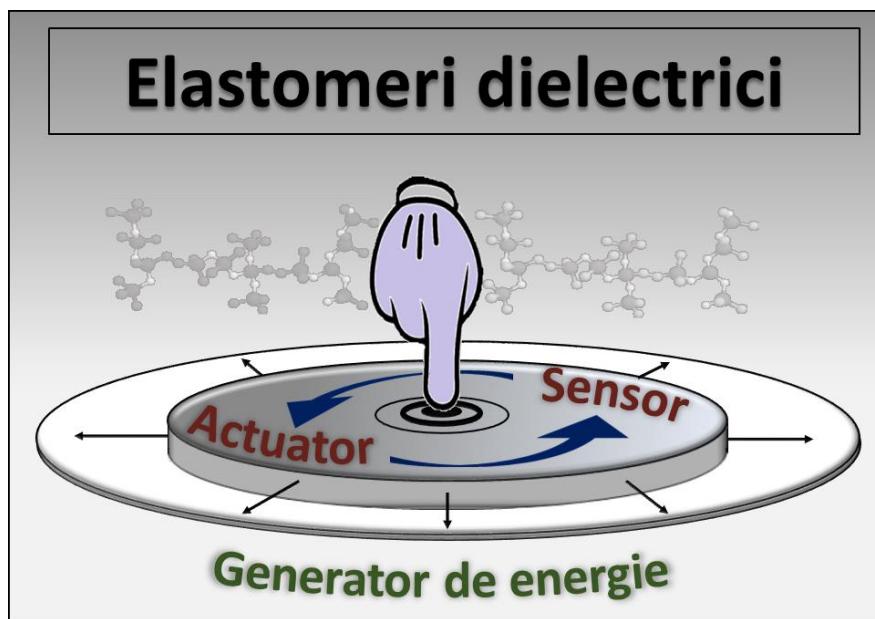


ACADEMIA ROMANA

INSTITUTUL DE CHIMIE MACROMOLECULARA "PETRU PONI", IASI

Retele siliconice si silicon-organice electroactive

-Rezumatul tezei de doctorat-



Conducator stiintific:

Dr. MARIA CAZACU, CS I

Doctorand:

Ing. CODRIN TUGUI

ACADEMIA ROMANA

INSTITUTUL DE CHIMIE MACROMOLECULARA "PETRU PONI", IASI

Nr. 4212 / 29 VI 2017

Domnului/Doamnei _____

Va facem cunoscut faptul ca in ziua de **21 iulie 2017**, ora **12:00**, in biblioteca Institutului de Chimie Macromoleculara "Petru Poni" din Iasi, va avea loc sustinerea publica a tezei de doctorat cu titlul "**RETELE SILICONICE SI SILICON-ORGANICE ELECTROACTIVE**", teza elaborata de **Ing. Codrin Tugui**, in vederea conferirii titlului stiintific de doctor.

Comisia de doctorat are urmatoarea componenta:

PRESEDINTE: **Dr. Anton Airinei**, cercetator stiintific gradul I
Director al Institutul de Chimie Macromoleculara "Petru Poni" din Iasi

CONDUCATOR STIINTIFIC: **Dr. Maria Cazacu**, cercetator stiintific gradul I
Institutul de Chimie Macromoleculara "Petru Poni" din Iasi

REFERENTI: **Prof. Dr. Ing. Maria Gavrilescu**
Universitatea Tehnica "Gheorghe Asachi" din Iasi
Dr. Valeria Harabagiu, cercetator stiintific gradul I
Institutul de Chimie Macromoleculara "Petru Poni" din Iasi
Prof. Dr. Felicia Iacomi
Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iasi

In conformitate cu Regulamentul privind organizarea si desfasurarea doctoratului pentru acordarea titlurilor stiintifice in Academia Romana, va trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugamintea de a ne comunica in scris aprecierile si observatiile dumneavostra.

Cu aceasta ocazie va invit sa participati la sustinerea publica a tezei de doctorat.

DIRECTOR,

Dr. Anton Airinei



Airinei

Multumiri

Aceasta teza de doctorat a fost elaborata sub conducerea Dr. Maria Cazacu si cuprinde cele mai importante rezultate stiintifice obtinute in cadrul stagiu lui de doctorat. Adresez deosebite multumiri doamnei Dr. Maria Cazacu pentru indrumarea stiintifica de cea mai inalta clasa si bineintel es pentru rabdarea si intelegerarea acordata de-a lungul timpului.

Multumiri si recunostinta doamnei Dr. Carmen Racles pentru sugestiile si sprijinul acordat.

Multumiri deosebite domnului Dr. Cristian Ursu pentru sprijinul si sugestiile acordate fara de care multe dintre realizarile mele stiintifice nu ar fi fost posibile.

Doresc sa multumesc de asemenea tuturor care, direct sau indirect, au contribuit la elaborarea acestei teze.

Multumesc colegilor de laborator care m-au ajutat atat profesional cat si personal.

Multumesc echipei care a condus proiectele PolyWEC (New mechanisms and concepts for exploiting electroactive Polymers for Wave Energy Conversion, www.polywec.org, prj. Ref. 309139) finantat partial de cel de-al 7-lea Program-Cadrul al Comunitatii Europene si cofinanat de CNCS-UEFISCDI (Contract 205EU) si GreENergy (Unitati de conversie pe baza de siliconi obtinute prin chimie "verde", PN-III-P2-2.1-PED-2016-0188) care mi-au asigurat un cadru de cercetare avansat si de asemenea lipsit de griji din punct de vedere financiar.

Multumesc intregului colectiv din cadrul Laboratorului de Polimeri Anorganici pentru sustinerea si ajutorul acordat.

Multumesc Academiei Romane, pentru suportul financiar acordat pe parcursul stagiu lui de doctorat (2013-2017)

Multumesc prietenei mele Alina Buburuzanu care mi-a facut viata mai frumoasa.

*Dedic aceasta teza fratelui meu Mihai Tugui care m-a sustinut
neconditionat indiferent de circumstante.*

Cuprins

1. Introducere.....	7
1.1. Cadrul conceptual si contextul cercetarii elaborate.....	7
1.2. Scopul si obiectivele studiului.....	9
1.3. Structura tezei.....	10
2. Elastomerii dielectrici - elemente electroactive.....	11
2.1. Traductori electromecanici pe baza de elastomeri dielectrici.....	11
2.1.1. Actuatori pe baza de elastomeri dielectrici.....	13
2.1.2. Generatori pe baza de elastomeri dielectrici.....	13
2.1.3. Caracteristicile de baza impuse elastomerilor dielectrici.....	16
2.2. Tipuri de elastomeri dielectrici.....	17
2.2.1. Polimeri acrilici.....	17
2.2.2. Poliuretani.....	19
2.2.3. Polisiloxani.....	21
2.2.3.1. Metode de obtinere a polisiloxanilor.....	21
2.2.3.2. Functionalizarea polimerilor siloxanici.....	26
2.2.3.3. Reticularea polimerilor siloxanici.....	30
2.3. Strategii de optimizare a elastomerilor dielectrici.....	32
2.3.1. Utilizarea materialelor de umplutura.....	33
2.3.2. Modificarea chimica a polimerilor care stau la baza elastomerilor.....	37
2.3.3. Prepararea de retele polimerice interpenetrate.....	41
3. Contributii originale.....	51
3.1. Retele polidimetilsiloxan-polidimetilsiloxan bimodale.....	51
3.1.1. Argumentarea abordarii.....	51
3.1.2. Sintiza polimerilor utilizati drept precursori ai retelei.....	52
3.1.3. Protocolul de lucru pentru obtinerea de retele polidimetilsiloxan-polidimetilsiloxan.....	53
3.1.4. Evaluarea morfologica si structurala.....	55

3.1.5. Evaluarea proprietatilor mecanice.....	58
3.1.6. Evaluarea proprietatilor dielectrice.....	59
3.1.7. Evaluarea proprietatilor electromecanice.....	62
3.1.8 . Concluzii.....	66
3.2. Retele polidimetilsiloxan-poli(metil-R)siloxan (R-grupe polare).....	67
3.2.1. Argumentarea abordarii.....	67
3.2.2. Sinteza polimerilor utilizati drept precursori ai retelei.....	68
3.2.3. Protocolul de lucru pentru obtinerea de retele polidimetilsiloxan-poli(metil- R)siloxan (R – grupe polare).....	72
3.2.4. Evaluarea morfologica si structurala.....	75
3.2.5. Evaluarea proprietatilor mecanice.....	82
3.2.6. Evaluarea proprietatilor dielectrice.....	84
3.2.7. Evaluarea proprietatilor electromecanice.....	85
3.2.8. Concluzii.....	89
3.3. Retele polidimetilsiloxan-poliuretanice.....	91
3.3.1. Argumentarea abordarii.....	91
3.3.2. Sinteza polimerilor utilizati drept precursori ai retelei.....	92
3.3.3. Protocolul de lucru pentru obtinerea de retele polidimetilsiloxan-poliuretanice.....	95
3.3.4. Evaluarea morfologica si structurala.....	97
3.3.5. Evaluarea proprietatilor mecanice.....	103
3.3.6. Evaluarea proprietatilor dielectrice.....	106
3.3.7. Evaluarea proprietatilor electromecanice.....	108
3.3.8. Concluzii.....	114
3.4. Retele polidimetilsiloxan-poliimidice.....	116
3.4.1. Argumentarea abordarii.....	116
3.4.2. Sinteza polimerilor utilizati drept precursori ai retelei.....	117
3.4.3. Protocolul de lucru pentru obtinerea de retele polidimetilsiloxan-poliimidice.....	123
3.4.4. Evaluarea morfologica si structurala.....	124
3.4.5. Evaluarea proprietatilor mecanice.....	128
3.4.6. Evaluarea proprietatilor dielectrice.....	131

3.4.7. Evaluarea proprietatilor electromecanice.....	133
3.4.8. Concluzii.....	139
3.5 Electrozi complianti pentru traductori pe baza de elastomeri dielectrici.....	140
3.5.1. Argumentarea abordarii.....	140
3.5.2. Protocolul de lucru pentru obtinerea electrozilor.....	141
3.5.3. Evaluarea morfologica si structurala.....	143
3.5.4. Evaluarea proprietatilor mecanice.....	145
3.5.5. Evaluarea proprietatilor electrice.....	145
3.5.6. Evaluarea capacitatii de conversie electromecanica a energiei.....	148
3.5.7. Concluzii.....	154
3.6. Evaluarea comparativa a materialelor obtinute din perspectiva comportarii electromecanice.....	156
3.7. Instalatii pentru evaluarea proprietatilor electromecanice.....	160
3.7.1. Instalatia de masurare a tensiunii de strapungere.....	161
3.7.2. Instalatia de masurare a actuatiei laterale.....	161
3.7.3. Instalatia de masurare a capacitatii de recoltare de energie.....	163
4. Materiale si tehnici de caracterizare.....	165
5. Concluzii, elemente de originalitate si perspective.....	172
6. Bibliografie.....	176
Anexa I – Activitate stiintifica.....	201

Cuvinte cheie: retele polimerice, elastomeri dielectrici, siliconi, polimeri electroactivi, conversie de energie.

La inceputul anilor 1990, R. Kornbluh, R. Pelrine, S. Chiba si altii, au pus bazele elastomerilor dielectrici,^[8–10] acestia dezvoltand de fapt un concept mai vechi care a fost observat inca din anul 1880 de catre W. Röntgen.^[11–13] Elastomerii dielectrici (eng. dielectric elastomers, DE) reprezinta o subgrupa a polimerilor electroactivi (eng. electroactive polymers, EAP)^[14], acestia avand abilitatea de a-si schimba forma si/sau dimensiunea sub actiunea unui stimul electric exterior.^[15–17] Spre deosebire de alte tipuri de traductori deja existenti, cei pe baza de elastomeri dielectrici prezinta o serie de avantaje precum, alungiri mai mari, densitate de energie mai ridicata sau viteza de raspuns mai mare.^[18] Odata cu dezvoltarea acestui concept, traductorii pe baza de elastomeri dielectrici, DET, si-au gasit utilizarea intr-un domeniu vast de aplicatii precum robotica^[19–23], sisteme optice^[24–26], senzori^[27–33] si recoltare de energie.^[34–38]

In urma evaluarii electromecanice a elastomerilor dielectrici disponibili, polimerii pe baza de retele siloxanice au fost identificati ca fiind elastomerii cei mai adevarati pentru utilizarea ca elemente "*active*" in traductori electromecanici. Pe langa proprietatile deosebite cum ar fi flexibilitate ridicata pe un domeniu larg de temperatura, stabilitate pe un domeniu larg de frecventa si umiditate, biocompatibilitate, elastomerii siliconici prezinta totusi si o serie de dezavantaje (permisivitate dielectrica scazuta, tensiune de strapungere relativ mica, rezistenta scazuta la rupere) care limiteaza eficienta de conversie a traductorului. In acest context, au fost identificate mai multe metode prin care proprietatile elastomerilor siliconici pot fi imbunatatite, acestea bazandu-se in principal pe modificarea chimica (prin introducerea de grupe polare) sau pe incorporarea de materiale de umplutura adecvate. Combinarea proprietatilor elastomerilor siliconici cu proprietatile altor retele anorganice sau organice in vederea obtinerii unui elastomer dielectric cu proprietati cumulative reprezinta una din cele mai eficiente abordari dar si o mare provocare tinand cont de incompatibilitatea retelelor siliconice cu aproape orice component organic.

In acest sens, **scopul tezei** a fost de a identifica parteneri corespunzatori (retele anorganice si/sau organice) si de a-i modifica si combina cu reteaua siloxanica, in vederea obtinerii de elastomeri dielectrici noi, cu proprietati electromecanice superioare fata de materialele existente.

Avand in vedere principalele carente ale polimerilor electroactivi utilizati in sisteme de conversie pe baza de elastomeri dielectrici si limitarile aplicative ale acestora, teza de doctorat intitulata "**RETELE SILICONICE SI SILICON-ORGANICE ELECTROACTIVE**" a avut in vedere urmatoarele **obiective**:

- ✓ stabilirea principalilor factori care influenteaza performantele traductorilor pe baza de elastomeri dielectrici;
- ✓ elaborarea de strategii noi pentru dezvoltarea de elastomeri dielectrici pe baza de retele siliconice respective silicon-organice care sa prezinte proprietati superioare fata de cei cunoscuti;
- ✓ evaluarea materialelor obtinute utilizand o serie de tehnici specifice pentru evidențierea proprietatilor de interes;
- ✓ evaluarea aplicabilitatii materialelor obtinute prin efectuarea de teste de strapungere, actuatie si recoltare de energie.

Ca structura, teza cuprinde sase capitole si o anexa, avand in total 204 pagini. De asemenea, teza cuprinde 114 figuri, 30 sheme, 22 tabele si 407 referinte bibliografice.

Capitolul 1 prezinta cadrul conceptual, contextul, scopul si obiectivele cercetarii elaborate.

In **Capitolul 2** sunt prezentate tipurile de materiale care pot fi utilizate drept elastomeri dielectrici si strategiile de optimizare a acestora.

Capitolul 3 este cel mai cuprinzator si contine contributiile personale aduse domeniului elastomerilor dielectrici (Figura 1.1). Aici sunt prezentate patru strategii de optimizare a elastomerilor dielectrici prin combinarea retelei polidimetilsiloxanice cu parteneri corespunzatori (polidimetilsiloxan, poli(metil-R)siloxan, poliuretan si poliimide) in vederea obtinerii de proprietati electromecanice imbunatatite. Tot in acest capitol sunt prezentate doua strategii de obtinere de electrozi complianti si testarea acestora in sisteme de actuatie si recoltare de energie. Sunt prezentate de asemenea trei instalatii concepute in laborator pentru testarea electromecanica a elastomerilor dielectrici si a electrozilor obtinuti.

Capitolul 4 prezinta detaliat materialele si tehnicele de caracterizare utilizate in acest studiu.

Capitolul 5 cuprinde concluziile generale, elementele de originalitate ale tezei si perspectivele de continuare a cercetarii in domeniu.

In **Capitolul 6** sunt prezentate referintele bibliografice ale tezei.

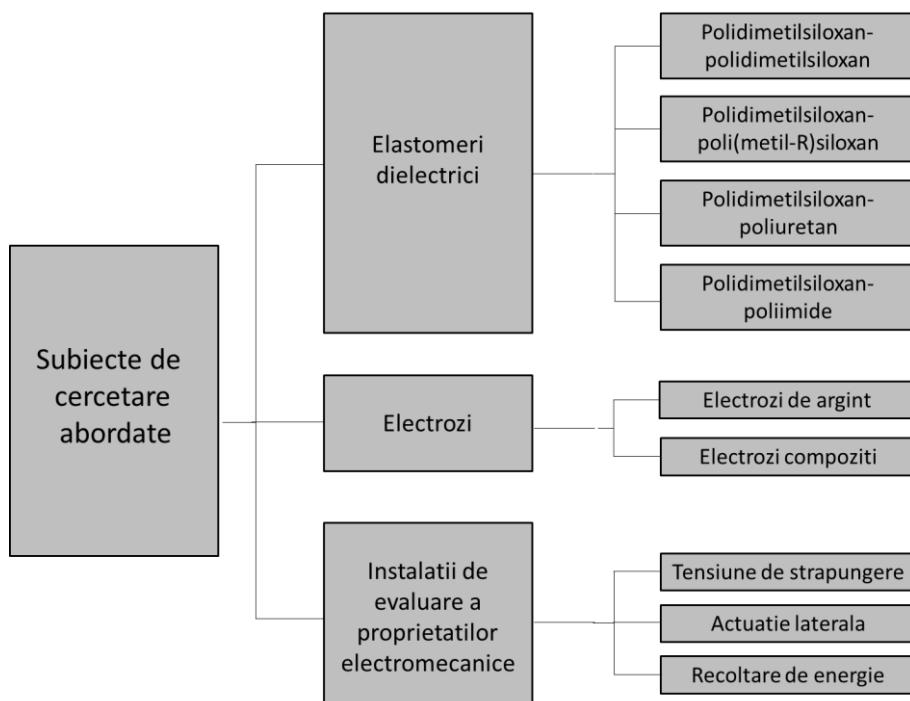


Figura 1.1. Aspectele principale abordate in teza.

In vederea imbunatatirii performantelor electromecanice ale elastomerilor dielectrici mai intai s-au preparat o serie de retele bimodale polidimetilsiloxan-polidimetilsiloxan utilizand o procedura raportata de Q. Pei si colab., acestia obtinand o imbunatatire a proprietatilor electromecanice prin blocarea filmelor elastomerice in stare pre-alungita.^[304] Prepararea retelelor bimodale s-a realizat secvential, in doua etape, reticularea polimerilor avand loc prin mecanisme diferite, mai intai reactia de condensare a polidimetilsiloxan- α,ω -diol-ului (PDMS) cu tetraetilortosilicat (TEOS) in prezenta de dibutilstaniu dilaurat (DBTDL) la temperatura camerei (Net1), urmata de reactia de hidrosililare a α,ω -bis(vinil)polidimetilsiloxanului cu α,ω -bis(trimetilsiloxi)-poli(dimetilmetil-H-siloxan) in prezenta de catalizator Speier la temperatura ridicata (Net2) (Figura 3.2.2).

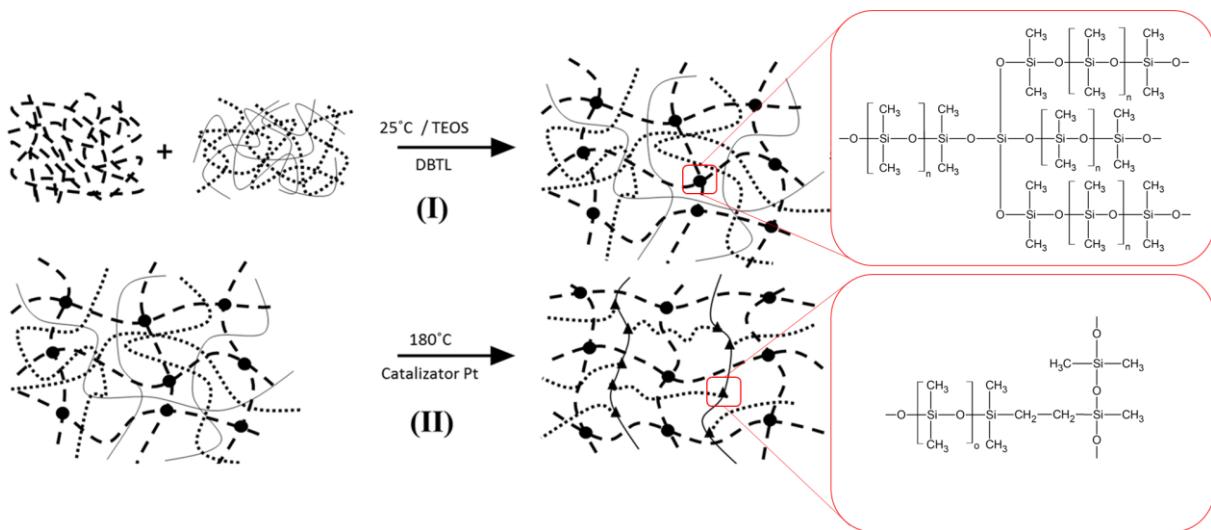


Figura 3.2.2. Metoda de preparare seceventiala a retelelor siloxan-siloxan bimodale.

Filmele pre-alungite prezinta valori mai mari ale tensiunii de strapungere fata de filmele Nealungite (Tabelul 3.1.4, Figura 3.1.9). Mai mult decat atat, valoarea tensiunii de strapungere creste odata cu cresterea concentratiei de retea Net2. In ceea ce priveste actuatia in planul filmului (S_x), s-a sesizat o crestere a acesteia odata cu cresterea continutului de retea Net2. Un comportament similar a fost observat si in cazul probelor pre-alungite insa, in acest caz valorile actuatiei sunt putin mai mici comparativ cu cele ale probelor Nealungite.

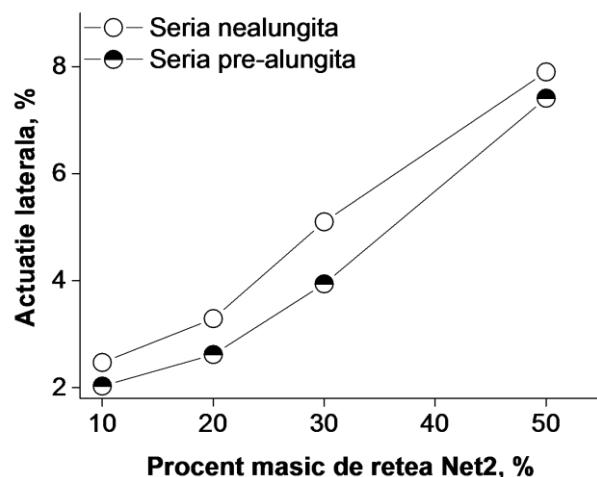


Figura 3.1.11. Valorile actuatiei laterale ale filmelor IPN determinate la un camp electric $E=40\text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ in functie de continutul de retea Net2.

Similar cu metoda de preparare a retelelor bimodale, in scopul cresterii permitivitatii dielectrice si implicit a raspunsului electromecanic, s-au preparat o serie de retele polidimetilsiloxan-poli(metil-R-siloxan) (R-grupe polare) atasand diferite grupe polare (fenil, trifluorpropil, 3-cianpropil) la atomii de siliciu apartinand uneia dintre retele. Pentru aceasta, s-au utilizat doua cai diferite din punct de vedere chimic: una de condensare a grupelor $-\text{OH}$ de pe capetele lanturilor copolimerilor siloxanici care contin diferite procente de grupe polare de-a lungul lantului (poli(dimetilsiloxan-co-difenilsiloxan)- α,ω -diol sau poli[(dimetilsiloxan-co-metil(3,3,3-trifluoropropil)siloxan]- α,ω -diol), iar cea de-a doua fiind o reactie de aditie a α,ω -bis(trimetilsiloxi)poli(dimetilsiloxan-co-metilhidrosiloxan)-ului sau α,ω -bis(trimetilsiloxi)poli(metilcianopropilsiloxan-co-metilhexilsiloxan-co-metilhidrosiloxan)-ului la α,ω -bis(vinil)polidimetilsiloxan. Materialele obtinute au fost procesate de data aceasta fara a fi pre-tensionate.^[303] Valorile tensiunii de strapungere prezinta o scadere evidenta odata cu

introducerea de grupe polare in sistem, scaderea tensiunii de strapungere accentuandu-se odata cu cresterea polaritatii grupelor atasate, datorita in principal pierderilor dielectrice foarte mari. Tinand cont de aproximarea linear-elastică si de configuratia si pozitia electrodului, s-a calculat valoarea teoretica a actuatiei laterale S_x ^[305]. Valorile actuatiei laterale calculate sunt in concordanta, atat cu valorile presiunii electrostatice cat si cu valorile sensibilitatii electromecanice, cea mai mare valoare inregistrandu-se in cazul probei care contine grupe cianpropil dea lungul lantului, IPN-CN1 (Figura 3.2.15, Tabelul 3.2.6).

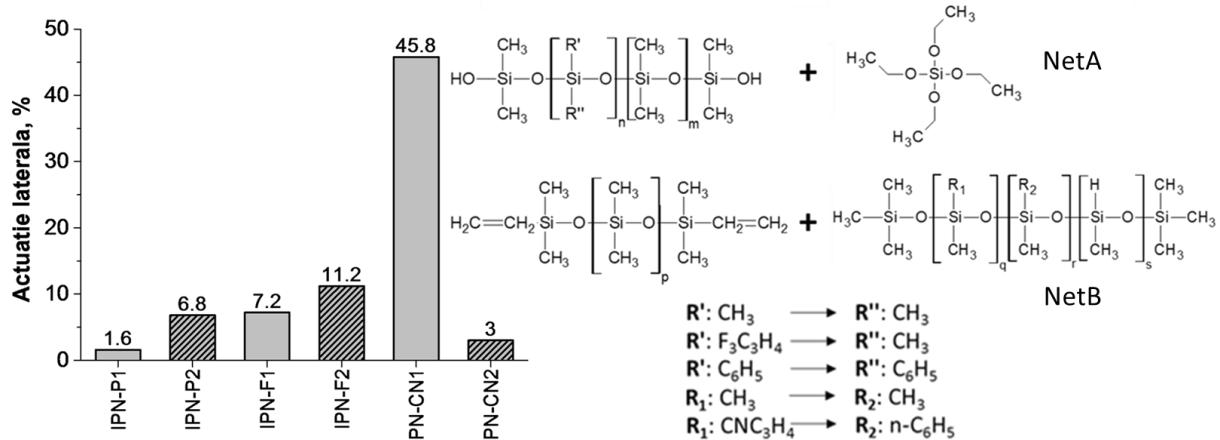


Figura 3.2.15. Valorile comparative ale actuației laterale determinate teoretic pentru IPN-urile cu continut diferit de grupe polare.

Poliuretanii au o permisivitate dielectrica ridicata (aproximativ 7 comparativ cu siliconii care au o valoare in jur de 3^[143]) insa prezinta o eficiență în acțiune foarte scăzută.^[144] În același timp, polaritatea înaltă a poliuretanilor poate duce la o sensibilitate ușor crescută față de umiditate, în timp ce, concentrația scăzută de noduri de rețiculare prezenta în cazul poliuretanilor termoplastici produce un nivel ridicat de fluaj.^[143] Tinând cont de acestea aspecte, s-au preparat trei tipuri de rețele semi-interpenetrate (S-IPN) polidimetilsiloxan-poliuretan diferind prin masa moleculară a polisiloxanului ($X_{Mn}=70000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $Y_{Mn}=270000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $Z_{Mn}=370000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), în vederea combinării proprietăților poliuretanului cu cele ale PDMS-ului într-un material monolitic care să ofere proprietăți electromecanice superioare (Figura 3.3.3).^[305] Pentru aceasta, s-a preparat un poliuretan (PUUS) care conține fragmente de tetrametildisiloxan în structură, fragmentele siloxanice favorizând compatibilitatea cu rețeaua siloxanică.

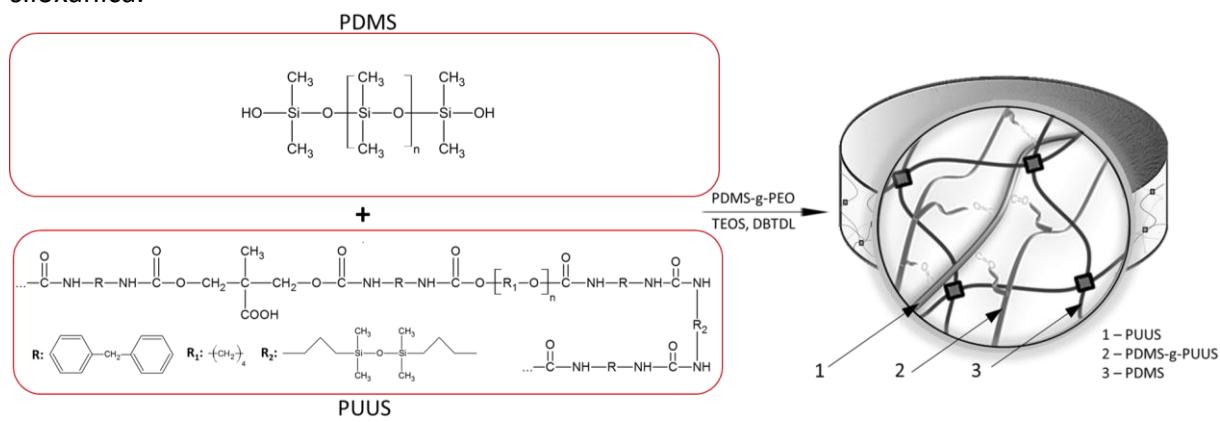


Figura 3.3.3. Reprezentarea grafica a formarii retelelor polisiloxan-poliuretan.

Asa cum cum era de asteptat, valorile tensiunii de strapungere scad, atat cu cresterea masei moleculeare a PDMS-ului cat si cu cresterea continutului de PUUS din S-IPN. Poliuretanul are cea mai mica tensiune de strapungere, $E_{bd} = 44 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$, in comparatie cu cei trei elastomeri comerciali cat si cu cei trei polisiloxani utilizati in sinteza S-IPN-urilor (Figura 3.3.13, Tabelul 3.3.5). Actuatia laterală (S_x) masurata este prezentata in Figura 3.3.16, unde se poate observa ca, actuatia isi pastreaza aceeasi tendinta in cele trei serii. De asemenea, valoarea actuatiei creste odata cu cresterea masei moleculeare a PDMS-ului, valoarea cea mai mare obtinandu-se in mod normal la tensiunea cea mai ridicata. Datorita porozitatii ridicate si a neuniformitatilor de pe suprafata, complianta dintre electrod si dielectric scade astfel incat, probele S-IPN care contin 20 % PUUS, prezinta cea mai mica actuatie laterală. Valorile actuatiei laterale pentru filmele S-IPN sunt in mare parte mai mari decat valorile determinate in cazul elastomerilor comerciali utilizati in traductori electromecanici. In plus, valorile determinate experimental sunt in concordanța cu cele calculate teoretic (Tabelul 3.3.6).

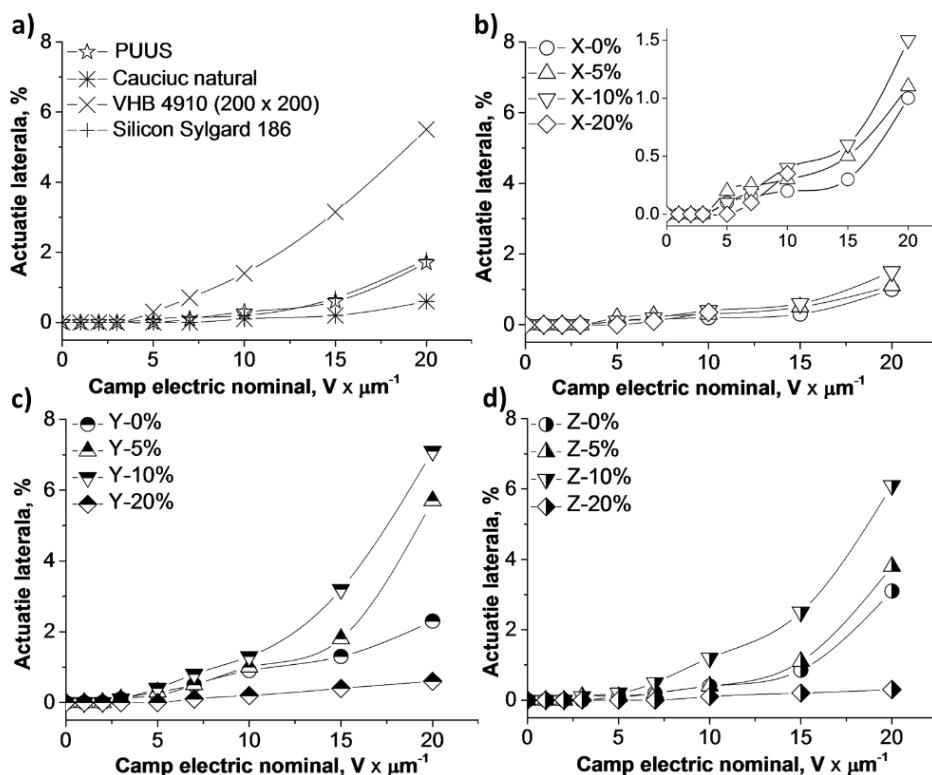


Figura 3.3.16. Actuatia laterală in functie de campul electric aplicat pentru: a) proba de referinta PUUS si probele comerciale (VHB-4910 a fost testat in stare alungita 200 % echiaxial); b) seria X; c) seria Y si d) seria Z.

Datorita proprietatilor termice, mecanice si dielectrice excelente, poliimidele aromatici au atras un interes particular pentru dezvoltarea de senzori piezoelectrici si piroelectrici de temperatura inalta si dispozitive microelectromecanice (MEMS).^[368,369] Investigarea acestora a fost in principal stimulata de interesul NASA pentru dezvoltarea de polimeri piezoelectrici inalt performanti si utilizarea acestora in aplicatii aerospatiale.^[370] Tinand cont de aceste perspective, s-au preparat retele polidimetilsiloxan-poliimida, combinand proprietatile polidimetilsiloxanului cu cele ale poliimidei (PI) intr-un material capabil sa genereze atat raspuns electrostatic cat si piezoelectric (Figura 3.4.7).^[306] Există doar cateva exemple de retele S-IPN pe baza de PDMS-PI raportate in literatura insa, nici una dintre acestea nu a fost abordata din acesta perspectiva.^[376,377]

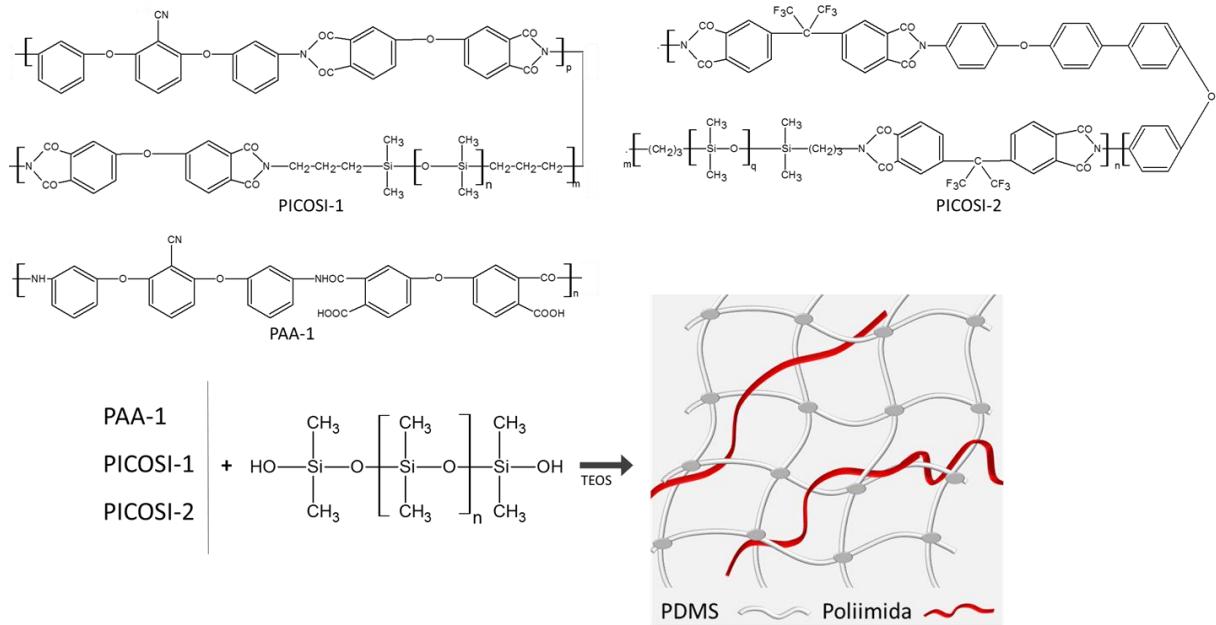


Figura 3.4.7. Reprezentarea grafica a formarii retelelor S-IPN.

Valoarea tensiunii de strapungere in cazul S-IPN-urilor pe baza de PDMS-PAA-1 scade odata cu cresterea continutului de acid poliamic. Contrar, tensiunea de strapungere a seriilor S-IPN pe baza de PDMS-PICOSI-1 si PDMS-PICOSI-2 creste odata cu continutul de poliimida (Figura 3.4.18, Tabelul 3.4.3). In plus, valoarile tensiunii de strapungere a S-IPN-urilor preparate sunt mai mari decat ale retelei siloxanice si a poliimidelor de plecare, acest lucru sugerand un efect de sinergie intre componentii S-IPN-ului, asa cum s-a evideniat si in cazul proprietatilor termice.

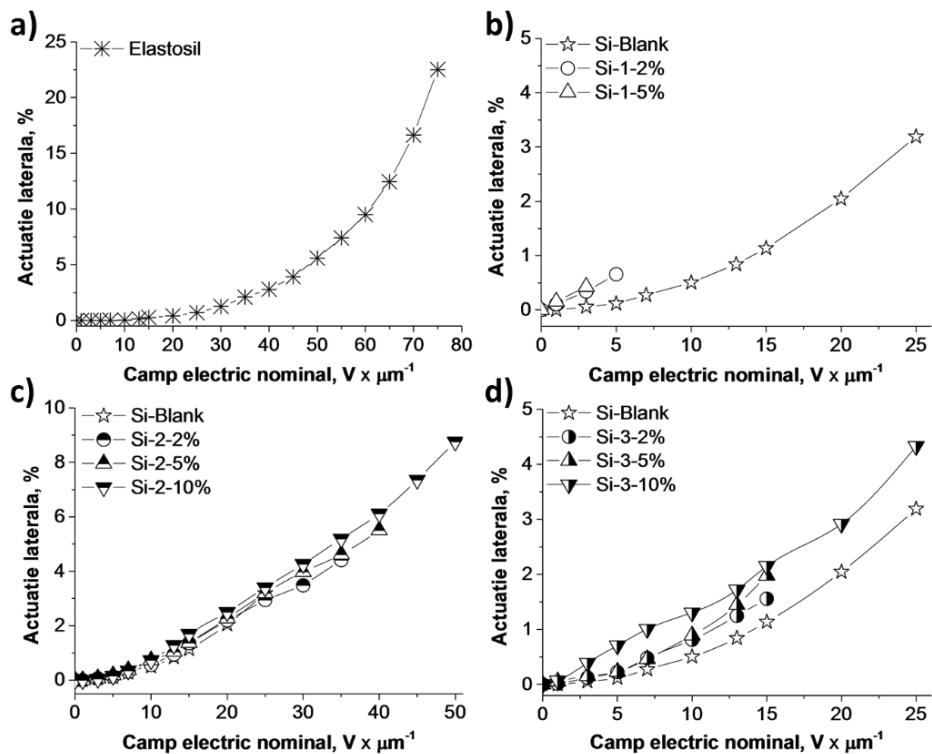
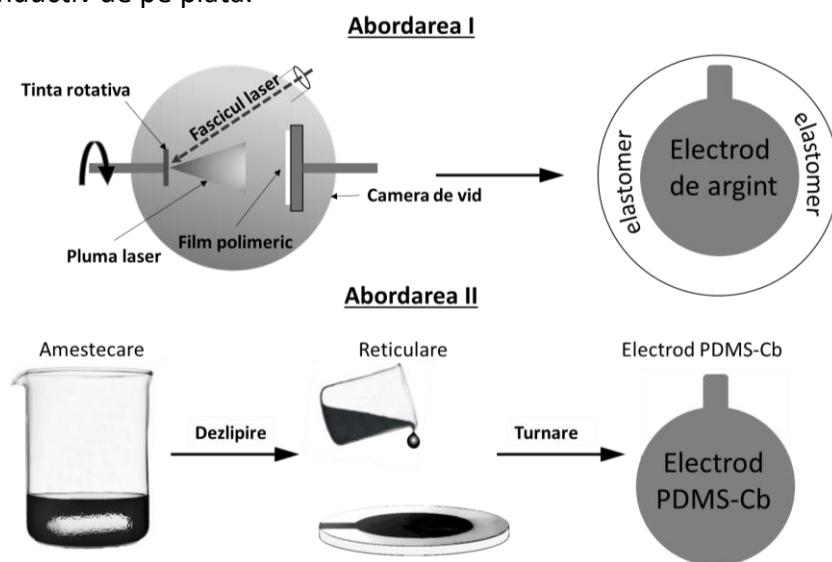


Figura 3.4.20. Actuatiile laterale in functie de campul electric aplicat pentru: a) proba de silicon comercial; b) seria Si-1; c) seria Si-2 si d) seria Si-3.

Filmul comercial Elastosil a prezentat cea mai mare actuație laterală, de aproximativ 22 %, însă pentru a ajunge la aceasta valoarea a fost necesar un camp electric de $80 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ (Figura 3.4.20a). În schimb, deși actuația laterală a retelelor S-IPN poli(siloxan-imida) este mai mică, campul electric necesar pentru a fi actuate este mult mai mic (Figura 3.4.20c, d). De exemplu, la un camp electric de $15 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$, actuația laterală a filmului comercial Elastosil este 0,3 %, în timp ce în cazul tuturor S-IPN-urilor actuația laterală este mai mare de 1 % și chiar mai mare de 2 % în cazul probei Si-3-10% (Tabelul 3.4.3). Mai mult de atât, s-au realizat măsurători de microscopie de forță piezoelectrică (PFM) pe probele cu continutul cel mai ridicat de poliimida (10 % procente masice), Si-2-10% și Si-3-10% iar rezultatele au fost comparate cu rezultatele obținute pentru rețeaua siloxanică utilizată ca referință Si-Blank (Figura 3.4.22). Coeficientul piezoelectric al S-IPN-urilor crește puternic cu continutul de poliimida, de la aproape 0 pm·V $^{-1}$ pentru proba Si-Blank până la 44 pm·V $^{-1}$ pentru S-IPN-ul care conține poliimida cu sechete de hexafluoroizopropiliden și totodată cu cel mai mic continut de siloxan, Si-3-10%. Valorile determinate sunt mai mici decât cele raportate pentru materiale pur piezoelectrice precum PbZr $_x$ Ti $_{1-x}$ O $_3$ (PZT) (de la 360 pm·V $^{-1}$ la 500 pm·V $^{-1}$),^[395] similare cu ale componitelor PC/PVDF/PZT (ciment portland/poli(Florura de viniliden)/titaniat de plumb zirconiu) (până la 24 pm·V $^{-1}$),^[396] și mult mai mari decât valorile înregistrate în cazul filmelor Parylene C.^[397]

Indiferent de tipul sau aplicația traductorilor electromecanici, acestia necesită electrozi flexibili, conductivi și care să reziste unui număr mare de deformări repetitive. În acest sens, s-au abordat două metode de obținere de electrozi complianti, una fizică și una chimică (Schema 3.5.1). În prima abordare s-a depus un electrod de argint de aproximativ 40 nm grosime, direct pe suprafața dielectricului prin metoda de depunere cu laser pulsat (PLD). Metoda PLD este una dintre cele mai ieftine, simple și versatile metode de depunere de straturi subțiri.^[406] Cea de-a doua strategie a vizat obținerea de electrozi flexibili și moi de sine statotori pe baza de compozite PDMS-negru de fum (PDMS-Cb), negrul de fum fiind cel mai ieftin material de umplutură conductiv de pe piață.



Schema 3.5.1. Reprezentarea schematică a procedurilor de obținere a electrozilor metalici (sus) și a electrozilor pe baza de cauciuc siliconic (jos).

Ambele tipuri de electrozi au fost testați din punct de vedere electric. Conductivitatea electrodului de argint scade semnificativ cu creșterea gradului de alungire în timp ce, conductivitatea electrodului compozit ramane neschimbata până la alungiri de peste 300 % (Figura 3.5.4.). Pentru o evaluare completă din punctul de vedere al utilizării acestor materiale

în sisteme de conversie de energie, electrozii compozite au fost testati pe o instalatie de recoltare de energie. Depinzand de numarul de straturi active, raportul dintre tensiunea de intrare si cea de iesire, $U_{\text{iesire}} / U_{\text{intrare}}$, creste odata cu alungarea DEG-ului (Figura 3.5.14).

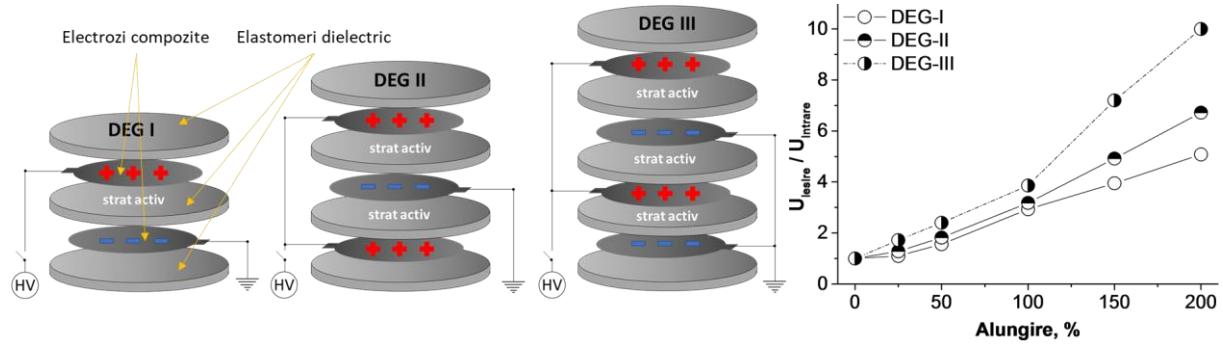


Figura 3.5.14. Raportul $U_{\text{iesire}} / U_{\text{intrare}}$ masurat în funcție de alungire, $U_{\text{intrare}} = 100$ V.

Evaluarea electromecanica a elastomerilor dielectrici constituie cel mai important aspect care contribuie la identificarea si cuantificarea potentialului aplicativ al acestora. Pentru aceasta, s-au proiectat si realizat trei instalatii, si anume: instalatie de masurare a tensiunii de strapungere (Ebd), a actuatoriei laterale (S_x) si a capacitatii de recoltare de energie. Toate cele trei instalatii au fost realizate in conformitate cu recomandarile facute recent de European Society for Electromechanically Active Polymer, EuroEAP.^[367]

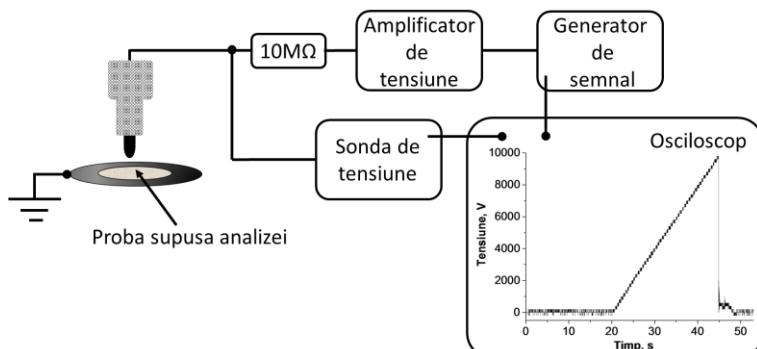


Figura 3.7.2. Schema instalatiei de determinare a tensiunii de strapungere.

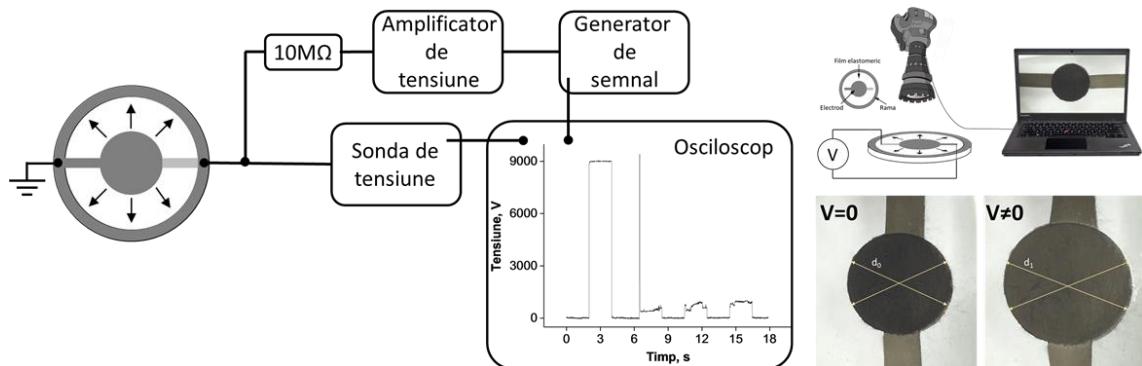


Figura 3.7.3. Reprezentarea metodei de determinare optica a actuatoriei laterale.

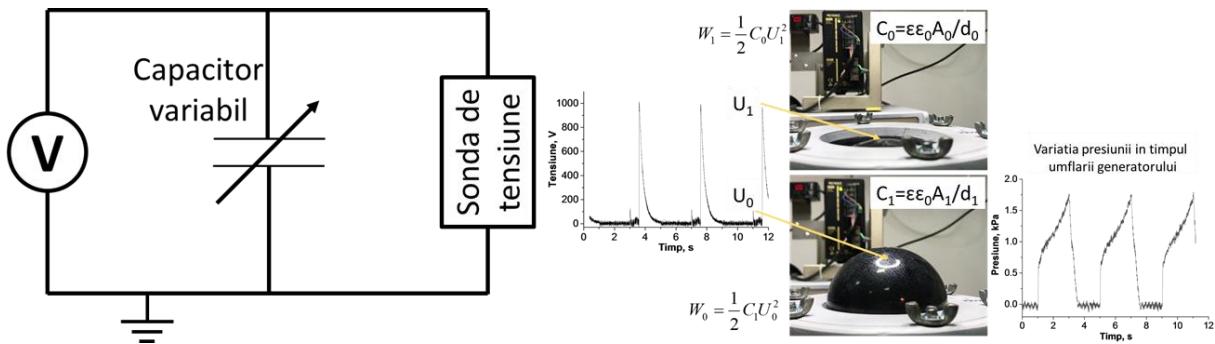


Figura 3.7.5. Schema instalatiei de determinare a energiei recolteate.

Concluzii finale

Pe baza analizei literaturii au fost stabilite cerintele de baza pentru elastomerii dielectrici, s-au identificat categoriile de elastomeri cele mai adecvate si cele mai eficiente metode de optimizare a acestora.

S-au preparat patru tipuri de retele IPN/S-IPN pe baza de polidimetilsiloxan de masa moleculara mare reticulat prin mecanism de condensare utilizat drept componenta de baza si:

- polidimetilsiloxan de masa moleculara mai mica reticulat prin reactii de hidrosililare (retele IPN bimodale);
- polisiloxan cu grupe polare atasate la atomul de siliciu (retele IPN polidimetilsiloxan-poli(metil-R)siloxan, unde R reprezinta grupa polară);
- poliuretan continand segmente dimetilsiloxanice (retele S-IPN polisiloxan-poliuretan);
- poliimida continand segmente dimetilsiloxanice (retele S-IPN polisiloxan-poliimidice).

In functie de natura grupelor functionale s-au utilizat diferite mecanisme de reticulare constand in principal in reactii de condensare si hidrosililare in cazul siliconilor si reticulari fizice in cazul componentelor organice.

Toate materialele au fost prelucrate sub forma de filme subtiri de sine statatoare cu o grosime uiforma.

Toate filmele IPN/S-IPN preparate au fost investigate din punct de vedere al comportarii mecanice (alungire la rupere, modul Young si deformare plastica), dielectrice (permittivitate si pierderi dielectrice) si electromecanice prin masurarea tensiunii de strapungere si a actuatiei laterale (cu exceptia retelelor polidimetilsiloxan-poli(metil-R)siloxanice unde actuatia laterală s-a estimat teoretic).

✓ S-au preparat retele polidimetilsiloxan-polidimetilsiloxan bimodale si s-a stabilit ca proprietatile electromecanice depind, atat de componitia retelei bimodale, cat si de starea pre-alungita sau nealungita. Datorita densitatii de reticulare mai ridicate, reteaua formata prin hidrosililare induce cresterea modulului Young si scaderea alungirii la rupere a IPN-urilor. In schimb, reteaua obtinuta prin hidrosililare conduce la o imbunatatire, atat a tensiunii de strapungere cat si a actuatiei laterale.

✓ S-au preparat o serie de retele IPN pe baza de polidimetilsiloxan si poli(metil-R)siloxan avand diferite grupe polare (trifluoropropil, fenil sau 3-cianopropil) de-a lungul lantului siloxanic in vederea cresterii permitivitatii dielectrice si a altor parametri electromecanici. Toate filmele preparate au prezentat o deformare remanenta redusa. Odata cu atasarea de

grupe polare, permitivitatea dielectrica creste semnificativ doar in domeniul de frecventa joasa unde, pierderile dielectrice sunt deasemenea mari insa acestea scad odata cu cresterea frecventei. La frecvente mari grupele polare au un efect nesemnificativ asupra permitivitatii dielectrice. Tensiunea de strapungere scade odata cu introducerea grupelor polare, cel mai semnificativ efect fiind inregistrat in cazul probelor care contin grupe fenil si trifluorpropil. Cu toate acestea, actuatia laterală calculata teoretic evidențiază un comportament electromecanic foarte bun, in special pentru retelele IPN care contin grupe trifluoropropil si cianopropil.

✓ S-au preparat retele S-IPN polisiloxan-poliuretan, in care s-a urmarit imbunatatirea proprietatilor electromecanice prin introducerea unei componente polare, in acest caz poliuretanul si prin modificarea masei moleculare a polisiloxanului. Testele mecanice au demonstrat in toate cazurile ca, indiferent de masa moleculara a polisiloxanului, odata cu cresterea continutului de poliuretan, filmele S-IPN devin mai rigide. Testele mecanice in regim ciclic au indicat de asemenea o crestere a factorului de pierdere mecanica odata cu cresterea continutului de poliuretan. Cresterea continutului de poliuretan in reteaua S-IPN induce o crestere a permitivitatii dielectrice si o scadere a tensiunii de strapungere. Masuratorile de actuatie au demonstrat ca retelele S-IPN prezinta valori mai mari ale actuatiei laterale decat elastomerii comerciali testati. Valorile actuatiei determinate experimental sunt in concordanta cu cele calculate teoretic.

✓ S-au preparat retele S-IPN polisiloxan-poliimida unde s-a urmarit dezvoltarea unui material cu functionalitate multipla, putand functiona in acelasi timp atat ca actuator cat si ca senzor. In urma testarilor mecanice, s-a stabilit ca lanturile imidice cresc modulul Young al retelelor S-IPN. Valorile tensiunii de strapungere ale retelelor S-IPN sunt mai mari, atat fata de proba de referinta siloxanica cat si fata de poliimide, sugerand astfel un efect cumulativ intre componentele retelei. Pe langa deformarea in actuatie foarte mare, de pana la 8.7 %, masuratorile de microscopie de forta piezoelectrica au evidențiat o valoarea a constantei piezoelectrice d_{33} de pana la 26 pm·V⁻¹, valoare care este de interes pentru aplicatii practice.

✓ S-au obtinut doua tipuri de electrozi, unul metalic foarte conductiv si unul pe baza de cauciuc siliconic foarte elastic, ambii fiind folositi impreuna cu elastomerul comercial Elastosil la obtinerea de traductori electromecanici. Masuratorile electrice au evidențiat o scadere semnificativa a conductivitatii electrice a electrozilor de argint odata cu alungirea, in timp ce conductivitatea electrica a electrozilor PDMS-Cb a ramas aproape nemodificata pana la alungiri de 300 %. Masuratorile de actuatie au evidențiat de asemenea proprietatile superioare ale electrozilor PDMS-Cb fata de cei de argint, actuatia laterală fiind in primul caz mai mare de aproximativ 10 ori. Mai mult, printr-o metoda simpla si eficienta s-au construit trei generatori dielectrici cu electrozi PDMS-Cb si dielectrii comerciali Elastosil diferind prin numarul de straturi active. Rezultatele de recoltare de energie au evidențiat in mod clar ca electrozii PDMS-Cb functioneaza perfect pana la alungiri mari dupa un numar semnificativ de cicluri repetate.

✓ S-au proiectat si realizat trei instalatii de laborator pentru testarea tensiunii de strapungere, a actuatiei laterale si a capacitatii de recoltare de energie care au permis evaluarea din punct de vedere electromecanic a filmelor realizate.

Activitate stiintifica

Contributiile stiintifice din cadrul acestei teze sunt cuprinse in cinci articole stiintifice, dintre care patru publicate si unul "under review" si noua prezentari (cinci comunicari orale si patru postere) la manifestari stiintifice.

I) Lucrari publicate in reviste cotate ISI raportate la teza de doctorat:

- 1) **C. Tugui**, M. Cazacu, L. Sacarescu, A. Bele, G. Stiubianu, C. Ursu, C. Racles; Full silicone interpenetrating bi-networks with different organic groups attached to the silicon atoms, *Polymer* **2015**, 77, 312-322 (**IF: 3.684; SRI: 2.527**);
- 2) **C. Tugui**, G. Stiubianu, M. Iacob, C. Ursu, A. Bele, S. Vlad, M. Cazacu; Bimodal silicone interpenetrating networks sequentially built as electroactive dielectric elastomers, *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 8963- 8969 (**IF: 5.256; SRI: 2.756**);
- 3) **C. Tugui**, S. Vlad, M. Iacob, C. D. Varganici, L. Pricop and M. Cazacu; Interpenetrating poly(urethane-urea)-polydimethylsiloxane networks designed as active elements in electromechanical transducers, *Polym. Chem.* **2016**, 7, 2709-2719 (**IF: 5.375; SRI: 3.775**);
- 4) **C. Tugui**, 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**) selectat ca HOT Paper;
- 5) **C. Tugui**, C. Ursu, L. Sacarescu, M. Asandulesa, G. Stoian, G. Ababei, M. Cazacu, Highly stretchable silicone nanocomposite vs. highly conductive silver thin layer as electrodes for dielectric elastomers transducers, "*under review*".

IF total = 19,571 / SRI total = 11,814

II) Lucrari publicate in reviste cotate ISI conexe cu subiectul tezei de doctorat:

- 1) M. Iacob, G. Stiubianu, **C. Tugui**, L. Ursu, M. Ignat, C. Turta, M. Cazacu; Goethite nanorods as a cheap and effective filler for siloxane nanocomposite elastomers *RSC Adv.* **2015**, 5, 45439-45445 (**IF: 3.108; SRI: 1.826**);
- 2) Carmen Racles, V. E. Musteata, A. Bele, M. Dascalu, **C. Tugui**, A-L Matriarcala; Highly stretchable composites from PDSM and polyazomethine fine particles, *RCS Adv.* **2015**, 5, 102599-102609 (**IF: 3.108; SRI: 1.826**);
- 3) G. Stiubianu, A.M.C. Dumitriu, C.D. Varganici, **C. Tugui**, M. Iacob, A. Bele, M. Cazacu; Changes induced in the properties of dielectric silicone elastomers by the incorporation of transition metal complexes, *High Perform. Polym.* **2016**, 28, 8, 915-926 (**IF: 1.142; SRI:0.629**);
- 4) A. Bele, M. Dascalu, **C. Tugui**, M. Iacob, C. Racles, L. Sacarescu, M. Cazacu; Dielectric silicone elastomers filled with in situ generated polar silsesquioxanes: Preparation, characterization and evaluation of electromechanical performance , *Mater. Design.* **2016**, 106, 454-462 (**IF: 4.364; SRI: 2.065**);
- 5) G. řtiubianu, A. Soroceanu, C-D. Varganici, **C. Tugui**, M. Cazacu; Dielectric elastomers based on silicones filled with transitional metal complexes, *Composites Part B Engineering* **2016**, 93, 236-243 (**IF: 4.727; SRI: 3.229**);

6) A. Bele, G. Stiubianu, S. Vlad, **C. Tugui**, C.D. Varganici, L. Matricala, D. Ionita, D. Timpu, M. Cazacu; Aging behavior of the silicone dielectric elastomers in simulated marine environment , RSC Adv. **2016**, 6, 8941-8955 (**IF: 3.108; SRI: 1.826**).

7) C. Racles, M. Dascalu, A. Bele, V. Tiron, M. Asandulesa, C. Tugui, A. L. Vasiliu, M. Cazacu; All-silicone elastic composites with counter-intuitive piezoelectric response, design for electromechanical applications, J. Mater. Chem. **2017**, doi: 10.1039/C7TC02201H (**IF: 5.256; SRI: 2.756**).

IF total = 24,813 / SRI total = 14,157

III) Comunicari la manifestari nationale/internationale

1) **Codrin Tugui**, Cristian Ursu, Magdalena Aflori, Maria Cazacu; Metallic compliant electrodes for dielectric silicone elastomers, EAP Workshop **2014**, Electromechanically Active Polymer (EAP) transducers & artificial muscle, Queen Mary University of London, 25-26 November, London, UK;

2) **Codrin Tugui**, Cristian Ursu, Magdalena Aflori, George Stiubianu, Mihail Iacob, Adrian Bele, Xenia Patras, Maria Cazacu; Dielectric elastomers transducers as medical devices, Congres International "Pregatim Viitorul Promovand Excelenta", editia XXV-a, sectiunea B – Repere in medicina moderna, 26 februarie - 1 martie **2015**, Universitatea Apolonia, Iasi, Romania;

3) **Codrin Tugui**, George Stiubianu, Mihail Iacob, Cristian Ursu, Maria Cazacu; Elastomeri dielectrici pe baza de retele siliconice bimodale, A XXV-a Sesiune de Comunicari Stiintifice a Institutului de Chimie Macromoleculara „Petru Poni” (Zilele Academice Iesene), 24-26 septembrie **2015**, Iasi, Romania;

4) **Codrin Tugui**; Elastomeri dielectrici cu aplicatii in conversia de energie, Conferinta Stiinta Moderna si Energia, editia XXXIII-a, 14-15 Mai **2015**, Cluj-Napoca, Romania;

5) **Codrin Tugui**, Adrian Bele, Stelian Vlad, Carmen Racles, Maria Cazacu; Dielectric elastomers optimized through interpenetration strategies, Eighth Cristofor I. Simionescu Symposium – Frontiers in Macromolecular and Supramolecular Science, 29 May – 3 June **2016**, Iasi, Romania;

IV) Postere la manifestari nationale/internationale

1) **Codrin Tugui**, Maria Cazacu, Stelian Vlad, Cristian Ursu; Full silicone interpenetrating bi-networks with different organic groups to the silicon atoms, EuroEAP 2014: 4th International conference on Electromechanically Active Polymer (EAP) transducers & artificial muscles, 10-11 June **2014**, Linköping, Sweden;

2) **Codrin Tugui**, George Stiubianu, Mihail Iacob, Cristian Ursu, Cristian-Dragos Varganici, Maria Cazacu; Bimodal silicone networks as dielectric elastomers, EuroEAP 2015: 5th International conference on Electromechanically Active Polymer (EAP) transducers & artificial muscles, 9-10 June **2015**, Tallinn, Estonia;

3) **Codrin Tugui**, Cristian Ursu, Adrian Bele, Mihail Iacob, Maria Cazacu; Ultra-thin stretchable silver electrodes as compared with PDMS-based electrodes designed for energy

harvesting; EuroEAP 2016: 6th International conference on Electromechanically Active Polymer (EAP) transducers & artificial muscles, 14-15 June **2016**, Helsingør, Danemark;

4) **Codrin Tugui**, Maria Cazacu; Comparative approaches to high performance stretchable electrodes, EuroEAP 2017: 7th International conference on Electromechanically Active Polymer (EAP) transducers & artificial muscles, 6-7 June **2017**, Cartagena, Spain.

V) Membru in proiecte de cercetare

1) Proiect 7th Framework Programme FET (www.polywec.org, prj. ref. 309139) si cofinanat de CNCS- UEFISCDI (Contract 205EU); New mechanisms and concepts for exploiting electroactive Polymers for Wave Energy Conversion, Coordonator: Scuola Superiore Sant'Anna, ianuarie 2014 – decembrie 2016.

2) Proiect PN-III-P2-2.1-PED-2016-0188; Unitati de conversie pe baza de siliconi obtinute prin chimie "verde", Coordonator: Institutul de Chimie Macromoleculara "Petru Poni", ianuarie 2017 – prezent.

VI) Stagii in strainatate

1) COST Action, ESNAM Training School on Dielectric Elastomers, 25-27 March 2014, Darmstadt, Germany;

2) COST Action, European Network on smart inorganic polymers, COST-TS-ECOST-TRAINING SCHOOL CM1302-250914-049000, 25-30 September 2014, Graz - Austria, Trieste - Italy.

VII) Alte activitati

1) Membru in comitetul de diseminare si informare al European Society for Electromechanically Active Polymer, EuroEAP.

Bibliografie

- [8] R. D. Kornbluh, J. Eckerle, G. Andeen, in *Artif. Muscle next Gener. Robot. Actuators*, Pittsburgh, PA, **1991**, p. MS91-331.
- [9] R. Kornbluh, R. Pelnine, J. Joseph, in *Elastomeric Dielectr. Artif. Muscle Actuators Small Robot.*, Cancun, **1995**, pp. 1–6.
- [10] R. Pelnine, J. Eckerle, S. Chiba, in *Rev. Artif. Muscle Approaches*, Nagoya, **1992**, pp. 1–19.
- [11] C. Keplinger, M. Kaltenbrunner, N. Arnold, S. Bauer, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2010**, *107*, 4505.
- [12] H. Bense, M. Trejo, E. Reyssat, J. Bico, B. Roman, *Soft Matter* **2017**, 2876.
- [13] Y. Bar-Cohen, *Electroactive Polymer (EAP) Actuator as Artificial Muscles: Reality, Potential, and Challenges 2nd*, **2004**.
- [14] S. Bauer, in *Encycl. Polym. Nanomater.* (Eds.: K. Kobayashi, K. Müllen), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, **2015**, pp. 1–9.
- [15] K. J. Kim, S. Tadokoro, *Electroactive Polymers for Robotic Applications*, Springer-Verlag London Limited, London, **2007**.
- [16] M. Zhenyi, J. I. Scheinbeim, J. W. Lee, B. A. Newman, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1994**, *32*, 2721.
- [17] H. Godaba, Z.-Q. Zhang, U. Gupta, C. C. Foo, J. Zhu, *Soft Matter* **2017**, Accepted, DOI 10.1039/C7SM00198C.
- [18] F. Carpi, R. Kornbluh, P. Sommer-Larsen, G. Alici, *Bioinspir. Biomim.* **2011**, *6*, 45006.
- [19] H. R. Choi, J. C. Jung, J. D. Nam, in *Electroact. Polym. Robot. Appl.*, Springer- Verlag, London, **2007**, pp. 49–96.
- [20] J. Shintake, S. Rosset, B. Schubert, D. Floreano, H. Shea, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 231.
- [21] T. Li, G. Li, Y. Liang, T. Cheng, J. Dai, X. Yang, B. Liu, Z. Zeng, Z. Huang, Y. Luo, T. Xie, W. Yang, *Sci. Adv.* **2017**, *3*, 1.
- [22] P. Rama Rao, *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2014**, *3*, 13.
- [23] I.-A. Barbu, R. de Kat, B. Ganapathisubramani, *25th AIAA/AHS Adapt. Struct. Conf.* **2017**, 1.
- [24] H. Stoyanov, M. Kollosche, S. Risse, R. Waché, G. Kofod, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 578.
- [25] F. Carpi, G. Frediani, S. Turco, R. D. De, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 4152.
- [26] X. Chen, X. Pu, T. Jiang, A. Yu, L. Xu, Z. L. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *27*, 1603788.
- [27] B. Zhuo, S. Chen, M. Zhao, X. Guo, *IEEE J. Electron Devices Soc.* **2017**, *1*, 1.
- [28] B. Y. Lee, J. Kim, H. Kim, C. Kim, S. D. Lee, *Sensors Actuators, A Phys.* **2016**, *240*, 103.
- [29] M. Kollosche, H. Stoyanov, S. Laflamme, G. Kofod, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8292.

- [30] H. Zhang, M. Y. Wang, J. Li, J. Zhu, *Smart Mater. Struct.* **2016**, *25*, 35045.
- [31] D. Vilela, A. Romeo, S. Sánchez, *Lab Chip* **2016**, *16*, 402.
- [32] T. Yang, D. Xie, Z. Li, H. Zhu, *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2017**, *115*, 1.
- [33] Y. Cheng, R. Wang, H. Zhai, J. Sun, *Nanoscale* **2017**, DOI 10.1039/C7NR00121E.
- [34] S. Chiba, M. Waki, T. Wada, Y. Hirakawa, K. Masuda, T. Ikoma, *Appl. Energy* **2013**, *104*, 497.
- [35] P. Brochu, H. Stoyanov, R. Chang, X. Niu, W. Hu, Q. Pei, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1.
- [36] H. Wang, C. Wang, T. Yuan, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 33904.
- [37] X. Yang, W. A. Daoud, *J. Mater. Chem. A* **2017**, DOI 10.1039/C7TA01524K.
- [38] P. Armbruster, Y. Oster, M. Vogt, C. Pylatiuk, *Biomed. Eng. / Biomed. Tech.* **2017**, DOI 10.1515/bmt-2016-0138.
- [143] J. Biggs, K. Danielmeier, J. Hitzbleck, J. Krause, T. Kridl, S. Nowak, E. Orsell, X. Quan, D. Schapeler, W. Sutherland, J. Wagner, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52*, 9409.
- [144] P. Brochu, Q. Pei, in *Electroact. Polym. Mater.* (Ed.: L. Rasmussen), Springer Science+Business Media, New York, **2012**, pp. 1–56.
- [303] C. Tugui, M. Cazacu, L. Sacarescu, A. Bele, G. Stiubianu, C. Ursu, C. Racles, *Polym. (United Kingdom)* **2015**, *77*, 312.
- [304] C. Tugui, G. Stiubianu, M. Iacob, C. Ursu, A. Bele, S. Vlad, M. Cazacu, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 8963.
- [305] C. Tugui, S. Vlad, M. Iacob, C. D. Varganici, L. Pricop, M. Cazacu, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 2709.
- [306] C. Tugui, A. Bele, V. Tiron, E. Hamciuc, C. D. Varganici, M. Cazacu, *J. Mater. Chem. C* **2017**, 824.
- [367] F. Carpi, I. Anderson, S. Bauer, G. Frediani, G. Gallone, M. Gei, C. Graaf, C. Jean-Mistral, W. Kaal, G. Kofod, M. Kollosche, R. Kornbluh, B. Lassen, M. Matysek, S. Michel, S. Nowak, B. O'Brien, Q. Pei, R. Pelrine, B. Rechenbach, S. Rosset, H. Shea, *Smart Mater. Struct.* **2015**, *24*, 105025.
- [368] A. Maceiras, C. M. Costa, A. C. Lopes, M. San Sebastian, J. M. Laza, J. L. Vilas, J. L. G. Ribelles, R. Sabater i Serra, A. Andrio Balado, S. Lanceros-Mendez, L. M. Leon, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2015**, *120*, 731.
- [369] Y. Bar-Cohen, in *Adv. Piezoelectric Mater. Sci. Technol.* (Ed.: K. Uchino), Woodhead Publishing Limited, **2012**, pp. 287–317.
- [370] Z. Ounaies, J. A. Young, J. O. Simpson, B. L. Farmer, in *Mater. Res. Soc. Symp. Preced.*, **1997**, pp. 53–58.
- [376] P. Garg, R. P. Singh, V. Choudhary, *Sep. Purif. Technol.* **2011**, *76*, 407.
- [377] F. Abbasi, H. Mirzadeh, A.-A. Katbab, *Polym. Int.* **2001**, *50*, 1279.

- [395] K. S. Ramadan, D. Sameoto, S. Evoy, *Smart Mater. Struct.* **2014**, *23*, 33001.
- [396] N. Jaitanong, R. Yimnirun, H. R. Zeng, G. R. Li, Q. R. Yin, A. Chaipanich, *Mater. Lett.* **2014**, *130*, 146.
- [397] J. Y. Kim, Parylene-C as a New Piezoelectric Material Thesis, California Institute of Techology, **2013**.
- [406] J. A. Rogers, T. Someya, Y. Huang, *Science (80-.)*. **2010**, *327*, 1603.