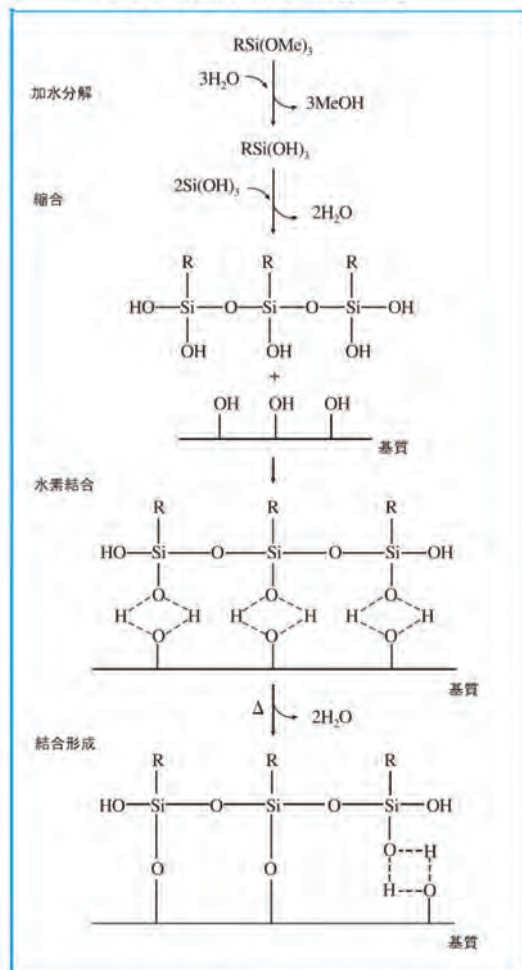
加水分解で考慮すること

加水分解に必要な水の由来はいくつかあります。反応系に水を添加するだけでなく、基質表面の吸着水、反応雰囲気中の水分を使うことができます。シランの重合度は反応に利用できる水の量と有機置換基によって決まります。シランを水中で反応させるとき、その溶解度が低いと重合度が高くなる傾向があります。有機置換基が複数あり、それがフェニル基や三級ブチル基を含むと、安定な単分子シラノール膜が形成されます。

ポリシロキサン層の厚みはシロキサン溶液の濃度で決まります。一般に単分子層が望まれますが、通常用いられる溶液では多分子層を形成して吸着します。シラン濃度 0.25% 溶液をガラスに塗布すると 3～8 分子の厚みの層が形成されます。このような多分子層はほとんどの塗布法で生じ、ゆるいネットワーク構造で内部的に結合するか、混ざり合っているか、または両者から成ります。一般的に官能基は基材表面に水平に配向しますが、必ずしも平面になるわけではありません。

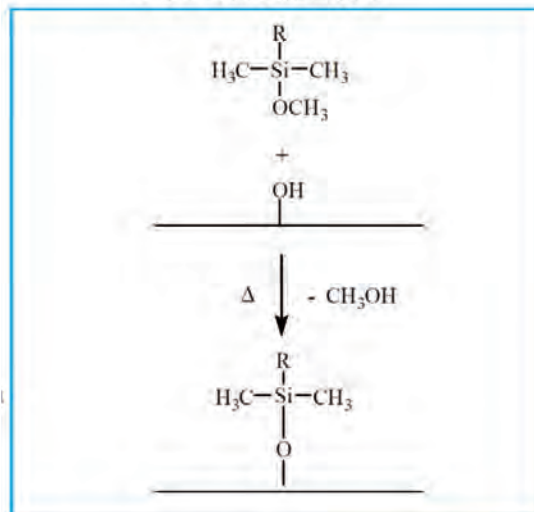
表面に対する共有結合形成はある程度可逆的に進みます。通常、加熱（120℃で 30～90 分）、または、減圧（2～6 時間）して水を除きますが、この間、内部ストレスを緩和するように、結合が形成・切断・再構成されます。

シランの加水分解・縮合反応



B. Arkles, CHEMTECH, 7, 766, 1977

シランの無水縮合反応



表面修飾のためのシランの選択—無機基材の観点から

シランによる表面処理をするうえで考慮すべき点は：

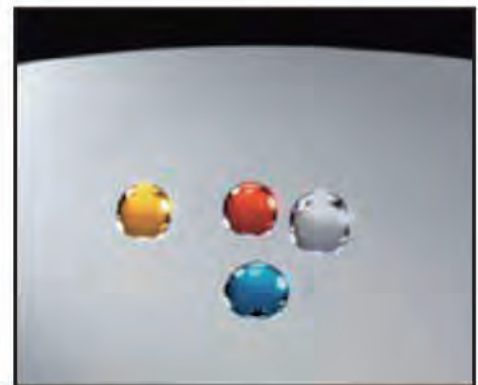
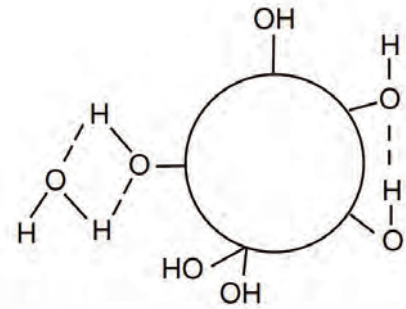
- 表面のヒドロキシ基の密度
- 表面のヒドロキシ基のタイプ
- 形成される結合の加水分解に対する安定性
- 基材の物理的な大きさおよび性質

表面修飾の効果が最大になるのは、シランが基材表面と反応することで、表面エネルギーが最適化され、多くの反応点が形成される時です。このとき、境界面の物理的および化学的な性質についても考慮します。境界面の物理的な特性や、水/ヒドロキシ基含量といった化学的条件により全体としての効果が促進あるいは低減されます。

ヒドロキシ基を持つ基材には、ヒドロキシ基の密度やタイプによって様々なものがあります。溶融されたばかりの基材は中性雰囲気下でヒドロキシ基の数が最少になります。加水分解により生成した酸化物を、湿気を含んだ空气中に長期間置いておくとカップリングを阻害する量の水が物理的に吸着します。近接するシラノールと水素結合しているシラノールは容易にシランカップリング剤と反応しますが、孤立しているかフリーのヒドロキシ基は緩慢に反応します。

表面修飾の検討はアルコキシ基を三つ持つシランから始めます。このようなシランは多分子層のフィルムとなり全体を効果的に被覆して有機官能基の機能を最大限引き出すので、コンポジット、接着剤、シーラント、コーティング剤の主要な成分として使われています。ナノ粒子やナノコンポジットにおいて、多分子層を形成させることには限界があります。多分子層のサイズが基材の大きさに近づくためです。また、アルコキシシランの残余ヒドロキシ基（縮合反応をしていない）による反応阻害もあります。モノアルコキシシランは単分子層のみ形成するので、ナノの特性を持つ基材でよく選択されます。

シランと基材の間のおキサン結合が加水分解しやすい場合、また、激しく水に曝されるような条件で使う場合にはダイポーダルシランを用いるとより良い効果が得られます。この物質はしっかりした網状構造をつくり加水分解に対して 10^5 倍強い抵抗性を示します。特に、プライマーとしての使用に適しています。



(ヘフデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロシル)トリメチルシランで処理したシリコンウェハー上の水滴。接触角が大きく固体表面エネルギーが低いことが示唆される。表面は疎水性であるだけでなく炭化水素オイルで濡れない。(水滴は撮影のため着色してあります。)

シランと無機基材の反応性

反応性	基材	
優れている	シリカ	
	石英	
	ガラス	
	アルミニウム (Al(OH) ₃)	
	アルミノシリケート (粘土)	
	シリコン	
	良い	銅
		スズ (SnO)
		タルク
		無機酸化物 (Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , Cr ₂ O ₃)
わずか	銅鉄、鉄	
	アスベスト	
	ニッケル	
	亜鉛	
	鉛	
	大理石、石灰 (CaCO ₃)	
	石膏 (CaSO ₄)	
	重晶石 (BaSO ₄)	
乏しい	グラファイト カーボンブラック	

シリカ系フィラー処理に必要なシランの量

平均粒子径	シラン必要量 (単分子層形成に要する最少量)
<1 micron	1.5%
1-10 microns	1.0%
10-20 microns	0.75%
>100 microns	0.1% or less

疎水性シランによる表面修飾

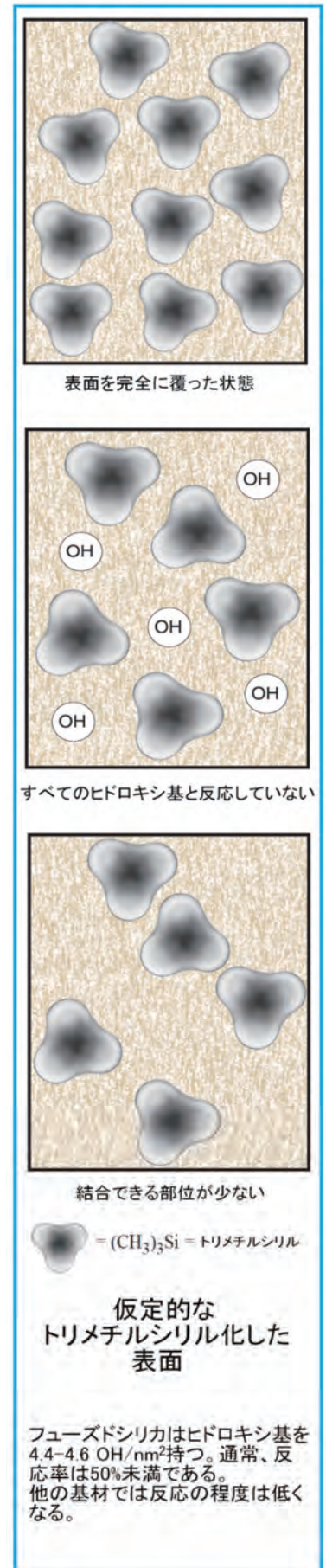
有機シランを用いて表面を疎水性にする場合、シランの有機置換基、シランによる表面の被覆度合、未反応基（シランおよび基材表面の両方）、シランの表面分布が効果に影響します。

脂肪族炭化水素基やフッ素化炭化水素基はシランに疎水性を付与し、シランによる表面の疎水化を可能にします。疎水性表面を形成するシランの有機置換基は単に非極性であるというだけでなく、さらに細かく分類することができます。

有機置換基の疎水性の効果は炭化水素分子を水相から均一な炭化水素相へ移動するときの自由エネルギーに関係づけられます。非極性分子と水との相互作用においてはファンデルワールス力が支配的な要因であり、水分子を配列させている水素結合と競合します。固体表面のファンデルワールス力は固体の瞬間的な分極に関係しており、固体のUV吸収帯での比誘電率あるいは絶対誘電率、固体の屈折率に比例します。立体的に密な構造ではファンデルワールス接触が少なくなるため、開いた構造の物質より疎水性が高くなります。このことから、ポリエチレンに比べてポリプロピレンやポリテトラフルオロエチレンがより疎水性を示すことが説明されます。同様に、メチル置換アルキルシランやフッ素化アルキルシランによる表面処理は直鎖アルキルシランを用いた場合よりもより疎水性が高くなります。

疎水性を付与する対象となる表面はたいいてい極性であり水素結合を形成する部位が分布しています。良好な疎水性被覆は、水素結合部位を除くか低減させて、極性表面と水の相互作用を遮断する非極性の相となります。ヒドロキシ基は水素結合を形成する最も一般的な部位です。ヒドロキシ基の水素は有機シランと反応してオキサン結合を作ると除かれます。シランはヒドロキシ基と反応して水を吸着するヒドロキシ基を除くだけでなく、そこに非極性有機官能基を固定して極性の基質と水との相互作用を遮断して効果的に疎水化します。

シランによる表面処理方法は、基材表面のヒドロキシ基の分布密度と、シランがヒドロキシ基と結合する割合に依ります。有機シランが単分子膜を作る単純な例を考えてみます。もし、すべてのヒドロキシ基にシランが結合して表面を効果的に覆うと疎水性の表面となります。実際にはすべてのヒドロキシ基と反応するのではないので、表面に水素結合できる部位が残ります。また、有機置換基が表面を覆うのに十分な数の結合部位がないこともあります。さらに、基材と結合するシランの置換基、シランを堆積させる条件、単分子層または多分子層による被覆、有機官能基の種類、すべてが表面を疎水性にする役割に関与します。必要とする疎水性の程度、用途に対する経済性を考慮してシランを選択します。



超疎水性と撥油性

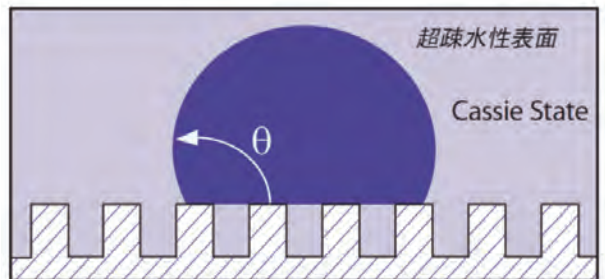
疎水性はしばしば親油性、つまり物質の油脂との親和性と関連づけられます。というのは非極性の有機置換基は炭化水素であることが多く、油脂と構造が類似するためです。しかし、疎水性と親油性の効果は区別してコントロールすることができます。

臨界表面張力が 20 ~ 30 mN/m のとき、表面は炭化水素系オイルで濡れますが水をはじきます。臨界表面張力が 20 より小さくなると、炭化水素系オイルも広がらなくなり表面は疎水性・疎油性となります。最もよく疎油性を発揮するのはフッ素化長鎖アルキルシランとメチル化中鎖アルキルシランです。

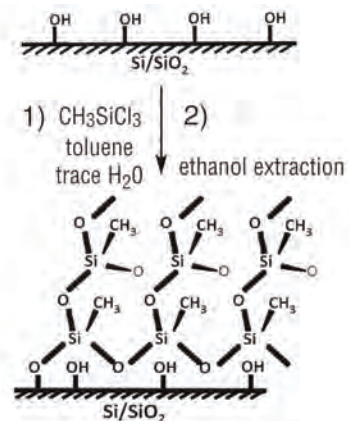
超疎水性の表面とは、平滑な平面での理論的な接触角を超える (>120°) 表面を指します。超疎水性の最も一般的な例はミクロン以下の溝があるざらついた表面で、接触角は固体表面と空気の層からなる平面に対して測定します。この超疎水性の状態は Cassie state と呼ばれ、ロータス効果をもたらします。完全な疎水性表面（接触角 180°）はメチルクロロシランをマイクロファーバー状になるよう加水分解沈着させることで得られます。

疎水性と水透過性

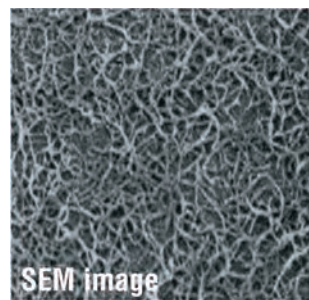
シラン・シリコンコーティングは最も優れた疎水性を発揮しますが、水蒸気に対しては高い透過性を保ちます。通気性があることから、封入された水が原因で起こるコーティングの劣化を防ぐことができます。非極性のシラン・シリコンコーティングはイオンを通さないため、鉄筋コンクリートや塗料など複合材を保護する働きがあります。



完全な疎水性-180°



toluene-swollen crosslinked covalently attached methylsilicone



メチルシリコン相をエタノールで分離して繊維状の共有結合ネットワークを形成
繊維の直径は ~20 nm
エリブソメーターでの膜厚 ~20 nm

T. McCarthy, J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 9052.



自動車のサイドガラスをフルオロアルキルシランで処理するとセルフクリーニングの機能を持たせることができる。加速のとき水滴がガラス表面を吹き上げ泥を取り除く。

親水性シランによる表面修飾

表面は親水性であることが多く、また、水は環境中に遍在しているにもかかわらず、水と表面との相互作用について明確なことはほとんど知られていません。水の吸着は一様に起こるのかもしれませんが、斑点上に広がるのかもしれませんが。多くの物理的および化学的なプロセスが吸着に関与しているでしょう。環境中に存在する他の吸着性の物質によって水の表面への吸着は促進あるいは抑制されるかもしれません。表面を親水性に処理する目的は、表面に対する水の挙動とその程度をコントロールすることです。

水と基材の相互作用をコントロールすると、様々な程度の親水性—イオンの相互作用を中間に物理的吸着から化学的吸着まで—が得られます。親水性表面の用途は多岐にわたります。曇り止めコーティング剤は固体の表面エネルギーを高くすることにより水滴を平たくして、水滴による光の散乱を抑えます。生物学の分野では、親水性の表面はタンパク質の非特異的吸着を抑えるので有用です。水素結合を形成するタイプの親水性コーティングは水の強固な吸着層ができます。このため、生体内で使うとき滑らかさを与えます。また、オイルの吸着を阻む目的で落書き防止コーティング剤に、粒子を水でコーティングして分散させる目的でオイルインウォーターエマルジョンの調製にも使われます。イオン性部分を持つ親水性シランでコーティングすると、静電気防止や色素受容の機能を持たせることができ、また、導電性あるいは電気浸透性のパスを形成することが可能です。厚いフィルム状のものは電池やイオン伝導体のポリマー電解質として応用されています。

一般に、表面の親水性は次の順で大きくなります。
非極性 < 極性・水素結合なし < 極性・水素結合 < ヒドロキシ基 < イオン性
 相互作用する部位の数、作用領域の構造、密度も親水性に大きく影響します。

接触角が大きいと疎水性ということができ、その測定値から疎水性が比較されます。必然的に、水の接触角が小さい、あるいは0° のとき親水性ということが出来るのですが、比較のため実際に安定したデータを取ることは困難です。また、接触角が0° の表面をさらに区別することは不可能です。このため、表面について安定したデータを得るのに浸漬熱が測定されます。この方法は、基材が測定溶媒と反応したり、溶媒に溶解したり、溶媒を吸収する場合は適しません。もう一つ考慮すべきことは水がどのような状態で吸着しているか、つまり“フリー”か“結合している”かです。フリーな水とは相対湿度が100%未満の状態では直ちに脱着する水を指します。もし、相対湿度が100%未満の状態でも水が結合したままであれば、表面は吸湿性と言えます。吸湿水とは、表面に吸着している厚み200nm未満の水の境界層で、加熱しなければ取り除くことができない水と定義されます。表面の相対的な吸湿性は水分活性すなわち表面に吸着した水と純水のフガシティー（散逸度）を比較して評価します。

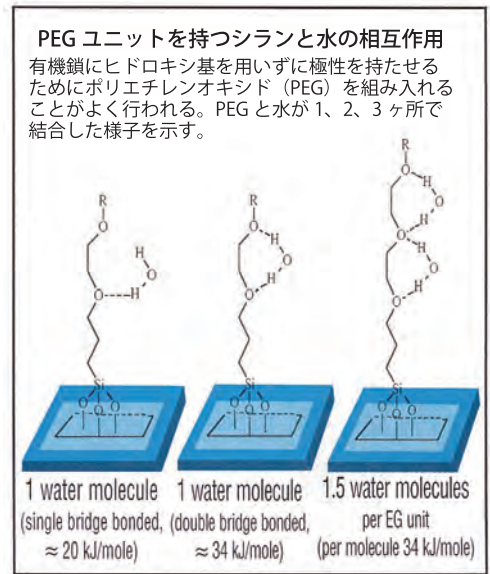
表面の親水性を接触角の測定によって評価するときは、表面に不意に結合しているオイルなどのコンタミネーションに注意してください。浸漬熱や水分活性の測定ではこのような心配はいりません。シラン修飾した表面を測定することで、基材表面がどの程度修飾されたかを知ることができます。もし、固定化された親水性層が薄いハイドロゲルのフィルムであるなら、水の吸収が平衡になっているときの膨張率は有用な比較データとなります。

曇り止めをプロテクターの片方に施した。ポリアルキレンオキシド機能性シランとフィルム形成親水性シランを組み合わせ、調製した。



水に対する浸漬熱	mJ/m ²
酸化チタン	225-250
タルク	220-260
アミノプロピルトリメトキシシラン*	230-270
二酸化ケイ素	210-225
ガラス	200-205
ビニルトリス(メトキシエトキシ)シラン*	110-190
メルカプトプロピルトリメトキシシラン*	80-170
グラファイト	32-35
ポリテトラフルオロエチレン	24-25

*この表のシラン処理表面の値は次のデータから計算した。B. Marciniec et al, Colloid & Polymer Science, 261, 1435, 1983

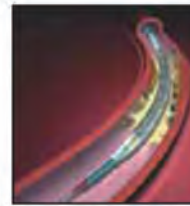


親水性シランによる表面修飾（続き）

親水性置換基を持つシランを適切に選択すると、表面の親水性の程度をコントロールすることができます。

置換基には 4 種類あります。

- 極性、水素結合を形成しない
- 極性、水素結合を形成する
- ヒドロキシ基を持つ
- イオン性



大動脈ステントは、親水性の向上、ポリマーとの結合、ドラッグデリバリーシステムを目的に表面処理されている。

用途によって親水性置換基を選択します。水が均一な薄膜状に広がり、水切れがよく水滴の跡を残さず乾く表面にするには極性非プロトン性シランがよく使われます。タンパク質などの生体高分子の吸着を抑制する目的であれば、ポリエーテルシランのような極性・水素結合性の物質を選びます。極性の非ヒドロキシ化合物の特殊な用途にプロトン伝導性電解質膜があります。つるつるした滑らかな表面にするには水の吸着相を保持する働きのあるヒドロキシ基を持つシランを選びます。荷電化または荷電化するイオン性置換基を持つシランは、静電気防止のコーティングや薄膜電池のイオン伝導層に使われます。プライマーとして使われるコーティング剤やクロマトグラフィーのように選択的な吸着を要する場合、親水性と疎水性のシランを組み合わせる必要があるかもしれません。製法上の制約から、親水性を潜在化しておき、調製後に親水性があらわれるようにすることもあります。

シラン処理した表面の上を水が直接流れるような状態では加水分解が起こり、シランの安定性に大きく影響します。純粋な二酸化ケイ素は水にわずかに溶解 (2-6ppm) しますが、溶解速度、低い飽和濃度、相分離を考え併せると、溶解は多くのアプリケーションで問題となりません。Si-O-Si 結合が水によって 2 つの Si-OH 結合に解離するときの解離定数は 10^{-3} と見積もられます。表面から有機シランが脱離するには平衡状態にある少なくとも 3 つの Si-O-Si が同時に開裂する必要があり、疎水性の環境では長期間安定であると考えられます。親水性表面では、水にさらされる条件によりますが長期安定性について考慮することが大切です。ダイポーダルシラン、ポリポーダルシラン、架橋を形成するシランを、他の親水性シランを導入するための土台として、あるいは親水性表面の構成成分として使うと安定性が向上します。

水と表面の相互作用の程度

相互作用	性質	表面の例	測定パラメータ
低い	超疎水性	フルオロカーボン	接触角
	疎油性		
	親油性	ハイドロカーボン	
	疎水性		
中程度	極性	ポリマー	浸漬熱
	親水性	酸化物	
	吸湿性	ポリヒドロキシ	
強い	ヒドロゲル		水分活性 平衡吸水率 膨張率

基材との反応

脱離基

有機シランと基材表面のヒドロキシ基との反応は、ケイ素原子における置換反応で、ケイ素が基材表面の酸素と共有結合することにより表面をシリル化します。この結合は直接、または水の存在下で反応性のシラノール中間体を経て形成されます。表面にあるヒドロキシ基に対する有機シランの反応性は一般に次の順に減少します。



無水の非プロトン性条件では「Si-O-表面」の結合形成が推進力であることが相対結合エネルギーの解析から示されています。有機シランの表面への反応性に関わる二次的な要因として、副生成物の揮発性、表面シラノール基との水素結合形成能、触媒作用（塩酸や酢酸で見られる）、およびケイ素原子に結合している置換基による立体障害が反応に影響します。

反応性が高いシランではないのですが、メトキシシラン、エトキシシランが表面修飾に最もよく使われます。扱い易く、副生成物のアルコールは非腐食性で揮発性であることがその理由です。メトキシシランは無水の非プロトン性の条件でも反応しますが、反応性の低いエトキシシランを使うときは反応を適切に進めるために触媒が必要です。有機シランによる表面修飾は、ほとんどの場合、反応系に水を含む条件で行われます。反応溶媒中の水、基材表面の吸着水、空気中の湿気を利用するケースがあります。

表面を被覆するのに必要なシランの量

加水分解反応による成膜—均一な被覆に必要な最小量

表面修飾の多くはトリアルコキシシランが加水分解して表面に堆積することによって効果を発揮します。

最小被覆面積（Specific Wetting Surface : SWS）は

基材を多層膜で均一に覆うのに必要なシランの量を経験的に求めた値です。

$$\text{シランの必要量 (g)} = \frac{\text{基質の量 (g)} \times \text{基質の比表面積 (m}^2/\text{g)}}{\text{最小被覆面積}}$$

*代表的なシランのSWSはGelest社総合カタログに記載してあります。

単分子被覆

「単分子被覆」はよく使われる用語ですが、その「単分子」が意味する内容は文脈によって異なります。最も単純な定義は「表面にあるすべての原子に表面処理分子が結合した状態」です。しかしながらこのような被覆は決して起こりません。一般に、単分子被覆は表面処理分子が表面に利用できるヒドロキシ基と結合することを指しますが、これもほとんど起こりません。たとえば、熔融シリカにはヒドロキシ基が4.4-4.6 OH/nm²存在します。表面積の大きい熔融シリカは3.25x10²⁰nm²/gramの面積を持ち、1.5x10²¹のヒドロキシ基が存在します。これをアボガドロ数6.02x10²³で割ると、2.4x10⁻³モルのシランが1グラムの熔融シリカを被覆するのに必要と算出できます。シランが単分子層を形成するには、分子量が200とするとシリカ1g当たり0.5gのシランが沈着します。実際、ほとんどのシランの単分子成膜は計算から求めた必要量の10%しか反応しません、たとえば、熔融シリカ1g当たり0.5gのシランが反応します。

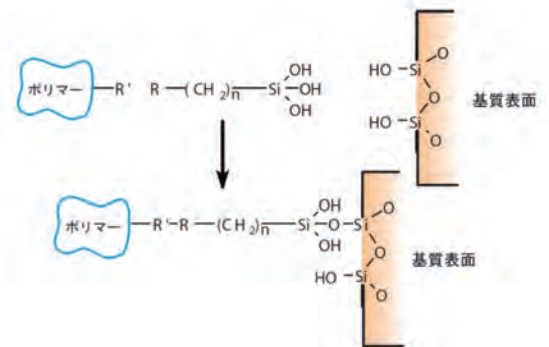
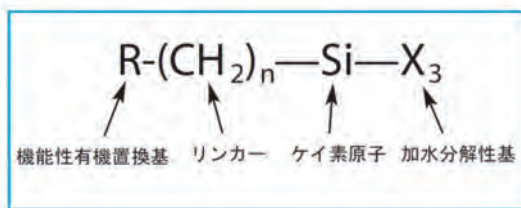
結合	解離エネルギー (kcal/mole)
Me ₃ Si-NMe ₂	98
Me ₃ Si-N(SiMe ₃) ₂	109
Me ₃ Si-Cl	117
Me ₃ Si-OMe	123
Me ₃ Si-OEt	122
Me ₃ Si-OSiMe ₃	136

種類	利点	欠点
ジメチルアミン	高い反応性 揮発性副生成物	毒性
クロロ (HCl)	高い反応性 揮発性副生成物	腐食性
シラザン(NH ₃)	揮発性	使用限定
メトキシ	適度な反応性 中性副産物	毒性
エトキシ	低毒性	低い反応性

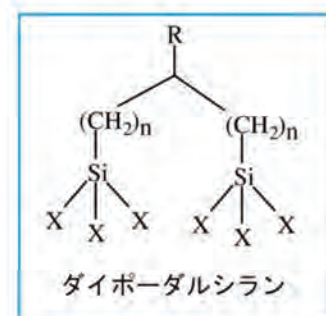
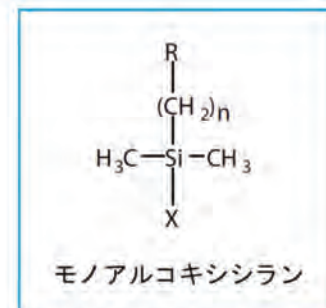
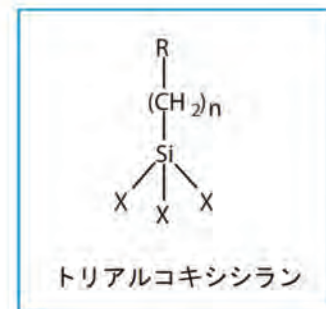
タイプ	m ² /g
Eガラス	0.10-0.12
シリカ、破砕	1-2
シリカ、珪藻土	1-3.5
ケイ酸カルシウム	2.6
粘土、カオリン	7
タルク	7
シリカ、溶融	150-250

シランカップリング剤

シランカップリング剤は有機物と無機物を強固に結合します。性質の異なる材料を組み合わせるのですが、その材料の一方は多くの場合シリカもしくは類似する表面特性を持つケイ酸塩、アルミン酸塩、ホウ酸塩など、地殻の主要な成分である無機物です。界面を形成するシランカップリング剤は、表面を修飾して物質に新たな性質を付与することや、異なる物質特性を一つのもつた複合材として組み入れることに積極的に利用されています。



一般的なシランカップリング剤には機能が異なる2種類の置換基があります。Xは加水分解性基で、アルコキシ基、アクリロキシ基、ハロゲン、またはアミンです。加水分解して反応性のシラノール基を与えます。このシラノール基は他のシラン分子のシラノール基と縮合反応するとともに、シリカなどフィラー表面にあるヒドロキシ基とも縮合反応してシロキサン結合を形成します。アルミニウム、ジルコニウム、スズ、チタン、ニッケルなどの酸化物とも安定な縮合結合を形成します。安定性に劣りますがホウ素、鉄、炭素の酸化物とも結合します。アルカリ金属酸化物と炭酸塩はSi-O-と安定な結合を形成しません。R基は加水分解しない有機置換基でシランに望ましい特性を与える官能基を持ちます。



有機シランと基質が反応することによって最終的に得られる効果には、基材の濡れや接着特性の改質、固定化不均一系触媒の調製、界面領域の規則的な配向、分配特性の改変、そして、最も重要な機能、すなわち有機物と無機物を共有結合で結合することが挙げられます。

シランカップリング剤の選択

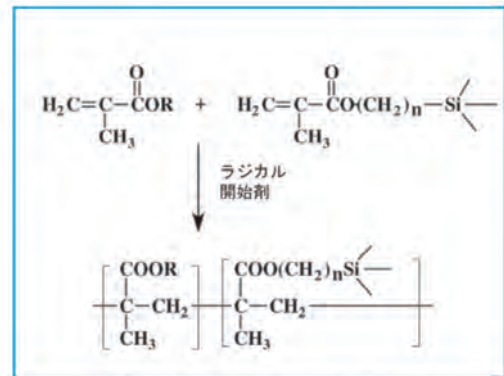
ポリマーへの使用

カップリング剤はポリマーの領域で様々な用途に使われます。ポリマーとフィラーとの接着性を向上させるシランはどのようなものでも、しばしばカップリング剤と呼ばれます。必ずしも共有結合を形成するとは限らず、用語はあいまいに使われています。ここでの議論は狭義の意味を採り、ポリマーと直接共有結合を形成するシランに限定します。共有結合は、重合後のポリマーとの間で、またはモノマーと共重合させることにより形成させます。熱可塑性樹脂の場合、共有結合はどちらの方法でも形成されますが、前者によるのが一般的です。熱硬化性樹脂の場合、ほとんど後者の方法によります。シランカップリング剤の反応機序と性能については個々の系について議論します。無機基材で最も重要なものはEタイプのガラス繊維で、6-15個/ μm^2 のシラノール基を持ちます。

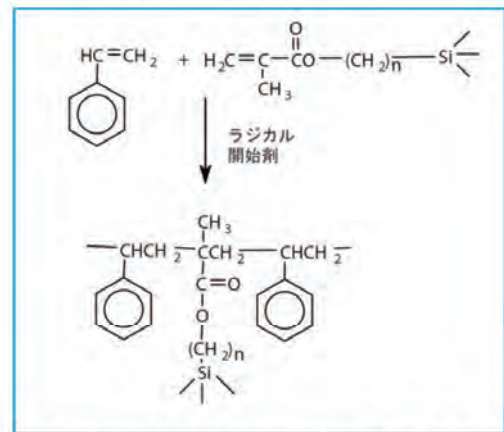
熱硬化型

アクリル酸、メタクリル酸、不飽和ポリエステルはラジカル反応により重合する性質を持ち、不飽和有機置換基を持つシランと共重合させることができます。熱硬化性ポリエステルによく使われるカップリング剤はラジカル共重合で結合させます。通常、このような樹脂は緩く結合した構造を持ち粘度が高いので、スチレンなどの第二のモノマーを加えて粘度を下げます。一般的に、シランモノマーを選択するとき、その反応性をポリエステルのマレイン酸に合わせるのではなくスチレンに合わせると強度が高まります。

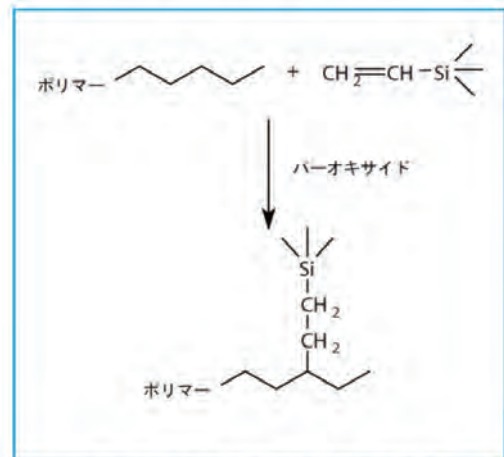
メタクリル酸やスチレンを有機官能基にもつシランはビニルシランよりも速やかに反応します。適切なシランを選択する直接的な方法は、重合におけるAlfrey-PriceのeおよびQパラメーターを使うことです。ここでeは生長末端のモノマーラジカルの極性を表し、Qは隣接する基によるラジカルの共鳴安定性を示します。反応性が近いモノマーを選択すると、ランダム共重合が適切に進みます。ビニル反応性シランはほとんどの不飽和ポリエステルの反応性パラメーターに合致しません。その一方、エチレン、プロピレン、ジエンのようなオレフィンと直接高压重合させることができます。



アクリル酸とのカップリング反応



不飽和ポリエステル(スチレン)とのカップリング反応



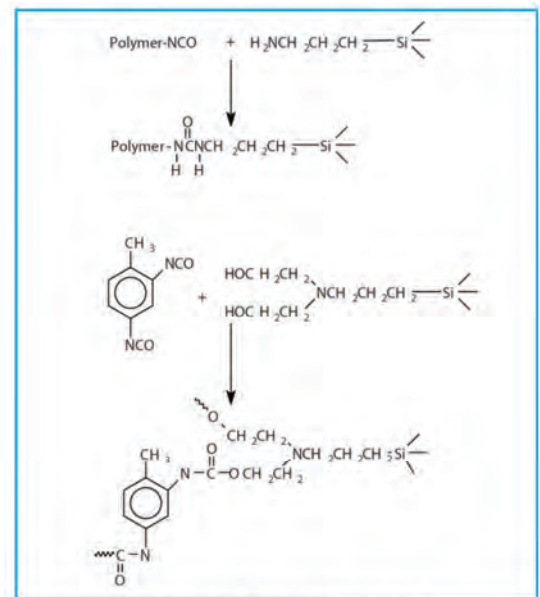
ポリエチレンとのグラフトカップリング反応

ウレタン

熱硬化ウレタンは2種類のシランと効果的に結合します。
 ひとつはイソシアネート反応性シランで、直接フィラーに処理するか、硬化の前にジイソシアネート (TDI、MDI など) によく混合して使います。
 もう一方はアミン、アルカノールアミン反応性シランでジイソシアネートではなくポリオールに混合します。
 イソシアネート反応性シランはポリオールと結合します。
 アルカノールアミン反応性シランはイソシアネートと反応してウレタン結合を形成し、アミン反応性シランはイソシアネートと反応して尿素結合を生じます。カップリング剤で処理したウレタンの典型的な例は、砂を混ぜた耐摩耗性のある床材で、砂との結合力を高めています。

湿式硬化ウレタン

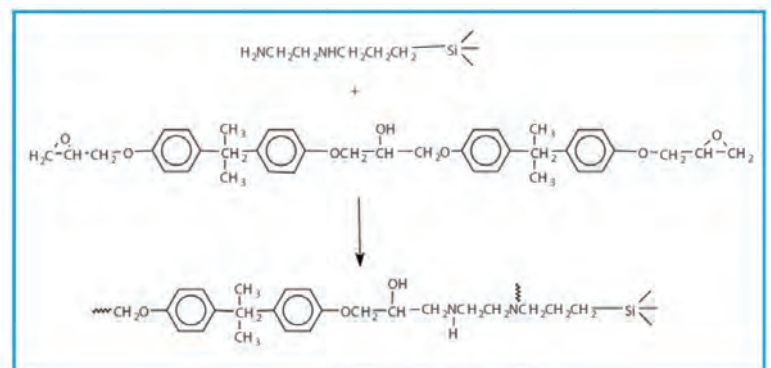
アミノシランは水およびスズ触媒存在下でウレタンプレポリマーのイソシアネートと反応してポリマーを架橋することができます。
 アミノ基がメチル、エチル、ブチルで置換された二級アミンがこの目的に適しています。



ポリウレタンとのカップリング反応

エポキシ

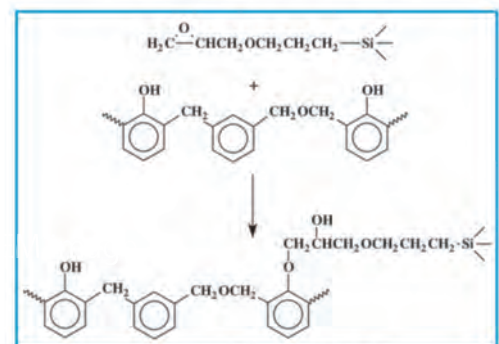
エポキシシクロヘキシルおよびグリシドキシ反応性シランはフィラーにあらかじめ処理するか、グリシジルビスフェノール A エーテルに混合して使います。アミン反応性シランも同様にフィラーに前もって処理するか、あるいは硬化剤に混合して使います。エポキシ接着剤に用いられるフィラーを処理しておく、分散性が良くなり硬化した樹脂の機械的特性が向上します。ガラス布強化エポキシ合板やプリプレグとして、航空宇宙や電気プリント基板の用途で幅広く使われています。



エポキシとのカップリング反応

フェノール

フェノール樹脂は塩基性触媒を用い一段階で合成するレゾール樹脂と、酸触媒下二段階で合成する良く知られたノボラックに分けられます。
 鋳造や成型にはレゾールにアミノプロピルメチルジアルコキシシランなどが用いられますが、フェノール樹脂にシランが商業的に使われるのは大部分ノボラック / ガラス積層板と成形材料に限られます。
 樹脂のフェノール性水酸基はエポキシシランのオキシラン環と素早く反応し、フェニルエーテル結合を形成します。ゴムを配合したフェノール樹脂、例えばニトリル / フェノリック系およびビニルブチラル / フェノリック系接着剤や耐衝撃性成形材料では、メルカプト反応性シランを使うとフェノール部分に結合するシランを使うよりも強い結合力が得られます。



フェノールとのカップリング反応

熱可塑性樹脂

熱可塑性樹脂をシランカップリング剤で処理して
 フィラーとの接着性を向上させることは、熱硬化性樹脂の
 場合に比べて大きな挑戦となります。シランを前駆体の
 モノマーとではなくポリマーと反応させねばなりません。
 このことはカップリングの手段を制限するだけでなく、
 コンポジット形成時のレオロジーおよび熱特性にも新たな
 問題を提起します。そのうえ、要求される機械的特性を
 厳密に満たさなくてはなりません。主鎖あるいは側鎖に
 共有結合できる部位を規則的に持つポリマー、
 すなわち、ポリジエン、ポリ塩化ビニル、ポリフェニレン
 サルファイド、アクリル酸ホモポリマー、無水マレイン酸、
 アクリル酸、酢酸ビニル、ジエンからなる共重合体、
 ハロゲンまたは塩化スルフニル修飾ホモポリマーには
 アミノアルキルシランを反応させることができます。
 塩素化されたポリマーとは直ちに四級化合物を形成し、
 カルボン酸およびスルホン酸とはアミド、スルホンアミドを
 形成します。高温では、メルカプトアルキルシランが
 よく使われますが、アミンは多くの二重結合に付加します。
 最もよく使われるカップリング剤であるアミノアルキル
 シランがいつも最良というわけではありません。
 例えばアクリル酸とマレイン酸の共重合体にはエポキシ
 シランで良い結果が得られます。

熱可塑性縮合ポリマー

このグループのポリマーは、理論的に考えられる強度に
 相当するコンポジットを構成しますが、基質と共有結合を
 形成する規則的な部位は存在しません。ポリアミド、
 ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルフォンのような
 縮合ポリマーの多くはこのグループに属します。
 接着を向上させるためには、界面領域に高エネルギー基や
 水素結合性基を導入するか、このポリマーの分子量が比較的
 小さいことを利用して、ポリマー末端と反応させます。
 アミノアルキルシラン、クロロアルキルシラン、
 イソシアネートシランがカップリング剤の候補になります。
 このグループは熱可塑性樹脂の中で最も機械的強度が
 高く、ギア、コネクタ、ボビンなどに鑄造金属の代わりに
 使われます。



破損したギヤ歯の
走査型電子顕微鏡像
 ギヤ歯は
カップリングしていない
ガラスファイバーと
アセタールのコンポジット
 ファイバーが切断される

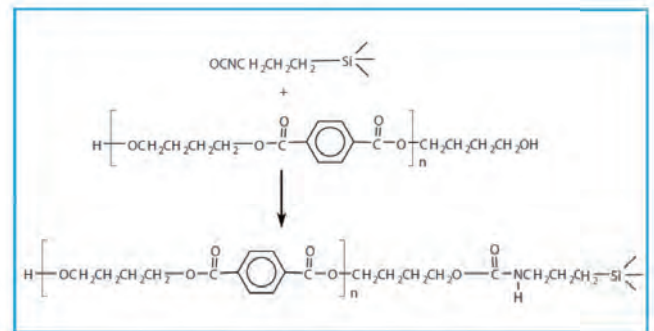
破損したギヤ歯の
走査型電子顕微鏡像

ギヤ歯は
アミノシランでカップリングした
ガラスファイバーと
ナイロン6/6のコンポジット

ファイバーとマトリクスの
壊れ方に注目



アミノシランで被覆した
ガラスファイバー片は
高温の熱可塑性樹脂の
強化によく使われる



熱可塑性ポリエステルとのカップリング反応

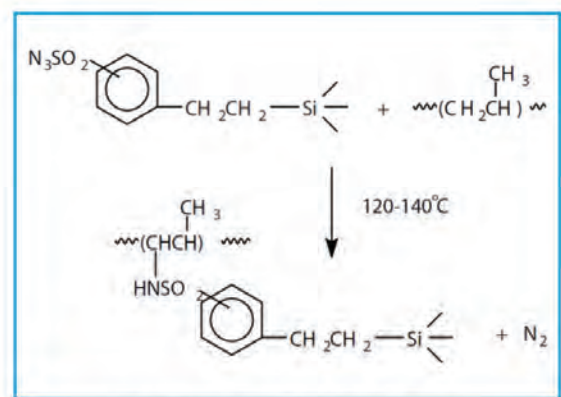
ポリオレフィン

ポリオレフィンとポリエーテルは直接に共有結合を形成することはありません。コンポジットを作成する際、フィラーをアルキル置換シランで処理してフィラーの表面エネルギーをポリマーに合わせることを第一のアプローチとして最近まで行われてきました。適切な強度を得るために、分子量が大きく、直鎖で、低い融解粘度を持つ樹脂が好まれて使われます。コンポジットの強度は、長鎖アルキルシランまたはアミノランを適用することで改善が図られています。さらに効果的なのはビニルまたはメタクリロキシ基をカップリングさせることです。特に樹脂にパーオキシドを添加することで、樹脂に新たにカップリングできる部位が形成されるときに効果的です。ビニルシラン処理ガラス繊維あるいはビニルシラン処理クレーを配合したポリエチレンにジクミルパーオキシドとビス(t-ブチルパーオキシ)化合物を0.15%から0.25%の濃度で加えて作ったコンポジットは、それぞれ構造用複合材料あるいは電気絶縁材料として使われます。両者ともパーオキシドを使わない同じシランを用いた場合と比べて張力と屈曲性が50%増加しています。

ビニルシランは
電線ケーブルの
絶縁体である
EP、EPDMに
使われます。



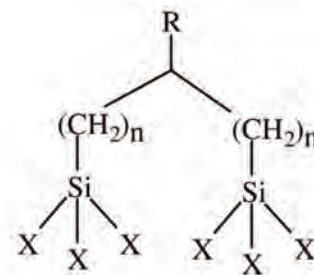
ポリプロピレンとポリエチレンにカップリングするためのもう一つの方法はシリルスルフォニルアジドを用いる方法です。ケイ素に結合したアジドとは異なり、スルフォニルアジドは150℃を超えると分解して窒素分子と反応性のナイトレンを生成します。ナイトレンは、炭素-水素結合に挿入されるとスルホンアミドを形成し、炭素-炭素二重結合に挿入されるとトリアゾールを、芳香環に挿入されるとスルホンアミドをそれぞれ形成します。フィラーを初めにシランで処理し、処理したフィラーをポリマー溶融体に素早く加えて反応させます。



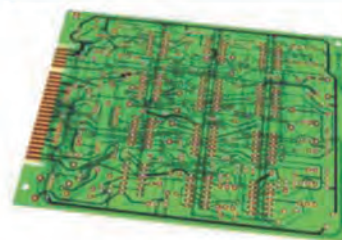
ポリプロピレンとのカップリング反応

ダイポータルシラン

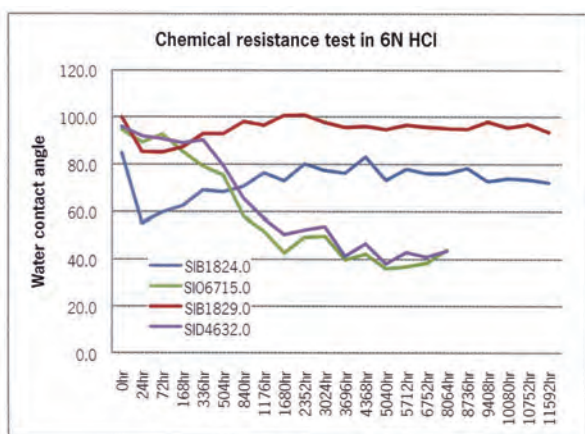
機能性ダイポータルシランを単独で、あるいは非機能性ダイポータルシランと機能性シランを組み合わせると、多くのコンポジットにおいて、基材との結合性、加水分解に対する安定性、機械的強度が大きく変化します。コーティング処理、特にプライマーや水系の浸漬塗装の用途で可能性が広がります。この効果は界面相の架橋密度の増加によります。ダイポータル分子（基材と6つの結合を形成することができる）の加水分解に対する安定性は、通常のカップリング試薬（基材と3つの結合を形成）に比べて10,000倍近く高くなります。



多層プリント基板
ダイポータルシランを使い、水の吸着を抑制して金属と樹脂の結合を完全に保つ。



ダイポータル vs 汎用シラン
酸性溶液中での安定性



ガラス表面を下記シランで修飾し、接触角を比較

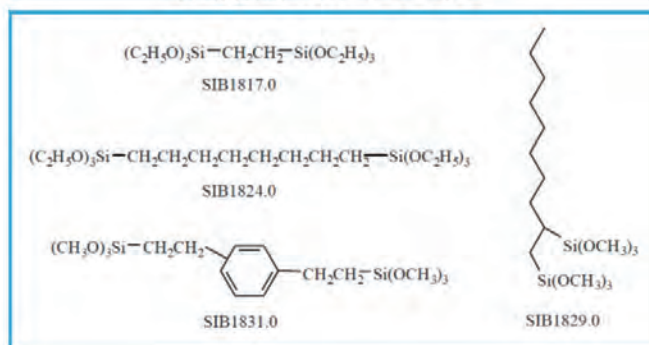
ブリッジ型ダイポータルシラン：SIB1824.0 1,8-bis(triethoxysilyl)octane

汎用シラン：SIO6715.0 n-octyltriethoxysilane

ペンダント型ダイポータルシラン：SIB1829.0 1,2-bis(trimethoxysilyl)decane

汎用シラン：SID4632.0 n-decyltriethoxysilane

非機能性ダイポータルシラン



ダイポータル-SiCH₂CH₂Si-含有プライマーのエチレン酢酸ビニルの接着に対する効果

金属へのプライマー塗布 (10%イソプロパノール溶液)	金属に対する耐水密着性 (N/cm)	
	チタン	冷延鋼板
シランなし	なし	なし
メタクリロキシプロピルシラン	0.25	7.0
メタクリロキシプロピルシラン+10%ダイポータル	10.75	28.0 (凝集破壊)

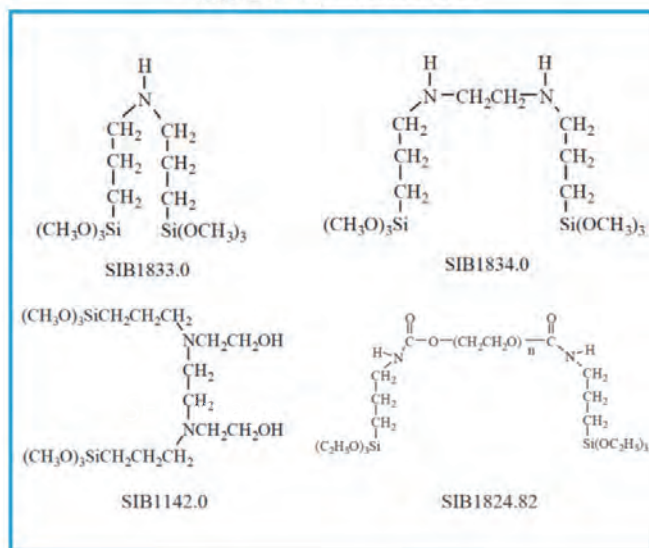
80°Cの水に2時間浸漬後、90度剥離強度試験を実施

P. Pape et al, in Silanes and Other Coupling Agents, ed. K. Mittal, 1992, VSP, p105



アンテナには疎水性コーティングが施されており、吸着水の層ができるのを防いでいます。水の層は誘電層として働き電波を吸収して減弱させます。水が水滴になっているとエネルギーはわずかに分散するだけです。使われている周波数帯の電波の波長に比べて、水滴がかなり小さいためです。

機能性ダイポータルシラン



リンカーの長さ

有機置換基とケイ素原子間のリンカーは、シランの導入による効果と性能を決める重要な因子です。

リンカーの長さによって、シランが結合した基質の物理的な性質と機能が変化します。

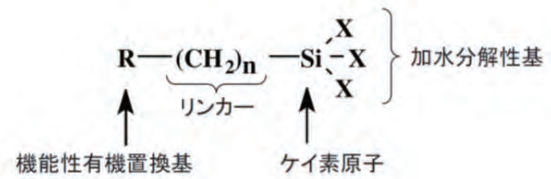
センサー、不均一触媒、蛍光材料のように反応中心を基質の近くに保持するのが望ましい場合、また、コンポジットを構成する素材間の熱膨張率に差がほとんどない場合はリンカーを短くします。

一方、無機表面の立体的な形状によって有機置換基が埋もれてしまい、有機置換基の機能性に制約が生じる場合、リンカーを長くして無機基質から離れて伸びるようにして有機置換基に大きな移動度を与えます。

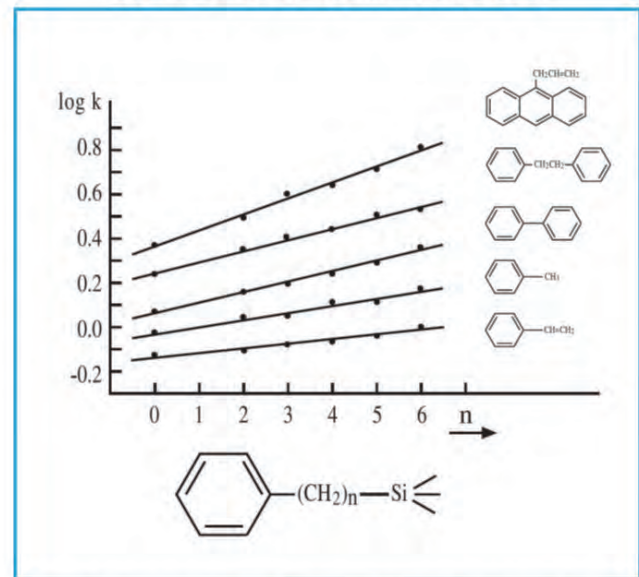
このことは、相間移動触媒、体外診断用チップ、液体クロマトグラフィーのように、有機溶媒あるいは水溶液中に存在する多成分の内一つの成分とだけ有機置換基を反応させたいとき大きな効果をもたらします。自己組織化単分子膜 (SAM) のように分子を配向させる場合も、長く伸びたリンカーが適しています。

典型的なリンカーの長さは炭素3原子分です。

プロピル基は合成し易く、よい熱安定性を持つためです。

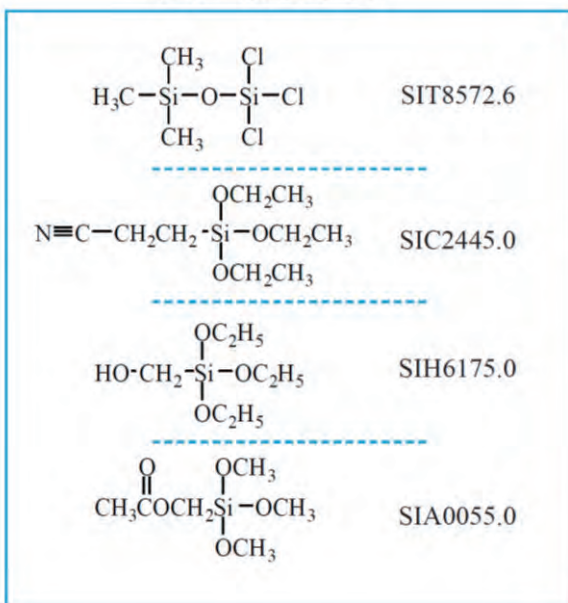


リンカーの長さが芳香族炭化水素の分離に及ぼす影響

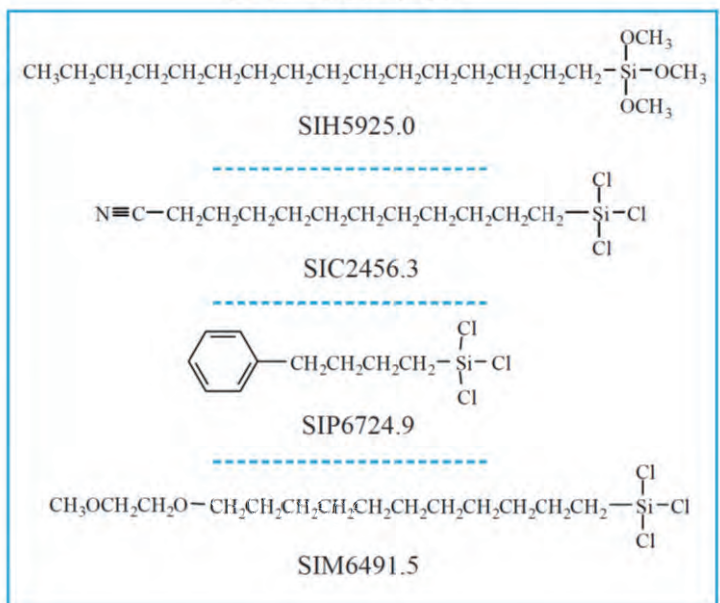


T. Den et al, in "Silanes, Surfaces, Interfaces" D. Leyden ed., 1986 p403.

リンカーが短いシラン

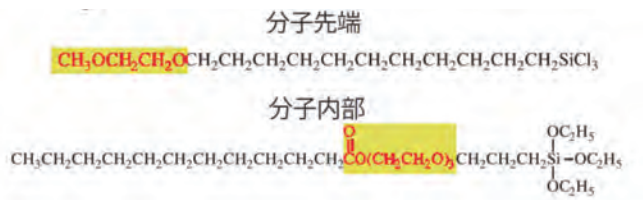


リンカーが長いシラン



極性および非極性部分を併せもつシランを使った表面処理

極性と非極性の両方の部分を持つ分子で表面を修飾すると、望ましい性質が得られる可能性があります。極性領域は、炭化水素鎖の先端（接触界面）、および炭化水素鎖の末端（基材表面近傍）に配置することができます。



分子の先端あるいは内部に極性領域を持つシラン化合物を使う表面処理によって、表面エネルギーによる従来の制約を越えることができます。これらの分子によって、表面の濡れが大きく変化するので、溶媒、電位、熱に対する挙動を変えることができます。シランによる表面修飾は多岐にわたるアプリケーション（粒子の分散、逆相 HPLC 充填剤、バイオチップなど）で使われていますが、極性と非極性を組み合わせた修飾によりさらに機能が向上することが期待できます。

水素結合を形成する程度が異なる極性領域を、分子内部あるいは先端に配置した複数のシラン化合物の接触角を、コントロールとして用いた疎水性および親水性のシランと比較すると、興味深い結果が得られました。極性部位を先端に持つシランは、水素結合を形成する程度に関わらず、極性部位を内部に持つシランよりも水に対する接触角が大きくなりました。PEG ユニットが先端にある場合、繰り返し数が接触角に与える影響はほとんどありませんが、分子内部にある場合は繰り返し数が増えると接触角が小さくなりました。分子内部にある PEG ユニットは、先端にある場合以上に、強く接触角に影響します。ヘキサデカンに対する接触角は炭素鎖の炭素数によって決まるようですが、C18-PEG シランで接触角が大きくなるのが見られました。

一般的に、極性領域が親水性を与え、非極性領域が疎水性を与えると理解されています。しかし、表面修飾において、疎水性（水をはじく）という言葉は現象を単純化して表現しているようです。炭化水素が水を嫌うというのではなく、水が炭化水素を嫌うようです。先端に極性領域を持つアルキルシランでは、水分子の結合作用は炭化水素に至ると無くなります。基材表面に極性領域を持つアルキルシランでは、炭化水素鎖はバリアの役目はするものの、水分子は極性領域に到達します。

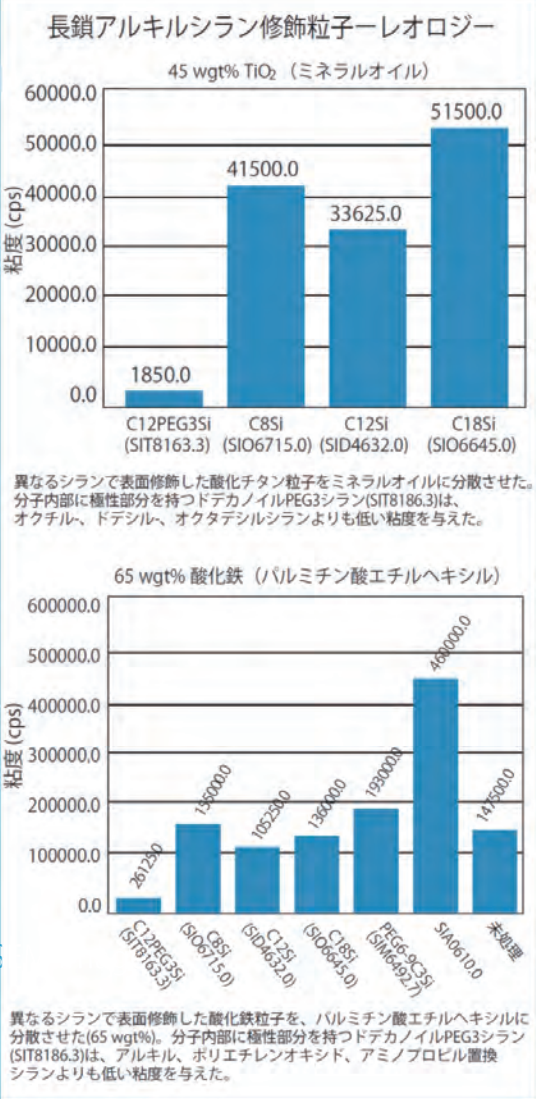
分子内部に極性部位を持つシランで修飾した粒子の分散

炭化水素鎖に極性領域を組み入れたシラン化合物で粒子を修飾すると、粒子の分散性が劇的に変化します。媒質に合わせて、極性を変えて表面を修飾すると、分散性の改善、粘度の減少、添加量の増加を図ることができます。

水およびヘキサデカンに対する接触角
シラン分子内の親水性領域の長さおよび位置の影響

シラン化合物	接触角 (度)	
	水	ヘキサデカン
疎水性シラン (コントロール) Dodecyltriethoxysilane (SID4632.0)	100	21
先端部に親水性部分があるシラン (Methoxytriethyleneoxy)- trimethoxysilylundecanoate (SIM6493.7)	74	7
Methoxyethoxyundecyltrichlorosilane (SIM6491.5)	73	5
分子内部に親水性部分があるシラン Triethoxysilylpropoxy(triethyleneoxy)- octadecanoate	68	28
Triethoxysilylpropoxy(triethyleneoxy)- dodecanoate (SIT8186.3)	62	6
Triethoxysilylpropoxy(hexaethyleneoxy)- octadecanoate	42	28
Triethoxysilylpropoxy(hexaethyleneoxy)- dodecanoate	35	3
親水性シラン (コントロール) Methoxy(polyethyleneoxy) propyltrimethoxysilane (SIM6492.7)	16	17

B. Arkles et al in "Silanes & Other Coupling Agents Vol 5, K. Mittal Ed. p.51 VSP (Brill) 2009



固定相における分配、配向、自己組織化

クロマトグラフィー

オクタデシル、シアノプロピル、分岐トリコシルシランは液体クロマトグラフィーの固定相に使われます。ドデシルトリクロロシランで処理したプレートは逆相薄層クロマトグラフィーで使われます。

液晶ディスプレイ

液晶が接する面を修飾することによって液晶を配向させることができます。液晶ディスプレイでは、基板に対して並行または垂直に配向させると、画像の明瞭度と安定性が高まります。

表面をオクタデシル (3-(トリメトキシシリル) プロピル) アンモニウムクロライド (垂直) またはメチルアミノプロピルトリメトキシシラン (並行) で処理すると、マイクロマシニング技術による加工が不要になります。強化ナイロンで配向した結晶ドメインがしばしば観察されますが、これも界面に存在するシランの配向性によります。

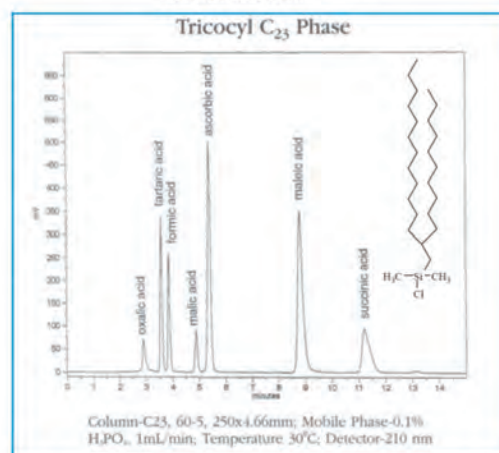
自己組織化単分子膜 (SAM)

自己組織化単分子膜 (SAM) は、堆積する過程で物理的および化学的な作用により整列して表面に結合した一分子厚の薄い層です。シラン化合物の溶液を塗布するか気相で蒸着させることにより自己組織化単分子膜を作ることができます。一般的によく使われるのはクロロシランまたはアルコキシシランで、表面に堆積すると化学結合 (オキサン結合) を形成して基材を恒久的に修飾します。SAM を応用するものには、マイクロコンタクトプリント、ソフトリソグラフィー、ディップペン・ナノリソグラフィー、アンチスティクションコーティングがあります。また、MEMs ナノファブリケーション、流路マイクロアセンブリー、半導体センサー、メモリーデバイスの配向層にも使われます。

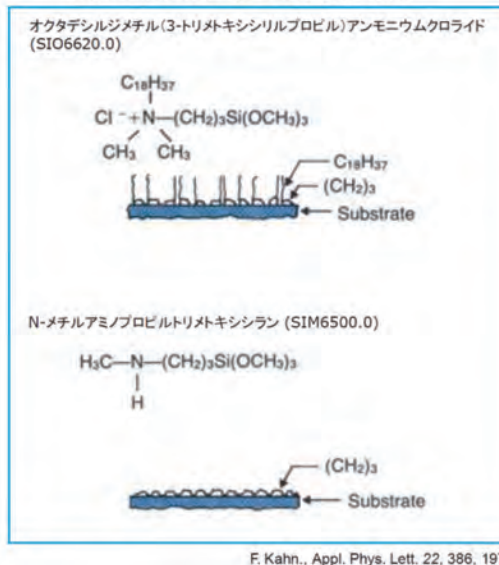
SAM の形成によく使われる長鎖アルキルシランには単純に炭化水素鎖から成るものだけでなく、フルオロアルキル、先端が置換されたアルキルシランがあります。加水分解性基を持つシランは基質と一本のオキサン結合を形成して境界層を形成します。加水分解性基を三つ持つシランは、堆積後、基質だけでなくお互いに結合してシロキサン (シルセスキオキサン) ポリマーを形成します。非酸化金属が基質の場合、ヒドロシランが使える可能性があり、脱水素反応によって基質に結合します。

垂直に配向する C10 やより長い置換基をもつシランはマイクロコンタクトプリンティングや他のリソグラフィーの手法に使われます。ここでのシランの役割は単に吸着の程度に差を作るだけですが、センサーの役割を持たせることも可能です。

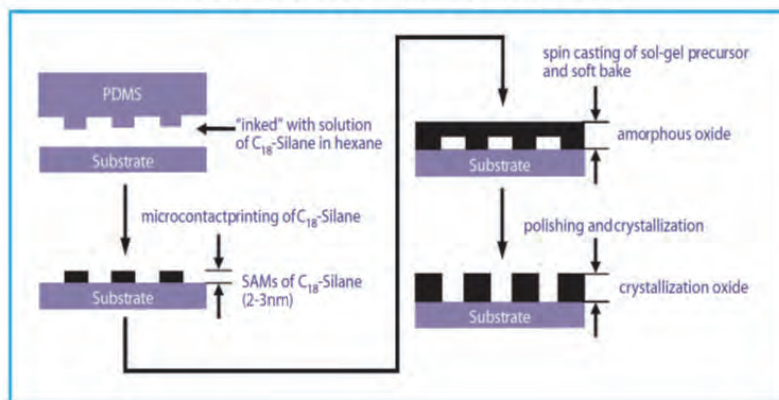
C₂₃ 順相クロマトグラフィーによるカルボン酸の分析



パッシブLCDでのシランによる液晶配向性



SAMを用いたマイクロコンタクトプリンティング



金属表面の修飾

シランをケイ酸質の基材に対して使うと最適な効果が得られます。一方、シランを金属基材に適用した場合の効果は様でなく、方法もさまざまです。金属によって4つの手法が取られていますが、成功の度合はまちまちです。すべての事例で、ダイポータルあるいはポリメリックシランを選択するほうが、一般的なトリアルコキシシランを用いるよりも望ましい結果が得られるようです。

アルミニウム、スズ、チタンのように水に安定な酸化物を表面に形成する金属

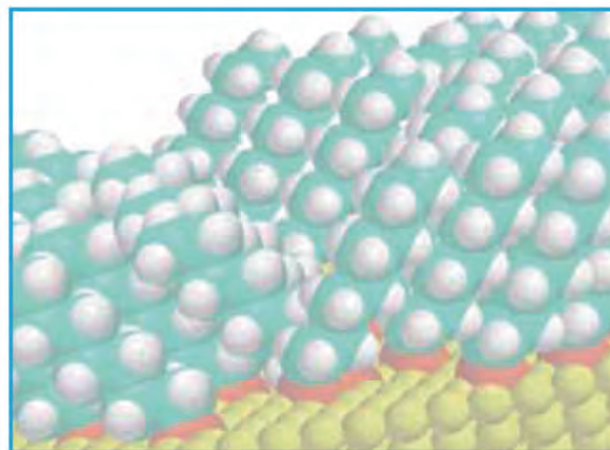
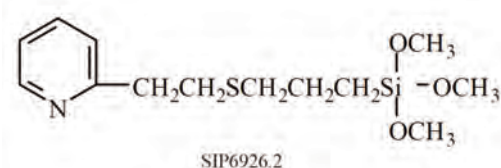
酸化された表面にあるヒドロキシ基は十分な反応性を有しており、ケイ酸質の基材に用いる条件でシランをカップリングすることができます。

鉄、銅、亜鉛のように水に不安定または強度に劣る酸化物を表面に形成する金属

酸化された表面は水に溶解して基材の腐食を進めるか、機械的強度に劣る非反応性の酸化物層を形成します。このような基材には2種類以上のシランを用いてカップリングします。一つはジアミン、ポリアミン、ポリカルボン酸などキレート作用を持つシランです。もう一つは、有機基材と反応する官能基を持つシランで、初めのシランと縮合反応させます。このとき選択したシランが、機能性ダイポータルまたはポリメリックシランでないときは、10～20%の非機能性ダイポータルシランを加えると強度が改善されます。

ニッケル、金などの貴金属のように表面に酸化物を形成しにくい金属

このような基材には、まずホスフィン、硫黄（メルカプト）、アミンの反応性の有機置換基を持つシランを結合させます。次いで、有機基材と反応する置換基を持つシランを初めのシランに縮合反応させます。このとき選択したシランが、機能性ダイポータルまたはポリメリックシランでないときは、10～20%の非機能性ダイポータルシランを加えると強度が改善されます。

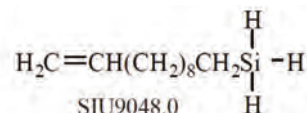


チタンに吸着したオクチルシラン

figure courtesy of
M. Banaszak-Holl

チタン、ジルコニウム、ニッケルのように表面に安定な水素化物を形成する金属

従来のシランカップリング剤の反応機構と著しく異なります。水素といわゆるアモルファス合金を形成する金属では、水素化ケイ素が吸着して金属表面と結合します。ほとんどの水素化ケイ素の機能性置換基はオクタシランのような単純な炭化水素基ですが、基材に有機物との適合性を与え、また基材の濡れ特性を大きく変化させます。水素化ケイ素も処理された金属も塩基あるいは白金のような貴金属が存在すると水素を遊離するので注意が必要です。



金属に使われるカップリング剤*			
金属	種類	可能性のある試薬	
銅	アミン	SSP-060	SIT8398.0
金	イオウリン	SIT7908.0 SID4558.0	SIP6926.2 SIB1091.0
鉄	アミン イオウ	SIB1834.0 SIB1824.6	WSA-7011 SIM6476.0
スズ	アミン	SIB1835.5	
チタン	エポキシ 水素化物	SIG5840.0 SIU9048.0	SIE6668.0
亜鉛	アミン カルボン酸	SSP-060 SIT8402.0	SIT8398.0 SIT8192.6

*これらのカップリング剤はほとんどの場合、他の機能性シランまたはダイポータルシランと併用します。

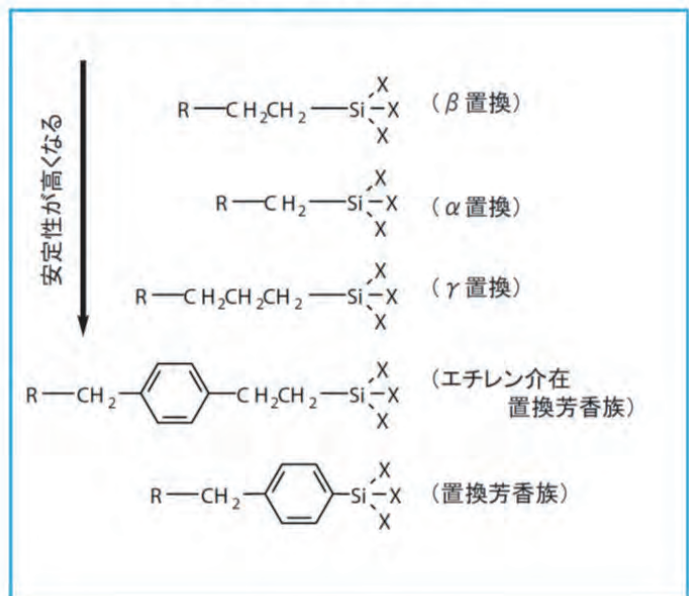
シランカップリング剤の熱安定性

シランカップリング剤の熱安定性の一般的な順を示します。市販されているほとんどのシランカップリング剤はケイ素原子から炭素原子3個隔てて有機官能基があるので、ガンマ置換シランと呼ばれます。ガンマ置換シランは十分な熱安定性があり、短時間の処理であれば350℃まで、160℃であれば長時間持続しても安定です。用途によっては、ガンマ置換シランの熱安定性が十分でないため、また、その他の理由によりガンマ置換シランが使えないことがあります。このような場合、シランの熱安定性をいくつかの指標で比較して、選択します。加水分解の熱重量分析のデータは基準として参考になります。置換基によっては熱安定性に影響するものがあります。電子吸引性置換基は熱安定性を減じます。正の電荷をもった置換基は熱安定性を増します。



携帯電話に使われるフレキシブル多層基板にはクロロメチル化芳香族シランを反応させたポリイミドフィルムが使われています。

シランの相対的な熱安定性



シランの熱安定性

SIA0025.0	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	220°
SIC2271.0	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	360°
SIM6487.4	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	395°
SIA0591.0	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	390°
SIA0588.0	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	435°
SIC2295.5	$\text{ClCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	495°
SIA0599.1	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	485°
SIT8042.0	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	530°

熱重量分析で乾燥加水分解物の重量が25%減少した温度

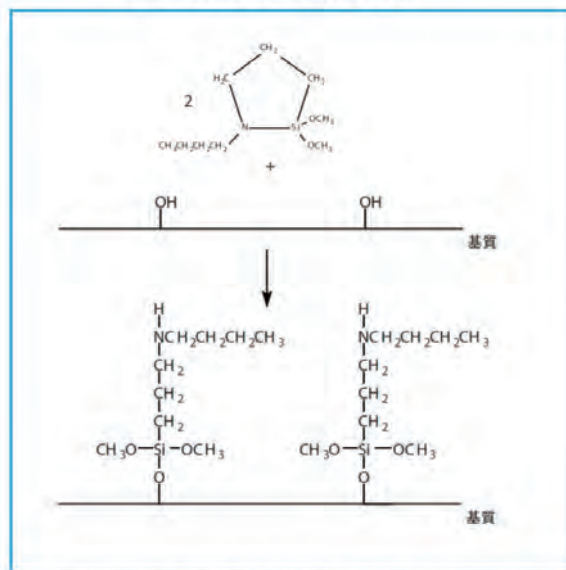
環状アザシラン

揮発性環状アザシランをヒドロキシ基が存在する表面の処理、特にナノ粒子や他のナノスケールの物質表面の処理に使うことに興味を持たれています。この用途では、機能性を持つ単分子層を高密度で形成させる必要があります。

環状アザシランはさまざまな基材のヒドロキシ基と、水を触媒とせず低温で開環して反応します。意義深いことは、反応による副生成物が生じないことです。

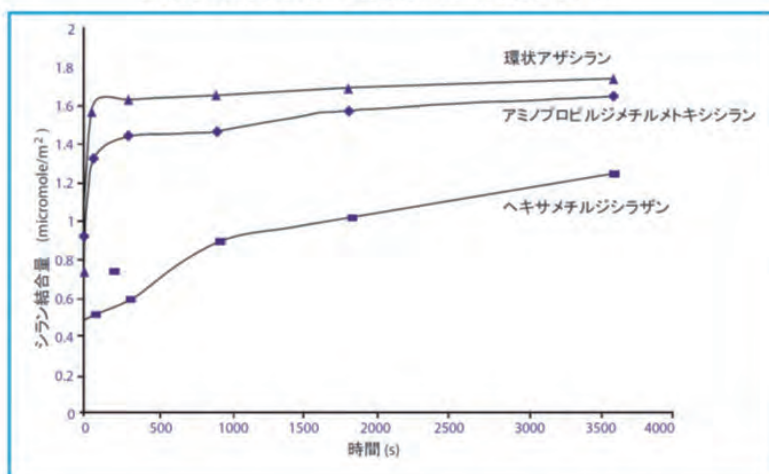
環状アザシランの反応は室温で、気相条件であっても迅速に進みます。また、アルコキシシランが反応しない条件、すなわち水素結合を形成していない孤立した水酸基とも室温で迅速に反応します。最もよく使われる3種類の環状アザシランの構造式を図に示します。

無水での環状アザシランの反応

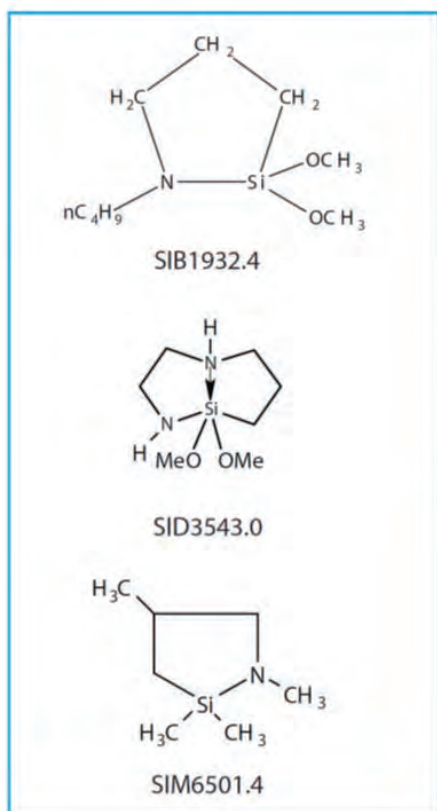


B. Arkles et al in Silanes and other Coupling Agents, Vol. 3, K Mittal ed VSP, 2004, p179.

焼結シリカに対する有機シランの反応の程度



M. Vedamuthu et al, J. Undergrad. Chem. Res., 1, 5, 2002

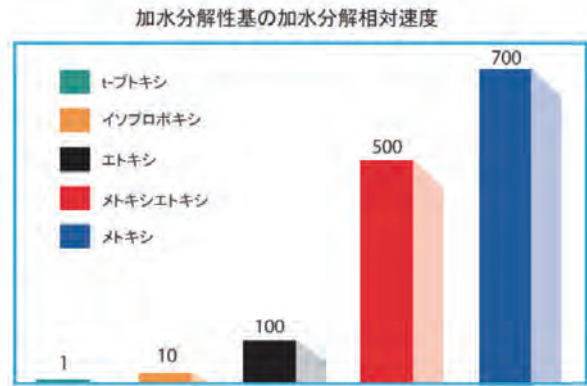
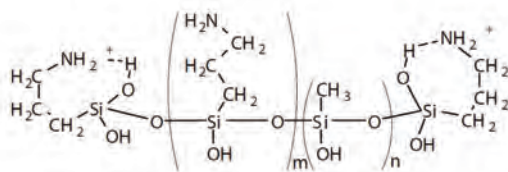


シラン水溶液、ウォーターボーンシラン

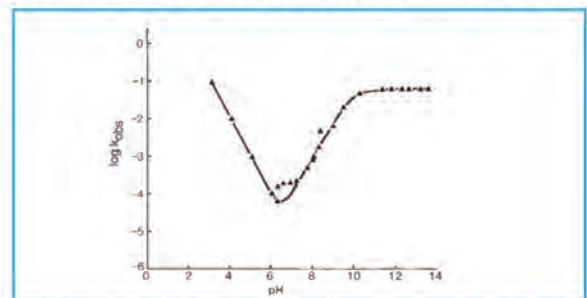
通常、アルコキシシランは表面を修飾する前に、加水分解されシラノール基を形成します。シラノールを持つシランは反応性が高い中間体で基材に結合します。原則的に、生成するシラノールが安定なシランは表面処理に適しています。シラノールは他のシラノールまたはアルコキシシランと縮合してシロキサンを形成します。これは水系の溶媒で処理した場合に見られます。ほとんどのアルコキシシランは水への溶解性が乏しいので、初めは2相に分離しています。加水分解が進むに伴い、反応性を持つシラノールからなる透明な一つの相になります。さらに時間が経過すると、シラノールが縮合してシロキサンとなるため溶液が濁ります。シロキサンの分子量が増加するとついには沈殿します。

アルコキシシランの加水分解と縮合は pH と触媒に依存します。水溶液を調製するとき、シロキサンオリゴマーが溶解度を超過して縮合する速度よりも、加水分解速度がかなり速くなるように工夫します。他に考慮することは、溶液にするための時間と、副生成物の反応性、毒性、引火性です。アルコールが副生するか、またはあらかじめアルコールを加えた系では、モノマーに都合のいい平衡になるため安定なシラン水溶液が得られます。

ウォーターボーンカップリング剤を使うと、揮発性化合物や可燃性アルコールといった副生物は生じません。ほとんどのウォーターボーンシランは水酸基に富むシルセスキオキサンコポリマーと定義することができます。ウォーターボーンシランは金属に対するプライマー、アクリルラテックスシーラントの添加剤、ケイ酸表面のカップリング剤として使われます。

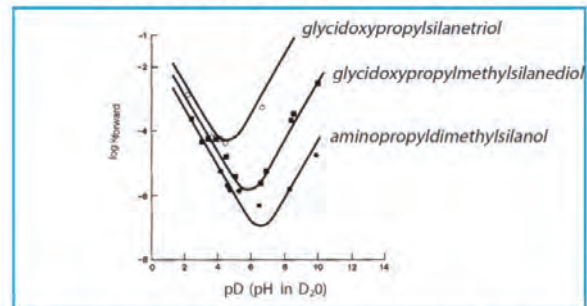


フェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラノールの加水分解反応性



F. Osterholtz et al in Silanes and Other Coupling Agents ed K. Mittal, VSP, 1992, p119

ジシロキサンに対するシラノールの縮合反応性



E. Pohl et al in Silanes Surfaces and Interfaces ed., D. Leyden, Gordon and Breach, 1985, p481.

ウォーターボーン シルセスキオキサン オリゴマー

コード番号	機能的置換基	モル%	分子量	溶液中の濃度 (重量%)
WSA-7011	アミノプロピル	65-75	250-500	25-28
WSA-9911	アミノプロピル	100	270-550	22-25
WSA-7021	アミノエチルアミノプロピル	65-75	370-650	25-28
WSAV-6511	アミノプロピル、ビニル	60-65	250-500	25-28

マスクドシランー反応性を潜在化したシラン

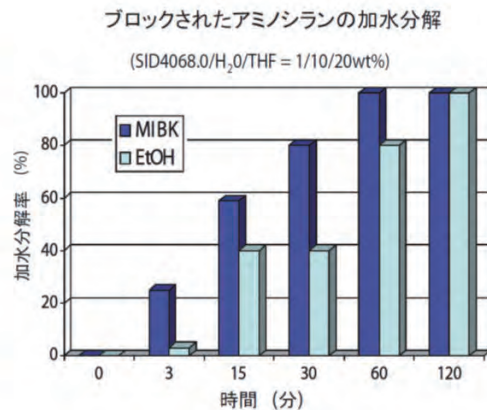
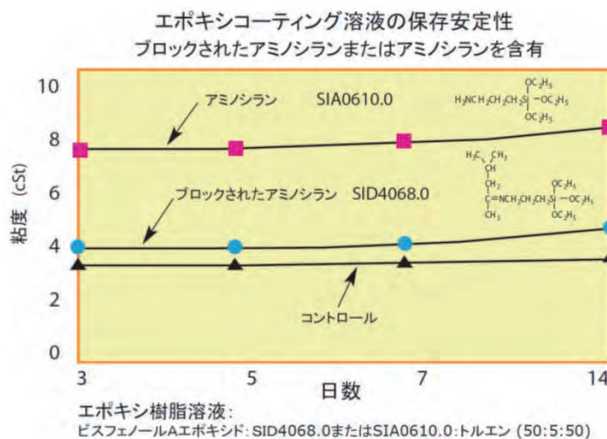
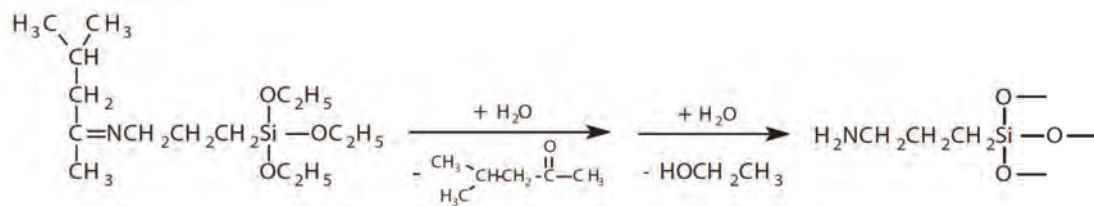
粘着や接着において、基材と接着マトリクスが接触している時だけその結合力が最大となるようシランカップリング剤の有機置換基の反応性の発現を調節しなければならないことがあります。エポキシ接着剤では、シランと樹脂が先に反応してしまい、接着剤が基材を濡らすことができなくなるほど粘度が増してしまうことを防ぐ必要があります。また、コンポジット作製のためにあらかじめ処理してあるフィラーでは、熔融混練、架橋の前に湿気と早期に反応してしまうことを防ぐ必要があります。このため、有機シランの反応性をマスクして安定に保存できる状態にしておき、湿度により、または、接着やコンポジット形成時の熱により反応性が発現するように工夫されています。

マスクされたシランー水分による機能発現

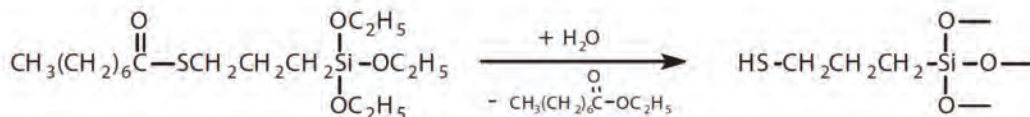
1液型のエポキシ系接着剤やコーティング剤ではジメチルブチリデンで保護されたアミノシランが使われます。

これらの製品は優れた保存安定性を持つとともに、基材表面の水分や湿気により活性化されます。

保護基の脱離は数分で起こり始め、拡散する厚みが1mm未満であれば2時間以内に完了します。



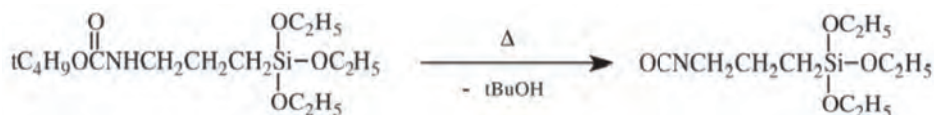
フィラーの吸着水を使うこともできます。アルコールとともに保護基も離脱して有機官能基の反応性が発現します。



マスクされたシランー熱による機能発現

イソシアネートはしばしば高温雰囲気での結合または融解プロセスでその反応性を発現させて樹脂と反応させます。

保護基が脱離する温度は通常 160 ~ 200℃です。

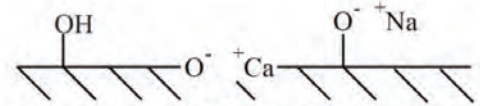


シラン処理が困難な基質

シランカップリング剤はヒドロキシ基を表面にもつ無機物質に使うことが一般に推奨されます。ヒドロキシ基とシランは反応して安定なオキサン結合を形成します。炭酸カルシウム、銅や鉄の合金、リン酸やナトリウム含量が多いガラスはシランカップリング剤の基質には向いていません。しかしながら他によい方法がない場合、ケイ素原子を結合させる代わりにシランカップリング剤の有機官能基の反応性、膜形成能、架橋能を利用して基材に結合させます。この方法では2種類またはそれ以上のカップリング剤を用います。炭酸カルシウムのフィラーや大理石はシランカップリング剤と安定な結合を作りませんが、ダイポーダルシランやテトラエトキシシランを反応性有機シランに混合して用いるとシランの結合性がしばしば増します。この結合のメカニズムは次のように考えられています。これらのシランは低分子でありその表面エネルギーが低いので表面に広がり薄い膜となり多孔質基材に浸透します。次いで架橋が起こりシリカに富む部分を内包する網状組織ができます。この網状組織はケイ素系基質と同じように反応します。また、大理石や炭酸カルシウムを含む基材を処理するときに酸無水物反応性シランを加えておくのも効果があります。反応時にジカルボン酸がカルシウムイオンと塩を形成します。

金属や金属酸化物にはジアミンやジカルボン酸のようなキレート配位する官能基を持つ有機シランが強く吸着します。第二のシランとして、有機物質と反応するシランと混合して使います。金やロジウムのような貴金属はホスフィンやメルカプタンを官能基に持つ有機シランと弱い配位結合を形成します。

リン酸やナトリウムを高濃度で含むガラスはしばしばやっかいな基質となります。主要な無機成分はシリカなのでシランカップリング剤と容易に反応するように思われます。しかしながら、アルカリ金属とリン酸はケイ素と加水分解に安定な結合を形成しないうえ、ケイ素-酸素結合の解裂および再分布を触媒します。このような基材にカップリングさせるためには、まず蒸留水を用いて表面からイオンを抽出します。そして、反応性有機シランに疎水性のダイポーダルまたはマルチポーダルシランを混ぜて使います。場合によっては、基材と反応する部位を複数持つポリマーを結合したシランを使います。ポリエチレンジアミン反応性シランは水系の条件で高ナトリウムガラスに結合させることができます。



水素結合を形成していないヒドロキシ基が少ない基材では、高濃度のカルシウム、アルカリ金属、リン酸はシランカップリング剤との反応に競合します。

表面にある不純物の除去

安定な結合を得るには、基材表面からナトリウム、カリウム、カルシウムなどの非結合金属イオンを取り除くことが必要不可欠です。これに留意して基材を選択します。コロイド状シランではメタケイ酸ナトリウムから調製したものより、テトラエトキシシランから調製したものが適しています。ガラスは製造過程で不純物を表面に濃縮する傾向があります。ガラスに含まれるナトリウムの濃度が、バルクとしては許容濃度の範囲であったとしても、表面では桁違いに高くなるのがしばしばあります。表面の不純物を減らすには、5%塩酸に4時間浸漬します。脱イオン水ですすいだのち、脱イオン水に一晩浸漬してから乾かします。等電点の高い酸化物は二酸化炭素を吸着して炭酸塩を作りますが、高温で真空ベーク処理をすることで取り除くことができます。

ヒドロキシ基の濃度を増やす

シリカやガラスのヒドロキシ基の機能性を高めるには、50%硫酸と30%過酸化水素の1:1混合液に30分浸漬します。蒸留水、ついでメタノールですすいだのち風乾します。もし、ナトリウムの混入が問題とならなければ、5%過硫酸ナトリウム水溶液中で煮沸し、アセトンですすぐ別法¹⁾を推奨します。

1. K. Shirai et al, J. Biomed. Mater. Res. 53, 204, 2000.

無水条件での触媒反応

ヒドロキシ基は水素結合を介さずメトキシシランと室温でゆっくりと反応します。エトキシシランは基本的に反応しません。反応を促進するには、エステル交換反応触媒や基材のヒドロキシ基に水素結合して酸性度を増す試薬を加えます。エステル交換反応触媒にはジブチルジアセトキシスズのようなスズ化合物、チタンイソプロポキシドのようなチタン化合物があります。エステル交換反応触媒をシランに対して2-3%(w/w)加えると、多くの場合、反応と堆積が効果的に促進されます。別法として、基材に対して0.01-0.5%(w/w)のアミンを、予め溶媒に添加しておくか、シランと同時に溶媒に添加します。ブチルアミンのような揮発性の第一級アミンも使用できますが、ベンジルジメチルアミンのような第三級アミン、エチレンジアミンのようなジアミンと同じ効果はありません。効果的なアミンほど反応後取り除くのが難しくなります¹⁾。

1. S. Kanan et al, Langmuir 18, 6623, 2002.

水プラズマと水蒸気酸化によるヒドロキシル化

さまざまな金属や金属酸化物は、ケイ素やケイ素酸化物も含めて、高いエネルギー状態のH₂O/O₂、たとえば1050°Cの水蒸気や水プラズマに曝すと表面のヒドロキシ基の濃度が高くなります¹⁾。

1. N. Alcantar et al, in "Fundamental & Applied Aspects of Chemically Modified Surfaces" ed. J. Blitz et al, 1999, Roy. Soc. Chem., p212.

シランカップリング剤の使用法

アルコール水溶液として反応させる方法は表面をシリル化するのに最も手軽な方法です。

95% エタノール / 5% 水溶液に酢酸を加えて pH を 4.5 ~ 5.5 にした溶液を調製します。この溶液にシランカップリング剤を濃度が 2% になるよう攪拌しながら加えます。5 分間攪拌を続けて加水分解させシラノールを生成させます。処理する材料が大きい（ガラス板など）場合、材料を溶液に浸してゆっくりと混ぜ 1 ~ 2 後に取り出します。取り出した材料はエタノールにさっと通して過剰のカップリング剤をすぎます。処理する材料が粒子（フィラーや担体）の場合、溶液中で 2 ~ 3 分攪拌したのち、デカンテーションにより溶液を除きます。粒子はエタノールで 2 回軽く洗います。110℃で 5 ~ 10 分または室温（相対湿度 60%）で 24 時間置くと、シラン層が硬化します。

水溶液として反応させる方法はガラス繊維の大量処理に使われています。アルコキシシランを 0.5 ~ 2.0% の濃度になるよう水に溶解します。溶解度の低いシランの場合、あらかじめ水に非イオン性の界面活性剤を 0.1% の濃度になるよう加えておきシランを分散させます。アミノ基を持たないシランの場合、酢酸で pH を 5.5 に調整します。溶液を材料にスプレーするか、材料を溶液に浸漬します。110 ~ 120℃で 20 ~ 30 分置き硬化させます。シラン水溶液の安定性は単純なアルキルシランで数時間、アミノシランで数週間と多様です。長鎖アルキルや芳香族シランのように水溶性に乏しい化合物を、この方法で反応させるには限界があります。水は蒸留水を使う必要はありませんが、フッ素イオンを含む水は使えません。

パウダー（フィラーなど）のバルク処理にはシランをスプレーします。シランの必要量があらかじめ分かっていること、フィラーにシランの加水分解に十分な吸着水があることが前提条件です。シランを 25% の濃度になるようアルコールに溶解します。パウダーをコーンミキサーのような強力な混合機に入れます。攪拌されているパウダーに溶液をスプレーします。通常この作業は 20 分以内に終わります。直接乾燥法が効果的です。もしフィラーをトレイ上で乾燥する場合は、熱と空気の流れにより表層にあるフィラーに溜まりや剥がれが起きないように注意する必要があります。

インテグラルブレンド法は複合材料を調製するときに使われます。この方法ではシランは単に添加剤として使われます。アルコキシシランまたはシラザンをポリマーとフィラーのドライブレンドに加えて複合材料を調製します。通常、混合物全体重量の 0.2 ~ 1.0wt% に相当するシランをアルコールをキャリアーとしてスプレーして分散させます。この方法では、分散しないフィラーはシランを添加すると凝集を起こすため好ましくありません。混合物を短時間ドライブレンドしたのち、熔融混練します。最適な特性を得るには、熔融混練の際、真空脱気によりシラン反応の副生成物を除くことが必要です。分散する前のシランに 0.5 ~ 1.0% のチタン n- ブトキシドまたはベンジルジメチルアミンを加えると特性が向上することがあります。

無水溶液として反応させる方法はクロロシラン、メトキシシラン、アミノシラン、環状アザシランを用いて微粒子やナノ物質を処理するのに使われます。トルエン、テトラヒドロフラン、液体炭化水素にシラン濃度が 5% となるよう溶解します。処理する基材とともに溶液を 12 ~ 24 時間還流します。処理後の基材は溶媒で洗い、風乾または防爆オープン内で溶媒をとばします。硬化のための処理は不要です。クロロシランの塩素は基材の表面シラノールによる求核反応により直接置換されます。もし単分子層を形成したいときは、基材をあらかじめ 150℃で 4 時間乾燥しておきます。基材に吸着水があると被覆に固まりができます。この方法は大量処理するには扱いにくく、再現性よく処理するには厳密なコントロールが必要です。モノクロロシランを用いると被覆の再現性が向上します。

クロロシランはアルコール溶液にして反応させることができます。無水エタノールまたは無水イソプロパノールを使います。クロロシラン濃度が 2 ~ 5% となるようアルコールに加えます。クロロシランはアルコールと反応して、アルコキシシランと塩酸を生成します。反応の進行は塩酸の放出が終わることで分かります。溶液を温める（30 ~ 40℃）と反応を促進することができます。塩酸の一部がアルコールと反応して少量のハロゲン化アルキルと水が生成します。この水によりアルコキシシランからシラノールが生成します。このシラノールが基質に縮合します。処理した基材は 110℃で 5 ~ 10 分置くと、室温で 24 時間置き硬化させます。



図1. 粉末をスラリーとして反応させる装置
反応後、フィルターによる分離と乾燥が必要



図2. 真空回転乾燥機
粉末スラリーの乾燥に使われます。



図3. 強制攪拌バー付き V 型ブレンダー
粉体をシラン処理するときに使います。

シランカップリング剤の使用法

気相蒸着

シランは無水の非プロトン性条件で化学気相蒸着法により塗布することができます。この方法は単分子層を作るのに好んで使われます。条件が整えば、ほとんどすべてのシランを気相状態で基材と反応させることができます。一般には 100℃での蒸気圧が 5torr より大きいシランがよく使われます。密封されたチャンバー内で、シランのリザーバーの上または近傍に基材を保持して、蒸気圧が 5mmHg となるまでリザーバーを加熱するかシランの蒸発が始まるまで減圧します。さらに別の方法として、シランをトルエンに溶解し、トルエンの還流による分圧の寄与を利用してシランを気相状態にします。通常、基材の温度を 50～120℃に保ち反応を促進させます。環状アザシランの蒸着は最も早く進み、通常 5 分以内に完了します。アミン反応性シランは触媒がなくても早く (30 分) 堆積します。その他のシランは長い反応時間を要し、通常 4-24 時間かかります。触媒量のアミンを加えると反応が促進します。

スピナーオン

スピナーオンの方法は、加水分解が起こる条件で塗布して多分子層を形成させてシランの機能性を最大限持たせる目的にも、無水の状態で反応させて単分子層を形成させる目的にも使われます。加水分解条件での反応には 2～5% 溶液を用意します (「アルコール水溶液として反応させる方法」を参照)。回転数は 500rpm 程度と低くします。スピン法で塗布したのち 3～15 分置いてからすすぎます。無水条件での反応では、メトキシプロパノールまたはエチレングリコールモノアセテート (EGMA) のような溶媒を使います。非プロトン性の系ではトルエンまたは THF を使います。窒素ガスでパージしながら低い回転数でシラン溶液を塗布します。単分子層のみを形成させたいときは基材を 50℃に加熱します。相対湿度 55% の大気圧室温でスピナーオンして、ある一定数に制限した多分子層を形成させることもあります。

スプレーによる方法

スプレーのための処方是最終目的によってさまざまです。建造物や石造物にはアルコール溶液や連続して加水分解が起こる水溶液にして散布します。シラン溶液に酢酸のような酸触媒を加えておき、水流によるベンチュリ効果 (アスピレーター) で水と混合すると効率よく連続的に加水分解することができます。繊維やファイバーガラスの処理には、安定な水溶液、一定時間 (4～8 時間程度) 安定なシラン混合物、またはエマルジョンとして塗布します。サイジング剤のようにポリ酢酸ビニルやポリエステルを混合したのも同様です。

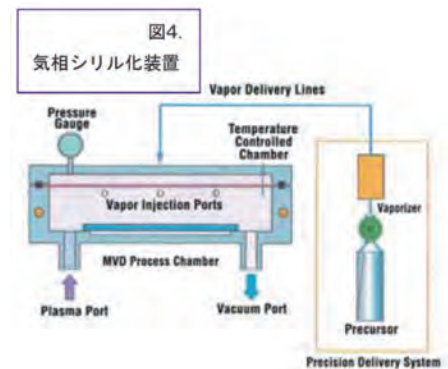


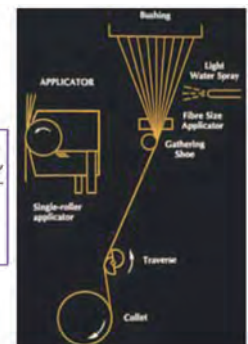
図5. ウエハーのスピコート



図6. スプレー塗布
大きな構造物をシラン処理するのに適しています。



図7. スプレーとコンタクトローラー
ガラス繊維のシラン処理に使われます。



疎水性シラン選択ガイド

対象シラン化合物は、商品コードを記載しています。化学名、構造式等の詳細は総合カタログをご参照ください。

メチルシラン 疎水性が非常に高い、熱に安定性(425°Cまで)、600°Cでの使用報告あり、揮発性

加水分解性基	3 加水分解性基	2 加水分解性基	1 加水分解性基
クロロ	SIM6520.0	SID4120.0	SIT8510.0
メトキシ	SIM6560.0	SID4123.0	SIT8566.0
エトキシ	SIM6555.0	SID4121.0	SIT8515.0
プロポキシ	SIM6579.0		SIT8568.0
メキシアルコキシ	SIM6585.0		SIM6492.8
アセトキシ	SIM6519.0	SID4076.0	SIA0110.0
ジメチルアミン	SIT8712.0	SIB1072.0	SID3605.0
アミン	SIT8710.0	SIB1068.0	SID3398.0
シラザン(NH)		SIH6102.0	SIH6110.0
オキシム	SIM6590.0		

メチル-シロキサニル シラン

加水分解性基	3 加水分解性基	2 加水分解性基	1 加水分解性基
ケイ素 2 原子			
クロロ	SIT8572.6	SID3372.0	
エトキシ		SIT7534.0	
アセトキシ			SIP6717.0
ケイ素 3 原子			
クロロ		SID3360.0	
メトキシ			SIB1843.0
エトキシ		SID3394.0	
クロロ		SIB1837.0	
ポリシロキサンオリゴマー			
クロロ		DMS-K05	
メトキシ		DMS-XM11	
エトキシ		DMS-XE11	
アミン/シラザン		DMS-N05	
シラノール		DMS-S12	
特別な性能を持つシラン			
水素化物			SID4125.0
クロロ			SIT8719.5
メトキシ	SID4236.0		

疎水性シラン選択ガイド

直鎖アルキルシラン				
	加水分解性基	3 加水分解性基	2 加水分解性基	1 加水分解性基
C2	疎水性、プラスチックのフィラーとして使われる多孔質鉱物粉末の処理			
	クロロ	SIE4901.0	SIE4896.0	SIE4892.0
	メトキシ	SIE4901.4		
	エトキシ	SIE4901.2		
	アセトキシ	SIE4899.0		
C3	疎水性、プラスチックのフィラーとして使われる多孔質鉱物粉末の処理			
	クロロ	SIP6915.0	SIP6912.0	SIP6910.0
	メトキシ	SIP6918.0	SIP6914.0	SIP6911.0
	エトキシ	SIP6917.0		
	アミン/シラザン			SID4591.0
C4	中程度の疎水性、多孔質構造体に浸透、最小限の有機高分子鎖形成能			
	クロロ	SIB1982.0		SIB1934.0
	メトキシ	SIB1988.0		
	アミン/シラザン			SIB1937.0
C5	中程度の疎水性、最小限の有機高分子鎖形成能			
	クロロ	SIP6720.0		
	エトキシ	SIP6720.2		
C6	中程度の疎水性、中程度の有機高分子鎖形成能			
	クロロ	SIH6167.0	SIH6165.6	
	メトキシ	SIH6168.5		
	エトキシ	SIH6167.5		
C7	中程度の疎水性、中程度の有機高分子鎖形成能			
	クロロ	SIH5846.0	SIH5845.0	
C8	疎水性、中程度の有機高分子鎖形成能、一般に最も経済的			
	クロロ	SIO6713.0	SIO6712.0	SIO6711.0
	メトキシ	SIO6715.5		SIO6711.1
	エトキシ	SIO6715.0	SIO6712.2	
	アミン			SIO6711.3
	シラザン (NH)			SID4404.0
C10	疎水性、多孔質体の表面に集中			
	クロロ	SID2663.0	SID2662.0	SID2660.0
	エトキシ	SID2665.0		
C11	疎水性、多孔質体の表面に集中、自己組織化単分子膜形成			
	クロロ	SIU9050.0		
C12	疎水性、多孔質体の表面に集中、自己組織化単分子膜形成			
	クロロ	SID4630.0	SID4628.0	SID4627.0
	エトキシ	SID4632.0	SID4629.0	
C14	疎水性、多孔質体の表面に集中、自己組織化単分子膜形成			
	クロロ	SIT7093.0		
C16	疎水性かつ親油性被膜を形成、室温で液体、自己組織化単分子膜形成			
	クロロ	SIH5920.0		
	メトキシ	SIH5925.0		
	エトキシ	SIH5922.0		

疎水性シラン選択ガイド

直鎖アルキルシラン(続き)

加水分解性基	3 加水分解性基	2 加水分解性基	1 加水分解性基
C18 疎水性かつ親油性被膜を形成しパラフィン溶媒と完全に混和、自己組織化単分子膜形成			
クロロ	SIO6640.0	SIO6625.0	SIO6615.0
メキシ	SIO6645.0	SIO6629.0	SIO6618.0
エトキシ	SIO6642.0	SIO6627.0	
アミン			SIO6617.0
—	SIS6952.0/PPI-GC18		
C20 疎水性かつ親油性被膜を形成、室温で固体			
クロロ	SIE4661.0		
C20-24 疎水性かつ親油性被膜を形成、室温で固体			
クロロ	SID4621.0	SID4620.0	
C26-34 疎水性かつ親油性被膜を形成、室温で固体			
クロロ	SIT8048.0		SIT8045.0

フッ素置換直鎖アルキルシラン

加水分解性基	3 加水分解性基	2 加水分解性基	1 加水分解性基
C3 中程度の極性を持つ疎水性被膜を形成			
クロロ	SIT8371.0	SIT8369.0	SIT8364.0
メキシ	SIT8372.0	SIT8370.0	
アミン/シラザン			SIB1828.4
C6 疎水性被膜を形成			
クロロ	SIN6597.6	SIN6597.5	SIN6597.3
メキシ	SIN6597.7		
エトキシ	SIN6597.65		
アミノ	SIN6597.4		
C8 疎水性かつ撥油性被膜を形成			
クロロ	SIT8174.0	SIT8172.0	SIT8170.0
メキシ	SIT8176.0		
エトキシ	SIT8175.0		
C10 非常に表面エネルギーの低い撥油性被膜を形成			
クロロ	SIH5841.0	SIH5840.6	SIH5840.4
メキシ	SIH5841.5		
エトキシ	SIH5841.2		
C12			
クロロ	SIH5840.25		

疎水性シラン選択ガイド

分岐、環状アルキルシラン				
	加水分解性基	3加水分解性基	2加水分解性基	1加水分解性基
C3	イソプロピル			
	クロロ		SII6463.0	SII6462.0
C4	イソブチル ¹⁾ 、t-ブチル ²⁾			
	クロロ	SII6453.0 ¹⁾		SII6452.5 ¹⁾
	メトキシ	SII6453.7 ¹⁾	SII6452.8 ¹⁾	
	エトキシ	SII6453.5 ¹⁾		
	クロロ	SIB1985.0 ²⁾	SIB1972.2 ²⁾	SIB1935.0 ²⁾
C5	シクロペンチル			
	クロロ	SIC2555.0		
	メトキシ	SIC2557.0		
C6	3,3-ジメチルブチル ¹⁾ 、テキシル ²⁾ 、シクロヘキシル ³⁾			
	クロロ	SID4069.0 ¹⁾		SID4065.0 ¹⁾
	クロロ	SIT7906.6 ²⁾		SIT7906.0 ²⁾
	クロロ	SIC2480.0 ³⁾	SIC2468.0 ³⁾	SIC2465.0 ³⁾
	メトキシ	SIC2482.0 ³⁾	SIC2469.0 ³⁾	
C7	ノルボルネン ¹⁾ 、シクロヘキシルメチル ²⁾			
	クロロ	SIB0997.0 ¹⁾		SIB0994.0 ¹⁾
	メトキシ	SIC2470.0 ²⁾		
C8	イソオクチル ¹⁾ 、シクロオクチル ²⁾			
	クロロ	SII6457.0 ¹⁾		SII6456.6 ¹⁾
	メトキシ	SII6458.0 ¹⁾		
	エトキシ	SII6457.5 ¹⁾		
	クロロ	SIC2490.0 ²⁾		
C10	メチルピナン			
	クロロ			SID4074.0
C12	アダマンチルエチル			
	クロロ	SIA0325.0		
C16	ペンタデカン			
	クロロ	SIT8162.4		
C18	(ジ-n-オクチルメチルシリル)エチル			
	クロロ	SID4401.5		SID4401.0
C24	11-メチルトリコサン			
	クロロ			SIC2266.5
C28	13-メチルヘプタコサン			
	クロロ	SIT8162.0		SIC2266.0

疎水性シラン選択ガイド

フェニルー、フェニルアルキルーシラン

加水分解性基	3 加水分解性基	2 加水分解性基	1 加水分解性基
スペーサー原子数=0 中程度の疎水性、加水分解物は 325℃まで安定、UV・放射線に耐性			
クロロ	SIP6810.0	SIP6738.0	SIP6728.0
メトキシ	SIP6822.0	SIP6740.0	
エトキシ	SIP6821.0	SIP6739.0	SIP6728.4
アセトキシ	SIP6790.0		
オキシム/アミン	SIP6826.5	SIP6736.8	
スペーサー原子数=1			
クロロ	SIB0970.0	SIP6738.5	SIB0962.0
エトキシ	SIB0971.0		
クロロ	SIP6813.0		
スペーサー原子数=2 フェニル置換体よりも疎水性、耐酸性が高い			
クロロ	SIP6722.0	SIP6721.5	SIP6721.0
メトキシ	SIP6722.6		
アミン/シラザン		SIM6512.5	SIP6721.2
スペーサー原子数=3			
クロロ		SIP6744.0	SIP6743.0
スペーサー原子数=4			
クロロ	SIP6724.9	SIP6724.8	SIP6724.7
クロロ	SIP6723.3	SIP6723.25	SIP6723.2
スペーサー原子数>4			
クロロ	SIP6736.4		
クロロ	SIP6723.4		SIP6736.3

置換フェニルー、フェニルアルキルーシラン

加水分解性基	3 加水分解性基	2 加水分解性基	1 加水分解性基
スペーサー原子数=0、p-トリル置換、フェニル置換よりも高い疎水性を示す、パーオキシドにより架橋できる			
クロロ	SIT8040.0	SIT8035.0	SIT8030.0
メトキシ	SIT8042.0		
スペーサー原子数=2、p-メチルフェネチル置換 ¹⁾ 、エチルフェネチル置換 ²⁾ 、p-(t-ブチル)フェネチル置換 ³⁾			
メチル/クロロ		SIM6511.0 ¹⁾	
エチル/メトキシ	SIE4897.5 ²⁾		
t-ブチル/クロロ	SIB1973.0 ³⁾		SIB1972.5 ³⁾
スペーサー原子数=3、3-(p-メトキシフェニル)プロピル置換			
クロロ	SIM6492.5	SIM6492.4	

疎水性シラン選択ガイド

ナフチルシラン

加水分解性基	3 加水分解性基	2 加水分解性基	1 加水分解性基
1-ナフチル置換 ¹⁾ 、1-ナフチルメチル置換 ²⁾			
メトキシ	SIN6597.0 ¹⁾		
クロロ	SIN6596.0 ²⁾		

特殊な芳香族シラン

加水分解性基	3 加水分解性基	2 加水分解性基	1 加水分解性基
スペーサー原子数=0、m-フェノキシフェニル置換			
クロロ			SIP6723.0
スペーサー原子数=4、p-ノニルフェノキシプロピル置換			
クロロ			SIN6598.0

ジアルキルシラン

加水分解性基	2 加水分解性基
C2, C2 : ジ-エチル置換	
クロロ	SID3402.0
エトキシ	SID3404.0
C3, C3 : ジ-イソプロピル置換	
クロロ	SID3537.0
メトキシ	SID3538.0
C4, C4 : ジ-n-ブチル置換 ¹⁾ 、ジ-イソブチル置換 ²⁾	
クロロ	SID3203.0 ¹⁾
メトキシ	SID3214.0 ¹⁾
メトキシ	SID3530.0 ²⁾
エトキシ	SID3528.0 ²⁾
C4, C3 : イソプロピル・イソブチル置換	
メトキシ	SII6452.6
C5, C5 : ジ-シクロペンチル置換	
クロロ	SID3390.0
メトキシ	SID3391.0
C6, C6 : ジ-n-ヘキシル置換 ¹⁾ 、ジ-シクロヘキシル置換 ²⁾	
クロロ	SID3510.0 ¹⁾
クロロ	SID3382.0 ²⁾
C8, C8 : ジ-n-オクチル置換	
クロロ	SID4400.0

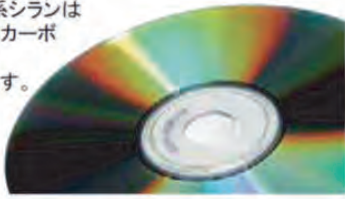


アクリレート
シランは
歯科用修復
コンポジットに
使われず。

熱硬化性樹脂に適するシランカップリング剤 選択チャート

	カップリング剤の種類	初期検討に推奨する化合物
アクリル、UV硬化 $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{H}}{\overset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{OCH}_3 \right]_n$	アクリレート ビニル/オレフィン	SIA0200.0 SIM6487.4 SIS6964.0
ジアリルフタレート $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOCCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	アミン ビニル/オレフィン	SIA0591.0 SIS6964.0 SIA0610.0
エポキシ $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{H}_2\text{O} \left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{H}_2\text{O} \right]_n \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{H}_2\text{O}$	アミン 酸無水物 エポキシ	SIA0591.0 SIT8192.6 SIG5840.0 SIT8398.0
エポキシ、UV硬化 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O})_2$	アミン エポキシ	SIA0591.0 SIE4668.0 SIT8398.0 SIE4670.0
ポリイミド $\left[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)_2 \right]_n$	アミン ハロゲン ダイポードル	SIA0599.2 SIC2295.5 SIB1833.0 SIA0591.0 SIC2296.2
フラン $\left[\text{C}_5\text{H}_4\text{O}-\text{CH}_2-\text{O} \right]_n$	アミン エポキシ	SIA0611.0 SIG5840.0 SIA0599.0
メラミン $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{NH}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2)-\text{NHCH}_2\text{OCH}_3$	アミン ヒドロキシル ダイポードル	SIA0611.0 SIB1140.0 SIB1833.0 SIA0599.0 SIT8717.0
パリレン $\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$	ハロゲン ビニル/オレフィン ダイポードル	SIC2295.5 SIS6990.0 SIB1832.0 SIM6487.4 VMM-010
フェノール-ホルムアルデヒド $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{CH}_2\text{OH})$	アミン エポキシ	SIA0611.0 SIE4670.0 SIT8187.5 SIG5840.0
メタクリル酸メチル(注型重合) $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{H}}{\overset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{OCH}_3 \right]_n$	アクリレート アミン	SIM6487.4 SIB1828.0 SIA0200.0
不飽和ポリエステル $\left[\text{COCH}=\text{CHCOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} \right]_n$	アクリレート ビニル/オレフィン	SIM6487.4 SIS6994.0 SIV9112.0
尿素-ホルムアルデヒド $\text{HOCH}_2\text{NHCNHC}(\text{O})\text{H}_2\text{NHCNHC}(\text{O})\text{H}_2\text{OH}$	アミン ヒドロキシ	SIA0610.0 SIB1140.0 SIU9055.0
ウレタン $\left[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHO}(\text{CH}_2\text{CHO})_n\text{CH}_2\text{CH} \right]_n$	アミン イソシアネート イオウ	SIA0610.0 SII6455.0 SIM6476.0 SIM6500.0

ジアミン系シランは
CDのポリカーボ
ネートに
使われます。



熱可塑性樹脂に適したシランカップリング剤 選択チャート

		カップリング剤の種類	初期検討に推奨する化合物	
ポリアセタール	$\left[\text{CH}_2\text{O} \right]_n$	ビニル/オレフィン	SIS6994.0	
ポリアクリル酸	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n$	アミン	SIU9058.0	SIA0610.0
ポリアミド	$\left[\text{NH}(\text{CH}_2)_m\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} \right]_n$	アミン ダイポードル 水性シラン	SIA0610.0 SIB1834.1 WSA-7011	SIA0614.0 SSP-060
ポリアミド-イミド	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array} \right]_n$	アミン ハロゲン	SIA0610.0 SIC2295.5	
ポリブチレンテレフタレート	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array} \right]_n$	アミン イソシアネート	SIA0610.0 SII6455.0	
ポリカーボネート	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array} \right]_n$	アミン	SIA0591.0	SIA0610.0
ポリエーテルケトン	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array} \right]_n$	アミン ダイポードル	SIA0591.0 SIT8717.0	
ポリエチレン	$\left[\text{CH}_2\text{CH}_2 \right]_n$	アミン ビニル/オレフィン	SIA0591.0 SSP-055	SIT8398.0 SIV9112.0
ポリフェニレンスルフィド	$\left[\text{C}_6\text{H}_4\text{S} \right]_n$	アミン ハロゲン イオウ	SIA0605.0 SIC2295.5 SIM6476.0	
ポリプロピレン	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH} \end{array} \right]_n$	アクリレート アジド ビニル/オレフィン	SIM6487.4 SIA0780.0 VEE-005	SSP-055
ポリスチレン	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	アクリレート ダイポードル	SIM6487.4 SIB1831.0	
ポリスルホン	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array} \right]_n$	アミン	SIA0591.0	SIU9055.0
ポリビニルブチラル	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	アミン	SIA0611.0	SIU9058.0
ポリ塩化ビニル	$\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH} \end{array} \right]_n$	アミン イオウ	SIA0605.0 SIM6474.0	SIB1825.0

シーラント・エラストマーに適するシランカップリング剤 選択チャート

水性アミノシランは
アクリル
ラテックス
シーラントの
結合力を
強めます。



カップリング剤の種類		初期検討に推奨する化合物	
アクリルラテックス $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	アクリレート ビニル/オレフィン 水性シラン	SIM6487.4 SIV9210.0 WSA-7021	SIV9218.0 WSA-6511
ブチル $\left[\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2 \right]_n$	アクリレート イオウ ビニル/オレフィン	SIM6487.4 SIB1825.0 SSP-055	SIM6476.0 VEE-005
エピクロルヒドリン $\left[\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array} \right]_n$	アミン イオウ	SIA0605.0 SIM6474.0	
フルオロカーボン $\text{---}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_m(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n\text{---}$	アミン ダイポーダル	SIB1834.1 SIT8717.0	
イソプレン $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}=\text{CHCH}_2 \end{array} \right]_n$	イオウ ビニル/オレフィン	SIM6474.0 SSP-055	SIM6476.0 VEE-005
ネオプレン $\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}=\text{CHCH}_2 \end{array} \right]_n$	イオウ ビニル/オレフィン	SIM6474.0 SSP-055	SIM6476.0 VEE-005
ニトリル $\left[\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH} \end{array} \right]_n$	エポキシ イオウ	SIG5840.0 SIB1825.0	
ポリスルフィド $\left[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S} \right]_n$	エポキシ イオウ	SIG5840.0 SIB1825.0	SIM6476.0
SBR $\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH} \end{array} \right]_n$	アミン イオウ	SIA0605.0 SIB1825.0	SIM6486.0
シリコーン (ヒドロキシ基末端) $\text{HO}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\left[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O} \right]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{OH}$	アミン ビニル/オレフィン ダイポーダル	SIA0605.0 SIV9098.0 SIB1824.0	SIA0589.0 VMM-010
シリコーン (ビニル末端) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\left[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O} \right]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	アクリレート ビニル/オレフィン	SIM6487.4 SIA0540.0	VMM-010



DNAアレイではアルデヒド-アミノ-ヒドロキシ-シランが使われます。

バイオ領域で使われるシランカップリング剤 選択 チャート

	結合部位/型	カップリン剤の種類	反応補助剤	初期検討に 推奨する化合物
	オリゴヌクレオチド	ヒドロキシ ジアミン	エチレンジアミン- コバルト	SIB1140.0 SIA0591.0
		<p>G. McGall et al, J. Am. Chem. Soc., 119, 5081, 1997. F. Chow, in "Silylated Surfaces" D. Leyden ed., Gordon & Breach, 1978, p.301.</p>		
	DNA	末端が好まれる アミン(ペンダント) アミン(ペンダント) アミン(ペンダント)	ビニル/オレフィン アルデヒド ジアミン エポキシ	SIO6708.0 SIU9049.0 SIT8194.0 SIA0594.0 SID3543.0 SIE4675.0 SIG5838.0
		<p>A. Bensimon, Science, 265, 2096, 1994. J. Grobe et al, J. Chem. Soc. Chem. Commun, 2323, 1995. C. Kneuer et al, Int'l J. Pharmaceutics, 196(2), 257, 2000.</p>		
	タンパク質	リジン リジン リジン システイン チロシン ヘパリン イムノグロブリン 抗体	アルデヒド アミン アミン イオウ ニトロベンズアミド アミン/四級 ピリジル-チオ シアノ	SIT8194.0 SIA0611.0 SIA0595.0 SIA0611.0 SIM6476.0 SIT8191.0 SIA0599.0 SSP-060 SIT8415.0 SIP6926.4 SIC2456.0
		<p>J. Grobe et al, J. Chem. Soc. Chem. Commun, 2323, 1995. H. Weetall, US Pat. 3,652,761. G. Royer, CHEMTECH, 4, 699, 1974. S. Bhatia et al, Anal. Biochem., 178, 408, 1989. J. Venter et al, Proc. Nat. Acad. Soc., 69(5), 1141, 1972. R. Merker et al, Proc. Artificial Heart Prog. Conf., June 9-13, 1969 HEWNIH, p29. S. Falipou, Fundamental & Applied Aspects of Chemically Modified Surfaces, p389, 1999.</p>		
	細胞-オルガネラ	葉緑体 ミトコンドリア	アルキル アルキル	SIO6645.0 SIO6645.0
	シリカ粒子上の ミトコンドリア	<p>B. Arkles et al, in "Silylated Surfaces" D. Leyden ed., Gordon & Breach, 1978, p363. B. Arkles et al, J. Biol. Chem., 250, 8856, 1975.</p>		
	細胞	赤血球	短鎖アルキル	SIE4901.4
	ガラス表面の 赤血球	<p>B. Arkles et al, in "Silylated Surfaces" D. Leyden ed., Gordon & Breach, 1978, p363.</p>		
細胞 (細胞溶解を起こす)	原核細胞	アミン/四級		SIO6620.0 SID3392.0
	<p>W. White et al in "Silanes, Surfaces & Interfaces" ed. D. Leyden, Gordon & Breach, 1986, p. 107.</p>			
組織	組織標本			SIA0611.0 SIA0610.0



は3,500種類のシラン化合物、シリコーン、有機金属を供給するメーカーです

◆ 材料科学分野



有機ケイ素 総合カタログ



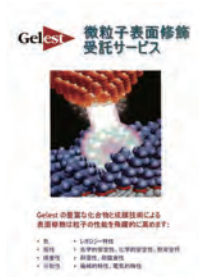
表面修飾シラン化合物



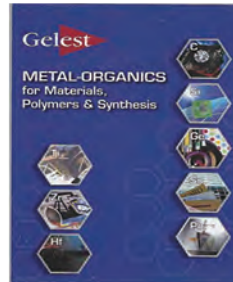
シランカップリング剤



反応性シリコーン



粒子表面修飾受託



有機金属 総合カタログ

◆ 有機合成分野



還元試薬



クロスカップリング試薬



シリル化剤（保護基）

カタログのご請求、お問い合わせは



アヅマックス株式会社
〒103-0025
東京都中央区日本橋茅場町3-2-10鉄鋼会館5F
TEL:03-6661-1090 FAX:03-6661-1091
sales@azmax.co.jp www.azmax.co.jp

