

Academic Program [Oral A] | 20. Materials Chemistry -Basic and Application- : Oral A

📅 Wed. Mar 26, 2025 3:55 PM - 5:15 PM JST | Wed. Mar 26, 2025 6:55 AM - 8:15 AM UTC 🏛️
[G]3402(3402, Bldg. 3, Area 4 [4F])

[[G]3402-1vn] 20. Materials Chemistry -Basic and Application-

Chair: Masayuki Gon, Masayasu Igarashi

🇯🇵 Japanese

3:55 PM - 4:05 PM JST | 6:55 AM - 7:05 AM UTC

[[G]3402-1vn-01]

Synthesis and properties of bridged alkoxyasilane with hexadiyne moieties.

○Hayate Yamahide¹, Kazuki Yamamoto¹, Takahiro Gunji¹ (1. Tokyo University of Science)

🇯🇵 Japanese

4:05 PM - 4:15 PM JST | 7:05 AM - 7:15 AM UTC

[[G]3402-1vn-02]

Synthesis and characterization of copolymers of Q₈^{DMS} and alkandiol having long chain

○Sota Onozato¹, Kazuki Yamamoto¹, Takahiro Gunji¹ (1. Tokyo University of Science)

🇯🇵 Japanese

4:15 PM - 4:25 PM JST | 7:15 AM - 7:25 AM UTC

[[G]3402-1vn-03]

Novel Strategy for synthesis of alkoxy-substituted polyhedral oligosiloxanes

○Hisayasu Ishibashi¹, Takeshi Nozawa¹, Toshiki Nishitoba¹, Tomohiro Matsumoto¹, Fujio Yagihashi¹, Junichi Sato¹, Kazuhiko Sato¹, Koutaro Makino¹, Misako Morota¹, Shinji Tanaka¹, Masayasu Igarashi¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

4:25 PM - 4:35 PM JST | 7:25 AM - 7:35 AM UTC

Break

🇯🇵 Japanese

4:35 PM - 4:45 PM JST | 7:35 AM - 7:45 AM UTC

[[G]3402-1vn-04]

Synthesis of silatranes from rice straw ash and their properties as flame retardants of wood

○Shogo Hashimoto¹, kazuki yamamoto¹, takahiro gunji¹ (1. Tokyo University of Science)

🇯🇵 Japanese

4:45 PM - 4:55 PM JST | 7:45 AM - 7:55 AM UTC

[[G]3402-1vn-05]

Synthesis Polyborosiloxane and its properties on a flame retardant for wood

○KAZUKI MORI¹, Takahiro Gunji¹, Kazuki Yamamoto¹ (1. The Tokyo Univ. of scienceience)

🇯🇵 Japanese

4:55 PM - 5:05 PM JST | 7:55 AM - 8:05 AM UTC

[[G]3402-1vn-06]

Synthesis of silatrane and its properties on a Flame Retardants for Wood

○Yuka Teramoto¹, Kazuki Yamamoto¹, Takahiro Gunji¹ (1. Tokyo University of Science)

🇯🇵 Japanese

5:05 PM - 5:15 PM JST | 8:05 AM - 8:15 AM UTC

[[G]3402-1vn-07]

Synthesis of polyphosphasiloxane and evaluation thereof as flame retardant

○Mahiro Iijima¹, Kazuki Yamamoto¹, Takahiro Gunji¹ (1. Tokyo University of Science)

ヘキサジイン部位を有する架橋型アルコキシシランの合成と性質

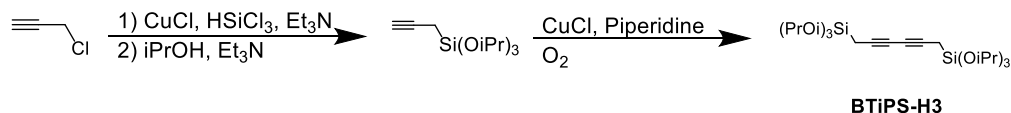
(東理大院創域理工¹⁾) ○山秀 颯¹・山本 一樹¹・郡司 天博¹

Synthesis and properties of bridged alkoxy silane with hexadiyne moieties. (¹*Graduate School of Science and Technology, Tokyo University of Science*) ○Hayate Yamahide,¹ Kazuki Yamamoto,¹ Takahiro Gunji¹

Reverse osmosis (RO) membranes prepared from alkoxy silanes have excellent heat and chemical resistances. However, their water permeance is lower than that of aromatic polyamides. Organic bridged polysilsesquioxane membranes have been reported to exhibit improved permeability due to pore enlargement influenced by the structure of the bridging groups¹⁾. In this study, a bridged alkoxy silane containing a hexadiene moiety (BTiPS-H3) was synthesized to enhance water permeability. Hydrolysis and condensation of BTiPS-H3 were carried out using the sol-gel method, and the properties of the resulting polymer were evaluated. When the hydrolysis time of BTiPS-H3 was set to 2 hours, condensation had not sufficiently progressed. On the other hand, with a hydrolysis time of 24 hours, gelation was observed to proceed. Furthermore, thermogravimetric and differential thermal analyses (TG-DTA) revealed that the BTiPS-H3 gel started decomposing at 300°C and transformed into SiO₂.

Keywords : Reverse osmosis membrane; bridged alkoxy silane; Polysilsesquioxane; Sol-Gel method

有機架橋型アルコキシシランから調製されるポリシルセスキオキサン系逆浸透膜は耐熱性、耐塩素性に優れる一方で、芳香族ポリアミド系逆浸透膜と比較すると水透過性が低いことが課題である。有機架橋型ポリシルセスキオキサン膜は架橋部位の構造による細孔拡大に伴う透過性向上が報告された¹⁾。そこで、本研究では水透過性の向上を目的としてヘキサジイン部位を有するアルコキシシランである 1,6-ビス(トリイソプロポキシシリル)ヘキサ-2,4-ジイン(BTiPS-H3)を下記のスキームに従い合成し、逆浸透膜としての評価を目的とした。BTiPS-H3 のゾル・ゲル法により加水分解重縮合を行い、ポリマーの物性を評価した結果、BTiPS-H3 の加水分解時間を 2 時間にした場合は、¹H NMR の結果から縮合が十分に進んでいないことが推定された。一方、24 時間の場合はポリマーの不溶化が進行した。さらに作製した BTiPS-H3 ゲルの TG-DTA では、300°C から有機部位の熱分解が起こり、SiO₂ に変化していることがわかった。



Scheme 1. Synthesis of BTiPS-H3

1) K. Yamamoto, J. Ohshita, *Polym. J.*, **51**, 1103-1116 (2019).

Q₈^{DMS} と長鎖アルカンジオールの共重合体の合成とその性質

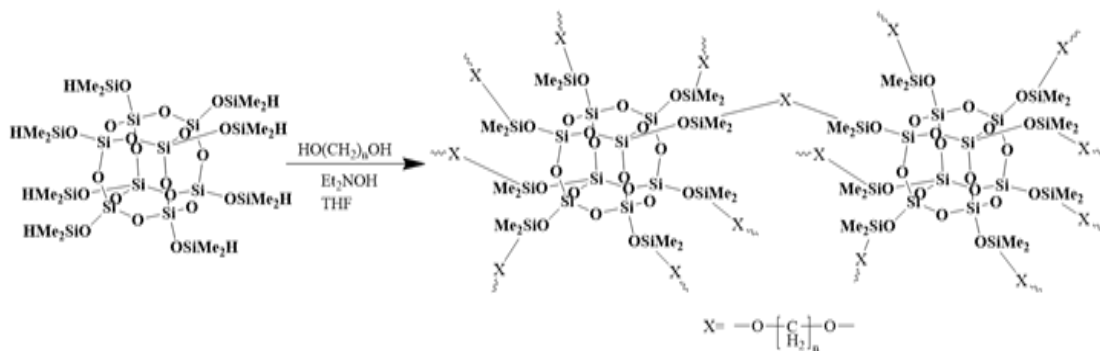
(東京理科大学¹) ○小野里颯汰¹・山本和樹¹・郡司天博¹

Synthesis and characterization of copolymers of Q₈^{DMS} and alkandiol having long chain (¹Tokyo University of Science) ○Sota Onozato,¹ Kazuki Yamamoto,¹ Takahiro Gunji¹

Q₈^{DMS} and long-chain alkanediols are dehydrogenated and condensed using Et₂NOH as a catalyst for the synthesis of low expansion materials. A cross-linked polymer was synthesized by adding 0.01 mmol of Et₂NOH against 1 mmol of Q₈^{DMS} and 1,12-dodecanediol (DDD) in 10 mL of dehydrated THF as reaction solvent, with DDD as a linker. Experiments were carried out under an argon atmosphere: when four equivalents of 1,12-dodecanediol were added to Q₈^{DMS}, the molecular weight was larger than that of two equivalents, yielding higher molecular weights with Mw > 20000. The progress of the dehydrogenative condensation was confirmed by NMR.

Keyword: organic-inorganic hybrid, element block, octasilicate, dehydrogenation condensation reaction

Q₈^{DMS} は 8 個のシリケートがかご状に結合した化合物であるオクタシリケート(OS)であり、有機-無機ハイブリッド材料のナノビルディングブロックとして有用である。本研究では、次のスキームにより Q₈^{DMS} を長鎖アルカンジオールで連結した共重合体を合成し、その有機-無機ハイブリッド材料としての性質を検討することを目的とした。



アルゴン中で THF 10 mL に Q₈^{DMS} を 1 mmol と 2 または 4 当量の 1,12-ドデカンジオール(DDD)を混合し、ここに Et₂NOH を 0.01 mmol 加えて攪拌した。

反応生成物の ¹H NMR において Si-H によるシグナルが減少し、アルコキシ基によるシグナルが現れたことから脱水素縮合の進行を確認した。Q₈^{DMS} に対する DDD の当量を 2 当量から 4 当量にすると、分子量が増加し、重量平均分子量が 20,000 以上の高分子量体が生成した。

アルコキシ置換かご型シロキサンの新規合成法の開発

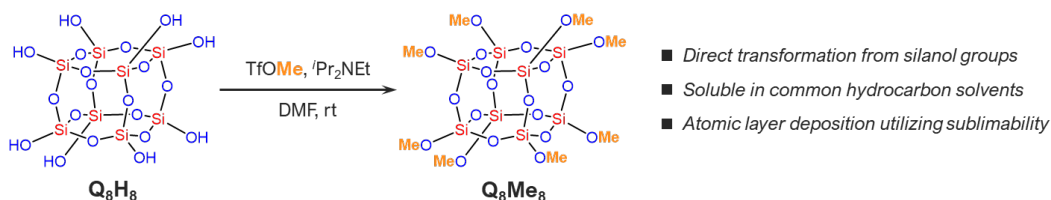
(産業技術総合研究所¹⁾) ○石橋 弥泰¹・野澤 竹志¹・西鳥羽 俊貴¹・松本 朋浩¹・八木橋 不二夫¹・佐藤 潤一¹・佐藤 一彦¹・牧野 孝太郎¹・諸田 美砂子¹・田中 真司¹・五十嵐 正安¹

Novel Strategy for Synthesis of Alkoxy-substituted Polyhedral Oligosiloxanes (¹*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*) ○Hisayasu Ishibashi,¹ Takeshi Nozawa,¹ Toshiki Nishitoba,¹ Tomohiro Matsumoto,¹ Fujio Yagihashi,¹ Junichi Sato,¹ Kazuhiko Sato,¹ Koutaro Makino,¹ Misako Morota,¹ Shinji Tanaka,¹ Masayasu Igarashi¹

Recently, we have established a simple and mass synthesis method for the cubic octamer of orthosilicic acid $[\text{Si}_8\text{O}_{12}][\text{OH}]_8$ (Q_8H_8). However, Q_8H_8 is insoluble in common hydrocarbon solvents such as toluene and ether due to its high polarity. We herein report the synthesis of cubic octamer of tetramethyl orthosilicate $[\text{Si}_8\text{O}_{12}][\text{OMe}]_8$ (Q_8Me_8) from Q_8H_8 , induced by alkyl triflate in the presence of amine. The reaction system was also tolerant to the hexagonal prismatic dodecamer of orthosilicic acid $[\text{Si}_{12}\text{O}_{18}][\text{OH}]_{12}$ ($\text{Q}_{12}\text{H}_{12}$). We demonstrate a fabrication of Q_8Me_8 thin film as a preliminary step toward atomic layer deposition.

Keywords : Alkoxy-substituted polyhedral oligosiloxanes; Silanol; Functional group transformation; Deposition

かご型シロキサンはケイ酸を主骨格としたナノサイズの三次元構造体であり、ケイ素材料開発における重要なビルディングブロックとして注目されている。最近我々は、シリカの加水分解縮合、続く酸を用いた中和反応により、オルトケイ酸のかご型 8 量体 $[\text{Si}_8\text{O}_{12}][\text{OH}]_8$ (Q_8H_8) を簡便かつ大量に合成する手法を確立した¹⁾。しかし、頂点に 8 つのシラノール基をもつ Q_8H_8 は高い極性により、トルエンやエーテルなどの一般的な炭化水素溶媒に溶解しない。すなわち、 Q_8H_8 を幅広い分野で応用するためには、溶剤の適用範囲の拡大が必然である。今回我々は、 Q_8H_8 とメチルトリフラートとの反応がアミン存在下で進行し、テトラメトキシシランのかご型 8 量体 $[\text{Si}_8\text{O}_{12}][\text{OMe}]_8$ (Q_8Me_8) が得られることを見出した。 Q_8R_8 の合成はかご型シルセスキオキサン $[\text{Si}_8\text{O}_{12}]\text{X}_8$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$) を原料にした例が大半であり、本反応のような Q_8H_8 のシラノールをアルコキシ基に直接変換する例は初めてである。本反応はオルトケイ酸の六角柱型 12 量体 $[\text{Si}_{12}\text{O}_{18}][\text{OH}]_{12}$ ($\text{Q}_{12}\text{H}_{12}$) でも進行した。さらに、 Q_8Me_8 の昇華性を活かすことで成膜化も行った。



1) Nozawa, T.; Matsumoto, T.; Yagihashi, F.; Beppu, T.; Sato, K.; Igarashi, M. *Chem. Lett.* **2018**, 47, 1530.

稲藁灰を用いるシラトランの合成とその難燃剤としての性質

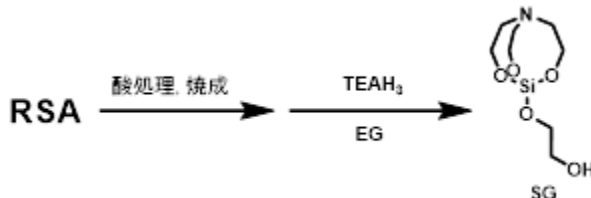
(理科大創域理工¹⁾) ○橋本章吾¹・郡司天博¹・山本一樹¹

Synthesis of silatranes from rice straw ash and their properties as flame retardants of wood
(¹*Faculty of Science and Technology, Tokyo University of science*) ○Shogo Hashimoto,¹
Takahiro Gunji,¹ Kazuki Yamamoto¹

The synthesis of silatrane glycolate from rice straw ash (RSA) and its properties as a flame retardant were investigated. 5 wt% citric acid solution was added to RSA, stirred, and then calcined at 500°C. The resultant was filtered. Triethanolamine (TEAH₃) and ethylene glycol (EG) were then added and refluxed at 200°C for 15 h. The resultant was filtered. The evaporation of the solvent under reduced pressure, the resultant was washed with ethanol and then filtered to give the desired SG in 14.2% yield; ESI-MS suggested that the product was present as a dimer. The resulting reaction mixture was applied to wood and its flame-retardant performance was confirmed by TG-DTA measurement.

Keywords : Rice straw ash; silatrane; flame retardants

稲藁灰 (RSA) は天然にシリカを含む産業廃棄物であり、その低コストで豊富な供給性から、ケイ素化合物の原料として有用である。またシラトラン誘導体は加水分解によってシリカを生成することが知られており、木材に塗布することでケイ素系難燃剤としての利用が期待される。中でも、シラトラン誘導体の一種であるシラトラングリコレート (SG) はシリカを出発物質とした合成が報告されている¹⁾。本研究では、右のスキームに従って、RSA を焼成および酸処理により精製して得られるシリカを原料として SG を合成し、その木材の難燃剤としての評価を行ったので報告する。



RSA に 5 wt%クエン酸水溶液を加えて攪拌し、カリウムなどを除去²⁾した後、500°Cで焼成した。次に、トリエタノールアミン (TEAH₃)、エチレングリコール (EG) を加え、200°C, 15 h で還流し、得られた生成物をろ過して未反応の RSA を除去した。その後、ろ液を減圧蒸留して未反応の EG を除去し、エタノールで洗浄、ろ過して未反応の TEAH₃ を分離することで、目的の SG を収率 14.2% で得た。

生成物の ESI-MS を測定したところ、SG の分子量に相当するシグナルがみられたが、主成分は SG の二量体であることがわかった。

SG を精製せずに、その反応混合物を木材に塗布して TG-DTA を測定した。その結果、未処理の木片と比較して発熱ピークの強度が減少し、また、燃焼による重量減少の開始温度が上昇して重量減少率が低下したことから、SG が木材の難燃性能を有することがわかった。

1) C. R. Bickmore, R. M. Laine, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2865-2877 (1996)

2) J. Umeda, K. Kondoh, *Ind. Crops Prod.*, **32**, 539-544, (2010)

ポリボロシロキサン合成とその木材難燃剤としての性質

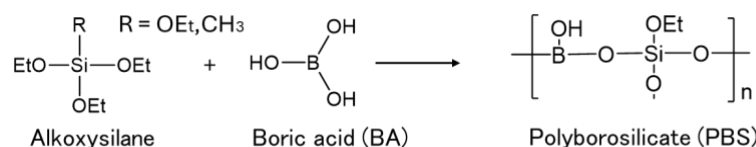
(東理大院¹) ○森 一希¹・山本 一樹¹・郡司 天博¹

Synthesis polyborosiloxane and its properties of a flame retardant for wood (¹Graduate School of Engineering, Tokyo University of Science,) ○Kazuki Mori,¹ Kazuki Yamamoto,¹ Takahiro Gunji¹

Most flame retardants that inhibit wood combustion have a high environmental impact due to the complicated pressurized injection process. In this study, we focused on borosiloxane bonds, which have high heat resistance, as a new coating-type fire retardant that does not require a pressurized injection process. Polyborosiloxane (PBS) was synthesized by the polycondensation reaction of boric acid and alkoxy silane. The IR and NMR spectra showed that PBS is a clear colorless viscous liquid composed of borosiloxane and siloxane bonds, and has flowability of about 1 month. PBS was diluted with an organic solvent and applied to wood samples by coating process and evaluated for flame resistance using a cone calorimeter. The results showed that PBS reduced the main peak of the heat generation rate by up to 53% and the total heat generation for 20 minutes by 14% compared to the untreated wood chips.

Keywords : fire retardant; coating; Borosiloxane; sol-gel

木材の燃焼を抑制する難燃剤の多くは、煩雑な加圧注入過程に伴う高環境負荷が課題とされる。そこで本研究では次のスキームに従い、加圧注入工程を不要とする新規塗布型難燃剤として高い耐熱性を有する¹⁾ ボロシロキサン結合に着目しポリボロシロキサン (PBS) を合成し、その木材難燃剤としての性質を評価した。



ホウ酸をエタノールに溶解させた後、アルコキシシランを加え、95℃でエタノールを除去しながら5 h 攪拌することで、無色透明な粘性液体としてPBSを得た。

合成したPBSのIRでは885 cm⁻¹、1030-1080 cm⁻¹にそれぞれδ Si-O-B, ν Si-O-Siの吸収帯がみられた。また²⁹Si NMRではボロシロキサン結合によるシグナルが見られたことから、PBSはボロシロキサン結合やシロキサン結合からなることが分かった。また、PBSを有機溶媒で希釈し、それを木材に塗布した試料をコーンカロリメーターを用いて難燃性を評価したところ、PBSを塗布することで無処理の木片と比べて発熱速度が最大で53%、20分間の総発熱量が14%減少することがわかった。このことから、PBSは難燃により木材の表面に被膜が生じ、これが酸素や熱を遮断することによる難燃効果を発揮すると考えられる。

1) Y. Zhang, C. Zang, Q. Jiao, Y. She-li, *J. Mater. Sci.*, **2020**, 55:14264–14279.

シラトランの合成とその木材難燃化剤としての性質

(東理大院創域理工¹⁾) ○寺本 有花¹・山本 一樹¹・郡司 天博¹

Synthesis of silatrane and its properties on a Flame Retardants for Wood (¹Tokyo University of Science) ○Yuka Teramoto,¹ Kazuki Yamamoto,¹ Takahiro Gunji¹

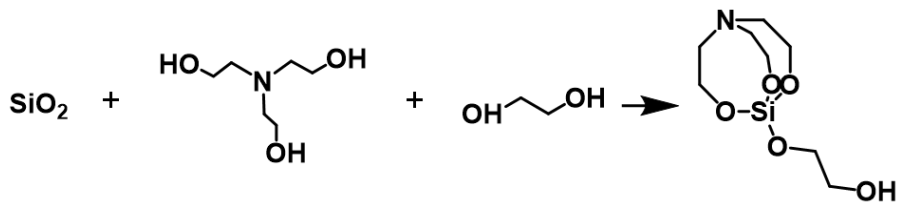
As efforts to achieve carbon neutrality bring attention to wooden architecture, the high flammability of wood remains a significant challenge. Silicon-based flame retardants are clean but expensive. In this study, we focused on silatrane derivatives, which have lower viscosity and can be directly synthesized from SiO₂. Silatrane glycolato (SAG) was synthesized with a crude yield of 52% by reacting SiO₂ with triethanolamine in ethylene glycol. The ESI-MS spectrum suggested the oligomerization of SAG such as dimer or tetramer. After impregnating wood with an aqueous solution of SAG and measuring the heat release rate, it was suggested that the formation of SiO₂ layer suppressed thermal decomposition and delayed the rate at which heat transferred to the reverse side of the wood.

Keywords : Silatrane, Flame retardant, Silica, Triethanolamine, Impregnation

カーボンニュートラルの実現に向けて木造建築が注目される一方、高い燃焼性が課題となっている。木材の難燃剤は主にホウ素系、リン系、ケイ素系が利用されており、ケイ素系は有害ガスの発生がなくクリーンな難燃剤であるが、コストが高いため他に難燃剤と併用するなど少量の利用に制限されている¹⁾。我々はこれまでに、水ガラスとリン酸を木片に含浸し、発熱性試験において燃焼抑制を見出した。しかし、水ガラスは粘性が高く、木材に含浸しにくい。そこで本研究では、水ガラスより粘性が低いケイ素系難燃剤の前駆体として、水溶性かつ SiO₂ から直接合成可能なシラトラン誘導体に注目した。シラトラン誘導体を合成し、その水溶液を木材に含浸させて難燃性能を評価したので報告する。

Ethylene glycol 中で SiO₂ と triethanolamine を反応させて silatrane glycolato (SAG) を粗収率 52% で合成した²⁾。生成物は ESI-MS 及び ¹H NMR で同定した。木材の難燃性は、99×99×15 mm のスギ材に SAG の水溶液を常温常圧で 24 時間含浸してから 16 時間減圧乾燥し、コーンカロリーメーター試験による発熱速度により評価した。

SAG の ESI-MS スペクトルでは、SAG のほかに SAG の 2 分子縮合生成物 (2 量体) 及びその 2 量体 (4 量体) の組成を示すピークが検出され、合成過程での SAG の縮合進行が示唆された。発熱速度を測定した結果、SiO₂ 層の形成による燃焼初期の熱分解の抑制と、熱が木の裏側まで伝わる速度が遅くなることが示唆された。



- 1) 環境対応型難燃化技術の最新動向, 西沢仁, マテリアルライフ学会誌, **2004**, 16, 70-81.
- 2) Synthesis of Oxynitride Powders via Fluidized-Bed Ammonolysis, Part I: Large, Porous, Silica Particles, C. R. Bickmore, R. M. Laine, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 79, 2865-2877.

ポリホスファシロキサンの合成とその難燃剤としての評価

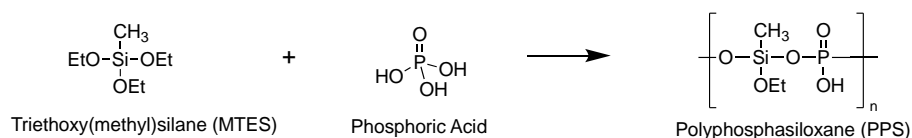
(東京理科大学¹) ○飯島 真尋¹・山本 一樹¹・郡司 天博¹

Synthesis of Polyphosphasiloxane and Evaluation Thereof as Flame Retardant (Tokyo University of Science¹) ○Mahiro Iijima¹, Kazuki Yamamoto¹, Takahiro Gunji¹

Wooden buildings have a high risk of fire, making risk reduction an important issue. We report on the performance of this material as a flame retardant. In this study, polyphosphasiloxane (PPS) was synthesized by hydrolysis and polycondensation of alkoxysilane and phosphoric acid. An appropriate amount of MTES and phosphoric acid was added to an ethanol solvent and stirred at room temperature for 6 hours to synthesize the material. When applying for certification, the synthesized PPS is concentrated by evaporation and dissolved in IPA, which is then sprayed onto the surface. When the thermal properties of the wood chips coated with PPS were evaluated using TG-DTA, it was found that the heat generation peak was suppressed and delayed. When the wood chips were burned alone, the heat generation behavior showed a first peak at around 330°C and a second peak at around 460°C, but the wood chips coated with PPS suppressed the first peak and showed a second peak at around 520°C. Furthermore, the weight loss rate for the wood chips alone was reduced by 100%, but the wood chips coated with PPS lost about 70% of their weight. These findings suggest flame retardancy.

Keywords: flame retardant, polyphosphasiloxane, alkoxysilane, phosphoric acid, hydrolysis condensation

木材は建築物や内装材など広く使用されているが、その特性上、火災時に燃えやすい素材であるため、火災リスクの低減が重要な課題となっている。木材の難燃化は、火災による被害を抑えるための有効な手段であり、様々な難燃剤が開発されている。無機系の難燃化剤はホウ素、リン、ケイ素が代表的な元素であり、本研究では、難燃効果があると知られているケイ素とリンを組み合わせた難燃化剤を、下式に従ってトリエトキシ（メチル）シラン（MTES）とリン酸の反応によりポリホスファシロキサン（PPS）として合成し、その難燃剤としての性能を検討したので報告する。



室温下エタノールに MTES とリン酸を加え、6 時間攪拌した。その後、減圧下で溶媒を留去して PPS を得た。また、PPS をイソプロピルアルコールに溶解した溶液を木片にスプレー塗布して乾燥することにより燃焼用の試料を作成した。

PPS の ²⁹Si NMR および ³¹P NMR においてホスファシロキサン結合によるシグナルが観測されたことから、PPS の生成を確認した。

木片のみの TG-DTA 分析では 330°C 付近と 460°C 付近に二つ重量減少を伴う発熱ピークがみられたが、PPS を塗布した木片は 330°C 付近の発熱が抑制され、520°C 付近に重量減少を伴う発熱ピークが観測された。また、重量減少率は木片のみは 100% であるのに対し、PPS を塗布した木片は約 70% であった。これらのことから、PPS が高い難燃性を示し、木材の難燃化剤として利用できることがわかった。