

## シランカップリング剤の反応性と分子構造のコントロールについての調査

その他のタイトル	Research for Reactivity and Molecular Structure of Silane Coupling Agent
著者	中村 吉伸
雑誌名	Study of Egyptian Monuments
巻	1
ページ	9-23
発行年	2022-03-31
URL	<a href="http://doi.org/10.32286/00026380">http://doi.org/10.32286/00026380</a>

# シランカップリング剤の 反応性と分子構造のコントロール についての調査

Research for Reactivity and Molecular Structure of  
Silane Coupling Agent

中村吉伸\*  
Yoshinobu NAKAMURA\*

[Abstract]

In order to apply to the improvement of the reinforcement agent of cultural assets, reaction controls of silane coupling agent (SCA) for the increase of chemisorption and the formation of self-assembled monolayer (SAM) were reviewed. When the silica particles treated with SCA are heated to accelerate the chemisorption reaction, evaporation of monomer-like SCA and the chemisorption reaction take place simultaneously. The oligomer formation in the SCA-treated layer or using the oligomer-type SCA and the SCA with long organic chain was useful restrained the evaporation and increased the chemisorption effectively. The control of amount of moisture was most important for the formation of orderly SAM. Using the chlorosilane without hydrolysis was also useful. Usually, the reaction of SCA needs hydrolysis. However, the alkoxy group in SCA can reacts with the silanol group on silica surface without hydrolysis at higher temperature.

Key word: Silane coupling agent, Alkoxy group, Chemisorption, SAM, Hydrolysis

## 1 はじめに

シランカップリング剤(SCA)は工業的に幅広く用いられている。著者は、エジプト、サッカラのイドゥート墓の石室のような脆弱な壁の補強に使えるような接着材料としての基礎研究

---

\* Professor, Osaka Institute of Technology

を行っている。SCA は、1 分子中に有機材料と相互作用を持つ有機官能基と無機物と反応するアルコキシ基を有している。このような通常型と異なり、数分子が縮合したオリゴマー型<sup>1)</sup>やより長いアルキル鎖を有する長鎖型<sup>2)</sup>も利用されている。遺跡修復用途には、オリゴマー型は強度向上に、長鎖型は破壊に対してより粘り強い性質を付与するのに使えそうであるが、これらの通常型との反応性の違いはどこまで解明されているのか。SCA は、アルコキシ基の加水分解とこれに続く無機表面の OH 基との脱水縮合によって反応するので、イドゥート墓のような乾燥した砂漠の地下の遺跡では、水分の影響を考えることが重要である。SCA の自己集積化単分子膜(SAM)を形成させる<sup>3)</sup>ために、水分量による SCA の反応性のより精密なコントロールが行われている。この知見は参考になるはずである。また、SCA は蒸着法でも用いられており<sup>4)</sup>、高温や減圧下の例もある。このような場合でも加水分解反応<sup>5)</sup>を経ているのか。つまり、水なしで反応する可能性は？ 以上のような観点から、SCA の反応性について文献を見直した結果をまとめた。

## 2 オリゴマー型と長鎖型 SCA

SCA で表面処理した無機材料表面には、粒子表面と化学結合した化学吸着分子と、ファンデルワールス力等で付着している物理吸着分子が存在する<sup>6)</sup>。表面処理後の加熱で物理吸着分子の反応が促進され、化学吸着分子が増加するはずである。著者ら<sup>7)</sup>は、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランで乾式法(溶媒を使用せずに無機粒子と SCA をミキサーで混合する)により表面処理したシリカ粒子を、1 日放置後 120°C で加熱したが化学吸着分子は増加しなかった。これに対して 14 日放置後に加熱を行った場合、化学吸着分子は著しく増加した<sup>6)</sup>。加熱により、粒子表面のモノマー状の SCA 分子の反応と蒸発が同時に起こる。1 日放置では蒸発が優先したのに対して 14 日放置では、物理吸着分子が一部オリゴマー化し、蒸発が抑制されて固定化反応が進行した。

佐貫ら<sup>8)</sup>は、*n*-ブチルトリメトキシシランにエタノールと各種 pH に調整した水を加えて 25°C で放置した結果、150 h 以内に 2-3 量体のオリゴマーが生じていた。加水分解反応速度が速く、縮合反応速度が遅い pH=3 では、50 h 程度でオリゴマーが生じていた。この混合物により酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)粒子の乾式表面処理を行って 130°C で加熱した結果、表面は効果的に疎水化された。

Okada ら<sup>9)</sup>は、既製のオリゴマーの利用を検討した。彼らは、ジルコニア板と歯科用樹脂セメントのせん断接着強度を測定し、そのプライマーとして図 1 の(a)3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン(MPTES)と(b)3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(MPTMS)のオリゴマーの効果を比較した。図中のオリゴマーの重合度 *n* は、1.86 である。エタノール溶液または pH4.5 に調整したエタノール/水溶液でジルコニア板に塗布し、この表面に歯科用樹脂セメントをモールドした。塗布後の加熱処理(110°C, 10 分)有無の比較も行っている。pH 調整なしで加熱処理の場合、オリゴマーのせん断強度が著しく高かった。また、塗布後のジルコニア

板表面をエタノールで洗浄し、残存する SCA 量を FT-IR で定量した結果、オリゴマーの方がより多かった。化学吸着分子の増加にも効果的なようである。

以上のように 2-3 量体のオリゴマーは、加熱による化学吸着分子の増加に有効だが、Culler<sup>9)</sup>や Salon<sup>10)</sup>らの知見から、SCA がさらに高分子量化すると化学吸着率は低下する。

石造文化財の修復に、石材強化剤と呼ばれるアルコキシシラン化合物が用いられている<sup>11)</sup>。風化層へ含浸させて表面を疎水化することでさらなる劣化を防ぎ、微細な亀裂が修復される。代表的なものとして Wacker 社の OH100, OM25, OM50 があり、組成はテトラエトキシシラン (TES) とそのオリゴマーの混合物+触媒と OH100 の SDS に記載されている。著者ら<sup>12)</sup>は、オリゴマーの比率が OM50 > OM25 > OH100 であり、モデル砂を固めた圧縮強度もこの順であることを明らかにした。また、これらの石材強化剤にオリゴマー成分を添加すると、圧縮強度はさらに向上した<sup>13)</sup>。以上のように、オリゴマーは縮合反応の効率を高め、密なネットワークを形成させる。

著者ら<sup>14)</sup>は、長鎖型 SCA も加熱時の蒸発抑制に有効であると考え、図 2 に示した 3-アミノプロピルトリエトキシシラン (APTES) と 3-(2-アミノエチルアミノ)オクチルトリメトキシシラン (AEAOTMS) を比較した。APTES でシリカ粒子を表面処理した場合、加熱で反応促進→アルコール洗浄後の吸着量は全添加量の 44% であったが、水で洗浄すると 5% に低下した。シリカ表面とシロキサン結合を形成したのではなく、多くはアミノ基による相互作用で物理吸着していた。これに対して高分子量の AEAOTMS では、加熱→洗浄後の吸着量は 66% で、水洗浄でも変化はなかった。長鎖型で化学吸着率が向上したが、メリットはこれだけではなかった。

シリカ粒子表面の処理層を直接観察することはできない。そこで、著者らはモデル的にマイカ板を SCA 溶液に浸漬して表面処理を行い、その原子間力顕微鏡 (AFM) で観察している。そのイメージを図 3 に示した。(a) APTES 処理の最大高低差は 20 nm で表面にいくつかの塊が見られる。Salon<sup>10)</sup>らが指摘しているように、アミノ基含有 SCA は加水分解反応が速く、さらに縮合反応が著しく起こりやすいので塊は溶液中で生成した重縮合体である。図 3a 下のラインプロファイルは、上の 3D イメージ右上の 2 つの塊である。(b) AEAOTMS 処理では、最大高低差 4 nm とより平滑で APTES 処理のような塊は見られない。溶液中での縮合反応が起こりにくく、表面とシロキサン結合する分子がより多いことを示している。Altmann<sup>15)</sup>は、SCA の Si 原子に隣接するアルキルユニットの鎖長が長くなるほど加水分解速度、縮合反応速度が低下することを明らかにしている。つまり、長鎖型は反応性の変化による影響が大きい。

3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (MPTMS) の長鎖型である 3-メタクリロキシオクチルトリメトキシシラン (MOTMS) については、Tsukagoshi<sup>2)</sup>が歯科材料用途で検討した。3-メタクリロキシプロピルトリクロロシラン (MPTCS) も比較している (図 4)。板状に加工した CAD/CAM 冠 (歯科用補綴物) 表面を表 1 の条件で表面処理を行い (処理時間: 20 S)、この上に歯科用セメントを固めてせん断強度を測定した。その結果、表 1 の Procedure A と C において、図 4 の MOTMS がもっとも高い値を示した。彼らは、図 4 の 3 種の SCA の加水分解前後の最も安定な立体配座における立体エネルギーを分子シミュレーションで算出し、加水分解前後の

値の差( $\Delta E$ )を加水分解の起こりやすさの指標と考えた。Procedure A と C では、MOTMS の  $\Delta E$  が最も大きく、 $\Delta E$  とせん断強度の関係をプロットすると良好な直線関係が得られた。MOTMS の反応性が高いことを示唆している。これは、上述の著者らの検討したアミノ基含有 SCA の長鎖型 AEAOTMS では、APTES より加水分解反応性が低下するとした結果と逆である。今後、長鎖型 SCA の構造と反応性の関連がより詳細に研究されることを期待したい。

逆に表 1 の Procedure B と D (pH=1 に調整)では、 $\Delta E$  とせん断強度に相関がなかった。彼らは、これらの系では SCA が加水分解を経ずに直接アルコキシ基とシラノール基が反応しているためという大胆な推定をしている。図 4-c のクロロシラン型は、加水分解を経る反応と脱 HCl による直接反応の両方が起こることが知られている<sup>16)</sup>が、アルコキシ基型でも直接反応は起こるのか。これは第 4 項で述べる。

ところで、Zheng ら<sup>17)</sup>は以下のような物理吸着を積極的に活用した多機能の長鎖型 SCA を検討している。タイヤ用途のゴム/シリカ粒子コンポジットの SCA は、図 5-a のビス-(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド(Si-69)が主流<sup>18)</sup>である。しかし、天然ゴムラテックスから直接コンポジットを作製する場合、天然ゴムラテックスとシリカ粒子水溶液と混合した際に効率よく凝集することが必要である。しかし、両者とも表面荷電はマイナスであるので凝集は十分に起こらない。そこで、シリカ粒子を図 5-b の 3-メルカプトプロピル-ジ(トリデカン-ペンタエチレンオキサイド)-エトキシシラン(Si-747)で表面処理すると荷電はプラスになり、効果的に凝集が起こる。Si-747 の長鎖のポリエチレンオキサイド(PEO)ユニットは図 5-c のようにシリカ粒子表面に物理吸着する。しかし、コンポジット中ではゴム中に広がって可塑剤として作用する。著者ら<sup>19)</sup>は、粘着剤中のタッキファイヤ(粘着付与剤)の機能解明についての研究を行っているが、実はゴムにもタッキファイヤが加えられている<sup>20)</sup>。目的はタイヤのような複合ゴム製品の製造時に、配合ゴム生地相互の加硫前の自着性向上である。Si-747 の長鎖は、タッキファイヤの機能も担っている多機能 SCA である。

ところで、著者らがこの論文で注目したのは Si-747 中のエトキシ基を 1 つにした理由で、環境に配慮してエタノールの発生量を抑制するためとある。メタノールのような毒性がないにしても、Si-69 では 1 分子の反応で 6 分子のエタノールが発生する。今後の SCA の展開には考慮すべき点である。

### 3 SAM を精密に形成させる

Wang ら<sup>3)</sup>は、オクタデシルトリクロロシラン(ODTCS)でシリコンウェハー(ピラニア溶液処理で表面の OH 基を増加させた)上に、ODTCS が規則的に整列した SAM を形成させようとした。図 6-a のように表面の OH 基と ODTCS の占有面積を考慮すると、後者の方が大きい。図 6-b のように、縮合体が吸着すると規則的に整列した SAM は得られない。彼らは、2 つの溶液で SAM を形成させた。第 1 は、ODTES のビスクロヘキシル溶液を作製し、Si-Cl の加水分解に必要な量の水を加えた。第 2 は、ODTES のビスクロヘキシル溶液をドライボックス( $H_2O, O_2 <$

1 ppm)中に 24 h 放置した。いずれもシリコンウェハーを溶液に 24 時間浸漬後、 $\text{CCl}_4$  で物理吸着分子を除去した。AFM イメージやフォースカーブの結果から、第 2 の水を加えない非水系の溶液の方が SAM は均一で平滑であった。つまり、規則的に整列した SAM を形成させるためには、非水系で Si-Cl を加水分解過程なしに直接表面と反応させることが有用としている。残った Si-Cl は、SAM を環境条件に移すと空気中の水分で加水分解される。

Fadeev ら<sup>21)</sup>は、アルキルジメチルモノクロロシランによるシリコンウェハー上の SAM 形成を①60~70°Cでの蒸着、②室温でのトルエン溶液処理、③60~70°Cでのトルエン溶液処理で行って比較した結果、分子密度や接触角による撥水性の評価で①の 60~70°Cでの蒸着が最も優れていた。ところで、①のような蒸着で SCA のアルコキシ基がいかにかに反応するかに興味があるが、この論文ではアルコキシ基型は扱われていない。

Krasnoslobodtsev ら<sup>22)</sup>は、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン(AEATMS, 図 7-a)の SAM を石英板上に形成させた。AEATMS の 2 vol%のアセトン溶液(アセトンは HPLC 用)に石英板を浸漬した場合、図 7-b のように疎な SAM が形成される。そこで、AEATMS のアセトン溶液と水に交互に浸漬した場合、図 7-c のように、水への浸漬で残りのアルコキシ基が加水分解され、次の AEATMS 溶液浸漬で図 7-d のように隙間が埋まり、分子密度の高い SAM が形成された。緻密な SAM 形成には、何よりも水分のコントロールが重要と述べている。なお、この論文で彼らのアセトン溶液を「dry solution」と記しているが、HPLC 用でも水分が残存しているので図 7-b の SAM は加水分解を経ている。

著者ら<sup>14)</sup>は、鎖長の異なるいくつかのハイドロカーボン鎖またはフルオロカーボン鎖を有する SCA でシリカ粒子の表面処理を行い、化学吸着率を比較した結果が図 8 である。炭素数 10 の 1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルトリエトキシシラン(F17DTES)では、加熱によって添加量の約 80 %が化学吸着分子になっており(Heating-Washing)、これは処理後(As-treated)に表面で検出された F17DTES のほぼ全量であった。長鎖のフルオロカーボン型では加熱で化学吸着が促進されたが、長鎖のハイドロカーボン型ではこのような効果がまったく見られなかった。処理シリカ粒子の広角 X 線回折(SPring-8 による)の結果、F17DTES 処理の場合のみシリカ表面でフルオロカーボン鎖が規則構造を形成している可能性が示された。長鎖型では、分子構造によって配向が反応性に影響を与えるかもしれない。超撥水性の SAM 形成の新たな因子になると考え、検討を続けている。

超撥水性のためには、何よりも分子密度の高い SAM を作るという考え方もある。Chansomwong ら<sup>23)</sup>は、基板をテトラエトキシシランで処理してから、これを足場としてフルオロカーボン型を反応させる 2 段処理を行っている。また、表面凹凸の活用も有効である。He ら<sup>24)</sup>は、ゾル-ゲル法で  $\text{TiO}_2$  粒子を合成させながらフルオロカーボン型による同時表面処理を行っている。表面に凹凸が存在すると撥水性がより高まる Wenzel や Cassie-Baxter の理論<sup>25)</sup>に基づくと説明している。

#### 4 加水分解なしに SCA は反応するのか？

ところで、第2項での Tsukagoshi ら<sup>2)</sup>は、SCA が加水分解を経ずにアルコキシ基が直接 OH 基と反応することを予測している。本項では、その可能性を考える。

歯科用の樹脂は金属との接着も必要である。Kato ら<sup>26)</sup>は、Ti 表面をサンドブラストしてメカノケミカル反応で活性化し、MPTMS のエタノール溶液を塗布してその上にオペカーと呼ばれる歯科用硬化型レジンを実験し、その界面の接着強度を測定した。この比較として、エタノール溶液での塗布の代わりにオペカー中に MPTMS を混合したものを Ti 上に実験した。両系の接着強度は同等であったことから、MPTMS は加水分解過程を設けなくても効果が発現するとしている。ただ、SCA が加水分解なしに直接反応しているかの判断は難しい。樹脂等の成分と一括混合して SCA を添加する方法は「インテグラルブレンド法」と呼ばれ、著者ら<sup>27,28)</sup>は無機粒子を前もって SCA で表面処理する前処理法とコンポジットの物性を比較した。その結果、インテグラルブレンド法でも SCA は十分に反応して、無機粒子との界面を接着していた。樹脂中に存在する水分で加水分解→縮合反応していると考えている。

Gaiolas ら<sup>29)</sup>は、MPTMS やビニルトリメトキシシラン(VTMS)存在下でセルロースシートのコールドプラズマ処理を行った。接触角、ESCA、SEM 等で SCA のグラフト化やホモポリマーの生成とその改質効果を確認している。SCA の二重結合のラジカル重合とアルコキシ基の加水分解→縮合反応が起こったためとしているが、プラズマ照射時の圧力は  $2 \times 10^{-1}$  Torr (約 27 Pa) であり、加水分解反応に必要な水は存在するのか。反応メカニズムの記載はないが、このような高エネルギー状態では、アルコキシ基の直接反応の可能性も感じる。

Marrone ら<sup>4)</sup>は、プレート状に加工した非晶性シリカ粒子をトリエトキシシラン(TEOS)で表面処理を行った。シリカプレートは予め 550°C または 700°C で熱処理を行い、以降の表面処理は FT-IR の装置内で行った。測定セル内にシリカプレートを入れ、TEOS の蒸気を 2 kPa で 20 分間封入した。その後、ガス抜きを行いながら室温→100°C→200°C→300°C→400°C→500°C とステップ加熱し、その過程を FT-IR で測定した。その結果、図 9 のように TEOS のエトキシ基と表面の反応が順次進行していった(Species A→B→C→D)が、FT-IR の結果よりそれは加水分解を経ない直接反応であった。彼らは、図 10-a のようにシリカ表面のシラノール基と TEOS の脱エタノールによる直接反応を推定している。シリカプレートの前熱処理が 550°C や 700°C で行われ、TEOS 処理後の脱ガスも高温で行われるので、シリカ表面で 2 個のシラノール基がシロキサン結合を形成しているものも多い。TEOS の残りのエトキシ基(図 9 の Species C, D)は図 10-b のようにシロキサン結合と反応し、開環した片方は Si-O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> になる。これは脱エタン反応により、Si-OH となることを FT-IR で確認している。なお、彼らは水が存在する処理条件では、加水分解の経由を確認している。より広い範囲での直接反応の証拠を見つけること、およびメカニズムや条件の解明が今後急務である。

## 5 おわりに

オリゴマー型や長鎖型 SCA は、高強度化や接着剤への粘り強さの付与に使えるようであるが、遺跡保存では浸透性とのバランスを考える必要がある。浸透して固化した部分とその奥の壁面の界面で破壊が起こると元も子もない。クロロ型 SCA は、SAM の形成には有効であっても縮合反応を起こさないと接着剤としての強度は向上しないし、まして遺跡で HCl を発生させられない。エタノールの発生も抑制して強度を向上させるためには、オリゴマーの活用という現状の方向が間違っていないことが、今回の調査で明らかになった。また、SCA が加水分解なしでも反応しうることが分ったのは驚きであり、今後の研究が必要であるが、おそらく高エネルギーや高温の条件下だけで、通常の SCA の活用では使えないと思われる。

#### 文献

- 1) M. Okada, K. Inoue, M. Irie, H. Taketa, Y. Torii and T. Matsumoto, *Dental Mater. J.*, **2016**, 334 (2017).
- 2) K. Tsukagoshi, M. Hirota, R. Nomoto and T. Hayakawa, *Dental Mater. J.*, **2019**, 139 (2020).
- 3) M. Wang, K. M. Liechti, Q. Wang and J. M. White, *Langmuir*, **21**, 1848 (2005).
- 4) M. Marrone, T. Montanari, G. Busca, L. Conzatti, G. Costa, M. Castellano and A. Turturro, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 3563 (2004).
- 5) E. P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, 2nd edition, Plenum Press, New York (1991).
- 6) 堤亮太, 岡田駿, 藤井秀司, 中村吉伸, 日本接着学会誌, **54**, 324 (2018).
- 7) R. Yamazaki, N. Karyu, M. Noda, S. Fujii and Y. Nakamura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **133**, 3361 (2016).
- 8) 佐貫須美子, 宮野真英, 好永俊宏, 真嶋宏, 表面技術, **55**, 192 (2004).
- 9) S. R. Culler, H. Ishida and J. L. Koenig, The 15th National SAMPE Technical Conference, P.159 (1983).
- 10) M.-C. B. Salon, P.-A. Bayle, M. Abdelmouleh, S. Boufi and M. N. Belgacem, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **312**, 83 (2008).
- 11) G. Wheeler (Ed.), "Alkoxysilanes and the consolidation of stone", J Paul Getty Museum Pubns, Los Angeles (2005).
- 12) 堤亮太, 瀧田健太, 山下大輝, 藤井秀司, 鶴田浩章, 伊藤淳志, 吹田浩, 中村吉伸, 日本接着学会誌, **54**, 90 (2018).
- 13) 中村 充, 中根悠太, 鶴田浩章, 伊藤淳志, 吹田浩, 末森薫, 平井智康, 藤井秀司, 中村吉伸, 日本接着学会誌, **56**, 397 (2020).
- 14) 中村 充, 橋口千聖, 寺尾俊輝, 真鍋圭, 小池一步, 矢野満明, 平井智康, 藤井秀司, 中村吉伸, 日本接着学会誌, **56**, 472 (2020).
- 15) S. Altmann and J. Pfeiffer, *Monatshefte für Chemie*, **134**, 1081 (2003).
- 16) 大塚昭信, 檀上和美, 中村康彦, 飯田耕太郎, 色材協会誌, **53**, 602. (1980).
- 17) J. Zheng, D. Han, X. Ye, X. Wu, Y. Wu, Y. Wang and L. Zhang, *Polymer*, **135**, 200 (2018).



- 18) T. Fukuda, S. Fujii, Y. Nakamura and M. Sasaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **130**, 322 (2013).
- 19) M. Sasaki, Y. Kashihara, S. Okada, K. Shibamoto, Y. Kubo, Y. Hirata, Y. Urahama, H. Kishi, S. Sakurai, T. Hirai, S. Fujii and Y. Nakamura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **138**, 51384 (2021).
- 20) 黄海升美, 日本ゴム協会誌, **39**, 800 (1966).
- 21) A. Y. Fadeev and T. J. McCarthy, *Langmuir*, **15**, 3759 (1999).
- 22) A. V. Krasnoslobodtsev and S. N. Smirnov, *Langmuir*, **18**, 3181 (2002).
- 23) K. Chansomwong, Y. H. Kim, H. Lee and B. S. Bae, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **95**, 447 (2020).
- 24) X. He, T. Lou, P. Cao, X. Bai, C. Yuan, C. Wang and A. Neville, *Surf. Coat. Technol.*, **418**, 127236 (2021).
- 25) 辻井薫, 超撥水と超親水-その仕組みと応用-, 米田出版 (2009).
- 26) T. Kato, H. Kimura, K. Saigo, B. Yamada, J. Yamauchi and T. Anraku, *J. Appl. Polym. Sci.*, **129**, 2922 (2013).
- 27) T. Fukuda, S. Fujii, Y. Nakamura and M. Sasaki, *Composite Interfaces*, **20**, 635 (2013).
- 28) T. Nakamura, H. Tabuchi, T. Hirai, S. Fujii and Y. Nakamura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **137**, 48615 (2020).
- 29) C. Gaiolas, A. P. Costa, M. Nunes, M. J. S. Silva and M. N. Belgacem, *Plasma Process Polym.*, **5**, 444 (2008).

This work was supported by JSPS, KAKENHI (21H04366)

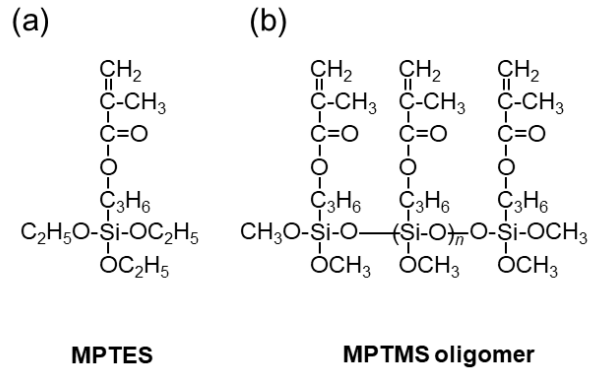


図 1 MPTES と MPTMS オリゴマーの分子構造

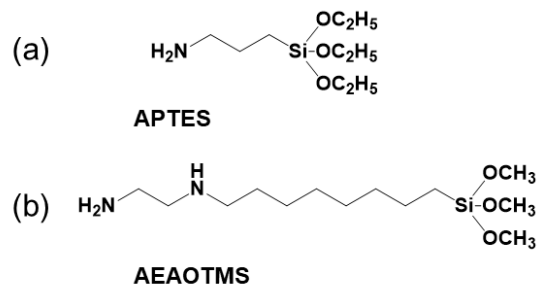


図 2 APTES と AEAOTMS(長鎖型)の分子構造

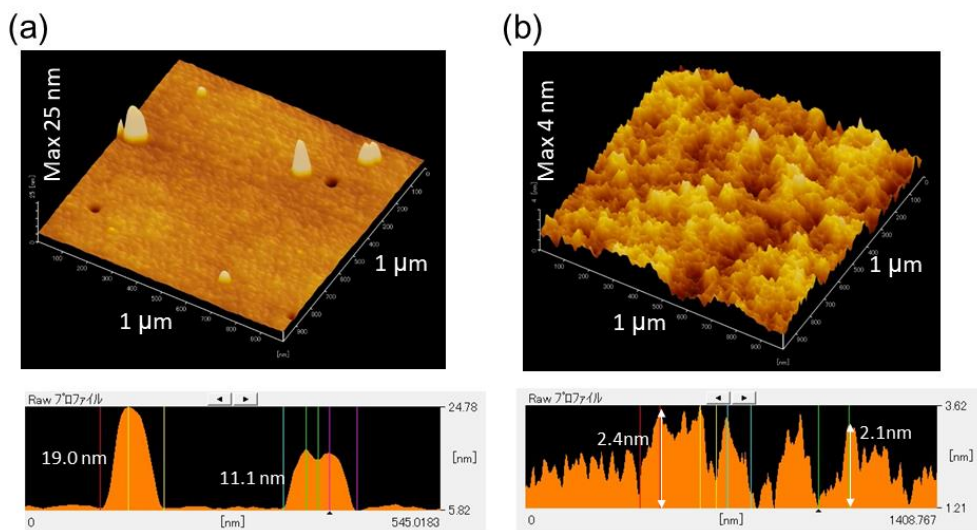


図 3 (a) APTES と (b) AEAOTMS(長鎖型)で表面処理したマイカ表面の AFM イメージ

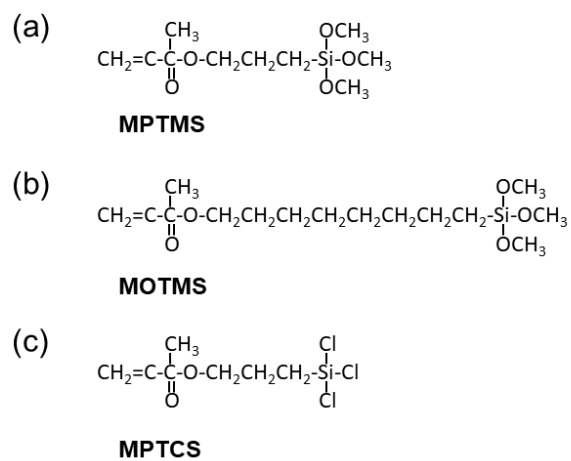


図 4 (a) MPTMS, (b) MOTMS, および(c) MPTCS の分子構造

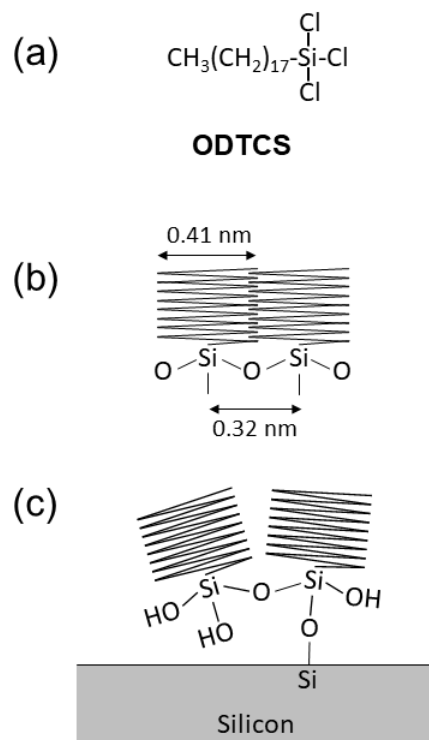


図 5 (a) ODTCS の分子構造, および(b, c) ODTCS のシリコンウェハー表面への反応

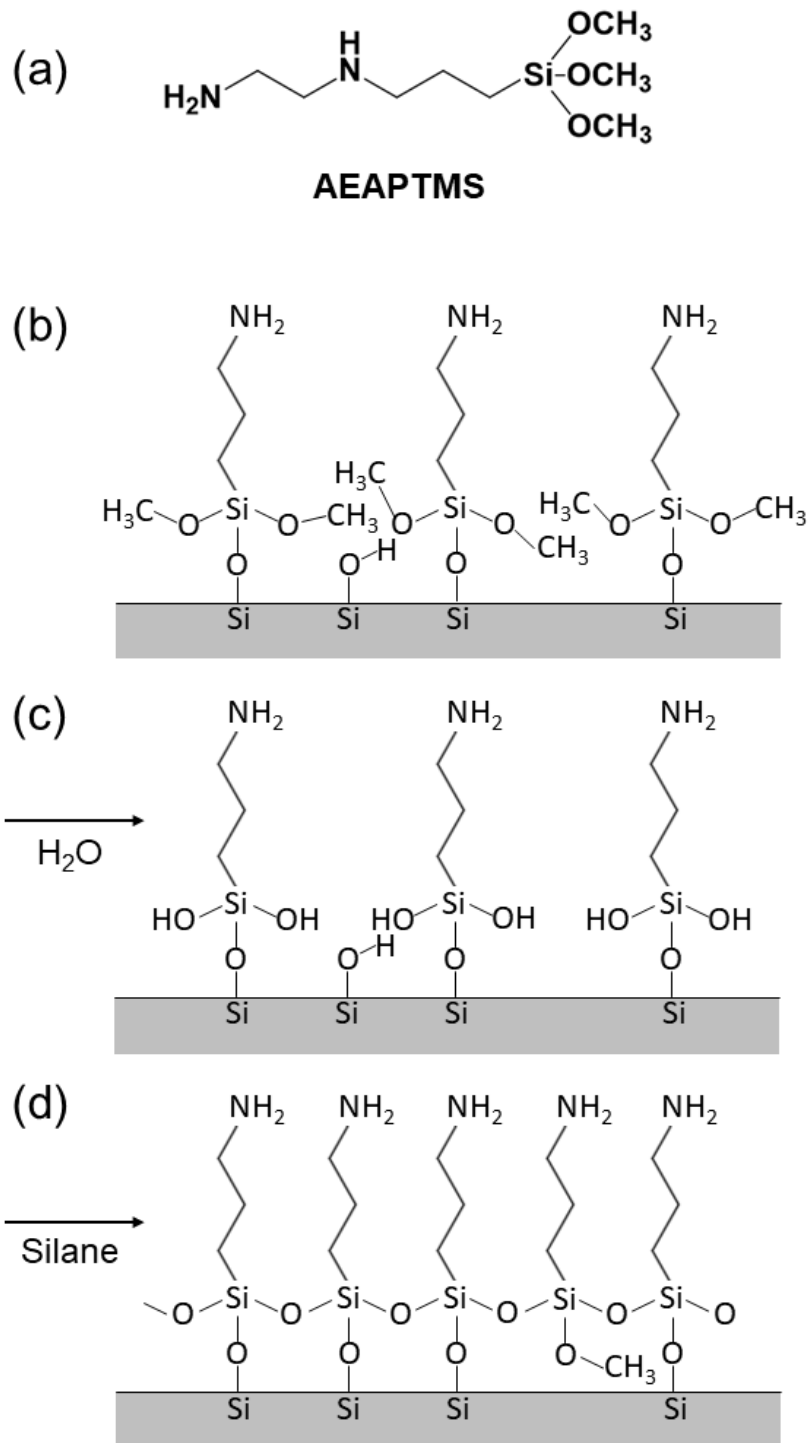


図 6 (a) AEAPTMS の分子構造, および(b)~(c) AEAPTMS の石英板表面への反応

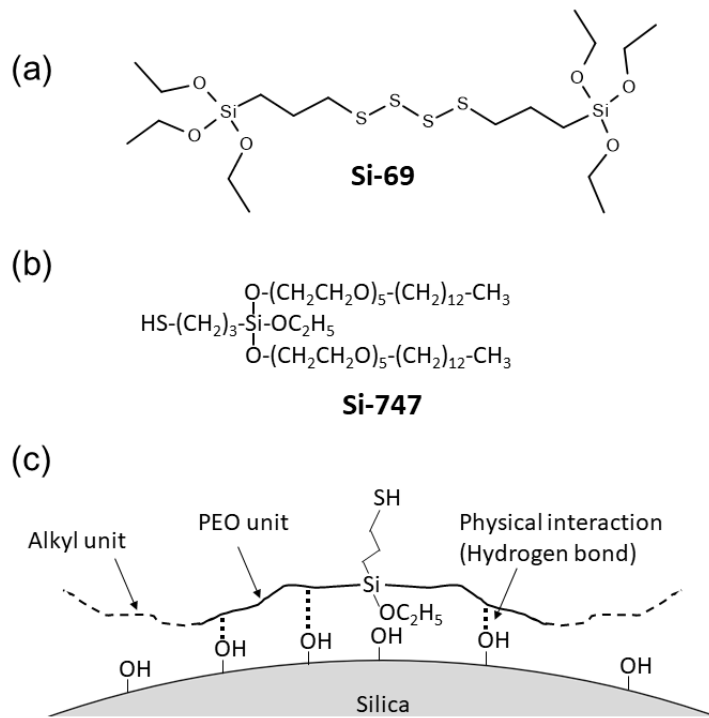


図7 (a) Si-69, (b) Si-747 の分子構造, および(c) Si-747 のシリカ粒子表面への吸着状態

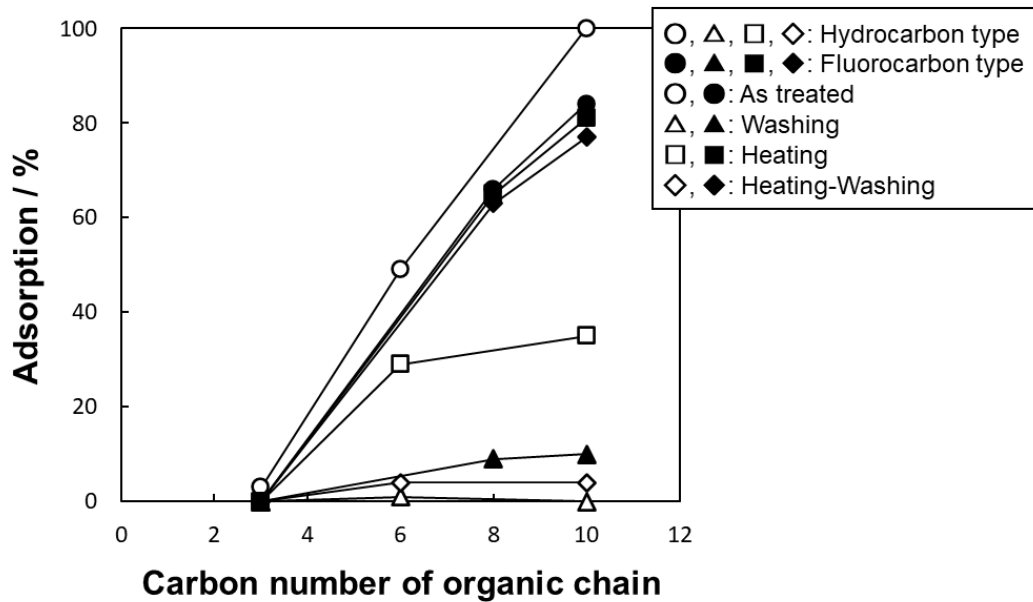


図8 ハイドロカーボン型およびフルオロカーボン型 SCA のシリカ表面への化学吸着性におよぼす炭素数の影響

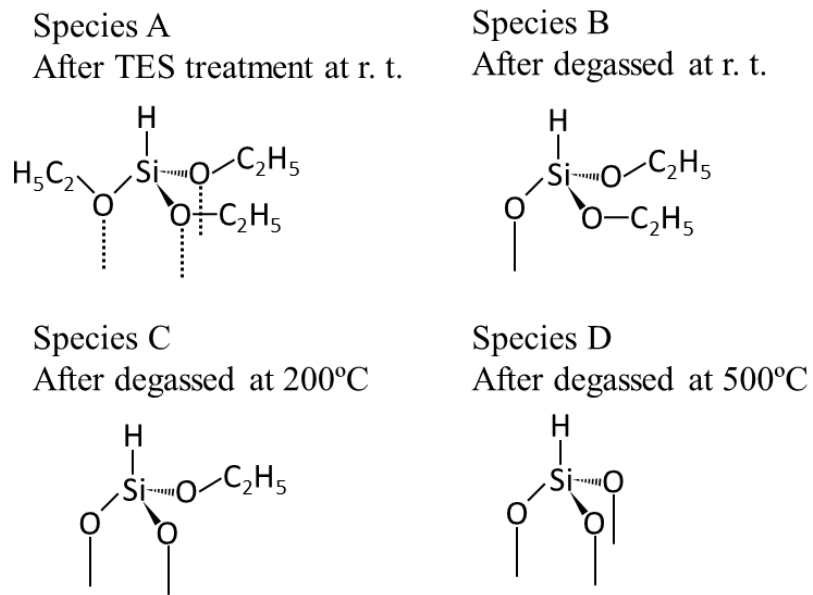


図9 TESのシリカ板表面への反応状態と脱ガス温度の関係

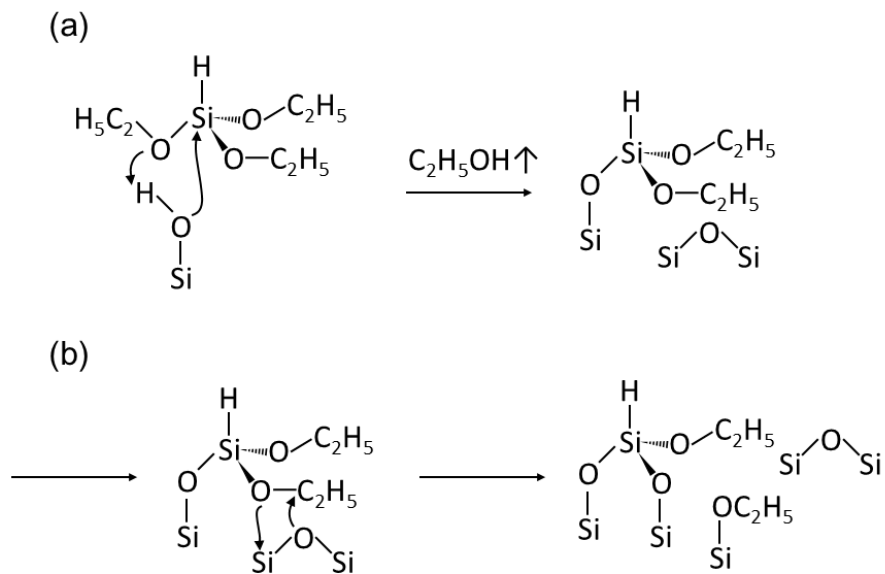


図10 TESのシリカ板表面への推定直接反応メカニズム。

Procedure	A	B	C	D
Ethanol solution	1 wt%	1 wt%	2 wt%	2 wt%
pH adjustment	-	pH=1	-	pH=1
Ethanol washing	Washed	Washed	-	-

表 1 MPTMS, MOTMS および MPTCS による CAD/CAM 冠(歯科用補綴物)表面の  
処理条件



