

ACADEMIA ROMÂNĂ
INSTITUTUL DE CHIMIE MACROMOLECULARĂ „PETRU PONI”, IAȘI

Materialle siliconice inteligente

Conducător științific:
Dr. Maria Cazacu, CS I

Doctorand:
Ing. Bele Adrian

Iași, 2017

ACADEMIA ROMÂNĂ

INSTITUTUL DE CHIMIE MACROMOLECULARĂ „PETRU PONI”, IAȘI

Nr. 6479 / 29 ix 2017

Domnului/Doamnei _____

Vă facem cunoscut faptul că în ziua de **25.10.2017**, ora **12:00**, în biblioteca Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat cu titlul **„Materiale silicice inteligente”**, teză elaborată de **Ing. Bele Adrian**, în vederea conferirii titlului de doctor.

Comisia de doctorat are următoarea componență:

PREȘEDINTE: **Dr. Anton Airinei**, cercetător științific gradul I
Director al Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC: **Dr. Maria Cazacu**, cercetător științific gradul I
Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași
Departament: Polimeri Anorganici

REFERENȚI: **Dr. Ecaterina Stela Drăgan**, cercetător științific gradul I
Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași
Departament: Polimeri Funcționali
Prof. Dr. Dumitru Olaru
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași
Facultatea de Mecanică
Departament: Inginerie Mecanică, Mecatronică și Robotică
Prof. Dr. Nicolae Hurduc
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași
Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului „Cristofor I. Simionescu”
Departament: Polimeri Naturali și Sintetici

În conformitate cu Regulamentul privind organizarea și desfășurarea doctoratului pentru acordarea titlurilor științifice în Academia Română, va trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica în scris aprecierile dumneavoastră.

Cu aceasta ocazie vă invit la susținerea publică a tezei de doctorat.

DIRECTOR,

Dr. Anton Airinei



Mulțumiri

La finalul stagiului doctoral, mă simt onorat să adresez sincere mulțumiri și depline sentimente de considerație doamnei **Dr. Maria Cazacu**, coordonator științific, pentru îndrumarea excepțională, răbdare, și sfaturile oferite pe tot parcursul elaborării tezei, precum și în formarea mea ca om și cercetător.

Doamnei **Dr. Carmen Racleș**, deosebită recunoștință, profund respect și alese mulțumiri pentru sprijinul, ajutorul, îndrumarea, sfaturile și ideile oferite cu generozitate, încrederea și răbdarea acordată pe întreaga perioadă de cercetare științifică.

Mulțumesc **Academiei Române** pentru suportul financiar acordat pe parcursul stagiului de pregătire a tezei de doctorat.

Mulțumesc echipelor care au condus proiectele: **PolyWEC** – New mechanisms and concepts for exploiting electroactive Polymers for Wave Energy Conversion (FP7-ENERGY-2012-1-2STAGE: Future Emerging Technologies Grant Agreement: 309139; liderul echipei române: Dr. Maria Cazacu); - **Energy harvesting by dielectric elastomer generators** – Swiss-Romanian cooperation programme (IZERZO_142215/1; 10/RO-CH/RSRP/01.01.2013; liderul echipei române: Dr. Carmen Racleș) și **GreNErgy** - *Energy harvesting structures optimized through green silicone chemistry* (Grant 68 PED/2017, PN-III-P2-2.1-PED-2016-0188; liderul echipei române: Dr. Maria Cazacu) pentru sprijinul financiar care a adus o contribuție importantă în desfășurarea cu succes a activității de cercetare din cadrul studiilor doctorale.

Mulțumesc domnului **Dr. Liviu Săcărescu** pentru caracterizarea nanoparticulelor prin tehnici moderne precum TEM, SAXS și glumele/bancurile fine și pline de tâlc, domnului **Dr. Daniel Țâmpu** pentru analizele WAXD, AFM, TSA (tehnici spino-alpine) și experiențele cu tiroliana, **Dr. Stelian Vlad** pentru testările mecanice de alungire la rupere și ciclice, **Dr. Mariana Cristea** și **Dr. Daniela Ioniță** pentru testele termo-mecanice în regim dinamic.

Mulțumiri profunde colegilor: **Dr. Mihaela Dascălu**, **Dr. George Știubianu** și **Tehn. Hăulică Valerică** pentru răbdarea cu care m-au învățat diferite tehnici de laborator, polimerizări și modificări chimice ale siloxanilor, și pentru cuvintele mărețe (în special ale domnului Hăulică): "Doame ajută!" rostite înainte de fiecare polimerizare; **Dr. Angelica Vlad** pentru îndrumările și sfaturile oferite în laborator, și nu în ultimul rând pentru una din cele mai bune zăcuști pe care le-am mâncat; **Dr. Mirela-Fernanda Zaltariov** pentru incursiunile în tehnica de analiză FT-IR și sfaturile acordate, **Dr. Valentina Musteață** pentru incursiunile în tehnica de analiză spectroscopie dielectrică, **Dr. Alexandra Bârgan** pentru incursiunile în tehnica de analiză DVS,

Dr. Iacob Mihail pentru incursiuni în domeniul nanotehnologiilor și sinteza nanoparticulelor, **Dr. Codrin Țugui** pentru testările electromecanice de acțuație și recoltare de energie, și tuturor celorlalți colegi care m-au sfătuit, ajutat sau încurajat pe parcursul stagiului doctoral.

Mulțumesc departamentului Inginerie Mecanică, în special domnilor **Ing. Mircea Popescu** și **Ing. Alin Negău** pentru transformarea tuturor ideilor referitoare la testări mecanice în realitate, și în special pentru proiectarea și construirea instalației de obținere a generatoarelor polimerice stratificate.

Mulțumesc familiei și în special soției mele, **Oana**, pentru înțelegere, răbdare și iubirea necondiționată oferită pe parcursul anilor petrecuți împreună; fiului meu, **Vlad Ioan**, pentru zâmbetele pline de optimism molipsitor; părinților, **Petrică** și **Doinița**, și unchiului meu, **Bebi**, pentru susținere morală și încurajări; surorii mele, **Oana**, pentru sprijinul acordat de-a lungul anilor și pentru răbdarea cu care purtăm polemici religioase; bunicii mele, **Olga**, pentru vorbele pline de înțelepciune care m-au ajutat să "văd" atunci când nu purtam ochelarii corespunzători.

Partea I: Introducere

CAPITOLUL 1. Repere istorice și teoretice	1
1.1. Materiale inteligente	1
1.1.1. Polimeri electroactivi electrici	2
1.1.2. Polimeri electroactivi ionici	3
1.2. Noțiuni fundamentale privind actuația	4
1.3. Noțiuni fundamentale privind recoltarea de energie	6
1.4. Elastomerii dielectrici	8
1.4.1. Elastomeri acrilici	9
1.4.2. Elastomeri poliuretanic	11
1.4.3. Elastomeri siliconici – Obținere, proprietăți, strategii de optimizare	12
1.4.3.1. Legătura siloxanică	14
1.4.3.2. Sinteza polisiloxanilor - "From sand to silicones"	17
1.4.3.3. Reticularea polimerilor siliconici	27
1.4.3.4. Optimizarea proprietăților elastomerilor siliconici	28
1.5. Scopul și structura tezei	30
Bibliografie	32

Partea a II-a: Contribuții originale

CAPITOLUL 2. Rețele siliconice interconectate polar – nepolare pe bază de poldimetilsiloxani și polisiloxani modificați chimic prin reacții de hidrosilare	36
2.1. Studiu de literatură. Scurt istoric	36
2.2. Modificarea chimică a α,ω -bis(trimetilsiloxi)poli(metilhidro)siloxan-ului (PMHS)	41
2.2.1. Sinteza copolimerilor α,ω -bis(trimetilsiloxi)poli(metilhidro-co-metilcianopropil-co-metilhexil)siloxanici	41
2.2.2. Analiza structurală a copolimerilor sintetizați	43
2.2.3. Analiza termică a copolimerilor sintetizați	48
2.2.4. Evaluarea proprietăților dielectrice ale copolimerilor sintetizați	49
2.3. Rețele siliconice interconectate polar – nepolare	52
2.3.1. Metodologia obținerii rețelelor interconectate	52
2.3.2. Cinetica reacției de reticulare	54
2.3.3. Morfologia în secțiune a filmelor obținute	56
2.3.4. Analiza termică a rețelelor	57
2.3.5. Caracterizarea termo-mecanică	59
2.3.6. Caracterizarea mecanică a rețelelor	60
2.3.7. Caracterizarea dielectrică a rețelelor	61
2.3.8. Caracterizarea electromecanică a rețelelor	63
Concluzii	68
Bibliografie	69
Informații suplimentare	71

CAPITOLUL 3. Elastomeri polari pe bază de copolimeri siloxanici modificați chimic prin adiția tiol-enă **72**

3.1. Scurt istoric. Studiu de literatură	72
3.2. Modificarea chimică a ciclurilor siloxanice prin adiție tiol-enă	75
3.2.1. <i>Sinteza și analiza structurală a ciclurilor vinilsiloxanice</i>	75
3.2.2. <i>Modificarea chimică a ciclurilor vinilsiloxanice și polimerizarea acestora</i>	77
3.2.3. <i>Evaluarea proprietăților dielectrice ale ciclurilor modificate chimic și ale polimerului obținut pe baza acestora</i>	78
3.3. Modificarea chimică a copolimerilor poli(dimetil-co-metilvinil) siloxan- α , ω -dioli prin adiție tiol-enă	80
3.3.1. <i>Sinteza și modificarea chimică a copolimerilor poli(dimetil-co-metilvinil)siloxanici-α,ω-diol</i>	80
3.3.2. <i>Caracterizarea structurală a copolimerilor poli(dimetil-co-metilvinil)siloxan-α,ω-dioli și poli(dimetil-co-metiletiltioclorpropil)siloxan-α,ω-dioli</i>	82
3.3.3. <i>Caracterizarea termică a copolimerilor modificați chimic</i>	83
3.3.4. <i>Evaluarea proprietăților dielectrice ale copolimerilor modificați chimic</i>	84
3.4. Obținerea elastomerilor siliconici polari și caracterizarea lor	85
3.4.1. <i>Caracterizarea dielectrică a elastomerilor polari</i>	86
3.4.2. <i>Evaluarea proprietăților mecanice ale elastomerilor polari</i>	88
3.4.3. <i>Evaluarea proprietăților electromecanice ale elastomerilor polari</i>	89
Concluzii	92
Bibliografie	93

CAPITOLUL 4. Nanocompozite elastomere polidimetilsiloxan/nanoparticule ceramice **98**

4.1. Nanocompozite elastomere polidimetilsiloxan/titanat de bariu	99
4.1.1. <i>Introducere. Scurt istoric</i>	99
4.1.2. <i>Obținerea și caracterizarea titanatului de bariu cu morfologii diferite</i>	101
4.1.3. <i>Obținerea compozitelor elastomere</i>	102
4.1.4. <i>Morfologia în secțiune a elastomerilor obținuți</i>	103
4.1.5. <i>Caracterizarea mecanică a compozitelor elastomere</i>	103
4.1.6. <i>Evaluarea proprietăților dielectrice ale compozitelor elastomere</i>	105
4.1.7. <i>Evaluarea sorbției vaporilor de apă în regim dinamic a compozitelor elastomere</i>	106
4.1.8. <i>Analiza termogravimetrică a compozitelor elastomere</i>	107
4.1.9. <i>Evaluarea potențialului aplicativ</i>	108

Concluzii	110
Bibliografie	111
Informații suplimentare	115
4.2. Nanocompozite elastomere polidimetilsiloxan/bioxid de titan	116
4.2.1. <i>Introducere. Scurt istoric</i>	116
4.2.2. <i>Sinteza și caracterizarea nanotuburilor de TiO₂</i>	118
4.2.3. <i>Obținerea nanocompozitelor elastomere</i>	120
4.2.4. <i>Morfologia în secțiune a nanocompozitelor elastomere</i>	121
4.2.5. <i>Evaluarea proprietăților mecanice ale nanocompozitelor elastomere</i>	122
4.2.6. <i>Evaluarea proprietăților dielectrice ale nanocompozitelor elastomere</i>	125
4.2.7. <i>Testarea comportării filmelor elastomere ca elemente active în dispozitive electromecanice</i>	126
Concluzii	131
Bibliografie	132
Informații suplimentare	135
CAPITOLUL 5. Elastomeri siliconici cu grupe polare pendante în nodurile de rețea	149
5.1. <i>Introducere. Scurt istoric</i>	149
5.2. <i>Obținerea elastomerilor</i>	151
5.3. <i>Evaluarea proprietăților mecanice ale elastomerilor</i>	152
5.4. <i>Evaluarea proprietăților dielectrice ale elastomerilor</i>	152
5.5. <i>Morfologia în secțiune a elastomerilor</i>	155
5.6. <i>Evaluarea proprietăților de sorbție a vaporilor de apă</i>	156
5.7. <i>Evaluarea proprietăților termice</i>	156
5.8. <i>Evaluarea proprietăților electromecanice ale elastomerilor</i>	157
Concluzii	161
Bibliografie	162
Informații suplimentare	164
CAPITOLUL 6. Elastomeri siliconici care conțin arhitecturi silsequioxanice generate <i>in situ</i>	168
6.1. <i>Introducere. Scurt istoric</i>	168
6.2. <i>Obținerea elastomerilor și a probelor model</i>	170
6.3. <i>Analiza structurală a probelor model</i>	170
6.4. <i>Analiza morfologică a structurilor formate</i>	171
6.5. <i>Analiza probelor model prin WAXD și SAXS</i>	172
6.6. <i>Evaluarea proprietăților mecanice ale elastomerilor</i>	174
6.7. <i>Evaluarea proprietăților dielectrice ale elastomerilor</i>	176

6.8. <i>Evaluarea proprietăților electromecanice ale elastomerilor</i>	178
Concluzii	181
Bibliografie	182
Informații suplimentare	184
Concluzii generale	185
Elemente de originalitate	188
Abordări științifice de viitor	189
Abrevieri și simboluri	190
Materiale și metode de caracterizare	193
Activitate științifică	199

Teza este structurată în două părți și cuprinde **șase capitole** cu anexe și referințe. Partea I cuprinde **Capitolul 1** care este dedicat studiului de literatură referitor la materiale inteligente în general și polimeri electroactivi în special, aspecte teoretice fundamentale privind actuația și recoltarea de energie. Partea a II-a cuprinde contribuțiile originale ale autorului și este structurată în cinci capitole. În **Capitolul 2** sunt raportate rezultate referitoare la modificarea chimică a polisiloxanilor prin reacții de hidrosilare și co-reticularea copolimerilor rezultați cu poli(dimetil)siloxan- α , ω -diol de masă moleculară mare obținând astfel rețele interconectate polar-nepolare. În **Capitolul 3** este prezentată aditia tiol-enă și aplicarea acesteia în modificarea chimică a polisiloxanilor conținând grupe vinil cu clorură de alil, atașând astfel grupe polare. Este prezentată sinteza, caracterizarea polimerilor și evaluarea comportării electromecanice a filmelor elastomere obținute pe baza lor. **Capitolul 4** este dedicat compozitelor formulate pe bază de poli(dimetil)siloxan- α , ω -dioli de diferite mase moleculare și particule ceramice (titanat de bariu și dioxid de titan). Sunt prezentate protocoale de obținere a polimerilor, a nanoparticulelor ceramice și a filmelor elastomere ca și cele de caracterizare a acestora și de evaluare a răspunsului electromecanic. În **Capitolul 5** este descrisă obținerea de elastomeri siliconici polari în care diferite grupe organice polare au fost atașate în nodurile rețelei siliconice prin agentul de reticulare utilizat. S-au folosit o serie de reticulanti care diferă prin grupa organică atașată la atomul de siliciu. Rețelele au fost complet caracterizate și s-a făcut o evaluare comparativă a proprietăților finale. Agentul de reticulare care a condus la cele mai bune rezultate, cel care conține grupe cloropropil, a fost folosit în cantități crescând pentru a genera *in situ* în matricea siliconică structuri silsesquioxanice cu rol de material de umplutură cu grupe polare. Această cercetare este prezentată pe larg în **Capitolul 6**. Teza se încheie prin **centralizarea principalelor concluzii** asupra rezultatelor obținute în cadrul tezei și sunt subliniate contribuțiile originale, abordările științifice de viitor și **activitatea științifică** în care au fost diseminate rezultatele obținute. Sunt atașate articolele publicate.

Partea I (Capitolul 1): Repere teoretice și istorice

Primele definiții oficiale ale „**Materialelor Inteligente**” au fost stabilite în cadrul unei întruniri organizate de către Oficiul de Cercetare al Armatei Americane (1988) unde s-a stabilit că: *“materialele inteligente sunt materiale care posedă abilitatea de a-și schimba proprietățile fizice într-o manieră specifică sub influența unui stimul specific.”*¹ Stimulii externi pot fi: presiune, temperatură, câmp electric, câmp magnetic, radiații chimice sau nucleare. Proprietățile fizice care pot fi schimbate sunt: forma, rigiditatea, viscozitatea, etc.

Elastomerii dielectrici reprezintă o clasă de materiale inteligente care pot răspunde unui stimul electric, convertind energia electrică în energia mecanică sau unui stimul mecanic, convertind energie mecanică în energia electrică.^{2,3}

Un astfel de actuator/generator este format, în general, dintr-o membrană polimerică elastică care are pe ambele părți electrozi complianți (Figura 1). În cazul actuatorilor, după aplicarea unei

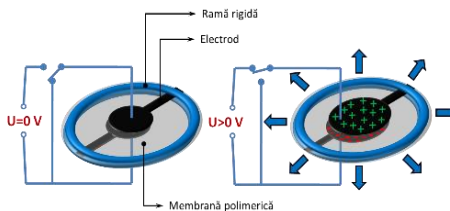


Figura 1. Principiul de funcționare al actuatorilor

tensiuni, majoritatea sarcinilor sunt acumulate pe electrozi în timp ce o parte din ele „curg” prin membrană datorită impurităților sau defectelor. Sarcinile acumulate pe electrozi induc un câmp electric care polarizează sarcinile din membrana polimerică care induc la rândul lor forțe de atracție electrostatică. Astfel, grosimea membranei este micșorată și aria membranei dintre electrozi se mărește. În concordanță cu efectul de polarizare, mecanismul de acțuație este favorizat și de atracția sarcinilor de semn contrar de pe electrozi odată cu respingerea sarcinilor de același semn de pe fiecare electrod. Datorită elasticității membranei dielectrice, actuatorul revine la forma inițială odată cu întreruperea tensiunii și scurt-circuitarea electrozilor. Presiunea, p , exercitată când are loc acțuația este dată de ecuația 1, unde E este câmpul electric aplicat, ϵ_r este constanta dielectrică a materialului, ϵ_0 este permitivitatea vidului ($8,8 \cdot 10^{-12}$ F/m), V este tensiunea aplicată și z este grosimea materialului.⁴

$$p = \epsilon_r \epsilon_0 E^2 = \epsilon_r \epsilon_0 \left(\frac{V}{z} \right)^2 \quad (1) \quad S_z = -\frac{p}{Y} = -\frac{\epsilon_r \epsilon_0 (V/z)^2}{Y} \quad (2)$$

Răspunsul mecanic în urma acțuației (S_z) este dat de ecuația 2, unde Y este modulul Young (modulul de elasticitate). Modelul pentru alungiri mari, având în vedere condiții limită apropiate de realitate, cum ar fi direcționarea unei greutate, este mult mai complex. Acest model simplificat, presupunând că elastomerul este incompresibil și are raportul Poisson 0,5, relevă influența proprietăților mecanice și dielectrice ale materialului asupra performanțelor în acțuație.⁴

Un ciclu de conversie a energiei mecanice în energie electrică, prezentat în Figura 2, depinde de schimbarea geometriei elastomerului și de un câmp electric inițial care se aplică generatorului. În etapa 1 elastomerul este relaxat (nu suferă nici o deformare mecanică) și nu este aplicat nici

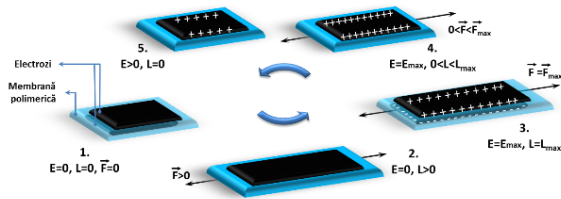


Figura 2. Principiul recoltării de energie utilizând polimerii electroactivi⁵⁻⁷

cun câmp electric. Când elastomerul este alungit de o forță exterioară ambientală (etapa 2), deformarea mecanică este transformată în energie elastică potențială și capacitanța crește până la un maxim (etapa 3) determinat de proprietățile mecanice ale elastomerului. La atingerea maximumului de alungire (etapa 3) se aplică un câmp electric până se atinge o intensitate a câmpului electric predeterminată experimental (o intensitate mai mică decât intensitatea câmpului de străpungere pe care o are elastomerul dielectric). Relaxarea elastomerului (etapa 4) reduce suprafața activă a capacitorului și efortul elastic se opune efortului Maxwell măbind distanța dintre sarcinile electrice de semn contrar și cele de același semn se apropie. Din punct de vedere electric, aceste schimbări cresc tensiunea sarcinilor. După ce polimerul revine la alungirea inițială (pasul 5) o parte din energia elastică potențială este convertită în energie electrică sub formă de tensiune.⁵⁻⁷ Pentru a evidenția care sunt parametrii materialului care pot fi optimizați în scopul obținerii unei conversii eficiente, se poate considera un model matematic simplu având în vedere faptul că generatorul este un capacitor a cărui capacitate electrică variază în funcție de alungire, deci capacitanța electrică, C , este dată de ecuația 3, în care: ϵ_0 – permitivitatea aerului ($8,8 \cdot 10^{-12}$ F/m), ϵ_r – permitivitatea materialului (elastomerului), A – aria capacitorului, z – grosimea elastomerului, v – volumul membranei. Dacă considerăm că membrana este incompresibilă și volumul este constant, atunci $Az=v$, capacitatea electrică se poate scrie sub forma (ecuația 3):

$$C = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{A}{z} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{V}{z^2} (3); \quad V_2 = Q / C_2 = (C_1 / C_2)(Q / C_1) = (C_1 / C_2)V_1 (4); \quad E = 0.5C_1V_1^2(C_1 / C_2 - 1) (5)$$

Luând în calcul tensiuni variabile, V , putem considera un sistem cu sarcină electrică, Q , constantă în generator pentru o scurtă perioadă de timp și în circuitul de bază. Considerând că $V=Q/C$, pentru tensiunea în stare alungită (V_1) și relaxată (V_2), se poate obține ecuația 4, unde C_1 și C_2 sunt capacitățile electrice în stare alungită și, respectiv, relaxată. Dacă $C_2 < C_1$, tensiunea în stare relaxată este mai mare decât tensiunea în stare alungită, fapt demonstrat atât practic cât și teoretic.⁷ Energia recoltată de generatorul polimeric pentru un ciclu de alungire-relaxare este dată de diferența dintre capacitățile electrice în stare alungită și relaxată, conform ecuației 5. Prin urmare, energia convertită de un generator polimeric este dată de o alungire cât mai mare, o constantă dielectrică mare (a elastomerului), și o intensitate a câmpului de străpungere cât mai ridicată. Folosind polimeri acrilici sau siliconici pentru obținerea membranei dielectrice, s-au atins densități de energie cu un ordin de mărime mai mare decât cele piezoelectrice sau electromagnetice.⁸

În literatură sunt întâlnite trei clase de polimeri care pot fi procesați ca membrane polimerice dielectrice pentru generatori sau actuatori: polimerii siliconici, polimerii acrilici sau poliuretani.^{9,10} Elastomerii siliconici oferă cele mai bune proprietăți, constând în alungiri mari, intensități ale câmpului de străpungere ridicate, modul Young mic, rezistivitate electrică mare, pot fi procesați ca filme foarte subțiri, fluaș viscoelastic mic, o temperatură de tranziție sticloasă foarte mică, dar și o permitivitate dielectrică mică.

Sunt utilizate, în principal, două metode de optimizare a proprietăților elastomerilor siliconici folosite în scopul îmbunătățirii permitivității dielectrice fără a periclita proprietățile de interes, precum intensitatea câmpului de străpungere sau modulul Young: atașarea grupelor polare, fie pe catena principală a polimerului sau în nodurile de rețea, sau introducerea materialelor de umplură cu permitivitate dielectrică ridicată cu diferite morfologii, mărimi și/sau funcționalizate.

Ținând seama de realizările raportate până în prezent în domeniul elastomerilor dielectrice, și de posibilitățile încă insuficient explorate de optimizare a lor, identificate pe baza studiului de literatură, teza de față are ca **scop principal** să contribuie la dezvoltarea domeniului prin abordări care să răspundă provocărilor încă deschise: creșterea permitivității dielectrice a siliconilor, una din clasele de polimeri cu cel mai mare potențial, fără a deteriora semnificativ celelalte proprietăți utile (mecanice, electrice, termice sau de suprafață) astfel încât să se obțină materiale „inteligente” cu răspuns electromecanic cât mai bun.

Pentru realizarea acestui scop, au fost propuse următoarele **obiective**:

- modificarea chimică a siliconilor prin atașarea de grupe polare (pe lanț sau în nodurile rețelei) abordând strategii originale de sinteză: **a.** atașarea prin hidrosililare, atât de grupe polare cianopropil cât și grupe alchil lungi pentru reglarea fină a balanței polar/nepolare și conectarea polimerilor polari la rețele nepolare în rapoarte optime pentru a asigura proprietăți mecanice bune materialului rezultat; atașarea prin adiție tiol-enă a grupelor cloropropil și reticularea copolimerilor rezultați; **b.** utilizarea agenților de reticulare cu diferite grupe polare atașate atomului de siliciu pentru a obține elastomeri polari;
- dezvoltarea de noi formulări (compozite) siliconice pe bază de polimeri siliconici și adaosuri (materiale de umplură) cu caracteristici (structura și masa moleculară a polimerilor, compoziție, morfologie și dimensiunea nanoparticulelor) și modele de reticulare bine stabilite și dirijate prin sinteză;
- evaluarea teoretică și experimentală prin tehnici specifice a materialelor dezvoltate și raportarea rezultatelor la cele obținute cu elastomeri dielectrice deja consacrați pentru aplicații electromecanice.

Partea a II-a: Contribuții originale

Într-o primă abordare (**Capitolul 2**) privind modificarea chimică a polimerilor siloxanici s-au atașat grupe polare cianopropil prin reacții de hidrosilare ale unui homopolimer, α,ω -bis(trimetilsiloxi)poli(metilhidro)siloxan (Figura 3), având capetele blocate cu grupe trimetilsilil (TMS) în scopul evaluării influenței numărului grupelor polare asupra proprietăților elastomerilor siliconici rezultați. Folosind un homopolimer, se menține aceeași lungime a lanțului macromolecular, se elimină influența structurii lanțului și, folosind un co-reactant, 1-hexenă, se poate controla numărul grupelor polare atașate. S-a sintetizat o serie de copolimeri, B1-B7, cu un

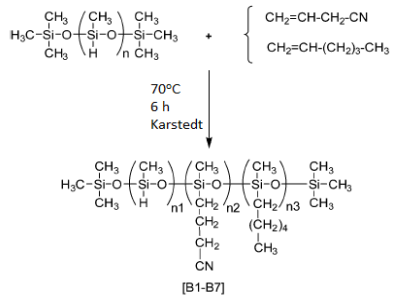


Figura 3. Schema generală a reacțiilor de hidrosilare

procent molar de grupe polare (n_2) care variază de la 87,8 până la 0 %. Datorită masei moleculare scăzute, elastomerii obținuți din copolimerii B1 - B6, prezintă proprietăți mecanice slabe; de aceea, s-a abordat o strategie de interconectare a copolimerilor cu un polimer cu masă moleculară mai mare, nepolar, cum ar fi poli(dimetil)siloxan- α,ω -diol, care permite o reacție ulterioară de reticulare a rețelei. Procedeu de reticulare decurge în trei etape (Figura 4): **A.** Hidroliza grupelor Si-H, prezente în catena principală a copolimerilor polari; **B.** Hidroliza agentului de reticulare, tetraetilortosilicat (TEOS), și condensarea grupelor Si-OH formate cu „ancorarea” copolimerilor polari; **C.** Condensarea grupelor Si-OH aflate pe capetele lanțurilor polimerice cu cele de pe catena principală a copolimerilor polari care s-au format în etapa A.

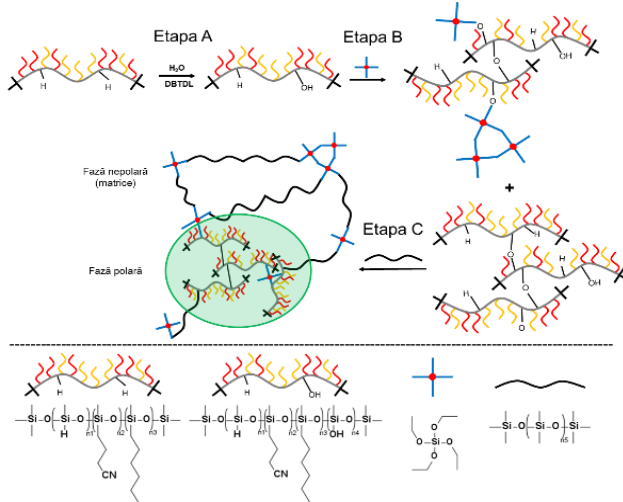


Figura 4. Ilustrarea schematică a protocolului de obținere a rețelilor interconectate

Rețelele interconectate dintre **componenta polară (Px)** și **componenta nepolară (PDMS)** au fost preparate în trei rapoarte obținându-se elastomeri cu un procent de grupe polare care variază de la 5,33 până la 0 %, probe notate Px(y/z) (y/z reprezintă raportul între partea polară și nepolară).

Utilizând această metodă, separarea de faze la nivel macroscopic a fost evitată și s-au obținut materiale cu permitivități dielectrice și tensiuni de străpungere ridicate, și proprietăți mecanice semnificativ îmbunătățite comparativ cu matricea utilizată sau cu alte rezultate publicate în literatura de specialitate. Valorile actuației electromecanice (Figura 5) sunt de aproximativ 13 ori mai mari decât ale probei de referință, valori care pot fi variate ușor cu cantitatea de Px folosită. Materialele obținute se pretează a fi utilizate atât în actuație cât și în recoltare de energie.

Într-o altă abordare (**Capitolul 3**) a fost realizat studiul influenței dipolului cloropropil pe o serie de copolimeri polari obținuți printr-o metodă în doi pași (Figura 6): **A.** copolimerizarea cationică eterogenă cu deschidere de ciclu a monomerilor octametilciclotetrasiloxan (D4) și 1,3,5,7-tetравинил-1,3,5,7-tetrametilciclotetrasiloxan (V4) pentru a obține copolimeri cu 1,5 (V1,5), 5,5 (V5,5), 10 (V10), 45 (V45) și 100 % (Hp) unități structurale metil-vinilsiloxanice; **B.** adiția 3-cloro-1-propantioiului prin reacții „click” tiol-enă sub acțiunea radiațiilor UV în prezența fotoinițiatorului 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenonă.

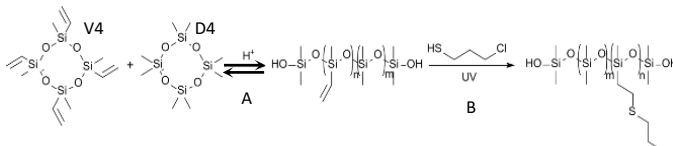


Figura 6. Schema generală a reacțiilor pentru obținerea copolimerilor polari

Copolimerii polari (Clx; x=1,5, 5,5, 10) au fost stabiliți ca filme elastomere prin reacții de reticulare (hidroliză-condensare) care au loc pe capetele lanțurilor polimerice (Figura 7). Prezența grupelor polare influențează atât modulul lui Young cât și rigiditatea dielectrică care sunt determinante în

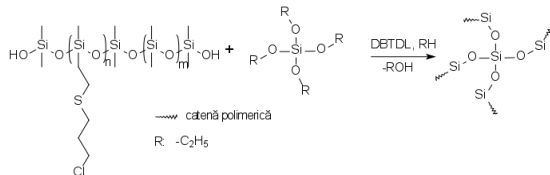


Figura 7. Reacția generală de reticulare

comportarea electromecanică ulterioară a elastomerilor dielectrice. Astfel, comparativ cu seria copolimerilor nefuncționalizați care are Ebd în actuație mai mic și Y mare, după funcționalizare s-au obținut valori ridicate ale Ebd-ului (de trei ori), o scădere a Y cu un ordin de mărime și o îmbunătățire a valorilor ϵ_r . Filmele obținute din copolimerii nefuncționalizați au proprietăți electromecanice slabe, actuațiile laterale maxime atingând 4,7 % pentru V1,5, 0,8 % pentru V5,5 și 0,4 % pentru V10, datorită intensităților mici ale câmpului de străpungere din actuație, 13, 10, și, respectiv, 5 V/ μm . Valorile actuației laterale sunt în corelație cu modulul Young, care crește cu densitatea de reticulare. După modificarea chimică a copolimerilor prin atașare de dipoli, s-au înregistrat creșteri semnificative ale actuației laterale în funcție de numărul de grupe polare atașate și valorile modulului Young, înregistrându-se o actuație laterală maximă

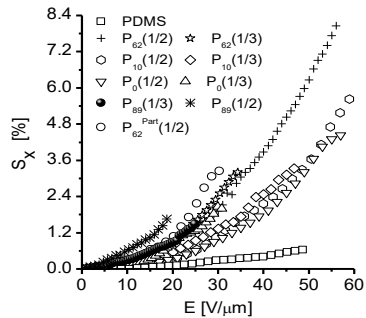


Figura 5. Datele de actuație în planul x

de 53 % în cazul probei CI5,5 și 85 % pentru proba CI10 (Figura 8), valori mari comparativ cu cele din literatură: 7,1 % pentru rețele interpenetrante PDMS-poliuretă (la 20 V/μm și un conținut de 10 % soluție poliuretă în DMF) 15 % pentru PDMS grefat cu 7,1 % moli azobenzen (la 65 V/μm), 12 % pentru un PDMS stabilizat prin reticulare cu TEOS și catalizator cu Sn (la 65 V/μm), 35 % pentru elastomeri care conțin entități maleimidă-furan cu matrice un copolimer n-butil acrilic (la 45 V/μm) sau 20 % la un câmp de 10 V/μm.¹¹⁻¹⁵

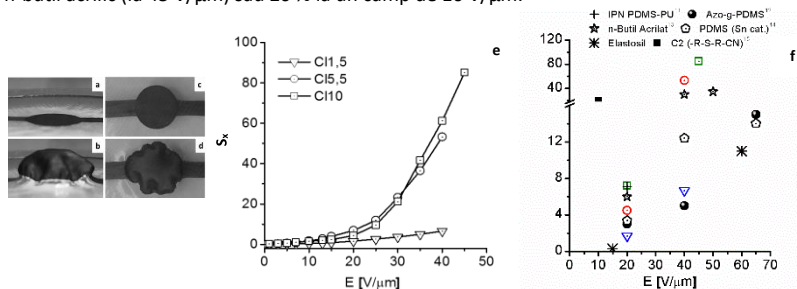


Figura 8. Imagini obținute în timpul testelor electromecanice pe proba CI10; a,b – vedere din lateral; c,d – vedere de sus; e - curbele de actuație pentru seria elastomerilor polari; f – valorile actuației în comparație cu date raportate în literatură pentru diferite sisteme

O altă strategie abordată pentru îmbunătățirea proprietăților elastomerilor siliconici a fost utilizarea nanoparticulelor ceramice (**Capitolul 4**) ca materiale de umplutură. Datorită permitivității mari, titanatul de bariu (BT) este un material de dispersie activ pentru matricea silonică conducând, chiar la un adaos relativ mic la creșterea semnificativă a permitivității dielectrice fără a afecta negativ proprietățile mecanice de interes pentru aplicații electromecanice. Pentru a vedea cum poate fi maximizat acest efect, s-a studiat efectul morfologiei particulelor. Pentru aceasta, alături de cel comercial, s-a sintetizat titanat de bariu cu diferite morfologii (cubic și acicular) utilizând o procedură care implică reacții hidrotermale și încorporat într-o matrice silonică de masă moleculară mare. S-au obținut cuburi cu laturile cuprinse între 350 nm și 450 nm, în timp ce nanoparticulele aciculare au avut un diametru de circa 200 nm și 2-3 μm lungime, după cum s-a putut estima din imaginile de microscopie electronică de transmisie. Pentru BT comercial, deși imaginile SEM indică prisme mari cu polidispersitate ridicată (între 1-7 μm), imaginile TEM relevă dimensiuni ale particulelor mult mai mici (mai mici de 50 nm) și uniforme.

LANȚURILE MACROMOLECULARE MARI ȘI SISTEMUL DE RETICULARE APPLICAT (similar celui prezentat în Figura 7) au conferit alungiri mari compozitelor rezultate (~890, ~2190 %). Încorporarea acestor particule ceramice a condus, în dependență de morfologie, la proprietăți dielectrice superioare celor corespunzătoare matricii polimerice (proba C-R). Astfel, particulele cu un raport mare al dimensiunii (aciculare) au condus la o îmbunătățire a ϵ_r de aproximativ trei ori comparativ cu valoarea măsurată pentru matricea silonică, scăderea modulului Young (cu un ordin de mărime, Figura 9, compozitul C-NR) și la o alungire de aproximativ 900 %. Sensibilitatea electromecanică și actuația, calculate din datele mecanice și dielectrice, s-au dovedit a fi cele mai mari în cazul compozitelor cu BT acicular fiind de asemenea mari comparativ cu cele din literatură ($\beta \sim 400 \text{ MPa}^{-1}$ și $S_x \sim 23 \%$). În același timp, compozitele obținute au stabilitate termică ridicată și o capacitate redusă de sorbție a vaporilor de apă.

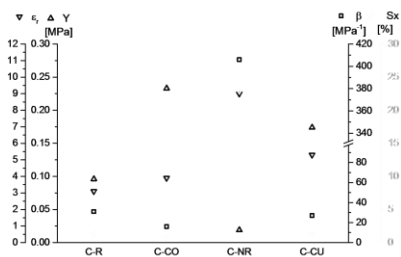


Figura 9. Prezentarea comparativă a parametrilor definitorii și influența lor asupra proprietăților electromecanice

În următorul subcapitol este prezentat studiul detaliat al nanocompozitelor pe bază de poli(dimetil)siloxan- α - ω -diol cu masă moleculară mare ($M_n = 350\,000$ g/mol) drept matrice, și nanotuburi de dioxid de titan drept fază dispersă, ambele materiale fiind sintetizate în laborator. Nanotuburile utilizate în acest studiu au fost obținute după o metodă hidrotermală descrisă în literatură, metoda Kasuga.¹⁶ Protocolul A1 (sol. NaOH 5 M) a condus la obținerea particulelor piramidale cu laturi în medie de aproximativ 127 nm. Prin utilizarea protocolului A2 (sol. NaOH 10 M) au rezultat nanoparticule multitubulare cu diametru mediu intern de 4 nm, diametru mediu extern de 10 nm și o lungime medie de 67 nm, dimensiuni comparative cu cele raportate în literatură.¹⁶ Pentru compatibilizarea cu matricea siloxanică, nanotuburile ceramice au fost tratate la suprafață cu hexametildisilazan. Acestea au fost introduse în matricea siloxanică în două procente, 2 %gr (proba TO2) și 5 %gr (proba TO5), nanocompozitele fiind stabilizate printr-o reacție de reticulare similară celei prezentate anterior (Figura 7). Tratatul de suprafață a particulelor de umplură cu hexametildisilazan s-a dovedit a fi eficient permițând o bună dispersie a lor în matrice, și conducând la un efect de încorporare. Acest lucru a fost demonstrat prin creșterea modului de elasticitate ca urmare a încorporării nanotuburilor (0,4 și 0,5 MPa prin încorporarea a 2 și, respectiv, 5 %gr nanotuburi de TiO_2 comparativ cu 0,26 MPa pentru PDMS). În plus, prezența nanotuburilor anorganice, după cum era de așteptat, a condus la creșteri semnificative ale valorilor permitivității dielectrice la frecvențe mici (7,75 și 11,6 la 0,1 Hz pentru probele conținând 2 și 5 %gr nanotuburi), dar valori modeste la frecvențe mari (3,23 și 4 la 10^3 Hz). Ca urmare a tratamentului de suprafață ales pentru nanoparticule, rigiditatea dielectrică are valori ridicate (de exemplu 60 V/ μ m). Modulul rezonabil și valorile mari ale permitivității dielectrice se reflectă în performanțe electromecanice mai bune pentru proba TO2, care prezintă o valoare a acțiunii de 4,2 %, dar în special o eficiență mare de conversie a energiei mecanice în energie electrică de 8,84 % la 400 V și la o alungire de 150 % (Figura 9).

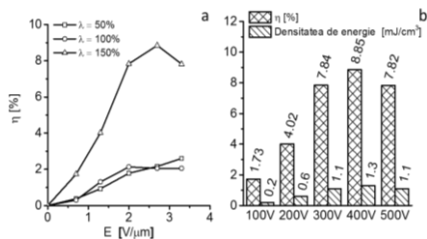


Figura 10. Reprezentarea grafică a eficienței dispozitivului pe baza filmului elastomeric TO2 în funcție de diferența de potențial aplicată și alungire (a) și histograma comparativă a densității de energie calculată la $\lambda = 150\%$ și eficiența de conversie (b)

O strategie mai puțin abordată în scopul îmbunătățirii proprietăților electromecanice ale elastomerilor siliconici este reticularea agenților de reticulare cu grupe polare. În scopul studierii influenței agentului de reticulare (**Capitolul 5**) asupra proprietăților elastomerilor siliconici au fost sintetizați doi poli(dimetil)siloxan- α,ω -dioli, cu mase moleculare de 34 500 g/mol (A) și 125 000 g/mol (B), prin polimerizare cu deschidere de ciclu a octametilciclotetrasiloxanului și reticulați prin hidroliză-condensare folosind cinci organosilani care diferă prin natura grupei organice atașate la atomul de siliciu (Figura 11), și anume metil (M), 3-cloropropil (C), 3-aminopropil (A), 3-cianopropil (Cy) și fenil (Ph).

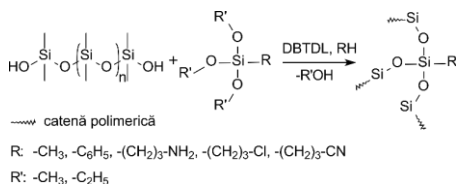


Figura 11. Reacția de reticulare cu diferiți silani prin care s-au obținut elastomerii siliconici

În timp ce prezența grupelor polare conduce în principal la creșterea permitivității dielectrice (de la 2,5 în cazul metiltrialcoxisilanului la 3,7 când s-a folosit ciano-derivat ca reticulant), matricea polimerică cu masă moleculară mai mare are o acțiune contrară, scăzând-o. Lanțurile lungi conduc de asemenea la scăderea modului de elasticitate de 1,6 până la 7,7 ori, în funcție de natura agentului de reticulare. Comportamentul electromecanic (Figura 12) depinde într-un mod complex de acești parametri. Cele mai bune rezultate au fost obținute pentru PDMS-ul cu masă moleculară mai mică reticulat cu cloropropiltrialcoxisilan și pentru PDMS-ul cu masă moleculară mai mare reticulat cu cianopropiltrialcoxisilan, și anume, valori ale actuației în planul z de 1,45 % și, respectiv, 0,25 % pentru un câmp de 0,63 V/ μm . Toate probele au prezentat termostabilitate mare, până la 300 și chiar 500 °C în cazul probelor care conțin grupe cloropropil. Valorile de absorbție a umidității sunt ușor crescute la probele care conțin grupe polare, dar ele rămân, totuși, la un nivel scăzut; cele mai mari valori au fost măsurate pentru probele care conțin grupe aminopropil, 1,86 și 1,56 % în seriile A, respectiv B.

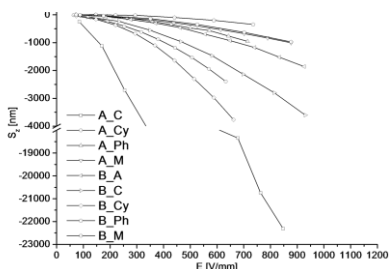


Figura 12. Reprezentarea grafică a răspunsului electromecanic

Acest studiu a fost aprofundat (**Capitolul 6**) prin studierea efectelor prezenței dipolului cloropropil, atașat atomilor de siliciu, atât în nodurile de rețea cât și în nanoparticulele generate *in situ*, asupra proprietăților electromecanice ale PDMS-ului. Pentru realizarea acestui studiu s-au folosit aceiași polimeri prezenți în studiul precedent, doi poli(dimetil)siloxan- α,ω -dioli, A și B, cu mase moleculare diferite (M_{nA} = 34 500 g mol⁻¹, $I=1,5$, și, respectiv, M_{nB} =125 000 g mol⁻¹, $I=1,38$) și stabiliți prin reticulare cu (3-cloropropil)trimetoxisilan (CPTMS). Acesta a fost adăugat în cantități apropiate de cele calculate conform stoichiometriei reacției de reticulare (probele A0 și B0) sau în diferite excese: 5, 10, 15 și 50 %gr, procente gravimetrice raportate la masa amestecului (seriile Ax și Bx, x=5, 10, 15 și 50). Se poate presupune că într-o primă fază, în prezența catalizatorului DBTDL, are loc procesul de condensare a grupelor $\equiv\text{Si-O-C}_2\text{H}_5$ cu grupele Si-OH de pe capetele lanțurilor siloxanice cu eliminare de etanol producând reticularea (Figura 13). Pe măsură ce umiditatea din atmosferă difuzează în material are loc și hidroliza

grupelor $\equiv\text{Si-O-C}_2\text{H}_5$ aflate în exces cu formarea de triol. Triolul rezultat este instabil și participă în reacții de condensare intramoleculare și intermoleculare (cu alte grupe metoxisilanice) cu formarea structurilor silsesquioxanice condensate total sau parțial: cuști de oligomeri silsesquioxan poliedrice închise (POSS) sau deschise (OPOSS) sau scără (LSSQ) sau aleatoriu (RSSQ).¹⁷ Este, de asemenea, posibilă desfășurarea simultană a celor două procese care conduc

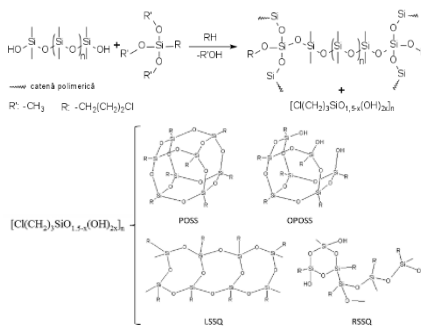


Figura 13. Schema reacției de reticulare și reprezentarea schematică a structurilor SSQ posibile

(liniar cu cantitatea de CPTMS folosită) se înregistrează o ușoară creștere a permitivității dielectrice (de la 3,17 la 3,48 în seria A și de la 2,75 la 3,52 în seria B) și o creștere mai pronunțată a modulului Young (de la 0,32 la 2,54 în seria A și de la 0,19 la 1,83 în seria B). Creșterea masei moleculare a PDMS-ului folosit se reflectă în principal în scăderea modulului Young. Intensitatea câmpului de străpungere variază între 35 și 62 $\text{V}/\mu\text{m}$, cele mai mari valori fiind pentru seria A, în timp ce valoarea actuației laterale (Figura 14) variază între 1,39 și 7,29 %, cele mai mari valori fiind înregistrate pe probele A15 (7,08 %) și B5 (7,29 %). Deși aceste valori nu sunt spectaculoase, se poate aprecia că, folosind CPTMS ca reticulant și ca precursor pentru umplutura polară, performanța electromecanică a PDMS-ului este îmbunătățită ușor, fără implicarea unei chimii complexe.

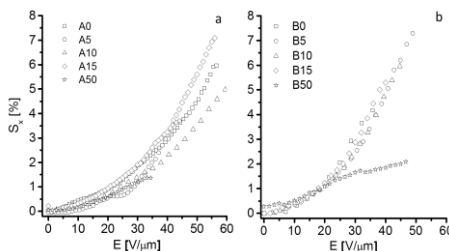


Figura 14. Răspunsul electromecanic al elastomerilor din seriile A (a) și B (b)

Concluzii generale

Polisiloxanii reprezintă o platformă solidă, ușor accesibilă și versatilă pentru obținerea de elastomeri dielectrici performanți aplicabili în dispozitive electromecanice.

În teză sunt prezentate trei căi care au fost abordate pentru a îmbunătăți proprietățile electromecanice ale elastomeilor siliconici:

1. **Modificarea chimică a polisiloxanilor** prin atașarea de grupe polare atomului de siliciu de pe catena principală;
2. **Încorporarea de nanoparticule ceramice** cu permitivitate dielectrică mare (titanat de bariu sau bioxid de titan);
3. O cale mixtă care constă în atașarea **de grupe polare în nodurile de reticulare a polisiloxanilor** concomitent cu **generarea in situ de nanostructuri silsesquioxanice** având atașate grupe polare;

În toate cazurile, atât polimerii substrat (polisiloxani cu conținut variat de grupe Si-H sau cu grupe Si-CH=CH₂ de-a lungul catenei), polimerii modificați (polisiloxani cu grupe polare ciano sau cloro-alchil), polimerii matrice (polidimetilsiloxan- α,ω -dioli într-o gamă largă de mase moleculare și α,ω -bis(trimetilsiloxi)polidimetilsiloxan) și nanoparticulele ceramice (titanat de bariu și dioxid de titan) ca potențiatori dielectrici au fost sintetizați în laborator și complet caracterizați din punct de vedere structural și morfologic.

Pentru **modificarea chimică a polisiloxanilor prin atașarea de grupe polare** s-au folosit două tipuri de reacții, fiecare dintre acestea necesitând grupe și catalizatori specifici, cu avantajele și dezavantajele lor:

- **Hidrosililarea** – reacție clasică în chimia silicilor s-a folosit pentru atașarea de grupe puternic polare cianopropil. Această reacție, care necesită ca substrat un polimer cu grupe Si-H (în proporția și cu distribuția dorită) și reactanți adecvați care să conțină grupe vinil, decurge cu o viteză rezonabilă la temperaturi în general mai mari decât temperatura camerei, în prezență de catalizator de platină. Acest tip de reacție prezintă ca dezavantaj faptul că prezența catalizatorului impurifică produsul final fiind extrem de dificil de îndepărtat. În plus, este posibilă formarea de izomeri.

- **Adiția tiol-enă**, o reacție recent catalogată ca reacție click, s-a dovedit a fi o cale deosebit de eficientă pentru modificarea chimică a polimerilor siliconici. Reacția decurge cantitativ, termic sau fotochimic chiar și în absența unui catalizator evitând astfel etapa de purificare pentru îndepărtarea reactanților neconsumați sau a resturilor de catalizator. Pentru desfășurarea reacției este necesară prezența grupelor vinil și tiol care sunt ușor de asigurat. În cazul nostru, grupele vinil sunt prezente pe catena principală a polisiloxanului, în timp ce grupa tiol este conținută de reactantul (3-cloropropil)-1-tiol care conține și grupa polară ce urmează a fi atașată. Reacția a fost realizată fotochimic, în prezența unui fotoinițiator, la temperatura camerei. Dezavantajul acestei reacții constă în aceea că, așa cum se știe, compușii tiolici sunt dificil de manipulați datorită mirosului neplăcut. Prin folosirea acestei tehnici s-au atașat grupe etiltiocloropropil la atomii de siliciu din lanțul siloxanic.

S-au preparat **nanocompozite** pe bază de polidimetilsiloxan- α,ω -dioli cu diferite mase moleculare ca matrice și materiale ceramice (bioxid de titan și titanat de bariu) cu morfologii bine definite și silsesquioxani având atașate grupe polare ca faze disperse. **Nanoparticulele ceramice** s-au preparat în laborator prin adaptarea unor tehnici din literatură și optimizarea acestora pentru obținerea morfologiei dorite. S-a găsit că particulele cu raport dimensional mare (aciculare sau nanotuburi) sunt cele mai eficiente obținând efecte maxime la cantități minime adăugate datorită suprafeței mari de contact cu matricea și posibilității de organizare a lor.

Pe baza precursorilor prezentați s-au preparat **structuri reticulate elastomere**. Pentru a nu mări numărul de parametri care influențează proprietățile produsului final, reticularea a avut întotdeauna la bază condensarea capetelor Si-OH ale lanțurilor siloxanice cu un silan tri- sau

tetra-funcțional sau cu grupele OH de pe lanțurile polimerilor polari formate în urma hidrolizei grupelor Si-H reziduale în cazul preparării rețelelor interconectate. Filmele elastomere în general s-au caracterizat din punct de vedere structural (prin spectroscopie IR), morfologic, al comportării termice și la umiditate, mecanice, dielectrice și al proprietăților electromecanice (sensibilitate electromecanică, acțiune electromecanică, capacitate de recoltare de energie, etc.).

Când agentul de reticulare a fost un silan trifuncțional și o grupă organică polară, acesta a constituit un vehicul pentru introducerea de grupe polare în nodurile de rețea iar folosirea lui în exces a permis, concomitent cu reticularea, generarea *in situ* de structuri silsesquioxanice nanometrice funcționalizate cu grupe polare care au contribuit la modificarea proprietăților elastomerilor siliconici.

Pe baza studiului de literatură și a fundamentării teoretice, s-a stabilit că pentru a fi utilizate ca elemente active în dispozitive electromecanice, materialele obținute trebuie să îndeplinească câteva condiții: să fie ușor de manipulat și rezistente din punct de vedere mecanic și la condițiile de mediu (termic și la umiditate), să fie ușor deformabile și înalt elastice, să aibe o constantă dielectrică și o intensitate a câmpului de străpungere ridicate.

Evaluarea materialelor obținute din aceste puncte de vedere a condus la următoarele concluzii:

- Elastomerii dielectrici pe bază de poldimetilsiloxani modificați cu grupe polare au ca principal avantaj valoarea ridicată a permitivității dielectrice, valori rezonabile pentru modul de elasticitate și alungire la rupere dar valori scăzute ale intensității câmpului de străpungere. În plus, prezența grupelor polare induce separare de fază și capacitate de sorbtie a umidității din aer cu afectarea proprietăților dielectrice;
- Nanocompozitele preparate în condiții optime, cu un tratament de suprafață adecvat și o bună dispersie a materialului de umplutură conduce pe o cale mai simplă la materiale mai robuste, fiabile și cu proprietăți mai stabile și ușor de controlat, dar valorile permitivității dielectrice nu pot fi mărite spectaculos fără a le afecta proprietățile mecanice. Un rol important în obținerea efectelor dorite îl joacă morfologia și tratamentul de suprafață al fazei disperse.

Evaluarea comportării electromecanice a materialelor obținute direct în dispozitive de acțiune și de generare de energie indică performante deosebite în următoarele cazuri:

1. Elastomerii siliconici pe bază de polisiloxani având atașați dipoli ***cianopropil și etiltiocloropropil*** sunt performanți în acțiune. Copolimerii cu dipoli ***etiltiocloropropil*** au prezentat valori maxime ale **deplasării laterale de 85 %** la un câmp electric de **45 MV/m**;
2. **Nanocompozitele siliconice cu nanotuburi de dioxid de titan** hidrofobizat în prealabil s-au dovedit a fi elastomeri dielectrici capabili **să convertească energia mecanică în energie electrică** cu o **eficiență de 8,84 %** pentru alungiri echiaxiale de 150 % și o tensiune de intrare de 400 V.

Bibliografie:

1. Ahmad I. "Smart" Structures and Materials. In: *U.S. Army Research Office Workshop*; 1988.
2. Mirfakhrai T, Madden JDW, Baughman RH. Polymer artificial muscles. *Mater Today*. 2007;10(4):30-38. doi:10.1016/S1369-7021(07)70048-2.
3. Jean-Mistral C, Basrou S, Chaillout J-J. Dielectric polymer: scavenging energy from human motion. *Electroact Polym Actuators Devices*. 2008;6927:692716-692716-10. doi:10.1117/12.776879.
4. Carpi F, Rossi D De, Kornbluh R, Pelrine R, Sommer-larsen P. *Dielectric Elastomers as Electromechanical Transducers: Fundamentals, Materials, Devices, Models and Applications of an Emerging Electroactive Polymer Technology*. 1st ed. (Carpi F, Rossi D

- De, Kornbluh R, Pelrine R, Sommer-larsen P, eds.). Elsevier Ltd; 2008.
5. Maas J, Graf C. Dielectric elastomers for hydro power harvesting. *Smart Mater Struct.* 2012;21:64006. doi:10.1088/0964-1726/21/6/064006.
 6. Pelrine R, Kornbluh R, Eckerle J, et al. Dielectric Elastomers: Generator Mode Fundamentals and Applications. *Electroact Polym Actuators Devices.* 2001;4329:148-156. doi:10.1117/12.432640.
 7. Chiba S, Waki M, Wada T, Hirakawa Y, Masuda K, Ikoma T. Consistent ocean wave energy harvesting using electroactive polymer (dielectric elastomer) artificial muscle generators. *Appl Energy.* 2013;104:497-502. doi:10.1016/j.apenergy.2012.10.052.
 8. Chiba S, Pelrine R, Kornbluh RD, Prahlad H, Stanford S, Eckerle J. New opportunities in electric generation using electroactive polymer artificial muscle. *J Japan Inst Energy.* 2007;86:743-747.
 9. Kornbluh R, Pelrine R. High-Performance Acrylic and Silicone Elastomers. *Dielectr Elastomers as Electromechanical Transducers.* 2008:33-42. doi:10.1016/B978-0-08-047488-5.00004-6.
 10. Kussmaul B, Risse S, Wegener M, et al. New DEA materials by organic modification of silicone and polyurethane networks. In: *Electroactive Polymer Actuators and Devices (EPAD).* Vol 8687. ; 2013:86872S. doi:10.1117/12.2009102.
 11. Opris DM, Racles C, Cazacu M, Bele A. High permittivity polymers based on functionalized silicones. 2015.
 12. Zhang L, Wang D, Hu P, et al. Highly improved electro-actuation of dielectric elastomers by molecular grafting of azobenzenes to silicon rubber. *J Mater Chem C.* 2015;3:4883-4889. doi:10.1039/C5TC00368G.
 13. Tugui C, Vlad S, Iacob M, Varganici CD, Pricop L, Cazacu M. Interpenetrating poly(urethane-urea)-polydimethylsiloxane networks designed as active elements in electromechanical transducers. *Polym Chem.* 2016;7(15):2709-2719. doi:10.1039/C6PY00157B.
 14. Opris DM, Molberg M, Walder C, Ko YS, Fischer B, Nüesch FA. New Silicone Composites for Dielectric Elastomer Actuator Applications In Competition with Acrylic Foil. *Adv Funct Mater.* 2011;21(18):3531-3539. doi:10.1002/adfm.201101039.
 15. Hu W, Ren Z, Li J, Askounis E, Xie Z, Pei Q. New Dielectric Elastomers with Variable Moduli. *Adv Funct Mater.* 2015;25(30):4827-4836. doi:10.1002/adfm.201501530.
 16. Armstrong G, Armstrong AR, Canales J, Bruce PG. Nanotubes with the TiO₂-B structure. *Chem Commun.* 2005;(19):2454-2456. doi:10.1039/b501883h.
 17. Li F, Duan X. Applications of Layered Double Hydroxides. *Struct Bond.* 2006;119(September 2005):193-223. doi:10.1007/430.

Articole raportate în teză:

1. Carmen Racleș, Mihaela Alexandru, **Adrian Bele**, Valentina E. Musteață, Maria Cazacu, Dorina M. Opris: *Chemical modification of polysiloxanes with polar pendant groups by co-hydrosilylation*. RSC Advances 08/2014; 4(71). DOI:10.1039/C4RA06955B (IF: **3.108**; SRI: **1.826**)
2. Carmen Racleș, **Adrian Bele**, Mihaela Dascalu, Valentina Elena Musteață, Cristian-Dragoș Varganici, Daniela Ioniță, Stelian Vlad, Maria Cazacu, Simon J. Dünki, Dorina M. Opris: *Polar-nonpolar interconnected elastic networks with increased permittivity and high breakdown fields for dielectric elastomer transducers*. RSC Advances 06/2015; DOI:10.1039/C5RA06865G (IF: **3.108**; SRI: **1.826**)
3. **Adrian Bele**, Mihaela Dascalu, Codrin Țugui , Carmen Racleș, Cristian-Dragoș Varganici, Mihai Iacob, Maria Cazacu: *Polar silicones exhibiting giant actuation stains – rezultate nepublicate*
4. **Adrian Bele**, Maria Cazacu, George Știubianu, Stelian Vlad: *Silicone - barium titanate composites with increased electromechanical sensitivity. The effects of the filler morphology*. RSC Advances 10/2014; 4(102). DOI:10.1039/C4RA09903F (IF: **3.108**; SRI: **1.826**)
5. **Adrian Bele**, Codrin Țugui, Liviu Săcărescu, Mihail Iacob, George Știubianu, Mihaela Dascalu, Carmen Racleș, Maria Cazacu: *Materials of inorganic origin engineered for applications in transducers – trimis către publicare*
6. **Adrian Bele**, Maria Cazacu, Carmen Racleș, George Știubianu, Dragoș Oveză, Mircea Ignat: *Tuning the Electromechanical Properties of Silicones by Crosslinking Agent*. Advanced Engineering Materials 09/2015; 17(9). DOI:10.1002/adem.201400505 (IF: **2.319**; SRI: **1.277**)
7. **Adrian Bele**, Mihaela Dascalu, Codrin Țugui, Mihail Iacob, Carmen Racleș, Liviu Săcărescu, Maria Cazacu: *Dielectric silicone elastomers filled with in situ generated polar silsesquioxanes: Preparation, characterization and evaluation of electromechanical performance*. Materials and Design 106 (2016) 454–462 (IF: **4.364**; SRI: **2.065**).
8. **Adrian Bele**, Maria Cazacu, George Știubianu, Stelian Vlad, Mircea Ignat: *Polydimethylsiloxane–barium titanate composites: Preparation and evaluation of the morphology, moisture, thermal, mechanical and dielectric behavior*. Composites Part B Engineering 01/2015; 68:237–245. DOI:10.1016/j.compositesb.2014.08.050 (IF: **4.72**; SRI: **3.229**)

IF Cumulat: 20.72; SRI Cumulat: 12.049

Articole conexe tezei:

1. Carmen Racleş, Mihaela Dascalu, **Adrian Bele**, Vasile Tiron, Mihai Asăndulesă, Codrin Țugui, Ana-Lavinia Vasiliu, Maria Cazacu: *All-Silicone Elastic Composites with Counter-Intuitive Piezoelectric response, designed for electromechanical Applications*. *J. Mater. Chem. C*, 2017. DOI:10.1039/c7tc02201h (**IF: 5.256; SRI: 2.756**)
2. Mihail Iacob, **Adrian Bele**, Anton Airinei, Maria Cazacu: *The effects of incorporating fluorinated polyhedral oligomeric silsesquioxane, $[F_3C(CH_2)_2SiO_{1.5}]_n$ on the properties of the silicones*. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 522 (2017) 66–73. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.02.045 (**IF: 2.714; SRI: 1.052**)
3. C. Țugui, **A. Bele**, V. Tiron, E. Hamciuc, C. D. Varganici, M. Cazacu: *Dielectric elastomers with dual piezo-electrostatic response optimized through chemical design for electromechanical transducers*, *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, 824-834 (**IF: 5.256; SRI: 2.756**)
4. **Adrian Bele**, George Știubianu, Stelian Vlad, Codrin Țugui, Cristian-Dragoș Varganici, Lavinia Matricală, Daniela Ioniță, Daniel Țîmpu, Maria Cazacu: *Aging behavior of the silicone dielectric elastomers in simulated marine environment*. *RSC Advances* 01/2016; 6(11):8941-8955. DOI:10.1039/C5RA22780A (**IF: 3.108; SRI: 1.826**)
5. Carmen Racleş, Vasile Cozan, **Adrian Bele**, Mihaela Dascalu (2016) *Polar silicones: structure-dielectric properties relationship*, *Designed Monomers and Polymers*, 19:6, 496-507, DOI: 10.1080/15685551.2016.1169381 (**IF: 1.139 SRI: 0.679**)
6. Carmen Racleş, Valentina Elena Musteață, **Adrian Bele**, Mihaela Alexandru, Codrin Țugui, Ana-Lavinia Matricală: *Highly stretchable composites from PDMS and polyazomethine fine particles*. *RSC Advances* 11/2015; 5(124). DOI:10.1039/C5RA12297J (**IF: 3.108; SRI: 1.826**)
7. Codrin Țugui, Maria Cazacu, Liviu Săcărescu, **Adrian Bele**, George Știubianu, Cristian Ursu, Carmen Racleş: *Full silicone interpenetrating bi-networks with different organic groups attached to the silicon atoms*. *Polymer* 10/2015; 77:312-322. DOI:10.1016/j.polymer.2015.09.042 (**IF: 3.684; SRI: 2.527**)
8. **Adrian Bele**, George Știubianu, Cristian-Dragoș Varganici, Mircea Ignat, Maria Cazacu: *Silicone dielectric elastomers based on radical crosslinked high molecular weight polydimethylsiloxane co-filled with silica and barium titanate*. *Journal of Materials Science* 10/2015; 50(20):6822-6832. DOI:10.1007/s10853-015-9239-y (**IF: 2.599; SRI: 1.259**)
9. George Știubianu, Ana-Maria Corina Dumitriu, Cristian-Dragoș Varganici, Codrin Țugui, Mihail Iacob, **Adrian Bele**, Maria Cazacu: *Changes induced in the properties of dielectric silicone elastomers by the incorporation of transition metal complexes*. *High Performance Polymers* 09/2015; DOI:10.1177/0954008315610393 (**IF: 1.142; SRI: 0.629**)

10. Codrin Țugui, George Știubianu, Mihail Iacob, Cristian Ursu, **Adrian Bele**, Stelian Vlad, Maria Cazacu: *Bimodal silicone interpenetrating networks sequentially built as electroactive dielectric elastomers*. Journal of Materials Chemistry C 07/2015; DOI:10.1039/C5TC01391G (**IF: 5.256; SRI: 2.756**)
11. George Știubianu, **Adrian Bele**, Maria Cazacu, Carmen Racleş, Stelian Vlad, Mircea Ignat: *Dielectric silicone elastomers with mixed ceramic nanoparticles*. Materials Research Bulletin 07/2015; 71:67-74. DOI:10.1016/j.materresbull.2015.07.005 (**IF: 2.446; SRI: 0.981**)
12. Mihail Iacob, **Adrian Bele**, Xenia Patras, Sorin Pasca, Maria Butnaru, Mihaela Alexandru, Dragoș Oveză, Maria Cazacu: *Preparation of electromechanically active silicone composites and some evaluations of their suitability for biomedical applications*. Materials Science and Engineering C 10/2014; 43. DOI:10.1016/j.msec.2014.07.031 (**IF: 4.16; SRI: 0.94**)

IF Cumulat: 39.868; SRI Cumulat: 19.987

Alte articole (care nu sunt conexe subiectului tezei):

1. Iuliana Rotaru, Carmen Bujoreanu, **Adrian Bele**, Maria Cazacu, Dumitru Olaru: *Experimental testing on free vibration behaviour for silicone rubbers proposed within lumbar disc prosthesis*. Materials Science and Engineering C 09/2014; 42:192-198. DOI:10.1016/j.msec.2014.05.021 (**IF: 4.16; SRI: 0.94**)
2. Iuliana Spiridon, Narcis Anghel, **Adrian Bele**: *Behavior of biodegradable composites based on starch reinforced with modified cellulosic fibers*. Polymers for Advanced Technologies 05/2015; 26(9). DOI:10.1002/pat.3553 (**IF: 1.907; SRI: 1.378**)

IF Cumulat: 6.067; SRI Cumulat: 2.318

Articole publicate în volume ale conferintelor:

1. Iuliana Rotaru, Carmen Bujoreanu, Dumitru Olaru, **Adrian Bele**, Maria Cazacu: *Preliminary experimental testing on fatigue resistance for silicone rubbers proposed within lumbar disc prosthesis*. E-Health and Bioengineering Conference (EHB), 2013; 11/2013
2. George Știubianu, **Adrian Bele**, Codrin Țugui, Valentina Musteață: *New dielectric elastomers with improved properties for energy harvesting and actuation*. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering 01/2015; 9258. DOI:10.1117/12.2072287

Brevete:

1. Dorina M. Opris, Simon Dunki, Carmen Racleș, Adrian Bele, Maria Cazacu: *High permittivity polymers based on functionalized silicones*. I.P.N. WO 2015/135086 A1.

Prezentări orale:

1. **Adrian Bele**, Mihaela Dascalu, Carmen Racleș, Maria Cazacu: *Silicone-based materials for electromechanical applications*, **ISPO 2017**, 02–06.07, 11th International Workshop on Silicone Polymers, Snekkersten, Danemarca.
2. **Adrian Bele**, Mihai Asănduleasă, Codrin Țugui, Mihail Iacob, Maria Cazacu: *Electrozi flexibili pentru generatoare de energie*, **ZAI 2015**, 24–26.09, A XXV-a Sesiune de Comunicări Stiințifice a Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”, Iași, Romania.
3. **Adrian Bele**, Mihail Iacob, Xenia Patraș, Maria Cazacu, *Prepararea unor noi composite siliconice Electroactive și testarea lor ca mușchi artificiali*, **Appolonia 2014**, 27.02–01.03, Congres internațional “Pregătim Viitorul Promovând Excelența”, Iași, Romania.

Prezentări orale scurte și postere:

1. **Adrian Bele**, Codrin Țugui, Mihaela Dascalu, Carmen Racleș, Maria Cazacu: *Functionalized silicones showing giant actuation strains*, EuroEAP 7th international conference on Electromechanically Active Polymer (EAP) transducers & artificial muscles, 6 -7.06.2017, Cartagena, Spania.
2. **Adrian Bele**, Codrin Țugui, Carmen Racleș, Maria Cazacu: *High breakdown strength composites based on silicone and ceramic nanotubes*, EuroEAP 6th international conference on Electromechanically Active Polymer (EAP) transducers & artificial muscles, 14 -15.06.2016, Helsingor, Danemarca.
3. **Adrian Bele**, Mihail Gabriel Asăndulesă, George Știubianu, Maria Cazacu: *Highly stretchable and compliant PDMS/carbon-based electrodes for artificial muscles applications*, EuroEAP 5th international conference on Electromechanically Active Polymer (EAP) transducers & artificial muscles, 09 -10.06.2015, Tallinn, Estonia.
4. **Adrian Bele**, Maria Cazacu, Mihaela Alexandru, Valentina Musteață, Dorina M. Opris, Carmen Racleș: *A dual strategy for improving the electromechanical properties of silicones*, EuroEAP 4th international conference on Electromechanically Active Polymer (EAP) transducers & artificial muscles, 10 -11.06.2014, Linkoping, Suedia.

5. **Adrian Bele**, Maria Cazacu, George Theodor Ştiubianu: Effects of shape and size of the ceramic filler particles on the electromechanical properties of the silicone composites, EuroEAP 4th international conference on Electromechanically Active Polymer (EAP) transducers & artificial muscles, 10 -11.06.2014, Linkoping, Suedia.
6. **Adrian Bele**, Maria Cazacu, Carmen Racleş, Dorina Opris, Mircea Ignat, George Ştiubianu, Valentina Musteaţă, Effect of crosslinking agents on the electromechanical properties of silicones, EuroEAP 3th international conference on Electromechanically Active Polymer (EAP) transducers & artificial muscles, 25 -26.06.2014, Duebendorf (Zurich), Elveţia.

Stagii de pregătire:

1. **EuroEAP - Scientific mission grand (SMG):** *Green silicone based interpenetrating polymer networks as dielectric elastomers for electro-mechanical applications.* Perioadă: 27.06.-12.08.2017; Departament: Danish Polymer Center, Technical University of Denmark, Copenhaga, Danemarca.
2. **Schimb inter-academic:** *Preparation and complex investigation of polymeric composites materials.* Perioadă: 29.06.2015 - 5.07.2015; Departament: Polymer Institute, Bratislava, Republica Slovacă.
3. **ESNAM Training School:** *Dielectric Elastomer Transducers,* Perioadă: 25 – 27.03.2014, Darmstadt, Germania.
4. **ESNAM Training School:** *Ionic Artificial Muscles,* Perioadă: 29 – 31.10.2013, Cartagena, Spania.
5. **EuroEAP Short Therm Scientific Mission (STSM):** *Testing new materials with improved dielectric breakdown strength and reduced current leakage,* Perioadă: 27.09 – 12.10.2013, Departement: PERCO laboratory for soft robotics, Scuola Superiore Sant'Anna, Pisa, Italia.