

Accounts of Materials & Surface Research

Preparation of Antifog Hard Coatings Using Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes

Yoshiro Kaneko*

Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University
1-21-40 Korimoto, Kagoshima 890-0065, Japan
ykaneko@eng.kagoshima-u.ac.jp

Antifogging technology primarily employs methods to prevent water droplet adhesion by rendering surfaces hydrophobic/water-repellent or to form a thin water layer by rendering them hydrophilic/water-absorbing. Currently, antifog coatings using the latter hydrophilic/water-absorbing materials are predominant. In recent application developments, there has been a demand for antifog coatings that combine the formability of organic polymers and the hard-coating properties of inorganic materials. Therefore, coatings utilizing organic-inorganic hybrids or inorganic polymers are expected to serve as antifog coatings with both antifogging and hard-coating properties. This review focuses on cage polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS), known as structurally well-defined inorganic materials, and introduces the preparation and characteristics of antifog hard coatings using hydrophilic group-containing POSSs. Coatings based on a polyamide prepared from amine-functionalized POSS (POSS-A) and carboxy-functionalized POSS (POSS-C), as well as coatings obtained by linking POSS-C and tetraethylene glycol via ester bonds, demonstrated both antifogging and hard-coating properties.



Keyword: antifog hard coating, silsesquioxane, POSS, inorganic polymer, organic-inorganic hybrid

Yoshiro Kaneko received his doctor of engineering degree from Yamagata University in 2001. From 2001 to 2004, he worked as a postdoctoral fellow at Yamagata University and National Institute for Materials Science (NIMS). In 2004, he joined Kagoshima University as an Assistant Professor and was then promoted to Associate Professor in 2010. His present research focuses on preparation and functionalization of the regularly structured silsesquioxanes, cyclic siloxanes, and organic-inorganic hybrid materials.



多面体オリゴシルセスキオキサンを用いる防曇ハードコートの新製

金子 芳郎

鹿児島大学大学院理工学研究科

1. はじめに

防曇とは曇りを防ぐ技術・機能であり、メガネやゴーグル、ショーウィンドウ、食品包装、医療器具など、日常のさまざまな場面で広く利用されている。そもそも曇りとは、ガラスや鏡などの表面に付着した微小な水滴が光を乱反射させ、光の通過や反射を妨げる現象のことをいう。防曇技術には、表面を疎水性・撥水性にすることで水滴の付着を防ぐ方法と¹⁾²⁾、親水性・吸水性にして薄い水膜を形成する方法が主に用いられる³⁾⁴⁾。疎水性・撥水性の材料で表面をコーティングする場合、表面自由エネルギーの低い材料を使用することから、基板との密着性が悪いという課題がある。また、これらのコーティングにおいては表面に凹凸構造を形成して撥水性を向上させる方法が用いられるが、複雑な凹凸形状を大面積で形成することは難しく、さらに凹凸構造のために透明性が低下する。そのため、現在では親水性・吸水性の材料を使用した防曇コーティングが主流となっている。

親水性・吸水性材料には、主に無機材料と有機ポリマーの2つのタイプがある。無機材料の例として、1970年代初頭に藤嶋らによって超親水性の酸化チタン薄膜の合成が報告された⁵⁾。酸化チタン薄膜の超親水性は、紫外線照射によって発現され、プロセスが簡単で原料が安価であるという利点をもつ。しかし、可視光下では超親水性が発現されず、紫外線照射を停止すると接触角が上昇し、超親水性が消失するという課題がある。また、直接樹脂基板にコーティングすると、酸化チタンの光触媒活性により基板の劣化が促進される。一方、シリカ薄膜による防曇コーティングも知られている。ゾル-ゲル法によって形成されたシリカコーティングは、優れた防曇性を示す⁶⁾。しかし、コーティング作製には高温処理が必要であり、樹脂基板への適用は困

難である。そこで、比較的低温で成形可能な有機ポリマーによる防曇コーティングが期待されている。例えば、親水性基を備えたポリアクリレートによる防曇コーティングが報告されている⁷⁾。しかし、これらの有機ポリマーは柔らかく、引っ掻き傷や摩耗により透明性や防曇性が次第に低下するという課題がある。

そこで、有機-無機ハイブリッドや無機ポリマーを使用したコーティングが、防曇性とハードコートを兼ね備えた防曇コーティングとして期待されている。有機-無機ハイブリッド材料を利用した防曇ハードコートとして、例えば、シリカと親水性アクリレートポリマーからなる有機-無機ハイブリッドコーティングが報告されている⁸⁾。このコーティングの表面硬度は5Hであり、またアクリル樹脂基板にコーティングが可能である。一方で、無機ポリマーである親水性基含有ポリシルセスキオキサン(ポリSQ)は、T構造のシロキサン結合($\text{RSi}(\text{OSi}\equiv)_n(\text{OH})_{3-n}$, $n = 3$, R = 有機置換基)に由来する強固な骨格と親水性基の組み合わせにより、防曇ハードコートの素材として適している。例えば、アミノ基やエポキシ基を有するシランカップリング剤の加水分解/縮合反応(ゾル-ゲル反応)により得られるポリSQをガラス基板に塗布したコーティングが報告されている⁹⁾¹¹⁾。このコーティングは、優れた防曇性に加えて、ポリSQに由来する高いハードコート性も示す。

一方で当研究室ではこれまでに、構造明確なSQとしてかご型構造の多面体オリゴSQ(通称POSS)に着目し、親水性基含有POSSをベースにした防曇ハードコートの開発を検討してきた。本稿では、まず当研究室で検討してきた親水性POSSの合成について説明した後、これらのPOSSを使用した防曇ハードコートの創製と機能について紹介する。

2. 親水性 POSS の合成

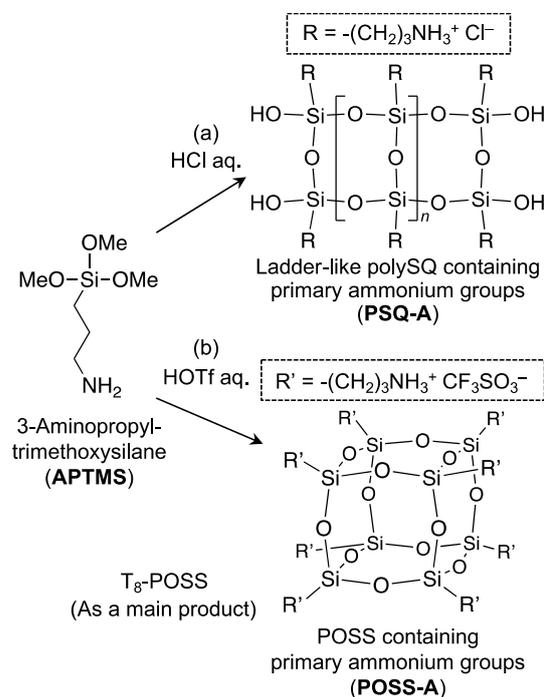
シロキサンは、Si 原子に結合した有機置換基 R の数と O 原子の数に基づいて分類され、M (R = 3, O 原子 = 1)、D (R = 2, O 原子 = 2)、T (R = 1, O 原子 = 3)、Q ユニット (O 原子のみ) に分類される。SQ は T ユニットのみにからなり、そのユニット組成は $\text{RSiO}_{1.5}$ と表される¹²⁾。規則的な構造を有する代表的な SQ には、はしご (ラダー) 状構造、完全縮合かご構造、不完全縮合かご構造、ダブルデッカー構造などがある。完全縮合かご型のオリゴマーは、前述のように POSS と呼ばれ、多岐にわたる分野で広く利用されている^{13)–15)}。さらに、さまざまな側鎖官能基が存在することも SQ の特徴である。特に、当研究室では、アンモニウム^{16),17)}、カルボキシ¹⁸⁾、スルホ¹⁹⁾ およびホスホン酸基²⁰⁾を持つラダー状ポリ SQ や、アンモニウム^{21)–28)}、カルボキシ^{29),30)} およびイミダゾリウム基^{31)–34)}を持つ POSS を開発してきた。本章では、後述する防曇ハードコートに使用する親水性のアンモニウム基およびカルボキシ基含有 POSS に焦点を絞って解説する。

従来、第一級アンモニウム基を側鎖に有する POSS (POSS-A) の合成は、メタノール中、塩酸 (HCl) を触媒に用いて、3-アミノプロピルトリエトキシシラン (APTES) や 3-アミノプロピルトリメトキシシラン (APTMS) の加水分解/縮合反応によって行われる³⁵⁾。しかし、多分子間反応を抑制するために希薄溶液中で穏やかな条件下で反応させ、徐々に析出してくる沈殿物を回収する方法で合成されるため、一般的に長時間の反応が必要であり、その収率は比較的低い (約 30% 程度) という課題があった。

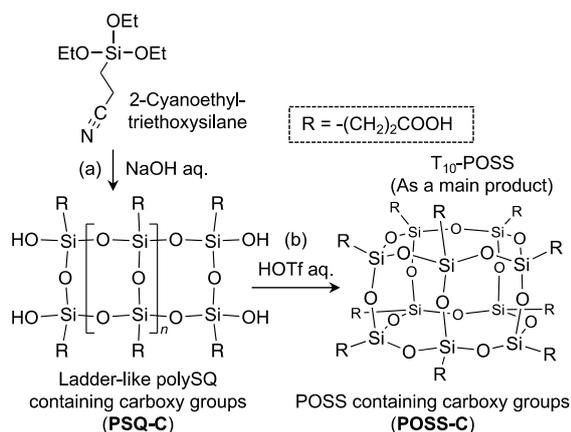
一方で当研究室では、APTMS を HCl 水溶液に溶解させ、開放系で加熱濃縮し、最終的に溶媒を蒸発させる方法で加水分解/縮合反応を行うことで、ロッド状/ラダー状のポリ SQ (PSQ-A) が高収率で得られることを見出している (Scheme 1a)^{16),17)}。さらに、触媒を超強酸であるトリフルオロメタンスルホン酸 (HOTf) に置き換え、同様に加熱濃縮する加水分解/縮合反応を検討したところ、高収率 (93%) かつ短時間 (全体の反応時間: 約 5~6 時間) で POSS-A が得られることを見出してきた (Scheme 1b)²¹⁾。主生成物は 8 量体

POSS (T₈-POSS) であり、わずかに 10 量体 POSS (T₁₀-POSS) も含まれていた (T₈:T₁₀ = 82:18)²⁴⁾。

加熱濃縮による縮合反応を行っているにもかかわらず、ゲル化やポリマー化が起こらずに POSS が形成される理由として、以下のメカニズムを提唱している。まず、プロトンが解離しやすい超強酸 (HOTf) を使用することで、APTMS のアミノ基がプロトン化され、アンモニウムカチオンが形成される。その結果、側鎖同士の静電反発を生じながら縮合反応が進行し、側鎖末端間の距離がより離れた POSS 構造が形成されると推察している。本合成手法では、濃縮によって反応を促進させている。そのため、縮合反応が起こる際には高濃度の溶液となるが、このような高濃度条件下では強酸中のプロトンは完全に解離しない。以上の理由により、超強酸と強酸を使用した場合で異なる構造の SQ (POSS とラダー状ポリ SQ) が得られたと現時点では考えている。詳細なメカニズムについては現在も検討中である。



Scheme 1. Preparation of (a) ladder-like polySQ (PSQ-A) and (b) POSS (POSS-A) containing primary ammonium groups.

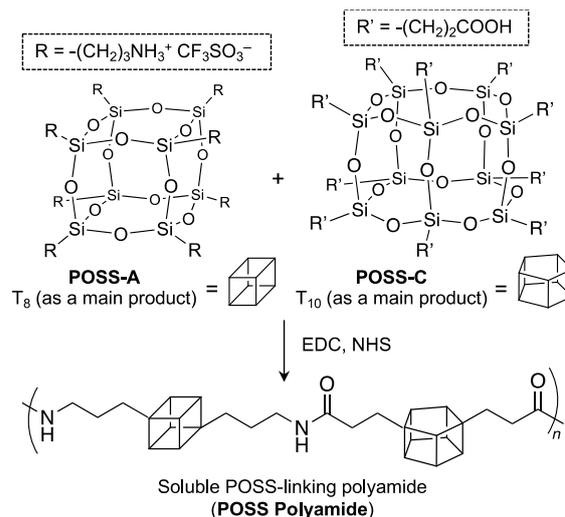


Scheme 2. Preparation of (a) ladder-like polySQ (PSQ-C) and (b) POSS (POSS-C) containing carboxy groups.

さらに当研究室では、カルボキシ基を含む POSS (POSS-C) の合成についても検討している。例えば、2-シアノエチルトリエトキシシランを水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液中で反応させて合成されたカルボキシ基含有ロッド状/ラダー状のポリ SQ (PSQ-C) (Scheme 2a)¹⁸⁾を、HOTf 水溶液中で加熱処理し、その後溶媒を蒸発させることで POSS-C が合成できる (Scheme 2b)³⁰⁾。POSS-C の ²⁹Si NMR スペクトルにおけるシグナルの積分比より、T₁₀-POSS が主生成物であることを確認している (T₈:T₁₀:T₁₂ = 15: 64: 21)。

3. 親水性 POSS が連結したポリマーからなる防曇ハードコートの創製

当研究室では、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩 (EDC) と *N*-ヒドロキシスクシンイミド (NHS) を縮合剤に用いて、前章で説明した POSS-A と POSS-C の混合物の重縮合を行ったところ、これらの POSS が連結した成膜性を有する可溶性ポリマー (POSS Polyamide) が得られることを見出した (Scheme 3)³⁶⁾。POSS Polyamide の ¹H NMR スペクトルより、T₈-POSS が主生成物である POSS-A においては 8 箇所のアンモニウム基のうち平均 2.2 箇所が、一方 T₁₀-POSS が主生成物である POSS-C においては 10 箇所のカルボキシ基のうち平均 2.5 箇所がアミド基に変換されたことを確認し、分岐構造をあまり含まないポリマーであることが示唆された。



Scheme 3. Preparation of soluble POSS-linking polyamide (POSS Polyamide) by the polycondensation of POSS-A and POSS-C.

さらに、このポリマーをガラス基板にコーティングし、表面硬度および防曇性について検討した。コーティングの作製は、POSS Polyamide の水溶液をガラス基板上に塗布し、ホットプレート上で加熱することで溶媒を留去し、さらに 150°C のオーブンで 30 分加熱することで行った (Figure 1a)。得られたコーティングは透明性が高く、その表面はタック性 (ベタベタ感) がないことを確認した。ハードコート性の評価を鉛筆引っ掻き試験により行ったところ、引っ掻き硬度は 5H であることを確認した (Figure 1b)。このような比較的高いハードコート性を示した理由として、POSS 構造自体の剛直性に加えて、加熱処理することにより、POSS Polyamide 側鎖のアンモニウム基とカルボキシ基がさらに縮合し、新たなアミド結合を形成することで架橋構造が形成されたためだと考えている。

次に、防曇性を評価した。コーティング面に 80°C の熱水の 5 cm 上方で水蒸気を暴露したところ、周りのガラス基板には水蒸気の冷却により生成した水滴による曇りがすぐに確認されたが、コーティング部分は約 5 秒間透明性を維持し防曇性を示した。さらに、水蒸気暴露法を 40°C の温水の 2 cm 上方に変更して検討したところ、1 分間以上の防曇性を示した (Figure 1c)。

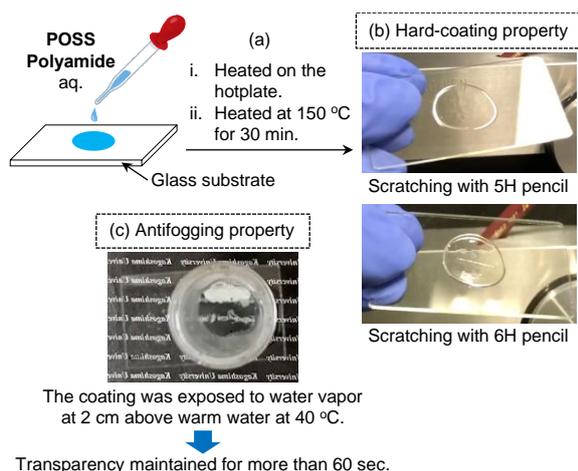


Figure 1. (a) Preparation, (b) hard-coating property, and (c) antifogging property of POSS Polyamide coating.

POSS Polyamide の加熱処理後のコーティングは、おそらく新たなアミド結合形成により多孔質な架橋構造を有していると推察している。コーティングが防曇性を示したメカニズムとして、POSS Polyamide 自体の親水性に加えて、多孔質な構造によりコーティング内に水蒸気が浸透し、冷却された水がコーティング内を均一に満たすことで光の散乱が抑制され、防曇性を示したと考えられている。

4. 親水性 POSS とオリゴエチレングリコールからなる防曇ハードコートの創製

前章で述べた POSS Polyamide は、ハードコート性と防曇性を高いレベルで両立していたが、水に1時間浸したところ、膨潤して基板から剥がれるなど耐水性に課題があった。そこで、POSS-C とオリゴエチレングリコール ($\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, $n = 1-6$, OEG) を組み合わせた耐水性防曇ハードコートの作製を検討した³⁷⁾。

作製例として、カルボキシ基:ヒドロキシ基の比が 2:1 となるように POSS-C と OEG の混合物のジメチルホルムアミド (DMF) 溶液を調製し、密閉系 80°C で 1 時間加熱攪拌した。得られた溶液を酸素プラズマ照射により親水化したガラス基板に塗布し、その後、ホットプレート上で加熱することで DMF を留去し、150°C で 30 分間加熱することでコーティングを作製した (Figure 2)。

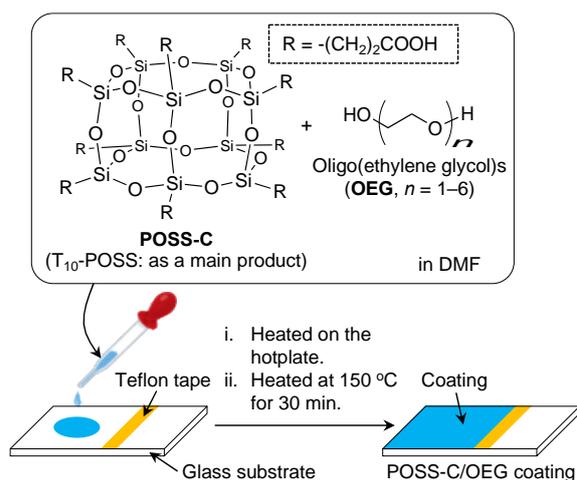


Figure 2. (a) Preparation of POSS-C/OEG coating.

POSS-C/OEG ($n = 1-6$)コーティングを室温の水に1時間浸漬し、水中から取り出した後、表面の水滴を拭き取り、数分後のコーティングの様子を観察した。エチレングリコールおよびジエチレングリコールを使用して作製したコーティング (POSS-C/OEG ($n = 1, 2$)) は、水に浸漬すると溶解した (Table 1, Run 1, 2)。これは、コーティングの FT-IR/ATR 測定より、エステル結合に帰属される吸収ピークが観測されなかったことから、POSS-C と OEG 間で架橋反応が進行しなかったためと考えている。別途、OEG ($n = 1, 2$) のみをガラス基板に塗布して 150°C のオーブンで加熱したところ 5~10 分で消失した。この結果から、分子鎖の短い OEG ($n = 1, 2$) では、POSS-C とのエステル結合形成前に蒸発してしまい、結果として水溶性の POSS-C のみのコーティングが形成され、耐水性を示さなかったと考えている。

さらに、トリエチレングリコールを用いて作製されたコーティング (POSS-C/OEG ($n = 3$)) においてはクラックが発生した (Table 1, Run 3)。POSS-C のカルボキシ基とトリエチレングリコールのヒドロキシ基間で一部架橋反応が進行したと思われるが、水に浸漬した際に未架橋成分が可溶成分として溶解し、コーティング内に隙間が生まれることで、乾燥時の収縮によりクラックが発生したと考えている。前述と同様にトリエチレングリコールのみをガラス基板に塗布して 150°C のオーブンで 10 分間加熱したところ減少していたこと

Table 1. Water resistance, surface hardness, antifogging performance, and water contact angle of POSS-C/OEG (COOH:OH = 2:1) coatings.

Run	Coating	Water resistance	Surface Hardness	Time to keep antifogging (sec)	Water contact angle (°)
1	POSS-C/OEG ($n = 1$)	Dissolved	4H	14	76
2	POSS-C/OEG ($n = 2$)	Dissolved	4H	15	76
3	POSS-C/OEG ($n = 3$)	Cracked	6H	5	83
4	POSS-C/OEG ($n = 4$)	Not dissolved, Not cracked	6H	10	79
5	POSS-C/OEG ($n = 5$)	Not dissolved, Not cracked	HB	8	80
6	POSS-C/OEG ($n = 6$)	Not dissolved, Not cracked	<2B	9	73
7	POSS-C	Dissolved	5H	40	73
8	PEG1000	Dissolved	<2B	120	5

から、POSS-C/OEG ($n = 3$)コーティングを作製する過程でトリエチレングリコールが一部蒸発してしまい、その後の架橋が不十分になってしまったと考えている。

一方、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコールおよびヘキサエチレングリコールを用いて作製されたコーティング (POSS-C/OEG ($n = 4-6$)) は水中に浸漬しても溶解せず、さらに水中から取り出した後もクラックが生じなかった (Table 1, Run 4-6)。FT-IR/ATR 測定より、溶解やクラックのないコーティングにおいては、エステル結合に帰属される吸収ピークが観測されたため、三次元架橋構造が構築したことで、コーティングが不溶化し耐水性を示したと考えている。

作製したコーティングのハードコート性を鉛筆引っかき試験機を用いて評価した。分子鎖の短い OEG ($n = 1-4$) を使用して作製された POSS-C/OEG コーティングの鉛筆硬度は 4H-6H の範囲であり、高い表面硬度を示した (Table 1, Run 1-4)。一方、POSS-C/OEG ($n = 5, 6$) コーティングの鉛筆硬度は <2B-HB であり、OEG の分子鎖が長くなるに伴って表面硬度が低下することがわかった (Table 1, Run 5, 6)。これは、OEG の分子鎖が長くなるにつれて、コーティング内の有機成分の割合が高くなるためであると考えている。

防曇性の評価は前述の方法と同様に、作製し

たコーティング面を下に向けて 40°C の温水の水面から 2 cm の高さで水蒸気を暴露することで行った。いずれのコーティングも 5-15 秒間曇らない防曇性を示した。特に、耐水性とハードコート性を示した POSS-C/OEG ($n = 4$) コーティングにおいては、水蒸気を暴露しても 10 秒間曇らない防曇性を示した (Table 1, Run 4)。

以上の結果をまとめると、POSS-C/OEG ($n = 4$) コーティングは、室温で水に 1 時間浸漬しても溶解せず、クラックも入らず、剥がれることもない耐水性、鉛筆硬度が 6H の高い表面硬度、さらに水蒸気暴露下 10 秒間曇らない防曇性をいずれも満たすことが明らかになった。

防曇メカニズムを考察するために、水接触角を測定した。比較として、POSS-C およびポリエチレングリコール (PEG) のみのコーティングを同じ方法で作製した。出発原料として用いた OEG は液体であるため、OEG の代替として PEG (平均分子量 1000) を比較用の化合物として選択した。POSS-C および PEG 単独のコーティングの水接触角は、それぞれ 73° および 5° であるのに対して (Table 1, Run 7, 8)、POSS-C/OEG ($n = 4$) コーティングは 79° であり、POSS-C や PEG の単独コーティングよりも高い値を示した (Table 1, Run 4)。おそらく、エステル結合によって形成された架橋構造を持つ POSS-C/OEG ($n = 4$) コーティングは細孔を有しており、その結果蓮の葉効果が生じて水との接触角が大きくなったと考

えている。一方で、細孔を持つこのコーティングが水蒸気に曝されると、水分子が水蒸気として細孔に浸入し、そこで冷やされることで細孔が水で満たされて均一な水膜が形成され、光の散乱が抑制され防曇性を示したと推察している。

5. 最後に

本稿では、POSS の剛直性と親水性を活かし、さらに細孔を持つ架橋構造を形成することで、防曇ハードコートを実現する方法を見出した。近年、自動車産業では地球温暖化の原因となる温室効果ガスの削減に向けた燃費向上が喫緊の課題となっており、車体の軽量化がますます重要視されている³⁸⁾。本稿で紹介した POSS をベースとしたコーティングは、防曇性と高い表面硬度を持つため、今後の自動車の軽量化に向けた樹脂窓ガラス用の防曇ハードコートとしての応用などで利用が期待される。

6. 謝辞

本解説の執筆にあたり、引用論文の共著者である学生や共同研究者の皆様から多大なるご協力をいただきました。心より感謝申し上げます。

参考文献

- 1) Q. Shang, Y. Zhou, *Ceram. Int.*, **2016**, *42*, 8706-8712.
- 2) A. Syafiq, B. Vengadaesvaran, U. Ahmed, N. A. Rahim, A. K. Pandey, A. R. Bushroa, K. Ramesh, S. Ramesh, *Mater. Chem. Phys.*, **2020**, *239*, 121913.
- 3) P. Chevallier, S. Turgeon, C. S. Bournet, R. Turcotte, G. Laroche, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2011**, *3*, 750-758.
- 4) M. W. England, C. Urata, G. J. Dunderdale, A. Hozumi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, *8*, 4318-4322.
- 5) A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **1972**, *238*, 37-38.
- 6) P. Chen, Y. Hu, C. Wei, *Appl. Surf. Sci.*, **2012**, *258*, 4334-4338.
- 7) M. Raula, S. Kar, F. Ansari, S. Das, S. K. Ghosh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2020**, *137*, 49303.
- 8) C. C. Chang, F. H. Huang, H. H. Chang, T. M. Don, C. C. Chen, L. P. Cheng, *Langmuir*, **2012**, *28*, 17193-17201.
- 9) T. Maeda, T. Hamada, S. Tsukada, D. Katsura, K. Okada, J. Ohshita, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2021**, *3*, 2568-2575.
- 10) T. Hamada, T. Sugimoto, T. Maeda, D. Katsura, S. Mineoi, J. Ohshita, *Langmuir*, **2022**, *38*, 5829-5837.
- 11) T. Hamada, T. Maeda, K. Kawashima, T. Sugimoto, A. Tanaka, Y. Tanaka, D. Katsura, S. Mineoi, Y. Kaneko, J. Ohshita, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2023**, *5*, 1596-1605.
- 12) R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, T. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 1409-1430.
- 13) S. Chen, X. Li, Y. Li, J. Sun, *ACS Nano*, **2015**, *9*, 4070-4076.
- 14) M. Yanagie, Y. Kaneko, *Polym. Chem.*, **2018**, *9*, 2302-2312.
- 15) A. Kowalczyk, K. Kowalczyk, K. Gziut, *Polymers*, **2019**, *11*, 2058.
- 16) Y. Kaneko, N. Iyi, K. Kurashima, T. Matsumoto, T. Fujita, K. Kitamura, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 3417-3423.
- 17) Y. Kaneko, *Polymer*, **2018**, *144*, 205-224.
- 18) H. Toyodome, Y. Kaneko, K. Shikinaka, N. Iyi, *Polymer*, **2012**, *53*, 6021-6026.
- 19) Y. Kaneko, H. Toyodome, T. Mizumo, K. Shikinaka, N. Iyi, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 9394-9399.
- 20) A. Harada, K. Shikinaka, J. Ohshita, Y. Kaneko, *Polymer*, **2017**, *121*, 228-233.
- 21) Y. Kaneko, M. Shoiriki, T. Mizumo, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 14475-14478.
- 22) T. Tokunaga, M. Shoiriki, T. Mizumo, Y. Kaneko, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, *2*, 2496-2501.
- 23) T. Ishii, T. Mizumo, Y. Kaneko, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2014**, *87*, 155-159.
- 24) K. Imai, Y. Kaneko, *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*, 4133-4140.
- 25) T. Matsumoto, Y. Kaneko, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2019**, *92*, 1060-1067.

- 26) R. Hasebe, Y. Kaneko, *Molecules*, **2019**, *24*, 4553.
- 27) T. Matsumoto, Y. Kaneko, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2020**, *95*, 670-681.
- 28) Y. Kaneko, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2022**, *104*, 588-598.
- 29) J. Liu, Y. Kaneko, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2018**, *91*, 1120-1127.
- 30) T. Kozuma, Y. Kaneko, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2019**, *57*, 2511-2518.
- 31) T. Ishii, T. Enoki, T. Mizumo, J. Ohshita, Y. Kaneko, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 15226-15232.
- 32) A. Harada, S. Koge, J. Ohshita, Y. Kaneko, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2016**, *89*, 1129-1135.
- 33) D. Maeda, T. Ishii, Y. Kaneko, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2018**, *91*, 1112-1119.
- 34) Y. Kaneko, *Chem. Rec.*, **2023**, e202200291.
- 35) F. J. Feher, K. D. Wyndham, *Chem. Commun.*, **1998**, 323-324.
- 36) T. Kozuma, A. Mihata, Y. Kaneko, *Materials*, **2021**, *14*, 3178.
- 37) J. Nakagawa, S. Morinaga, Y. Kaneko, *ACS Omega*, **2024**, *9*, 28895-28902.
- 38) 奥村和雅, *成形加工*, **2018**, *31*, 2-5.