

## PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES HYBRIDES "ORGANIQUES-INORGANIQUES" PAR MODIFICATION DU POLYMÉTHYL- HYDROSILOXANE PAR LES ALCOOLS ET LES ALCÈNES

R. KALFAT\*, N.GHARBI\*, H.ZARROUK\*, F.BABONNEAU\*\*

*\*Laboratoire de chimie des matériaux, Département de chimie,  
Faculté des sciences, Campus universitaire, 1060 Tunis, Tunisie.*

*\*\*Chimie de la matière condensée, URA-CNRS 1466,  
Université Pierre-et-Marie Curie, 4, place Jussieu, 75252 Paris, France.*

(Soumis en janvier 1994, accepté en septembre 1994)

### RESUME

Des réactions entre le polyméthylhydrosiloxane (PMHS) et l'hexanol-1, l'hexène-1, l'hexanediol-1,6 et l'hexadiène-1,5 sont réalisées. Ces réactions sont suivies par infrarouge et RMN en phase liquide. L'utilisation de réactifs bifonctionnels tels que l'hexanediol-1 ou l'hexadiène-1,5 conduit à la formation de gels polymériques transparents. Ces matériaux sont caractérisés par infrarouge et RMN-MAS  $^{13}\text{C}$  et  $^{29}\text{Si}$ . La nature des groupes réticulants pour les deux systèmes, liaisons Si-O-C ou Si-C, a une influence sur la stabilité du matériau polymérique obtenu.

### ABSTRACT

Polymethylhydrosiloxane (PMHS) was reacted by modification with 1-hexanol, 1-hexene, 1,6-hexanediol and 1,5-hexadiene. The reaction with the 1-hexanol and 1-hexene was studied in the liquid phase by NMR and infrared. The use of bifunctional reactants such as 1,6-hexanediol and 1,5-hexadiene leads to the formation of polymeric transparent gels that have been characterized by  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{13}\text{C}$  MAS-NMR and infrared. The difference of the crosslinking groups for the two systems, Si-O-C versus Si-C bonds, influences the stability of the polymeric materials.

### INTRODUCTION

La préparation de matériaux hybrides, alliant des constituants divers, organiques et inorganiques a suscité un intérêt de plus en plus croissant ces dernières années. Une famille de produits appelés ORMOSILs (ORGanically Modified SILicates) ou ORMOCERs (ORGanically Modified CERamics) a été développée en utilisant des voies sol-gel (1, 2). L'utilisation d'alcoxydes de métaux de transition  $\text{M}(\text{OR})_n$  et de dérivés d'alcoxydes de silicium  $\text{R}'_x\text{Si}(\text{OR})_{4-x}$ , permet de préparer des matériaux de type siloxane-oxyde qui se sont

révélés avoir des applications tout à fait originales, en tant que matrices transparentes pour l'optique (3) ou revêtements fonctionnalisés (4). Des composés ont aussi été préparés par réticulation de chaînes de polysiloxane ou de polytétraéthylène oxyde, par des alcoxydes métalliques, ce qui permet une augmentation de la tenue à l'abrasion du matériau polymérique (5; 6).

Une autre voie peut être utilisée, consistant à substituer l'hydrogène de la liaison Si-H présente dans le PMHS par un carbone ou un oxygène des constituants de type  $\text{CH}_2=\text{CH-R}$  ou  $\text{HO-R}$  (7). Ainsi a-t-il été possible de réticuler des chaînes de polyméthylhydrosiloxane (PMHS) par divers polymères organiques. Des matériaux présentant des propriétés de cristaux liquides ont été obtenus par greffage sur le PMHS de carbonates d'allyle et de vinyle (8). Des polymères électrolytes ont été obtenus à partir de PMHS et de polyéthylène glycol (9). Ils ont la propriété de former des complexes avec  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  qui présentent une bonne conductivité ionique.

Ce travail présente les résultats de la modification du PMHS par les alcools et les alcènes mono ou bifonctionnels.

#### **PARTIE EXPÉRIMENTALE**

Les produits sont préparés par mélange en proportions adéquates, du précurseur (PMHS) et du réactif (tableau I). Le PMHS est un produit commercial (Fluka)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{SiHCH}_3\text{O})_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ; n a été estimé à 35 par chromatographie de perméation de gel (GPC). Le précurseur PMHS est introduit en premier lieu, suivi du solvant (THF), puis du réactif. 5 ml de THF sont utilisés par gramme de PMHS. L'acide hexachloroplatinique ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6, x \text{H}_2\text{O}$ ), apporté en solution dans le THF ( $10^{-2} \text{M}$ ), est utilisé comme catalyseur à raison de  $4 \cdot 10^{-7}$  mole par gramme de PMHS. Le mélange réactionnel est alors porté à  $40^\circ\text{C}$ . La nomenclature employée pour les différents produits est indiquée dans le tableau I.

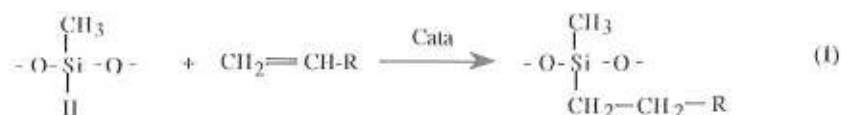
Les spectres infrarouge sont enregistrés sur spectromètre Perkin Elmer 783. Les spectres RMN des produits liquides sont enregistrés sur un spectromètre Bruker AM 250. Les spectres RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$  et  $^{13}\text{C}$  des produits solides sont enregistrés sur un spectromètre Bruker MSL 400.

Table I : Conditions expérimentales et produits obtenus.

Nature du réactif	Rapport Molaire (réactif)/(Si-H)	Durée de la Réaction	Nature du Produit Final	Sigle
hexanol-1	1	12 H	liquide	O6
hexène-1	1	12 H	liquide	E6
hexanediol-1,6	0,5	1H 30	gel	DO6
hexadiène-1,5	0,5	15 mn	gel	DE6

**RÉSULTATS ET DISCUSSIONS****a) Réaction entre le PMHS et les chaînes carbonées monofonctionnelles**

L'étude a d'abord porté sur la réaction entre le PMHS et l'hexène-1 (Préparation E6). Le schéma réactionnel rapporté dans la littérature est illustré par l'équation (1) (10) :



Les spectres infrarouge de E6 (1), au début et à la fin de la réaction, sont représentés sur la figure 1. L'avancement de la réaction en phase liquide est suivie par infrarouge par l'intermédiaire de la bande à  $2160 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison Si-H (VS<sub>i-H</sub>) (11,12)

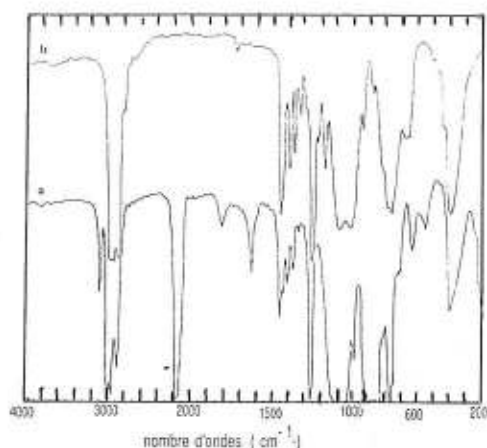


fig. 1 : Spectres infrarouge de E6 :  
a) avant réaction , b) après réaction

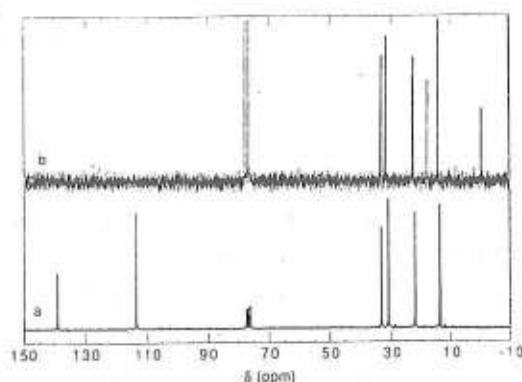
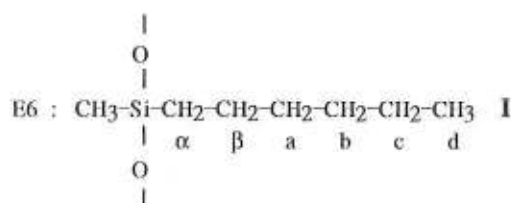


fig. 2 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  de E6 :  
a) avant réaction , b) après réaction

Sur le spectre du mélange réactionnel avant le début de la réaction (Figure 1a), on observe la présence des bandes caractéristiques du PMHS à  $2160 \text{ cm}^{-1}$  (VS<sub>i-H</sub>), à  $1260 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{Si-CH}_3}$ ), entre  $1040$  et  $1140 \text{ cm}^{-1}$  (V<sub>Si-O</sub>) et à  $400 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{Si-O-Si}}$ ) (13). Les bandes caractéristiques de l'alcène apparaissent, quant à elles, à  $3080 \text{ cm}^{-1}$  (V<sub>C-H</sub>) et à  $1640 \text{ cm}^{-1}$  (V<sub>C=C</sub>). Sur le spectre correspondant à la fin de la réaction (Figure 1b), on constate la disparition de la bande à  $2160 \text{ cm}^{-1}$  (VS<sub>i-H</sub>) et l'absence des bandes situées à  $3080 \text{ cm}^{-1}$  (V<sub>C-H</sub>) et à  $1640 \text{ cm}^{-1}$  (V<sub>C=C</sub>), montrant ainsi que la réaction entre le PMHS et l'hexène a eu lieu et qu'elle a été totale.



La RMN  $^1\text{H}$  montre la disparition des pics correspondant aux groupes Si-H (4,7 ppm) (14,15) et aux protons allyliques (4,9 et 5,9 ppm) et l'apparition d'un nouveau pic à 0,5 ppm caractéristique des protons  $\text{CH}_2$  ( $\alpha$ ) du carbone de la chaîne liée au silicium (8).

Une comparaison des spectres RMN  $^{13}\text{C}$  du produit de réaction avec celui de l'hexène (Figure 2), montre la disparition des pics correspondant aux atomes de carbone  $\text{sp}^2$  du groupement vinylique à 114 et 139 ppm, et l'apparition de deux pics dans la zone des atomes de carbone  $\text{sp}^3$ , à 17,6 ppm et à 23,0 ppm correspondant respectivement aux atomes de carbone  $\alpha$  et  $\beta$ .

Le spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  du PMHS (Figure 3a) se caractérise par la présence de deux signaux, l'un correspondant aux sites  $\text{CH}_3\text{SiHO}$  (appelés unités  $\text{D}_2^{\text{H}}$ ) à -34,8 ppm (16), apparaissant sous forme d'un doublet dû au couplage  $J_{\text{Si-H}}^1$  (240 Hz) (17), et l'autre à 10 ppm correspondant aux groupes terminaux  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  (16). Sur le spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  du produit E6 (Figure 3b), on constate la présence de sites (III) appelés  $\text{D}_2$  (-23 ppm) (18) montrant qu'il y a eu formation de liaisons Si-C entre le PMHS et la chaîne carbonée. On remarque dans ce spectre, l'absence de sites de type  $\text{D}_2^{\text{H}}$  (II) correspondant au polymère de départ, montrant ainsi que la réaction a été totale.

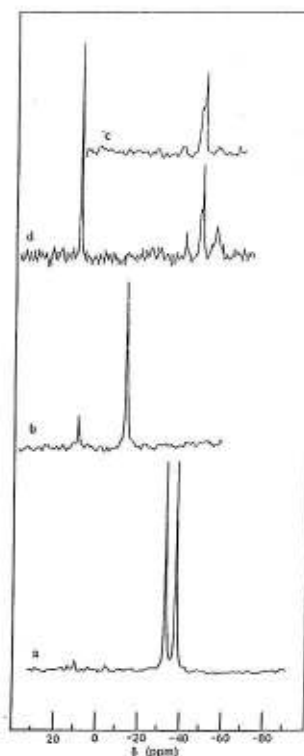
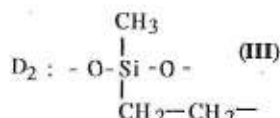
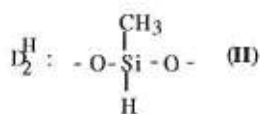


fig. 3 : Spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  :  
a) du PMHS ; b) de E6 ;  
c) de O6 ; d) de O6 après vieillissement

La réaction entre le PMHS et l'hexanol-1 a également été étudiée. L'équation (2) montre son schéma réactionnel (9) :



La formation d'hydrogène au cours de la réaction est bien observée par l'apparition de bulles qui se forment dans le mélange réactionnel. Le même phénomène a été observé par Rahn et coll. (19), dans un système semblable.

Les spectres infrarouge sont représentés par la figure 4. Sur le spectre 4a, on observe en plus des bandes du PMHS décrites précédemment, une bande caractéristique de la fonction alcool située à 3480 cm<sup>-1</sup> (V<sub>O-H</sub>). La bande correspondant à la vibration d'élongation V<sub>C-O</sub> de l'alcool (1060 cm<sup>-1</sup>) est masquée par la vibration V<sub>ASi-O</sub> du PMHS. Sur le spectre 4b, correspondant à la fin de la réaction, on constate une nette diminution de la bande à 2160 cm<sup>-1</sup> (V<sub>Si-H</sub>) qui néanmoins subsiste. De plus, il y a persistance de la bande à 3480 cm<sup>-1</sup> (V<sub>O-H</sub>). Il semble donc qu'il y ait eu réaction partielle entre l'alcool et le PMHS.

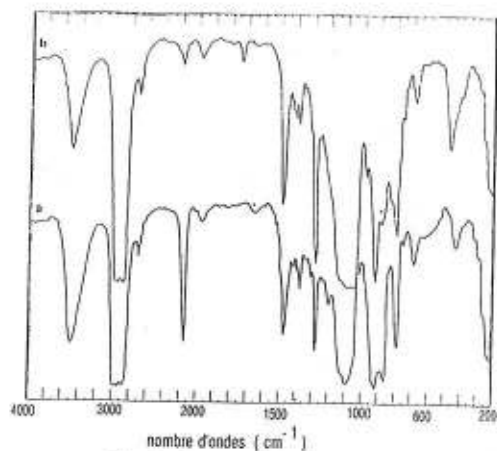


fig. 4 : Spectres infrarouge de O6 :  
a) avant réaction ; b) après réaction

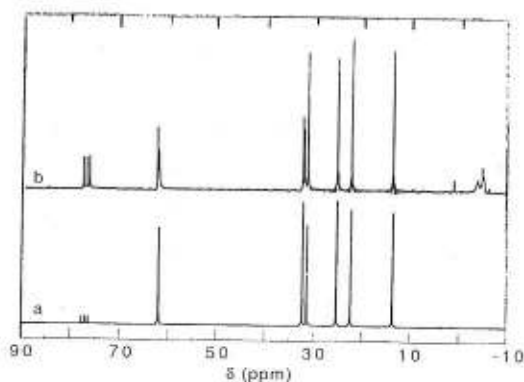
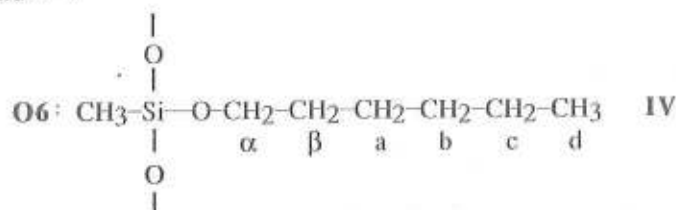


fig. 5 : Spectres RMN <sup>13</sup>C de O6 :  
a) avant réaction ; b) après réaction

Les résultats obtenus par RMN <sup>1</sup>H sur la préparation O6 montrent une nette diminution des pics relatifs à Si-H (4,7 ppm) et à O-H (1,6 ppm).

Sur le spectre RMN <sup>13</sup>C de O6 (IV) (Figure 5b), on observe les pics relatifs aux atomes de carbone de la chaîne aliphatique, à 13,5 ppm (d) ; 22,4 ppm (c) ; 25,3 ppm (b) ; 31,5 ppm (a) ; avec un dédoublement des pics correspondants aux atomes de carbone en α (62,3 et 62,6 ppm) et en β (32,2 et 32,5 ppm). Ce dédoublement est dû à la présence d'hexanol libre

(pics à 32,2 et 62,3 ppm) et de chaînes liées au siloxane, caractérisés par un déplacement des pics à champ faible (pics à 32,5 et 62,6 ppm). Un massif vers 0 ppm est aussi présent sur le spectre et correspond aux carbones des groupements méthyl liés au silicium en bout de chaîne :  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-$ .

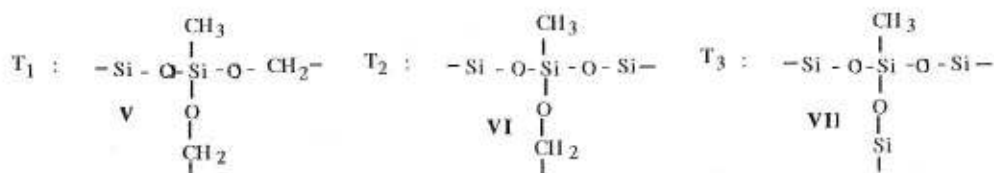


Le spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  de O6 (Figure 3c) montre la présence de sites de type  $T_2$  (-59 ppm) (16), caractérisé par la présence de trois atomes d'oxygène voisins du site silicium (VI), deux atomes pontants dans un groupe  $\text{Si-O-Si}$  et un atome dans un groupe  $\text{Si-O-C}$ . Un épaulement est également présent à -58 ppm relatif à la présence d'une liaison  $\text{Si-OH}$  dans un site  $T_2$  (20). Il serait dû à la coupure de la liaison  $\text{Si-O-C}$  par hydrolyse et régénération de l'alcool selon la réaction (3) (15).



Cette eau provient du catalyseur ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6, x \text{H}_2\text{O}$ ) ou de l'humidité du milieu ambiant.

Lorsque le produit O6 est abandonné pendant quelques jours dans un pilulier fermé, son spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  (Figure 3d) présente deux nouveaux pics de part et d'autre du pic observé sur le spectre du produit fraîchement préparé. Ces deux pics à -66,4 et -50,7 ppm, correspondent respectivement à des sites  $T_3$  (VII) (16, 21) et des sites  $T_1$  (V) (21, 22).



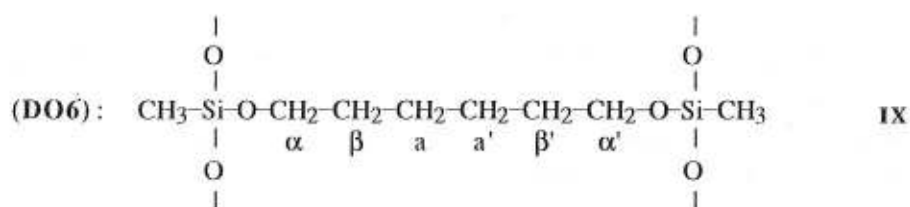
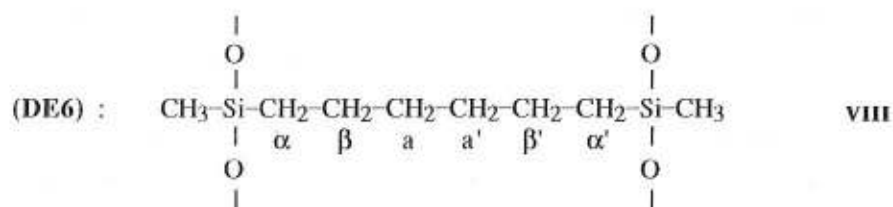
Les sites  $T_3$  peuvent provenir d'une condensation entre silanols ou entre silanols et groupes alcoxo conduisant à la formation de liaisons siloxanes (23).



Les sites de type T1 ne peuvent se former que par coupure possible de la chaîne siloxane elle-même (15). Ces résultats montrent que les polymères obtenus par greffage sur le PMHS d'une chaîne aliphatique, via la formation d'une liaison Si-O-C semblent peu stables vis-à-vis de l'hydrolyse. La réaction avec les alcools pourrait être faite en milieu anhydre en utilisant des catalyseurs tel que les ions F<sup>-</sup>.

**b) Réaction entre le PMHS et des chaînes carbonées bifonctionnelles**

Des chaînes carbonées fonctionnalisées à leurs deux extrémités par des groupements alcools ou alcènes ont été utilisées comme agent de réticulation de chaînes de polyméthysiloxane conduisant ainsi à la formation d'un réseau tridimensionnel. Les réactifs choisis ont été l'hexanediol-1,6 et l'hexadiène-1,5. Les formules de DE6 (VIII) et de DO6 (IX), sont les suivantes :



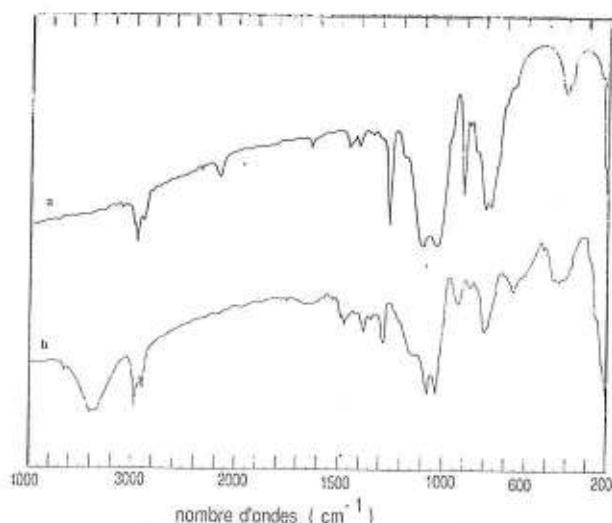


fig. 6 : Spectres infrarouge des gels : a) DE6 ; b) DO6

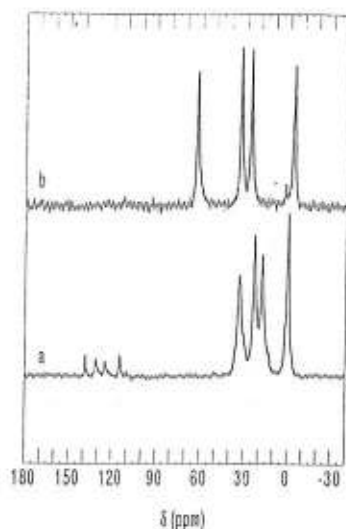


fig. 7 : Spectres RMN-MAS  $^{13}\text{C}$  CP des gels : a) DE6 ; b) DO6

Le spectre infrarouge de DE6 (Figure 6a), montre que la disparition des bandes à  $2160\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{Si-H}}$ ) et à  $1640\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=C}}$ ) n'est pas complète. Les résultats obtenus par RMN-MAS  $^{13}\text{C}$  CP viennent confirmer ce qui a été observé en infrarouge. En effet, sur le spectre de la figure 7a, apparaissent deux groupes de pics, ceux dus aux atomes de carbone  $\text{sp}^3$  (0-40 ppm) et ceux dus aux atomes de carbone  $\text{sp}^2$  (110-140 ppm). Dans le premier groupe, on retrouve les pics correspondant aux groupes méthyles propres au PMHS (0,4 ppm), et ceux dus aux atomes de carbone ( $\alpha, \alpha'$ ), ( $\beta, \beta'$ ) et ( $\alpha, \alpha'$ ) respectivement à 18,3 ; 23,5 et 33,6 ppm (16). Le deuxième groupe comprend quatre pics à 114,9 ; 125,2 ; 131,7 et 138,9 ppm, caractérisant la présence d'atomes de carbone allylique. Il semble donc qu'il y ait présence de deux types de groupements alcènes résiduels : les pics à 114,9 et 138,9 ppm correspondent à ceux de l'hexadiène-1,5, qui n'a pas réagi et est resté emprisonné dans le réseau polymérique, les pics à 125,2 et 131,9 ppm pourraient être attribués à des diènes n'ayant réagi que d'un seul côté.



Le spectre RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$  (Figure 8a) présente un pic intense attribué aux sites  $\text{D}_2$  (-22,7 ppm), montrant ainsi la formation de liaisons Si-C. Le pic à 6,6 ppm de faible intensité est assigné aux groupes terminaux des chaînes siloxanes  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-}$ . Les pics à -33,7 et -37,9 ppm, correspondraient aux sites résiduels  $\text{D}_2^{\text{H}}$  de chaînes siloxanes.

Ces résultats spectroscopiques montrent bien que la réaction entre le PMHS et l'hexadiène-1,5 n'est pas totale. Ceci est probablement dû à une isomérisation de l'hexadiène-1,5 ou à un encombrement stérique créé par la réticulation du réseau polymérique.

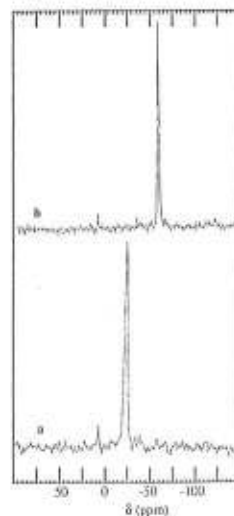


fig. 8 : Spectres RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$  des gels : a) DE6 ; b) DO6

La figure 9a représente un modèle structural proposé pour DE6, mettant en évidence la présence de chaînes carbonées liées de manières différentes aux chaînes siloxanes. La présence de chaînes pendantes n'ayant réagi qu'à une seule extrémité, est également plausible.

Le spectre infrarouge de DO6 (Figure 6b), obtenu par réaction du PMHS sur l'hexanediol-1,6 montre que la bande à  $2160\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{Si-H}}$ ) a complètement disparu. On note cependant la présence d'une bande de vibration  $\nu_{\text{O-H}}$  ( $3320\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ ). Elle pourrait s'expliquer par une hydrolyse partielle du précurseur, ou bien par la formation d'alcool suite à une hydrolyse de liaisons Si-O-C après leur formation.

Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  CP de DO6 (Figure 7b) présente un pic à -3,6 ppm, attribué aux atomes de carbone des groupes méthyles de la chaîne siloxane (24), et trois pics à 26, 33 et 62 ppm dus aux atomes de carbone de la chaîne carbonée ( $\alpha, \alpha'$ ), ( $\beta, \beta'$ ) et ( $\alpha, \alpha'$ ). L'étude RMN  $^{13}\text{C}$  liquide menée sur la réaction entre le PMHS et l'hexanediol-1,6, a montré que la fixation de la chaîne carbonée sur le polysiloxane via la formation d'une liaison Si-O-C, entraîne un déplacement vers les bas champs de 0,3 ppm des pics dus aux atomes de carbone  $\alpha$  et  $\beta$ . Compte tenu de la largeur des pics obtenus sur le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  solide, il n'est pas possible de mettre en évidence de si faibles déplacements, et donc de savoir s'il y a eu réaction. Le pic de faible intensité à 2,2 ppm correspond aux atomes de carbone des groupes méthyles situés en bout de chaîne.

Les résultats obtenus à partir des spectres RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$  de DO6 (Figure 8b), montrent l'établissement de liaisons entre les chaînes carbonées et polysiloxanes. En effet, le spectre

présente un pic intense à -59 ppm dû à la présence de sites  $T_2$ , montrant le remplacement de la liaison  $Si-H$  par une liaison de type  $Si-O-C$ . Il est difficile d'exclure la présence de liaisons  $Si-OH$ , qui pourraient être dues à une simple hydrolyse des liaisons  $Si-H$  ou des liaisons  $Si-O-C$ .

Une préparation de DO6 effectuée en présence d'un excès de catalyseur, nous a permis de constater une augmentation de sa tendance à l'hydrolyse allant jusqu'à la destruction du réseau et formation d'une phase liquide. Le spectre RMN  $^{29}Si$  effectué sur ce liquide présente les deux pics observés dans le cas de O6 à -59 ppm et -58 ppm. Le pic à -58 ppm relatif à la présence de liaisons  $Si-OH$  sur une unité  $T_2$  est ici majoritaire. Il y a donc eu une hydrolyse importante des chaînes carbonées.

La figure 9b représente un modèle structural proposé pour DO6, très voisin de celui donné pour DE6. Les seules différences résident en la présence de ponts oxo entre chaînes siloxanes, et de sites terminaux dus à des ruptures de chaînes siloxanes.

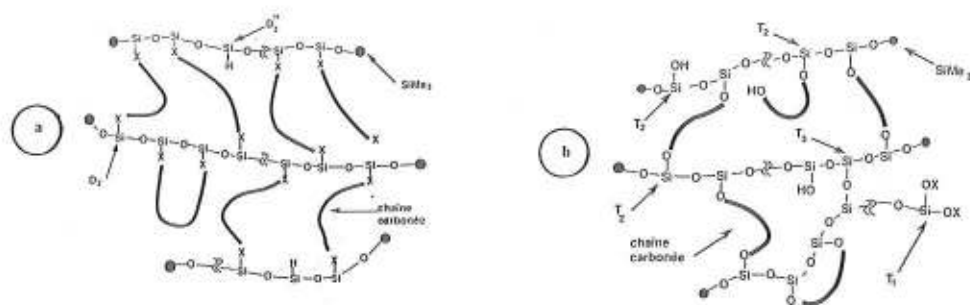


fig. 9 : a) Représentation schématique de la structure de DE6 ( $x = CH_2$ )

b) Représentation schématique de la structure de DO6 ( $x = H$  ou R)

## CONCLUSION

La modification de polyméthylhydrosiloxane par l'hexène-1 ou l'hexanol-1, ne conduit pas à la formation de gel. La caractérisation des produits de réaction, montre que dans les deux cas (alcène ou alcool), la chaîne carbonée a été greffée sur le polysiloxane. Néanmoins, le polymère greffé obtenu à partir de l'alcool, s'est montré peu stable vis à vis de l'hydrolyse.

L'utilisation de chaînes carbonées bifonctionnelles (diènes ou diols) a permis de réticuler les chaînes de polyméthylsiloxane et de former ainsi un réseau. La caractérisation de ces matériaux faite par infrarouge et par RMN avec rotation à l'angle magique ( $^{29}Si$  et  $^{13}C$ ) montre l'établissement de liaisons  $Si-C$  dans le cas du diène et  $Si-O-C$  dans le cas du diol. Les réactions ne semblent néanmoins pas totales par suite, sans doute, d'un encombrement stérique créé par la réticulation du réseau polymérique. Des modèles structuraux ont pu être proposés.

**REFERENCES**

- (1) H. Schmidt, *J. Non Cryst. Solids*, 1985, **73**, 681
- (2) H. Schmidt, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1990, **180**, 961
- (3) S. Diré, F. Babonneau, C. Sanchez, J. Livage, *J. Mater. Chem.*, 1992, **2**, 239
- (4) H. Schmidt, B. Seiferling, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1986, **73**, 739
- (5) H. H. Huang, B. Orlor, G. L. Wilkes, *Macromolecules*, 1987, **20**, 1322
- (6) B. Wang, A. Gungor, A. B. Brennan, J. E. Rodrigues, J. E. McGrath, G. L. Wilkes, *Polymer Preprints*, 1991, **32**, 20
- (7) J. L. Speier, *Adv. Organomet. Chem.*, 1979, **17**, 407
- (8) G. De Marignan, D. Teyssie, S. Boileau, Malthête, C. Noël, *Polymer*, 1988, **29**, 1318
- (9) R. Spindler, D. F. Shriver, *Macromolecules*, 1988, **21**, 648
- (10) S. Kohjiya, K. Maeda, S. Yamashita, Y. Shibata, *J. Mater. Sci.*, 1990, **25**, 3368
- (11) G. Tores, J. P. Madec, E. Marechal, *Makromol. Chem.*, 1989, **190**, 203
- (12) M. A. Apfel, H. Finkelmann, G. M. Janini, R. J. Laub, B. H. Lüthmann, A. Price, A. W. L. Robertes, T. J. Shaw, C. A. Smith, *Anal. Chem.*, 1985, **57**, 651
- (13) F. Babonneau, K. Thorne, J. D. Mackenzie, *Chem. Mater.*, 1989, **1**, 554
- (14) L. J. Mathias, T. W. Corothers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 4043
- (15) L. Lestel, H. Cheradame, S. Boilkeau, *Polymer*, 1990, **31**, 1154
- (16) M. Hetem, G. Rutten, B. Vermer, J. Rijks, L. Van De Ven, J. De Haan, C. Cramers, *J. Chromatogr.*, 1989, **477**, 3
- (17) D. E. Williams, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, 1983, **15**, 308
- (18) G. Engelhardt, H. Jancke, *Polymer Bulletin*, 1981, **5**, 577
- (19) J. A. Rahn, R. M. Laine, Z. F. Zhang, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1990, **31**, 171
- (20) G. M. Renlund, S. Prochazka, *J. Mater. Res.*, 1991, **6**, 2717
- (21) D. Hoebbel, I. Pitsch, H. Jancke, B. Costisella, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1990, **588**, 199
- (22) R. Spindler, D. F. Shriver, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 3036
- (23) W. Noll, *Chemistry and Technology of Silicones*, Academic Press New York 1968
- (24) R. M. Laine, J. A. Rahn, K. A. Youngdahl, F. Babonneau, M. L. Hoppe, Z. F. Zhang, J. F. Harrod, *Chem. Mater.*, 1990, **2**, 464