

シルセスキオキサン(SQ)骨格を有する超耐熱性材料の合成

新製品開発研究所 田内 久仁和 鈴木 浩

超耐熱性ケイ素系材料の創出を目指し、Si-H結合とC=C結合を一つの分子内に有するシルセスキオキサン(SQ)化合物の合成、および、これらのSQ化合物をヒドロシリル化により架橋させた硬化物の耐熱性について検討した。

これらのSQ化合物の一つであるビニル・ヒドロジェン・シルセスキオキサン(V-H-SQ)は、ビニルトリメトキシシラン(V-TRIMS)とトリエトキシシラン(TRIES)を溶剤中で加水分解・共縮合させることで合成された。調製中のゲル化を防ぐ為に、末端Si-OH基の封止剤としてヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)やテトラメチルジシロキサン(TMDSO)を添加した。特に、TMDSOを添加することで得られたV-H-SQのヒドロシリル化重合後の硬化物は1000 での重量損失率が5.6%という極めて高い熱安定性を示すことが分かった。

1 緒 言

近年、無機元素の代表格であるケイ素と有機化合物とを組合せた有機・無機ハイブリッド材料が注目されている¹⁻⁸⁾。

特に最近、Si-H結合を持つオクタキスヒドリルシルセスキオキサン(T₈-H-SQ)と不飽和基を持つ有機化合物をヒドロシリル化することで得られた有機・無機ハイブリッドポリマーは、極めて高い耐熱性を持つことが報告されている(Fig.1)^{1,2)}。

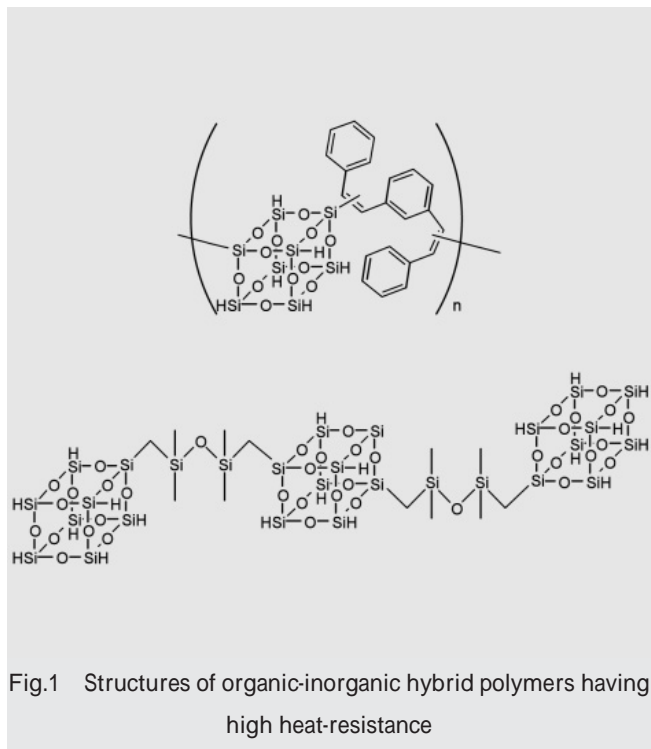


Fig.1 Structures of organic-inorganic hybrid polymers having high heat-resistance

しかし、工業的な面を考えると、これらのSQ系ポリマーは、原料にT₈-H-SQを用いているため、製造コストが極めて高く実用化が困難である⁹⁾。

そこで、我々は、工業的な面を考慮に入れ、当社の製品であるトリエトキシシラン(TRIES)と、不飽和基含有トリアルコキシシランとを加水分解・共縮合反応させることにより、Si-H結合とC=C結合を一つの分子内に有する熱硬化型のSQポリマーを設計、合成し、その耐熱性を検討した。

3種類の不飽和基含有トリアルコキシシラン(ビニルトリメトキシシラン(V-TRIMS)、p-スチリルトリメトキシシラン(St-TRIMS)、および、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン(Acr-TRIMS))それぞれとTRIESとを反応させ、ビニル基を持つH-SQ(V-H-SQ)、スチリル基を持つH-SQ(St-H-SQ)およびアクリロイル基を持つH-SQ(Acr-H-SQ)の3種類のSQ系ポリマーを調製した。

すなわち、高価な原料(T₈-H-SQ)を用いず、比較的簡単な合成方法で、超耐熱性材料を合成することに成功した。

本報告では、これらのSQポリマーの合成、熱ヒドロシリル化による硬化および硬化物の耐熱性について検討した結果を述べる。

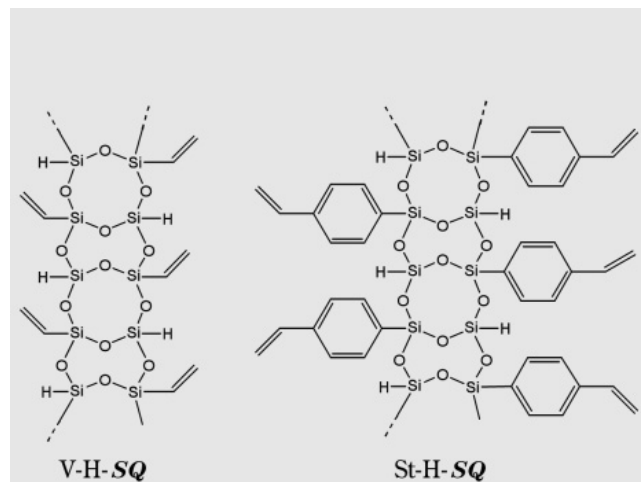


Fig.2 Structures of SQ's in our Study

2 実 験

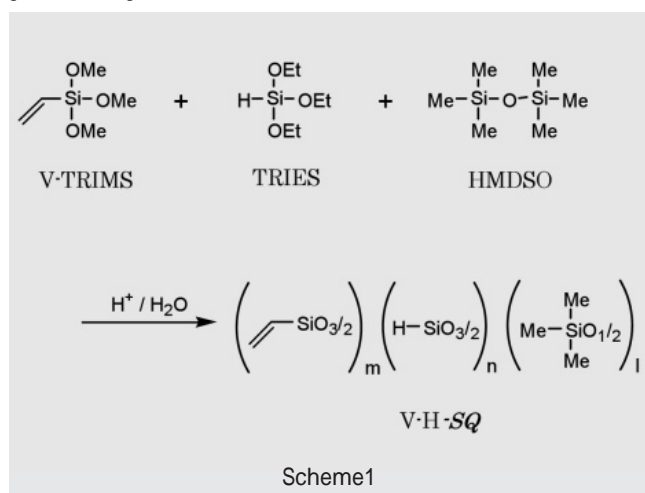
2.1 試 薬

主原料であるトリエトキシラン (TRIES) は東亜合成㈱製品を用いた。ビニルトリメキシラン (V-TRIMS)、*p*-スチリルトリメキシラン (St-TRIMS) および3-アクリロキシプロピルトリメキシラン (Acr-TRIMS) は信越化学工業㈱製品を用いた。イソプロピルアルコール (IPA)、トルエンおよび塩酸 (HCl 36%aq) はキシダ化学㈱製品を用いた。ヘキサメチルジシロキサン (HMDSO) およびテトラメチルジシロキサン (TMDSO) は東京化成㈱製品を用いた。

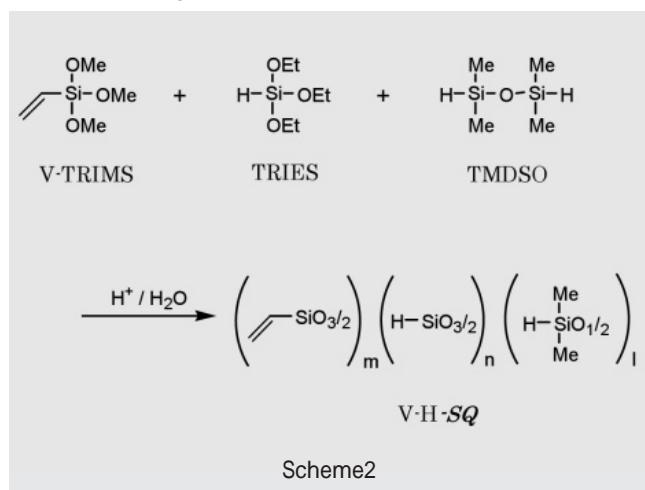
2.2 合 成

2.2.1 ビニル基をもつH-SQ (V-H-SQ)の合成

TRIESとV-TRIMSとを加水分解し、共縮合させることで、V-H-SQを合成した。末端Si-OH基の封止剤としてHMDSOを使用した (Scheme 1)。合成方法を以下に示した。



300mLの反応器にTRIES(23.00g, 140mmol)、V-TRIMS(20.75g, 140mmol)、HMDSO(1.62g, 10mmol)、IPA(60g)、トルエン(120g)を仕込んだ。30℃で系内を攪拌しながら、16.5gの塩酸(1.28%aq: HCl:6mmol, H₂O:900mmol)を30分で滴下した。30℃で4時間攪拌放置した後、トルエンなどを留去することで、無色透明の粘稠性液体を得た(19.5g, 98%)。



また、末端Si-OH基の封止剤としてTMDSOを使用した場合の合成方法も以下に示した (Scheme 2)。

300mLの反応器にTRIES(23.00g, 140mmol)、V-TRIMS(20.75g, 140mmol)、TMDSO(1.34g, 10mmol)、IPA(60g)、トルエン(120g)を仕込んだ。30℃で系内を攪拌しながら、16.5gの塩酸(1.28%aq: HCl:6mmol, H₂O:900mmol)を30分で滴下した。30℃で4時間攪拌放置した後、トルエンなどを留去することで、無色透明の粘稠性液体を得た(19.7g, 99%)。

2.2.2 スチリル基をもつH-SQ (St-H-SQ)の合成

St-H-SQの代表的な合成例を以下に示した。

TRIES(23.00g, 140mmol)、St-TRIMS(31.40g, 140mmol)、TMDSO(1.34g, 10mmol)、IPA(60g)、トルエン(120g)を300mLの反応器に仕込んだ。30℃で系内を攪拌しながら、16.5gの塩酸(1.28%aq: HCl:6mmol, H₂O:900mmol)を30分で滴下した。30℃で4時間攪拌放置した後、トルエンなどを留去することで、無色透明の粘稠性固体を得た(30.5g, 98%)。

2.2.3 アクリロイル基をもつH-SQ (Acr-H-SQ)の合成

TRIES(23.00g, 140mmol)、Acr-TRIMS(32.80g, 140mmol)、TMDSO(1.34g, 10mmol)、IPA(60g)、トルエン(120g)を300mLの反応器に仕込んだ。30℃で系内を攪拌しながら、16.5gの塩酸(1.28%aq: HCl:6mmol, H₂O:900mmol)を30分で滴下した。30℃で4時間攪拌放置した後、トルエンなどを留去することで、無色透明の粘稠性液体を得た(31.6g, 99%)。

2.3 機器分析

¹H-NMRは、日本電子社製JNM-EX270核磁気共鳴測定装置を用いて測定した。GPCは東ソー社製GPC装置[ポンプ:CCPS, カラムオープン:CD-8011, カラム:TSK-GEL(G4000HXL+G2500HXL), RI:RI-8012, ポンプ:CCPS]を用いた。赤外吸収(IR)スペクトルは、Nicolet社製5DXCを用いKBr錠剤法で測定した。熱重量分析(TGA)は、セイコー電子工業社製TG/DTA220を用いた。熱分解GC/MS分析は、熱分解装置としてフロンティア・ラボ社製PY-2010D型ダブルショットパイロライザー、ガスクロマトグラフィー-質量分析(GC/MS)装置として島津製作所製QP-5000を用いた(キャピラリーカラム:J&W社製DB-1, 60m×0.32mmID, 3.0μm df)。

2.4 ヒドロシリル化による硬化

ヒドロシリル化による硬化試験における、加熱装置および加熱条件は以下の通りであった。

装置:アズワン㈱製デジタルホットプレートCTH型

加熱条件:150℃×2hr

硬化触媒:塩化白金酸六水和物(H₂PtCl₆·6H₂O)

3 結果および考察

3.1 合成

3.1.1 V-H-SQ

TRIESとV-TRIMSとを加水分解し、共縮合させることで、V-H-SQを合成した。Table1に、種々のモノマー仕込み比におけるV-H-SQ合成の結果を示した。

Table1 Synthesis of V-H-SQ

Run No.	Synthesis condition ^{a)}				GPC analysis of V-H-SQ	
	TRIES (mmol)	V-TRIMS (mmol)	HMDSO (mmol)	TMDSO (mmol)	Mw	Mw/Mn
1	150	150	—	—	— ^{b)}	—
2	140	140	10	—	5,080	1.5
3	140	140	—	10	4,530	2.2

a) HCl 6mmol, H₂O 900mmol, IPA 60g, toluene 120g, reacted at 30°C
b) Gelation during concentration by the evaporator

Run-1の場合には、減圧濃縮時にゲル化した。これは、加水分解により生成した末端Si-OH基が、一部縮合することなく残り、それが減圧濃縮時に一気に縮合しゲル化したものと推測する。末端Si-OH基の封止剤であるHMDSOが入っているRun-2では工程中にゲル化することなく、無色透明の粘稠性液体であり、トルエン、THF、アセトン等、種々の汎用溶媒に可溶であるV-H-SQが得られた。また、同様の末端封止剤であるTMDSOが入っているRun-3でも工程中にゲル化することなく溶媒に可溶なV-H-SQが得られた。

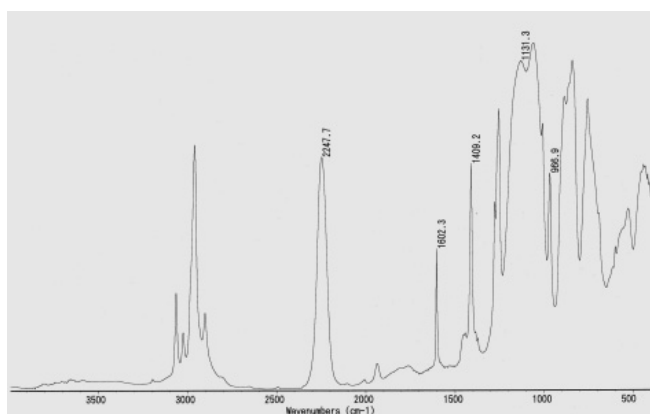


Fig.3 IR spectrum of V-H-SQ (addition of HMDSO)

Fig.3は、末端Si-OH基の封止剤としてHMDSOを用いて合成した(Run-2) V-H-SQのIRスペクトルである。このスペクトルにおいて、2250cm⁻¹付近にSQ骨格に直結したSi-H結合に由来する吸収が、970 cm⁻¹、1410 cm⁻¹および1600 cm⁻¹付近にC=C結合に由来する吸収が、1130cm⁻¹付近にはSi-O-Si結合に由来する吸収が観測された。

Fig.4には、末端封止剤としてTMDSOを添加して合成した(Run-3) V-H-SQのIRスペクトルを示した。

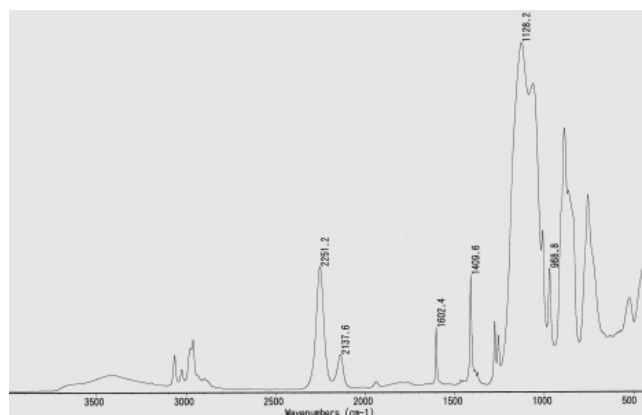


Fig.4 IR spectrum of V-H-SQ (addition of TMDSO)

Fig.4(Run-3)では、Fig.3(Run-2)で観測された吸収以外に、末端Si-OH基を封止するためTMDSOを反応させることにより得られたジメチルシリル基中のSi-H結合に由来する吸収が2140cm⁻¹付近に観測された。

Fig.5にV-H-SQ(Run-3)の¹H-NMRスペクトルを示した。

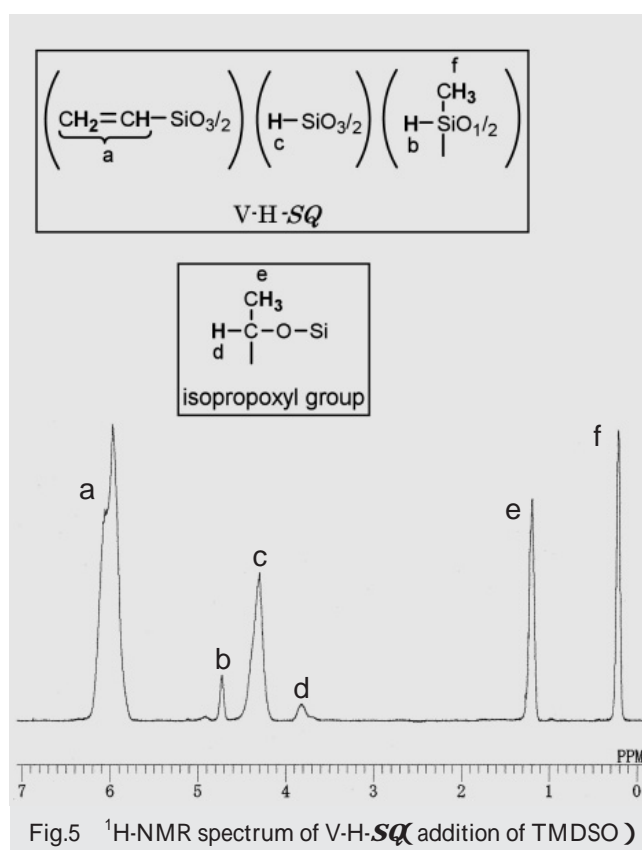


Fig.5 ¹H-NMR spectrum of V-H-SQ (addition of TMDSO)

¹H-NMRによれば、4.2~4.5ppmにSQ骨格に直結したSi-H結合に由来するシグナルが、0.2~0.3ppmにはジメチルシリル基中のCH₃に由来するシグナルが、5.8~6.3ppmにはビニル基に由来するシグナルが観測された。また、1.1~1.3ppmおよび3.7~3.9ppmにはSi-O-iPr(iPrはイソプロピル基)結合に由来するシグナルがあり末端Si-OH基はジメチルシリル基で保護されているだけでなく、合成溶媒であるIPAがアルコール交換しイソプロピル基でも保護されていることが分かった。

3.1.2 St-H-SQ

TRIESとSt-TRIMSとを加水分解し、共縮合させることで、St-H-SQを合成した。Scheme3は末端Si-OH基の封止剤としてTMDSOを使用した場合の反応式である。

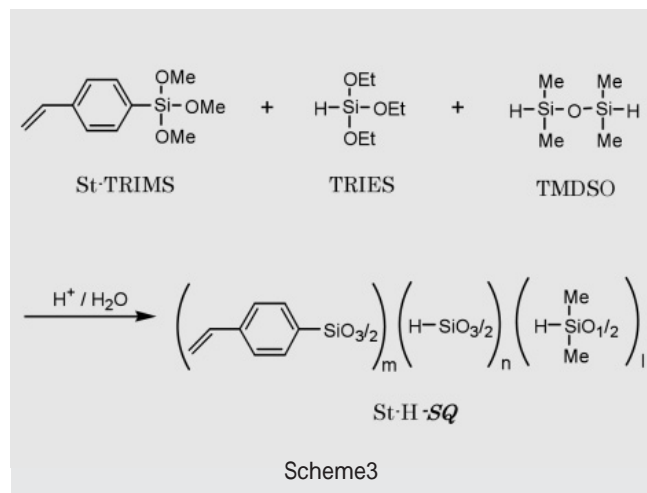


Table2に、末端Si-OH基の封止剤の種類を変えて得られたSt-H-SQ合成の結果を示した。

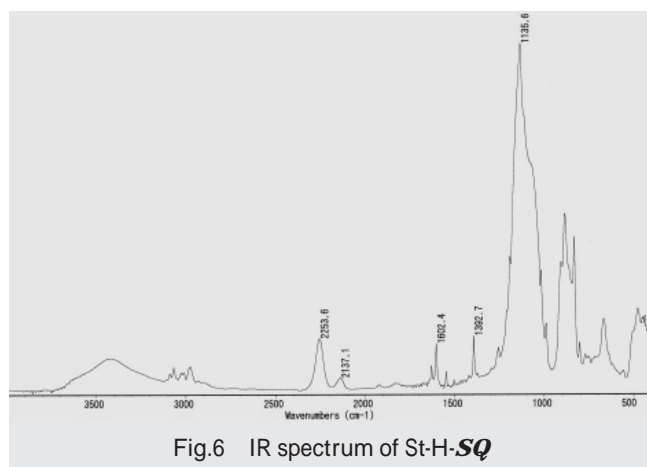
Table2 Synthesis of St-H-SQ

Run No.	Synthesis condition ^{a)}				GPC analysis of St-H-SQ	
	TRIES (mmol)	St-TRIMS (mmol)	HMDSO (mmol)	TMDSO (mmol)	Mw	Mw/Mn
4	140	140	10	—	4,500	2.2
5	140	140	—	10	6,200	2.0

a) HCl 6mmol, H₂O 900mmol, IPA 60g, toluene 120g, reacted at 30°C

HMDSOを添加した場合(Run-4)、TMDSOを添加した場合(Run-5)のいずれでも、工程中にゲル化することなく、無色透明の粘稠性固体が得られた。また、これらはトルエン、THF、アセトン等、種々の汎用溶媒に可溶であった。

Fig.6に、St-H-SQのIRスペクトルを示した。



IRスペクトルにおいて、V-H-SQの場合と同様に、2250cm⁻¹付近にSQ骨格に直結したSi-H結合に由来する吸収が、ジメチルシリル基中のSi-H結合に由来する吸収が2140cm⁻¹付近に観測された。

C=C結合に由来する吸収(1390 cm⁻¹および1600cm⁻¹付近)も観測された。

3.1.3 Acr-H-SQ

TRIESとAcr-TRIMSとを加水分解し、共縮合させることで、Acr-H-SQを合成した(Scheme4)。

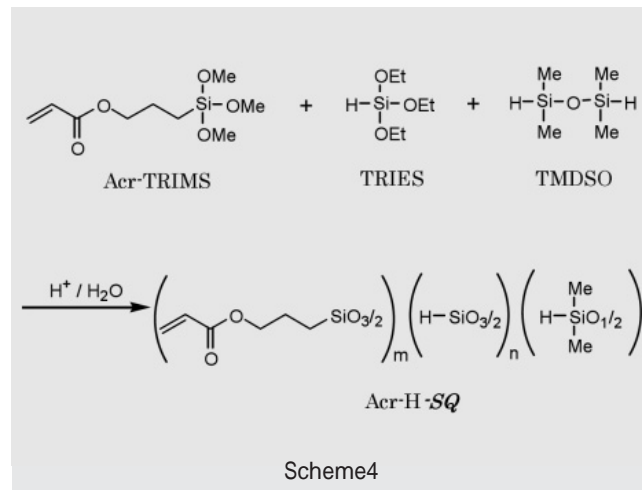


Table3に、Acr-H-SQを合成した結果を示した。

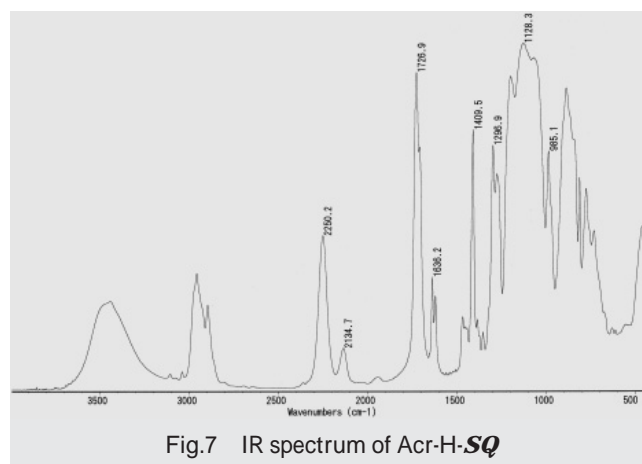
Table3 Synthesis of Acr-H-SQ

Run No.	Synthesis condition ^{a)}			GPC analysis of Acr-H-SQ	
	TRIES (mmol)	Acr-TRIMS (mmol)	TMDSO (mmol)	Mw	Mw/Mn
6	140	140	10	2,590	1.2

a) HCl 6mmol, H₂O 900mmol, IPA 60g, toluene 120g, reacted at 30°C

得られたAcr-H-SQは、無色透明の粘稠性固体であり、種々の汎用溶媒に可溶であった。

Fig.7に、Acr-H-SQのIRスペクトルを示した。



IRスペクトルにおいて、Si-H結合に由来する吸収(2260cm⁻¹および2130cm⁻¹付近) C=C結合に由来する吸収(990 cm⁻¹、1410 cm⁻¹、および1640 cm⁻¹付近)のほかに、アクリロイル基特有の吸収(1300 cm⁻¹、および1730 cm⁻¹付近)も観測された。

3.2 ヒドロシリル化による硬化および耐熱性試験

3.1で合成し得られたV-H-SQ、St-H-SQおよびAcr-H-SQそれぞれを熱ヒドロシリル化により架橋させ得られた硬化物を熱重量分析(TGA)により耐熱性を調べた。

3.2.1 V-H-SQ

Table4に、末端Si-OH基の封止剤の種類を変えて合成し得られたV-H-SQの熱ヒドロシリル化により架橋した後の硬化物の耐熱性試験の結果を示した。

Table4 Thermostability of Cured Resin of V-H-SQ added of Several Endcapper

Exp No.	Synthesis condition ^{a)}				Thermostability ^{b)} of cured V-H-SQ resin ^{c)}	
	TRIES (mmol)	V-TRIMS (mmol)	HMDSO (mmol)	TMDSO (mmol)	T _{d5} (°C)	Deficit(wt%) at 1000°C
1	140	140	10	—	513	11.5
2	140	140	—	10	844	6.0

a) HCl 6mmol, H₂O 900mmol, IPA 60g, toluene 120g, reacted at 30°C.

b) Measured by TGA(20°C/min) in N₂.

c) Added 10wtppm of H₂PtCl₆·6H₂O, cured at 150°C for 2hours, by hydrosilylation.

末端Si-OH基の封止剤としてHMDSOを用いた場合(Exp-1) 1000 での重量損失率が10%以上だった。一方、Si-H結合を持つことを特徴とするTMDSOを使用した場合(Exp-2)には、1000 での重量損失率が6.0%に向上した(T_{d5}=844)。

末端封止剤としてHMDSOを用いた場合より、TMDSOを用いた場合の方が、1000 での重量損失が小さい結果となった。HMDSOを用いた場合は末端Si-OH基がトリメチルシリル(Si-H結合を持たない)化され、架橋構造に寄与しないが、TMDSOを用いた場合は末端Si-OH基が、ジメチルシリル(Si-H結合を持つ)化されヒドロシリル化による架橋に寄与するため、耐熱性が高くなるものと考えられる。

次に、ヒドロシリル化時の硬化触媒の濃度等が、硬化物の耐熱性に及ぼす影響をTable5に示した。

Table5 Effect of Catalyst Concentration of the Thermostability of Cured V-H-SQ Resin

Exp No.	Curing condition ^{b)}	Thermostability ^{c)} of cured V-H-SQ resin
	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O (wtppm)	
3	0	5.6
4	10	6.0
5	100	5.8
6	1000	5.9
7	5000	5.6

a) TRIES 140mmol, V-TRIMS 140mmol, TMDSO 10mmol, HCl 6mmol, H₂O 900mmol, IPA 60g, toluene 120g, reacted at 30°C.

b) Cured at 150°C for 2hours, by hydrosilylation.

c) Measured by TGA(20°C/min) in N₂.

Exp-4~7は白金触媒の量を変えた場合の結果であるが、いずれの場合も1000 での重量損失率は6%前後であり、白金触媒の濃度に依らず、極めて高い耐熱性を持つことを示した。

また、無触媒の場合(Exp-3)も、1000 での重量損失率は5.6%で、触媒を添加している場合と殆ど変わらない結果を示した。

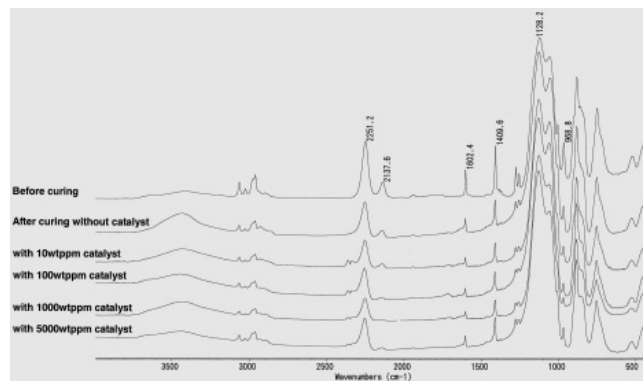


Fig.8 Change of IR spectra of V-H-SQ by Hydrosilylation

Fig.8は、熱ヒドロシリル化による硬化前後のIRスペクトルである。硬化後、いずれの場合(Exp-3~7)においても、Si-H結合(2140cm⁻¹, 2250cm⁻¹付近)およびC=C結合(970cm⁻¹, 1410cm⁻¹, 1600cm⁻¹付近)が減少した。しかし、Si-H結合およびC=C結合ともかなり残っており、さらに架橋が進む可能性を示唆した。

Si-H結合に由来する吸収に着目すると、SQ骨格に直結した(2250cm⁻¹付近の)Si-H結合が減少する割合より、ジメチルシリル基中の(2140cm⁻¹付近の)Si-H結合が減少する割合の方が大きいことがわかる。これは、SQ骨格に直結したSi-H結合より、末端Si-OH基にキャッピングしたジメチルシリル基中のSi-H結合の方が、分子運動の自由度が高く、ヒドロシリル化反応が進みやすいからだと推測される。

このIRスペクトルの結果は、末端Si-OH基の封止剤としてHMDSOを使用した場合(Exp-1)よりTMDSOを使用した場合(Exp-2)の方が硬化物の耐熱性が高くなることも合致した。

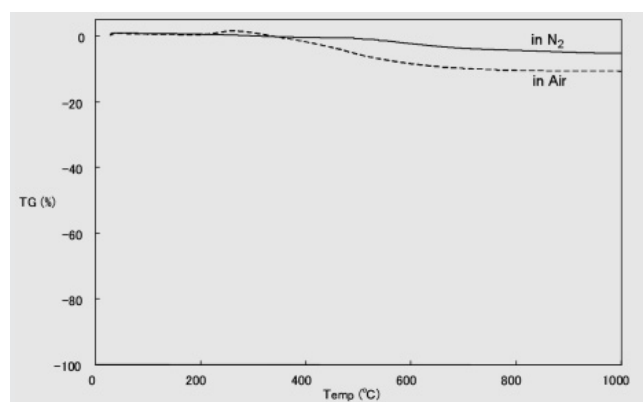


Fig.9 TGA Profile of Cured V-H-SQ Resin (Exp-7)

Fig.9はV-H-SQの硬化物の耐熱性をTGAにて測定した結果である。空気中において測定した場合でも、1000 での重量損失率が10.9%と極めて高い熱安定性を示した。(T_{d5}=488)。

Table6 Pyrolyzed GC/MS Analysis^{a)} of Cured^{b)} V-H-*SQ*^{c)} Resin

Peak No.	components	total ion chromatogram area (%)
1	ethylene	18.9
2	ethane	43.4
3	propylene and propane	17.9
4	ethyleneoxide	6.8
5	acetone	3.2
6	IPA	5.4
7	benzene	4.3
TOTAL		100

a) Pyrolyzed at 700°C
 b) Added 5000wtppm of H₂PtCl₆·6H₂O, cured at 150°C for 2hours, by hydrosilylation.
 c) TRIES 140mmol, V-TRIMS 140mmol, TMDSO 10mmol, HCl 6mmol, H₂O 900mmol, IPA 60g, toluene 120g, reacted at 30°C.

Table6は、V-H-*SQ*の硬化物の熱分解GC/MS分析結果である。700°Cで熱分解させたと、各種有機成分の生成が見られた。Peak-1,2,4のエチレン、エタン、エチレンオキドは、熱ヒドロシリル化で架橋に直接使われなかった一部のビニル基などから脱離したものが由来と考えられる。Peak-3のプロピレンおよびプロパン、Peak-5,6,7のアセトン、IPA、ベンゼンについては、合成溶媒のトルエンやIPAが由来と考えられる。

ところで、(架橋させていない)H-*SQ*自体は600°C以上に加熱するとモノシラン(SiH₄)が生成する¹⁰⁾が、このV-H-*SQ*の硬化物はモノシランの生成がなく、Si-C結合やSi-O結合での架橋構造が熱的に極めて安定であることを物語っている。

3 2 2 St-H-*SQ*

Table7 Thermostability of Cured St-H-*SQ*^{a)} Resin

Exp No.	Curing condition ^{b)}	Thermostability ^{c)} of cured St-H- <i>SQ</i> resin	
	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O (wtppm)	T _{d5} (°C)	Deficit(wt%) at 1000°C
8	0	578	11.3
9	100	554	11.7
10	1000	522	12.5

a) TRIES 140mmol, St-TRIMS 140mmol, TMDSO 10mmol, HCl 6mmol, H₂O 900mmol, IPA 60g, toluene 120g, reacted at 30°C.
 b) Cured at 150°C for 2hours, by hydrosilylation.
 c) Measured by TGA(20°C/min) in N₂.

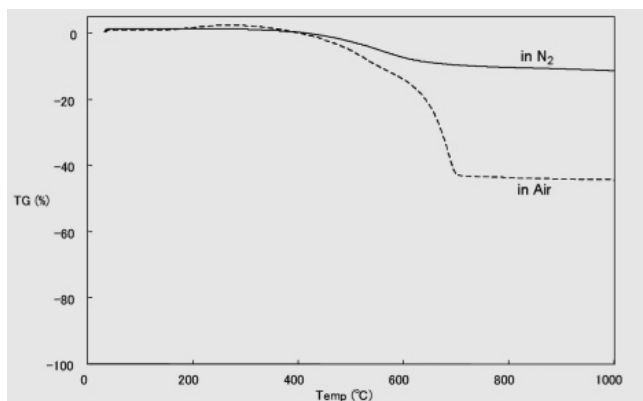


Fig.10 TGA Profile of Cured St-H-*SQ* Resin (Exp-9)

Table7とFig.10はSt-H-*SQ*の硬化物の耐熱性をTGAにて測定した結果である。無触媒の場合でも、白金触媒の量を変えた場合も、1000°Cでの重量損失率12%前後の高い耐熱性を示した(窒素中)。しかし、空気中においては、1000°Cでの重量損失率が44.7%であった(T_{d5}=499°C)。重量損失の大半は芳香環の燃焼と考えられる。

3 2 3 Acr-H-*SQ*

Table8 Thermostability of Cured Acr-H-*SQ* Resin

Exp No.	Synthesis condition ^{a)}			Thermostability ^{b)} of cured Acr-H- <i>SQ</i> resin ^{c)}	
	TRIES (mmol)	Acr-TRIMS (mmol)	TMDSO (mmol)	T _{d5} (°C)	Deficit(wt%) at 1000°C
11	140	140	10	428	32.3

a) HCl 6mmol, H₂O 900mmol, IPA 60g, toluene 120g, reacted at 30°C.
 b) Measured by TGA(20°C/min) in N₂.
 c) Added 100wtppm of H₂PtCl₆·6H₂O, cured at 150°C for 2hours, by hydrosilylation.

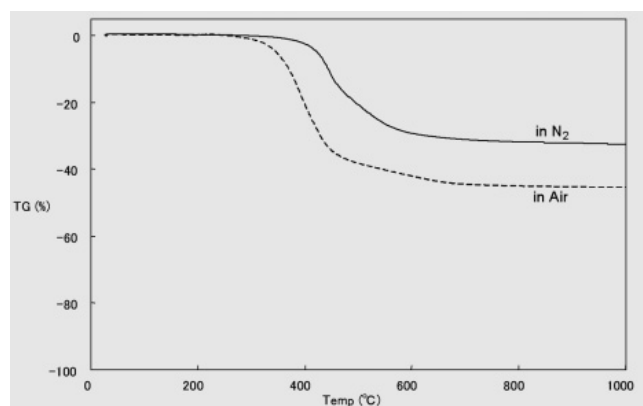


Fig.11 TGA Profile of Cured Acr-H-*SQ* Resin

Table8とFig.11はAcr-H-*SQ*の硬化物の耐熱性をTGAにて測定した結果である。窒素中および空気中のいずれでも重量損失が大きく熱安定性がV-H-*SQ*、St-H-*SQ*などと比べると良くなかった。有機部分(特に、アクリロイル基由来の部分)が分解し消失したと推測される。

3 2 4 不飽和基含有H-*SQ*の硬化物の耐熱性(まとめ)

今回得られた不飽和基含有H-*SQ*、V-H-*SQ*、St-H-*SQ*およびAcr-H-*SQ*の硬化物の耐熱性について今一度まとめた(Table 9)。

Table9 Thermostability of Cured^{a)} *SQ*^{b)} Resin

<i>SQ</i>	Thermostability ^{c)} of cured <i>SQ</i> resin			
	in N ₂		in Air	
	T _{d5} (°C)	Deficit(wt%) at 1000°C	T _{d5} (°C)	Deficit(wt%) at 1000°C
VH- <i>SQ</i>	853	5.6	488	10.9
St-H- <i>SQ</i>	554	11.7	499	44.7
Acr-H- <i>SQ</i>	428	32.3	347	45.5

a) Added 100wtppm of H₂PtCl₆·6H₂O except V-H-*SQ*. Case of V-H-*SQ* added 5000wtppm of H₂PtCl₆·6H₂O. Cured at 150°C for 2hours, by hydrosilylation.
 b) All *SQ*s synthesized by the addition of TMDSO
 c) Measured by TGA(20°C/min) in N₂.

4 結 言

本研究では、種々の不飽和基含有H-SQの合成について検討し、それらのSQをヒドロシリル化により架橋させた硬化物の耐熱性を調べた。その結果、以下に示したような結論が得られた。

- (1) 各種不飽和基含有トリアルコキシシランとTRIESを加水分解・共縮合させることで、不飽和基含有H-SQ(V-H-SQ・St-H-SQ)およびAcr-H-SQが合成できた。これらのSQは無色透明で、種々の反応溶剤に可溶であった。
- (2) 高価な原料(T₈-H-SQ)を用いず、比較的簡単な合成方法で、極めて耐熱性が高い材料(V-H-SQ・St-H-SQ)が得られた。
- (3) 特に、末端Si-OHの封止剤にTMDSOを添加することで得られたV-H-SQをヒドロシリル化により架橋させた硬化物は1000℃での重量損失率が5.6%という極めて高い熱安定性を示した。
- (4) V-H-SQおよびSt-H-SQの無触媒の加熱硬化物は、白金触媒を添加したものと同等の耐熱性が得られた。すなわち、金属触媒を添加しなくても耐熱性材料として利用できることが分かった。

引用文献

- 1) 林輝幸, 田中正人, *マテリアルライフ*, 11, 54 (1999)。
- 2) N. Auner, J. W. Bats, D. E. Katsoulis, M. Suto, R.E. Tecklenburg, G. A. Zank, *Chem. Mater.*, 12, 3402 (2000)。
- 3) K.-M. Kim, Y. Chujo, *J. Polym. Sci.:Part A*, 39, 4035 (2001)。
- 4) P. N. Reddy, T. Hayashi, M. Tanaka, M. Itoh, *Polym. Prep.*, 41, 1594 (2000)。
- 5) P. Maitra, S. L. Wunder, *Chem. Mater.*, 14, 4494 (2002)。
- 6) H. Nakashima, M. Irie, *Macromol. Chem. Phys.*, 2000, 683 (1999)。
- 7) J. J. Morrison, C. J. Love, B. W. Manson, I. J. Shannon, R. E. Morris, *J. Mater. Chem.*, 12, 3208 (2002)。
- 8) C. Lui, Y. Lui, J. Feng, Q. Yuan, P. Xie, D. Dai, R. Zhang, *React. Funct. Polym.*, 46, 213 (2001)。
- 9) P. A. Agaskar, W. G. Klemperer, *Inorg. Chem. Acta*, 229, 355 (1995)。
- 10) H. Suzuki, unpublished data.