

シランカップリング剤の歴史

群馬大学理工学府 分子科学部門

海野 雅史, 刘 雨佳

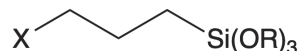
History of Silane Coupling Agent

Masafumi UNNO, Yujia LIU

Molecular Science Division, Gunma University

はじめに

シランカップリング剤は、ガラスと同様ケイ素と酸素を含む化合物であり、最近広く利用されるようになってきた。図1にその構造を示すが、一番の特徴は、無機物、有機物双方と安定な化学結合を形成可能という点にある。有機物と安定な結合を形成するためには、炭素を含む化合物であることが必須であり、一方炭素は無機元素とは安定な結合を作りづらい。ケイ素は地殻中2番めに多く存在する元素であり、酸素を介して多くの無機元素と結合を作る。一方で、周期表で炭素の真下に位置し、炭素とも安定な共有結合を形成する。実は、このような特性を持った元素は120程度ある中でケイ素とゲルマニウムのみであり、資源が少ないゲルマニウム



X: 有機反応性置換基またはアルキル基
R: Me, Et

図1 シランカップリング剤の構造

が材料用途で利用できないことを考えると、ケイ素が唯一の元素になる。

現在ではエコタイヤ (大量のシリカを含む)、塗料 (有機色素と金属を結合)、接着剤などに含まれる他、無機物の表面を有機物で覆う表面修飾などに利用されているが、その歴史についてはあまり知られていない。本稿ではシランカップリング剤の歴史と今後の展望についてまとめる。

シランカップリング剤の誕生

前述の通りケイ素は地殻中に豊富に存在するため、陶磁器やガラスなど、長い間資源として利用されている。但し、天然にケイ素-炭素結合を持つものは存在せず、無機物としての利用に限られてきた。有機化学の発展とともに有機

〒 376-8515
桐生市天神町 1-5-1
TEL 0277-30-1230
FAX 0277-30-1233
E-mail : unno@gunma-u.ac.jp

材料が広く用いられるようになると、無機物の特徴である耐熱性や機械強度向上を利用するため、有機材料に無機物を加える試みが行われるようになった。しかし、基本的に無機物・有機物は水と油であり、混合しても分離してしまう。微粒子、さらに分子サイズで混合するためには、無機物と有機物双方と結合を作る化合物が必要で、そのためにシランカップリング剤が開発された、ということであれば、人類の科学技術能力を示す良い例になるが、実際はケイ素化学の発展の中で、シランカップリング剤が合成され、それがハイブリッド材料や表面修飾に有用であることがわかり、利用されるようになってきたようである。

ケイ素化学は有機化学に約1世紀遅れて始まり、材料として応用されるようになったのは20世紀なかばである。ケイ素-炭素結合形成は、1863年にFriedelとCraftsによりジエチル亜鉛とテトラクロロシラン SiCl_4 の反応で、テトラエチルシランが合成されたのが最初である。その後Kippingによりグリニャール試薬を使用する方法が開発され、現在に至るまで用いられている。ケイ素を発見したのはBerzeliusであり、1823年にけいふっ化カリウム K_2SiF_6 をカリウムで還元して単体ケイ素を得、それを塩素と反応して SiCl_4 を得ている。FriedelとCrafts、Kippingはこの SiCl_4 を原料として合成を行っているが、ジエチル亜鉛やグリニャール試薬は高価であり大量合成に適しておらず、その後1世紀近く、ケイ素化学は実験室を出ることはなかった。そんななか、当時GE（ジェネラル・エレクトリック社）の化学者であったRochowは、1940年5月10日に単体ケイ素とクロロメタンを銅触媒下高温で反応させることで、メチル基とクロロ基を同時にケイ素に導入し、各種メチル置換クロロシランを合成すること（直接法と呼ばれる）に成功した。これにより、大量にメチルクロロシランが供給されるようになり、ケイ素材料化学が始まった。

安価に原料が得られるようになると、その分

野の化学は劇的に進歩する。1946年ユニオンカーバイド社Linde研のWagnerとBaileyらは、白金を触媒にしたヒドロシリル化に初めて成功、現在まで工業的にケイ素-炭素結合を形成する反応として利用されている¹⁾。

1940年代後半、空軍の航空機の燃料タンクのスペーサーとして、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が利用されていたが、このラミネートの供給が滞り、代替の材料もないことから、大きな問題となった。これを解決するため、空軍は1949年末にマジソンのBjorksten研究所に新規材料の開発を依頼した。その成果はすぐに得られ、1951年の学会で、ビニルトリクロロシラン、またはそのアリルアルコールとの混合物をラミネートに添加することで、15%から25%への強度増加、さらに、高湿度下エージングでもその損失が10%から0%へと向上した。Bjorksten博士の発表に続き、Garan Chemical Co.のSteinmanは、同様の結果がビニルトリエトキシシランを用いて得られることを報告した。トリエトキシシランを用いることで、有害なHClが発生せず、以降はこれが標準的な手法となった。さらに、Owens-Corning fiberglass社の研究者はラボスケールで同様の反応を試みていることを示し、すぐにプラント化を行った。上記3社が用いていたビニルトリアルコキシシランはWagnerらのLinde Siliconeが供給していたが、同社もこの結果に注目し、1953年初頭に新しいビニルトリアルコキシシラン化合物を上梓した。

Wagnerらは、ビニルトリエトキシシランの有効性について、加水分解で生成するシラノールがガラス表面と結合し、不飽和結合がポリエステル不飽和部位と反応し、結果としてガラスとポリエステルを結びつけていると考えた。そして、多彩な有機置換基をもつケイ素化合物が同様の機能を発揮するはずだとし、その合成に着手した。Wagnerは新たに研究室に加わったJexに、アミノ基を有するケイ素化合物を合成するよう命じた。Baileyは以前クロロアルキ

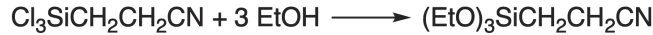


図2 シランカップリング剤の誕生

ルシランとアンモニアを反応させてアミノ基を導入しようとしたが、大量の塩が生成することと副生成物が多い問題があった。そこで、Jexはアクリロニトリルのヒドロシリル化を起点とした以下の反応で、アミノプロピルトリエトキシシランの合成を行った(図2)。

1段階目の反応は白金触媒を用いたヒドロシリル化では珍しく反応が起こらなかったため、三級アミンを触媒にしたトリクロロシランのシアノエチル化により合成している。これにより現在用いられている形状のシランカップリング剤が初めて合成された。ほどなく Wagner のオフィスを訪れた Owens-Corning の役員はエポキシレジンに使用可能な試薬はあるかと尋ね、合成されたばかりのアミノ置換のシランカップリング剤を受け取った。この化合物がエポキシレジンに対し有効であることが明らかになり、1950年代には Linde Silicone のビニルとアミノアルキルシランカップリング剤は工業的に広く用いられるようになった。そして、UCC Silicone 並びにその後継会社(現在はダウ・ケ

ミカル)として、現在までシランカップリング剤の主生産メーカーとして続いている²⁾。

まとめとシランカップリング剤の将来展望

現在では様々な有機置換基を有するシランカップリング剤が販売されており、その用途も新材料の実用化とともに広がっていている。特にハイブリッド材料において、シランカップリング剤は不可欠であり、今後も絶えることなく使用されていくことは間違いない。

シランカップリング剤の基本構造については現在まで変化がないが、たとえば中央のアルキル鎖を炭素3つから1つに減らし反応性を著しく上げた α シラン³⁾、環状シロキサン骨格を持つもの⁴⁾、かご型シルセスキオキサン骨格を有するシランカップリング剤等価体⁵⁾(図3)など、新しい構造を有する化合物も開発されている。これらの化合物は、これまでのシランカップリング剤で実現できなかった機能や、さらに高い物性発現を可能にすることが予想され、今後の応用が期待される。

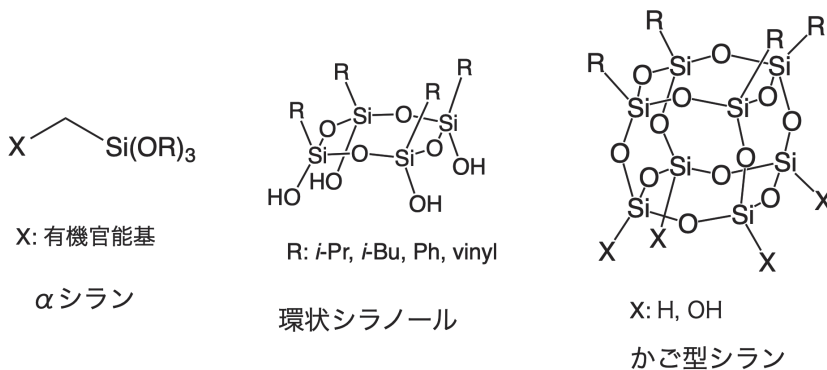


図3 新規シランカップリング剤

文献

- 1) G. H. Wagner, "The First Platinum-Catalyzed Hydrosilylation with Supported Platinum Catalysts" in Some Notable Discoveries in Organosilicon Chemistry: Proceedings of the History and Retrospective Session of the 34th Organosilicon Symposium (2001), <https://ir.lib.uwo.ca/organosiliconproceedings/1/>
- 2) B. Kanner, "The Discovery of Silane Coupling Agents" in Some Notable Discoveries in Organosilicon Chemistry: Proceedings of the History and Retrospective Session of the 34th Organosilicon Symposium (2001), <https://ir.lib.uwo.ca/organosiliconproceedings/1/>
- 3) <https://www.wacker.com/cms/en-us/insights/industrial-adhesives-smp.html>
- 4) M. Unno, K. Takada, and H. Matsumoto, Synthesis, Structure, and Reaction of the Tetrahydroxycyclotetrasiloxane [(i-Pr)(OH)SiO]₄, *Chem. Lett.*, **27**, 489–490 (1998); H. Endo, N. Takeda, and M. Unno, Stereoisomerization of Cyclic Silanols, *Chem. Asian J.*, **12**, 1224–1233 (2017).
- 5) Y. Egawa, C. Kobuna, N. Takeda, M. Unno, Synthesis of Janus cube containing Si–H moieties, *Mendeleev Commun.*, **32**, 35–36 (2022); T. Sugiyama, H. Shiba, M. Yoshikawa, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda, Synthesis of Polycyclic and Cage Siloxanes by Hydrolysis and Intramolecular Condensation of Alkoxysilylated Cyclosiloxanes, *Chem. Eur. J.*, **25**, 2764–2772 (2019).