

Rodinel Ardeleanu

Leandru-Gheorghe Bujoreanu

Gabriela Sacarescu

Liviu Sacarescu

Mihaela Simionescu

MATERIALE NEMETALICE CU MEMORIA FORMEI

STRUCTURA – PROPRIETATI - APLICATII

Cuprins

Cap.I. Aliaje cu memoria formei.....	1
I.1. Apariție și dezvoltare.....	1
I.2. Transformarea martensitică din aliajelor cu memoria formei.....	3
I.2.1. Transformarea martensitică din oțelurile-carbon.....	3
I.2.2. Transformarea martensitică din aliajele tip β , cu memoria formei...	5
I.2.3. Transformarea martensitică din aliajele de tip γ , cu memoria formei	7
I.3 Legătura dintre transformarea martensitică și fenomenele de memoria formei.....	7
I.3.1 Originea memoriei mecanice.....	8
I.3.2. Mecanismul memorie mecanice.....	9
I.3.3. Originea memoriei termice.....	11
I.3.3.1. Efectul simplu de memoria formei.....	11
I.3.3.2. Efectul de memorie a arestului termic.....	13
I.3.3.3. Efectul de memoria formei în dublu sens.....	15
I.3.3.4. Efectul de memorie a formei complet rotunde.....	17
I.3.4. Mecanismul memoriei termice.....	18
I.3.4.1. Mecanismul EMF.....	18
I.3.4.2. Mecanismul EMAT.....	21
I.3.4.3. Mecanismul EMFDS.....	21
I.3.4.4. Mecanismul EMFCR.....	24
Cap.II. Materiale ceramice cu memoria formei.....	26
II.1. Polisilani ca precursori pentru materiale ceramice.....	29
II.1.1. Despre structura și proprietățile polisilanilor.....	30
II.1.2. Proprietatile fizice.....	32
II.1.2.1. Structura si cristalinitate.....	32
II.1.2. 2. Absorbția UV si termocromismul.....	34
II.1.3. Proprietatile chimice.....	35
II.1.3.1. Fotodegradare. Polisilani fotoinitiatori.....	35

II.1.3.2. Procese de reticulare.....	36
II.1.3.2.1. Reticularea oxidativa: poli(ciclotetrametilensililenele)	36
II.1.4. Proprietati optice neliniare.....	38
II.1.4.1. Conductivitate electrica si fotoconductibilitate.....	38
II.1.5. Materiale cu structura $\tilde{\text{SiC}}$	39
II.1.5.1. Procedeu de obtinere a materialului ceramic.....	41
II.1.5.2. Influența structurii chimice a precursorului asupra randamentului în material ceramic.....	46
II.1.5.2.1. Polisilanii ca precursori.....	47
II.1.5.2.1.1. Sinteza în sistem heterogen.....	47
II.1.5.2.1.2. Transformarea precursorului în material SiC.....	47
II.1.5.2.1.3. Creșterea randamentului în material ceramic.....	51
II.1.5.2.1.4. Sinteza în sistem omogen.....	53
II.1.5.2.2. Polihidrosilani precursori pentru materiale ceramice.....	56
II.1.5.2.2.1. Cuplare reductivă Wurtz în sistem heterogen.....	56
II.1.5.2.2.2. Sinteza în sistem omogen.....	58
II.1.5.2.2.3. Transformarea polihidrosilanilor în material SiC	59
II.1.5.2.2.3.1. Prelucrare prin proces termooxidativ.....	59
II.1.5.2.2.3.2. Prelucrare izotermă în atmosferă inertă.....	61
Cap.III. Ciclocarbosiloxani ca precursori pentru materiale ceramice.....	68
III.1. Definirea clasei de compusi.....	68
III.2. Importanta și aplicații	71
III.3. Polimerizare cu deschiderea ciclului carbosiloxanic.....	72
III.3.1. Polimerizarea anionica a ciclocarbosiloxanilor.....	74
III.3.2. Polimerizarea cationica a ciclului carbosiloxanic.....	77

III.3.3. Calculul cuantic al caldurilor semiempirice de formare a ciclului carbosiloxanic.....	80
III.3.4. Tipuri de copolimeri siloxanici liniari obtinuti prin reactii de deschidere a ciclului.....	82
III.4. Copolimeri siloxanici obtinuti prin hidrosililarea ciclocarbosiloxanilor.....	84
III.4.1. Copolimeri siloxanici cu structuri cicloliniare.....	85
III.4.1.1 Oligosiloxani \square -diciclocarbosiloxanici.....	86
III.4.1.2. Oligosiloxani cu incluziuni ciclocarbosiloxanice.....	86
III.4.2. Policarbosiloxani policiclici.....	87
III.5. Retele carbosiloxanice.....	88
III.5.1. Retele carbosiloxanice din seria DHNF.....	88
III.5.2. Retele carbosiloxanice din seria DFMO.....	90
Cap.IV. Polimeri cu memoria formei.....	93
IV.1. Fenomenul de memoria formei la polimeri.....	93
IV.2. Clasificarea polimerilor.....	93
IV.3. Eteri coroana polimerici.....	94
IV.3.1 Eteri coroana atasati la un suport anorganic insolubil.....	94
IV.3.2. Polisiloxani liniari ce contin eteri coroana.....	98
IV.3.3. Copolimeri siloxan-eter coroana.....	102
IV.3.4. Poliesteri siloxan-eter coroana.....	105
IV.3.5. Poliesteri siloxan-eter coroana fotosensibili.....	111
IV.3.6. Sinteze de poliamide siloxan-eter coroana.....	116
IV.4. Mecanisme ale fenomenului de memoria formei la polimeri.....	120
IV.5. Efectul de memoria formei activate prin radiatii luminoase.....	122
IV.5.1. Comportarea la iradiere in UV a poliesterului siloxan-eter coroana fotosensibil.....	125
IV.6 Efectul de memoria formei activat chimic.....	129
IV.6.1. Complexarea gazda-oaspete ale eterilor coroana.....	130
IV.6.2. Stabilitatea complexilor.....	130
IV.6.3. Selectivitatea receptorului macrociclic.....	131

IV.6.4 Recunoasterea circulara.....	131
IV.7. Complexarea cu cationi metalici.....	132
IV.7.1. Complexarea cu cationi amoniu.....	133
IV.7.1.1. Determinarea constantelor de stabilitate.....	135
IV.8. Complexarea gazda-oaspete a copolimerilor siloxan-eter coroana.....	135
Cap. V. Polimeri termoplastici cu memoria formei.....	140
V.1. Polisisloxanimide.....	141
V.1.1. Masa moleculară și distribuția masei moleculare.....	143
V.1.2. Solubilitatea.....	144
V.1.3. Comportarea termică.....	145
V.1.4. Stabilitatea chimică.....	147
V.1.5. Morfologia și proprietățile de suprafață.....	148
V.1.6. Comportarea mecanică.....	152
V.1.7. Permeabilitatea la gaze.....	153
V.1.8. Proprietățile dielectrice.....	155
V.1.9. Rezistența la flacără.....	156
V.2. Polimeri cu rețele interpenetrante.....	158
V.3. Polimeri ionici.....	160
V.4. Materiale compozite cu memoria formei.....	161
V.5. Materiale magnetostriptive cu memoria formei.....	167
Cap. VI. Aplicații.....	170
VI.1. Aplicații ale eterilor coroana polimerici.....	170
VI.1.1. Reacții organice mediate de eteri coroana.....	170
VI.1.2. Eteri coroana stimulați extern.....	172
VI.1.2.1. Eteri coroana sensibili la pH.....	173
VI.1.2.2. Eteri coroana fotosensibili.....	173
VI.1.2.3. Eteri coroana sensibili la temperatura.....	174
VI.1.3. Separare cromatografică.....	175

VI.1.4. Transport ionic prin membrane lichide.....	176
VI.1.4.1 Experimentul de transport prin membrane lichide.....	178
VI.1.5. Cristale lichide.....	181
VI.1.6.Extractia cu solventi.....	183
VI.1.7. Cataliza prin transfer interfazic.....	183
VI.2. Polisiloxanimide ca senzori piezoelectrici.....	184
VI.2.1 Elaborarea modelelor moleculare.....	189
VI.2.2. Comportarea dielectrică a copolimerului ICX polarizat....	197
VI.2.3. Variația constantei dielectrice cu temperatura.....	199
Cap. VII. Bibliografie.....	200

Introducere

Materialele cu memoria formei sunt materiale care au capacitatea de a raspunde la o serie de stimuli externi. Aceasta capacitate consta in modificarea formei sau a proprietatilor sub actiunea stimulului extern si revenirea la forma initiala dupa incetarea actiunii stimulului. De exemplu, schimbarea formei cauzata de schimbarea temperaturii se numeste efect de memoria a formei indus termic.

Receptorii moleculari sunt capabili sa manipuleze ioni sau molecule neutre prin procese inalt selective de recunoastere, de reactie si de transport, cu posibilitati de cuplare si reglare la factori externi. Diversele abordari teoretice si mai ales practice ale problematicii combinatiilor macrociclice au conturat un nou domeniu interdisciplinar al chimiei, care vizeaza aspectele fundamentale situate la granita dintre chimie, fizica si biologie care a fost numit Chimie Supramoleculara. Aceasta are in vedere studiul speciilor chimice oaspete-gazda ca structuri bine definite si studiul sistemelor polimoleculare rezultate din unirea mai multor componente si care pot avea caracteristici dependente de natura lor.

Imobilizarea liganzilor macrociclici pe suporturi polimere sau obtinerea de polimeri ai acestor liganzi a avut drept obiectiv initial, verificarea ipotezei dupa care un polimer continind mai multe unitati macrociclice prezinta o eficienta marita in procesele de complexare precum si dobandirea de proprietati specifice structurilor polimere.

Receptorii moleculari stimulați extern sunt liganzii macrociclici a căror capacitate de complexare și/sau selectivitate față de speciile oaspete, pot fi influențate prin mijloace fizice și chimice. Stimulul poate fi modificarea pH-ului sau aplicarea unei energii electrochimice, fotochimice și termice. Apariția acestui tip de molecule gazdă a izvorât din dorința de a imita reacțiile “cuplate” adică reacțiile care se influențează reciproc și care au un rol fundamnetal în procesele biologice.

Receptorii moleculari sensibili la temperatură au arătat posibilitatea eliberării controlate de temperatură a sărurilor metalelor alcaline din anumiți complecși ai eterilor coroană polimerici. La complexarea cationilor de către eterii coroană, entalpiile și

entropiile standard sunt de obicei negative și mici. Deci semnul și valoarea energiei libere pot depinde de temperaturile absolute. Aceasta se manifestă în special în sistemele eterogene în care există echilibrul între polimerul nesolubilizat și cel din soluție.

Receptorii moleculari fotosensibili folosesc izomeria trans (E) - cis (Z) a unității azobenzenice încorporată într-o varietate de polieteri macrociclici. Moleculele acestor noi polieteri suferă interconversii fotoinduse reversibile ale grupei azo între formele trans (E) și cis (Z) ceea ce duce la modificări substanțiale ale conformațiilor centrilor de legătură și implicit la modificări ale proprietăților de complexare ale cationilor. De exemplu, fotoiradierea compusului azo derivat de benzo15-coroană-5 a dus la modificări remarcabile ale capacității de complexare: forma trans (E) a extras Na^+ de 5.6 ori mai eficient decât forma cis (Z), în timp ce aceasta din urmă a extras K^+ de 42.5 ori mai eficient decât trans (E).

Receptorii moleculari sensibili la pH sunt combinații macrociclice ce conțin una sau mai multe grupe funcționale carboxilice așezate la periferia ciclului eteric. Ele își modifică abilitatea de legare în funcție de pH-ul mediului, mai exact, în mediu acid abilitatea de legare este redusă iar în mediu bazic este crescută. Un macrociclu cu funcțiune de acid dicarboxilic-dicarboxamidă a demonstrat evidența reglării prin pH a selectivității transportului ionic. Transportul preferențial de potasiu trece la transport preferențial de calciu când pH-ul crește de la pH=2 la pH=9 în faza apoasă ce conține cei doi ioni metalici. Selectivitatea, exprimată prin raportul E/Z al extractabilităților, are valoarea 238. Aceasta sugerează că Na^+ este extras sub formă de complex $[\text{LC}_2^+]$ în timp ce K^+ este extras sub formă de complex “sandwich” intramolecular $[\text{LC}^+]$.

Nu se poate vorbi încă de stabilirea unor corelații între structura liganzilor macrociclici polimerici și proprietățile pe care aceștia le probează în diferite aplicații de laborator sau tehnologice. Sunt încă multe aspecte care vor trebui studiate până să se realizeze o conducere optimă a proceselor în care sunt implicați receptorii moleculari.

Cap.I. Aliaje cu memoria formeii

I.1. Apariție și dezvoltare

Se consideră ca istoria materialelor cu memoria formeii a început în 1932, odată cu descoperirea unui aliaj Au-Cd care prezenta la temperatura camerei o elasticitate surprinzătoare – de aprox. 8 % - care a fost numită de "tip cauciuc" [1]. Efectul propriu-zis de memoria formeii a fost descoperit mai întâi la Au-Cd în 1951 și apoi la In-Tl în 1953. La acestea s-au adăugat și alte aliaje neferoase dintre care cele mai importante sunt: Cu-Zn (1956), Ti-Ni (1963), Cu-Al-Ni (1964) [2] și Cu-Zn-Al (1970) [3] precum și o serie de aliaje feroase cum ar fi: Fe-Mn-Si [4], Fe-Ni-Co-Ti și Fe-Ni-C [5].

Prima aplicație a materialelor cu memoria formeii a fost expusă în 1958 la Târgul Internațional de la Bruxelles. Este vorba despre un dispozitiv ciclic de ridicare acționat de un monocristal de Au-Cd care ridică o greutate dacă era încălzit și o cobora dacă era răcit [1].

Primele experimente legate de fenomenele de memoria formeii (pseudoeelasticitate, efect simplu de memoria formeii, efect de memoria formeii în dublu sens, efect de amortizare a vibrațiilor, efecte premartensitice, etc.) au fost efectuate pe monocristale. Cum monocristalele aliajelor pe baza de cupru se obțin mai ușor, acestea au fost materialele experimentale care au permis, în anii '70, stabilirea atât a originii microstructurale a fenomenelor de memoria formeii cât și a legăturii dintre acestea și transformarea martensitică [2].

"Vedeta" materialelor cu memoria formeii este în mod incontestabil aliajul NITINOL, numit astfel după Ni-Ti și Naval Ordnance Laboratory (actualmente Naval Surface Warfare Center) – locul unde a fost descoperit [6]. Aliajul Ni-Ti prezintă în stare policristalină excelente caracteristici legate de fenomenele de memoria formeii, cum ar fi capacitatea de înmagazinare a energiei elastice la încărcarea izotermă (42 MJ/m^3) sau deformațiile maxime care pot fi recuperate în cadrul memoriei mecanice (10 %) sau termice (8%). S-a calculat că în 50 l de Nitinol se poate înmagazina tot atâta energie cât în motorul unei mașini.

În anii '80 s-a manifestat cea mai intensă activitate legată de inventica aplicațiilor materialelor cu memoria formeii, media numărului de brevete prezentate la nivelul

deceniului respectiv fiind de două pe zi [7]. Ulterior, preocuparea de-a găsi noi aplicații pentru aceste materiale "revoluționare" considerate drept o "soluție care își caută problema" [8] s-a redus în mod simțitor, numărul total de cereri de brevete depășind de-abia 15000 în anul 1996 [2].

Compania americană RAYCHEM a fost timp de 20 de ani liderul mondial absolut al industriei materialelor cu memoria formei. În anii '90 compania și-a limitat activitatea, în mod exclusiv, la colaborarea cu Pentagonul.

Stârnit de americani, interesul pentru aceste materiale s-a transmis mai întâi marilor companii transnaționale – cum ar fi General Electrics, IBM, Boieng, Texas Instruments sau General Motors [9] – și apoi altor țări din "Zona Pacificului" – Japonia China, Taiwan, Australia [10]. În Europa primele dispozitive electrice acționate prin materiale cu memoria formei au fost produse de firma elvețiană ASEA BROWN BOVERY (1970). La ora actuală se consideră ca țările europene cele mai implicate în industria materialelor cu memoria formei sunt Franța (unde societatea IMAGO produce exclusiv dispozitive pe bază de Cu-Zn-Al) și Germania [9].

În România nu se poate vorbi, din păcate despre o "industrie" a materialelor cu memoria formei, deși există firme care comercializează – de exemplu – tuburi din polimeri termocontractabili pentru conductorii electrici de forță sau rame de ochelari din "metale cu memorie". Din punct de vedere al cercetării, însă, se poate vorbi despre un mult mai viu interes, mai ales în marile centre universitare (București, Timișoara, etc.) printre care și Iași. La Iași cercetările au demarat în 1994 la Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor de la Universitatea Tehnică "Gh.Asachi", de unde s-au extins mai întâi la alte facultăți și apoi la alte instituții, atât de învățământ superior (cum ar fi Universitatea de Medicină și Farmacie) cât și de cercetare, cum ar fi Institutul Național pentru Cercetare-Dezvoltare în Fizică Tehnică. Lista aliajelor cu memoria formei (AMF) este impresionantă [11, 12] însă de uz comercial au devenit numai aliajele pe bază de Ni-Ti, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni și Fe-Mn-Si [10].

Principalul fenomen care a fost pus în legătura cu comportamentul de memoria formei este cunoscut de peste 100 de ani și perpetuează amintirea ilustrului metalograf german Von Martens – transformarea martensitică [13].

I.2. Transformarea martensitică din aliajelor cu memoria formei

Denumirea transformării provine de la produsul de reacție – *martensita* – "un microconstituent...din oțelul călit caracterizat printr-un model acicular sau aciform" [14], obținut dintr-o soluție solidă stabilă la temperaturi înalte, - *austenita* pe bază de Fe_{γ} , cu rețeaua cristalină cubică cu fețe centrate (cfc) – și a fost observată pentru prima dată la oțelurile-carbon.

I.2.1. Transformarea martensitică din oțelurile-carbon

Martensita din oțelurile-carbon este cunoscută încă din 1895 [15] ca o soluție solidă suprasaturată, instabilă, de carbon dizolvat în Fe_{α} și obținută la viteze foarte mari de răcire [16]. Caracteristicile transformării martensitice din oțelurile-carbon pot fi prezentate atât la nivel macroscopic cât și la nivel microscopic.

La nivel macroscopic, transformarea martensitică din oțelurile-carbon, cu mai mult de 0,2 %C, se caracterizează prin:

- 1 – variație de volum de cca. 4 %, însoțită de apariția microreliefului pe suprafețele probelor lustruite și călite [17];
- 2 – degajarea unei importante cantități de căldură latentă asociată cu transformarea martensitică (transformare exotermă) [18];
- 3 – necesitatea depășirii unei viteze critice de răcire pentru împiedicarea producerii transformărilor intermediare (de exemplu transformarea bainitică) [19];
4. – transformarea este de tip exploziv, viteza ei fiind limitată doar de viteza de propagare a sunetului prin oțel, astfel încât călirea unei piese mici în apa dintr-un vas Dewar duce la spargerea acestuia, din cauza undei de șoc creată de transformare [20];
- 5 – durificarea materialului;
- 6 – transformarea se compune dintr-o forfecare simplă (cca. 0,19), de aprox. 20 de ori mai mare decât deformația elastică [21] și o alungire sau contracție pe o direcție perpendiculară (0,09) [21];
- 7 – lipsa reversibilității (la încălzire intervine difuzia);
- 8 – transformarea se produce numai în timpul răcirii continue, cu viteze de minimum $600^{\circ}C/s$, prin germinarea și creșterea de noi plăci de martensită (și nu prin creșterea celor vechi), în intervale de timp de ordinul a $10^{-7}s$ [13], deci nu este necesară activarea termică

(transformarea este atermică) deoarece cantitatea de martensită nu depinde de durata de menținere la o anumită temperatură;

9 – transformarea este în primul rând indusă termic (prin variația temperaturii) dar poate fi cauzată și de deformarea plastică (transformare indusă mecanic sau sub tensiune).

La nivel microscopic, transformarea martensitică se caracterizează prin:

1 – Apariția martensitei cu formă platiform-lenticulară și cu două morfologii tipice: (i) în șipci (masivă sau cu defecte interne), cu dimensiuni de ordinul a $200 \times 4 \times 0,4 \cdot 10^{-6} \text{m}$ și densități foarte mari de dislocații, care apare între 0,2-0,6 %C și (ii) în plăci, cu o nervură centrală și cu atât mai multe macles interne ca cât conține mai mult carbon [22].

2 – Existența unei relații de orientare – între austenita γ cu structură cubică cu fețe centrate (cfc) și martensita de călire α' cu structură tetragonală cu volum centrat (tvc) – asociată cu apariția unui plan nedeformat și nerotit (plan habitual invariant) care asigură un mecanism de creștere rapidă a martensitei. Apariția planului habitual a fost explicată prin producerea a patru deformații elementare.: (i) o deformație omogenă simplă (distorsiunea Bain); (ii) o forfecare neomogenă invariantă prin alunecare sau maclare; (iii) rotația rețelei transformate și (iv) dilatarea uniformă a interfeței austenită-martensită (A/M).

3 – Transformarea se produce fără difuzie deci austenita și martensita au aceeași compoziție chimică.

4 – Apariția unor unghiuri caracteristice între plăcile de martensită, drept consecință a relației de orientare între austenită și martensită, care face ca martensita să poată apărea numai în 24 de variante cristalografice.

5 – Acomodarea martensitei (cu volum mai mare decât austenita) prin deformarea ireversibilă a matricei austenitice ceea ce duce la pierderea coerenței dintre cele două faze.

6 – Martensita are o substructură fină în care se regăsesc în special dislocații și în mai mică măsură macles și defecte de împachetare.

Așadar martensita oțelurilor-carbon devine tetragonală din cauza suprasaturării în carbon, care deformează celula elementară cubică. Cercetările au arătat că, de fapt, suprasaturarea este mult mai redusă, la zece celule elementare de martensită dintr-un oțel cu 0,9 %C revenind doar un singur atom de carbon [13].

Preluând principalele caracteristici ale transformării martensitice din oțelurile-

carbon – absența difuziei și prezența relațiilor de orientare între faza inițială și produsul de reacție [15] – s-a convenit ca toate transformările în stare solidă de tip "militar", prin care se realizează formarea coerentă a unei faze dintr-alta în urma deplasării simultane (prin forfecare) a tuturor atomilor pe distanțe inferioare celei de salt difuziv, să fie considerate de tip martensitic [21].

Pe baza considerentelor de mai sus, transformarea martensitică a fost identificată la un număr mare de materiale, ce includ: metale pure, aliaje, materiale ceramice, minerale, compuși anorganici, sticle solidificate și bine-înțeles aliajele cu memoria formei (AMF) [21]. În aceste condiții s-au propus o largă varietate de criterii de clasificare a transformării martensitice care au fost sistematizate pentru aliajele feroase și pentru cele neferoase [12]. Între aceste criterii se remarcă structura cristalină a austenitei care la AMF poate fi cubică cu volum centrat (de tip β) sau cubică cu fețe centrate (de tip γ).

I.2.2. Transformarea martensitică din aliajele tip β , cu memoria formei

Există sisteme de aliaje la care austenita este o soluție solidă pe bază de compus intermetalic electronic de tip β (care este în general echiatomic, ca de exemplu: AuCd, AuMn, AuCu, AgCd, NiTi, CuZn, NiAl, ZrCu, etc.) cu concentrația electronică exprimată prin $n_e/n_a \cong 3/2$ și celula elementară cu simetrie cubică cu volum centrat (cvc) [44]. Faza β se formează între componenți situați de o parte și de alta a grupeii cromului sau între metale nobile și metale de tranziție din grupele IIB (ex.: Be, Ca, Ba), IIIB (ex.: Ga, In, Tl) sau IVB (ex.: Sn) [45]. În Fig.1 se observă că, pornind de la structura cvc dezordonată (notată A2), din Fig.1(a), se obțin structurile B2 și D0₃, care apar în urma ordonării aliajelor binare și structura L2₁ în urma ordonării aliajelor ternare.

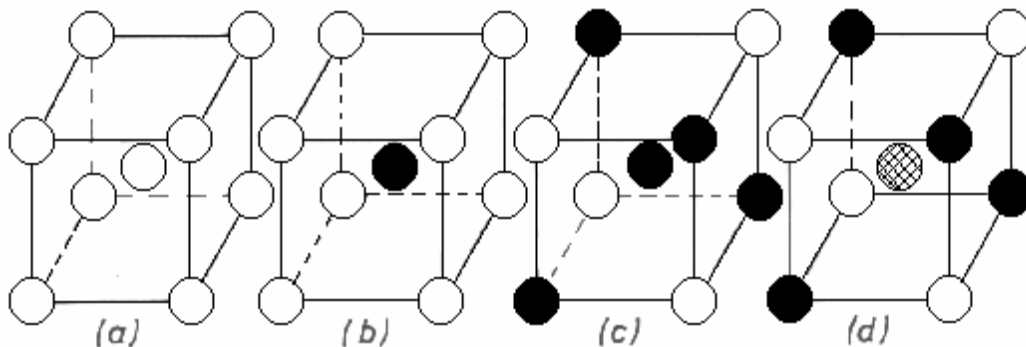


Fig.1 Ordonarea celulelor elementare cvc prin substituirea atomilor inițiali: (a) A2 – cvc dezordonat, toți atomii sunt de aceeași specie; (b) B2 (tip CsCl) – atomul din centru este de altă specie; (c) D0₃(tip

Fe_3Al) atomii de pe fețe paralele și diagonale neparalele sunt de altă specie; (d) $L2_1$ (tip Cu_2AlMn sau Heusler) – atomii de pe fețe paralele și diagonale neparalele sunt de altă specie iar atomul din centru este de o a treia specie [9, 3]

Pentru a delimita ordonarea B2 de ordonarea $D0_3$, s-a convenit ca austenita de primul tip, cu concentrație aproximativ echiatomică ($A_{50}B_{50} = AB$), să fie notată β_2 iar austenita din cel de-al doilea tip, cu concentrație atomică 75:25 (A_3B), să fie β_1 . Martensitele obținute din austenita β_1 ($D0_3$) sunt: α'_1 (6R), β'_1 (18R₁), β''_1 (18 R₂) și γ'_1 (2H) iar cele obținute din β_2 (B2) - α'_2 (3R), β'_2 (9R) și γ'_2 (2H). Ambele categorii sunt împachetate în straturi atomice compacte. Principalele tipuri de aliaje de tip β cu memoria formei și transformările lor martensitice au fost sintetizate în **Tabelul 1**.

Tabelul 1 Transformările martensitice din câteva aliaje semnificative de tip β , cu memoria formei [9, 12, 13, 14, 15].

Nr. crt.	Componen- tul(e) principal(e)	Exemple	Intervalul de concentrație	Transformarea martensitică	Substructura martensitei
0	1	2	3	4	5
1	Aliaje pe bază aur	Au-Cd	46,5-50 %at.Cd	$\beta_2(B2) \rightarrow \beta'_2$ (tfc) \rightarrow $\rightarrow \gamma'_2$ (B19)	macle și defecte de împachetare
		Au-Mn	50-53 %at.Mn	$\beta_2(B2) \rightarrow \beta'_2$ (tfc) $\rightarrow \beta''_2$ (tvc)	macle
		Au-Cu-Zn	(23-32) %at.Cu- (45-49) %at.Zn	$\beta_1(L2_1) \rightarrow \beta'_1$ (18R)	macle și defecte de împachetare
2	Aliaje pe bază de argint	Ag-Cd	44-49 %at.Cd	$\beta_2(B2) \rightarrow \gamma'_2$ (2H)	defecte de împachetare
3	Aliaje pe bază de titan-nichel ($Ti_{50}Ni_{50-x}M_x$)	Ti-Ni	49-51 %at.Ni	$\beta_2(B2) \rightarrow R$ (romboedric) \rightarrow $\rightarrow \alpha''_2$ (B19')	macle
		Ti-Ni-Fe	$Ti_{50}Ni_{50-x}Fe_x$ $x \leq 3$ at. Fe		
		Ti-Ni-Cu	$Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ $x=10-30$ %at.Cu	$\beta_2(B2) \rightarrow \alpha'_2$ (B19) \rightarrow $\rightarrow \alpha''_2$ (B19')	
4	Aliaje pe bază de cupru	Cu-Al-Ni	(10-14) %Al- (-2-4) %Ni	$\beta_1(D0_3) \rightarrow \gamma'_1$ (2H)	macle
		Cu-Zn-Al	(19-30) %Zn- (-4-8) %Al	$\beta_2(B2) \rightarrow \beta'_2$ (9R, M9R)	defecte de împachetare

I.2.3. Transformarea martensitică din aliajele de tip γ , cu memoria formei

Ca și în cazul oțelurilor-carbon, există aliaje cu memoria formei (AMF) la care austenita este o soluție solidă de tip γ (cfc), în general dezordonată. Spre deosebire de oțelurile-carbon, la care intervine difuzia și implicit transformarea perlitică, transformarea martensitică din AMF de tip γ este reversibilă, rezultând o martensită care poate fi cubică, tetragonală, hexagonală, etc. În **Tabelul 2** sunt sintetizate cele mai cunoscute exemple de sisteme de aliaje de tip fază γ .

Tabelul 2 Transformările martensitice din câteva aliaje semnificative de tip γ , cu memoria formei [9, 12, 13, 14, 15]

Nr. crt.	Componentul(e) principal(e)	Exemple	Intervalul de concentrație	Transformarea martensitică	Substructura martensitei
1	Aliaje pe bază de Indiu	In-Tl	(18-27)%at.Tl	$\alpha(\text{cfc}) \rightarrow \alpha''(\text{tfc})$	macle
2	Aliaje pe bază de fier	Fe-Pt	~25/at.Pt	$\gamma_1(\text{L}1_2) \rightarrow \alpha'(\text{tvc})$	macle
		Fe-Ni	max.33,5%Ni	$\gamma(\text{cfc}) \rightarrow \alpha'(\text{cvc})$	macle
		Fe-Mn	(15-30)%at.Mn	$\gamma(\text{cfc}) \rightarrow \varepsilon(\text{hc})$	defecte de împachetare
3	Aliaje pe bază de mangan	Mn-Cu	(5-35)%Cu	$\gamma(\text{cfc}) \rightarrow \alpha'(\text{tfc})$	macle

I.3 Legătura dintre transformarea martensitică și fenomenele de memoria formei

Cele mai importante *fenomene de memoria formei* sunt: 1-efectul pseudoelastic sau pseudoelasticitatea (PSE); 2-efectul simplu de memoria formei (EMF); 3-efectul de memoria formei în dublu sens (EMFDS) și 4-efectul de amortizare a vibrațiilor.

Pe lângă aceste efecte, care și-au găsit aplicații practice și care sunt legate direct sau indirect de transformarea martensitică, se adaugă și efectele premartensitice în rândul cărora este inclusă transformarea de fază R.

În secțiunea I.2 s-a arătat că transformarea martensitică se caracterizează printr-o forfecare de-a lungul unui plan habitual care rămâne nemodificat în timpul transformării. La AMF transformarea martensitică poate fi indusă atât termic cât și prin tensiunea

mecanică aplicată. Ținând cont că transformarea martensitică din AMF are proprietatea unică de-a asocia modificările de formă cu transformările rețelei cristaline, secțiunile următoare vor sintetiza legătura dintre transformarea martensitică și comportarea macroscopică a materialului în cadrul celor patru efecte menționate mai sus. Deoarece primul dintre aceste efecte presupune recuperarea deformațiilor aplicate prin simpla descărcare mecanică, PSE mai este numită și „memorie mecanică”. Pe de altă parte, EMF și EMFDS presupun recuperarea deformațiilor prin încălzire și respectiv încălzire-răcire. Aceste efecte caracterizează așa-numita „memorie termică” [23].

I.3.1 Originea memoriei mecanice

Pseudoelasticitatea (PSE), asociată cu memoria mecanică, definește orice neliniaritate de pe porțiunea de descărcare a unei curbe tensiune-deformație. La materialele clasice, porțiunea de descărcare este paralelă cu porțiunea elastică de la încărcare ($BC \parallel OA$, după cum s-a ilustrat cu linie continuă în Fig.2).

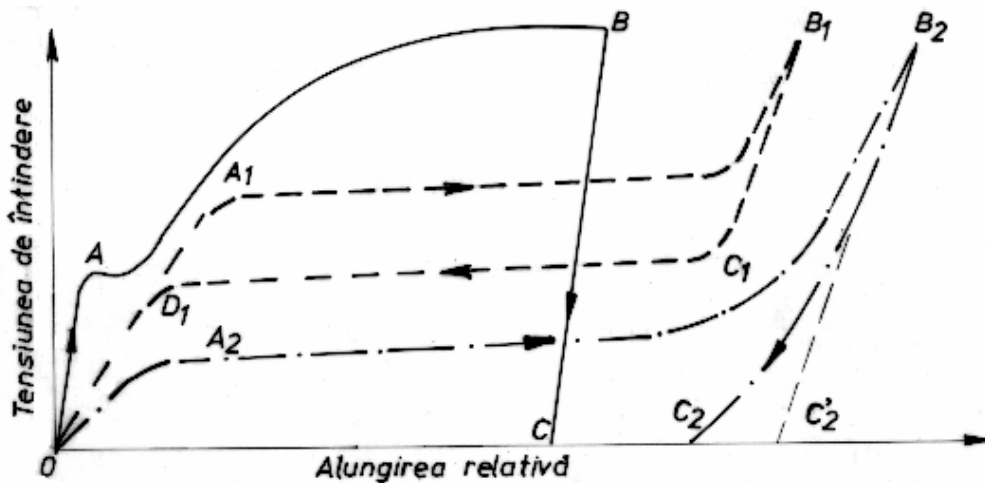


Fig.2 Reprezentare schematică a unor curbe de încărcare-descărcare la tracțiune în cazul unui material clasic (linie continuă), unui material superelastice (linie întreruptă) și a unui material pseudomaclat (linie-punct)

S-a ales exemplul tracțiunii deoarece este cea mai concludentă metodă de analiză a deformării materialului [24]. Celelalte două curbe din Fig.2 sunt reprezentative pentru cele două tipuri principale de pseudoelasticitate: superelasticitate ($0A_1B_1C_1D_10$) și pseudomaclare ($0A_2B_2C_2$). Același AMF poate prezenta, pe diverse domenii de

temperatură, fie pseudomaclare fie superelasticitate [25]. În principiu, superelasticitatea apare în intervalul termic definit prin $A_f < T < M_d$, unde M_d este temperatura maximă până la care se poate obține martensită indusă prin tensiune (peste M_d intervine difuzia). Există și excepții, reprezentate prin așa-numitele „ferestre de superelasticitate”, sub forma unor intervale termice din domeniul martensitic în cadrul cărora poate apărea superelasticitatea [26]. Și pseudomaclarea poate exista atât în domeniul martensitic, la $T < A_s$ cât și în cel austenitic, la $T > M_d$.

I.3.2. Mecanismul memorie mecanice

Se consideră un grăunte, cu structură martensitică multivariantă, al unui AMF policristalin, supus la tracțiune, ca în **Fig.3**.

În urma răcirii, se consideră că s-a format un grup de patru variante de plăci autoacomodate de martensită indusă termic. Variantele sunt acomodate prin maclare, ceea ce înseamnă că ele își ajustează reciproc volumul, pentru a se înscrie în spațiul de care dispun în cadrul matricei austenitice (mult mai dură și mai rigidă). Într-un grăunte cristalin pot fi observate până la șase grupuri diferite orientate, ceea ce dă un număr maxim de 24 de variante. În Fig.3(a) se observă că deformațiile produse de perechile de variante aflate în „relație de maclare” sunt egale și de semn opus. Practic, formarea perechii 1-4 atrage automat formarea perechii 2-3. În felul acesta variația macroscopică totală de volum este nulă. La aplicarea unei tensiuni de întindere, σ_1 , (la $T = ct.$), se dezvoltă variantele de martensită cele mai favorabil orientate în raport cu legea lui Schmid, față de axa tensiunii. În Fig.3(b) aceste variante au fost considerate 3 și 4. Se observă că dezvoltarea acestora se face pe seama celorlalte variante, 1 și 2 care, practic, dispar. Deci la aplicarea tensiunii σ_1 rezultă o demaclare parțială a grupului de variante de plăci de martensită. Majorarea tensiunii, până la valoare σ_2 , atrage alungirea materialului, concomitent cu demaclarea completă a grupului care se transformă într-o singură variantă – 4 care are orientarea cea mai favorabilă. Continuarea solicitării duce, într-o primă etapă la deformarea elastică a variantei celei mai favorabil orientate. Dacă până la sfârșitul încărcării nu intervine alunecarea, la descărcare se produc aceleași fenomene în ordine inversă [27].

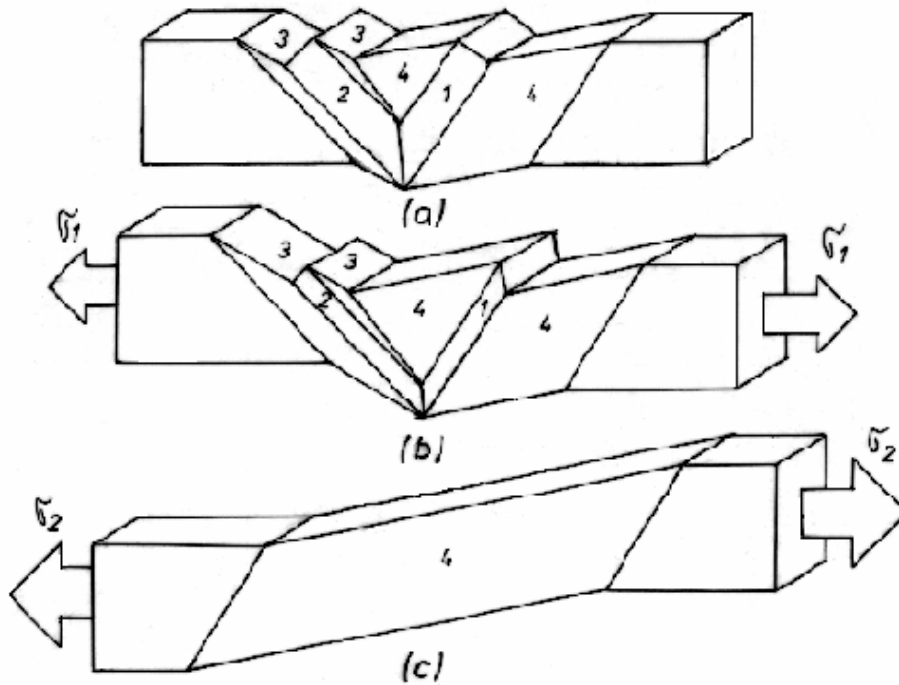


Fig.3 Schema mecanismului demaclarii în cadrul unui AMF policristalin cu structură martensitică multivariantă: (a) grup de 4 variante de plăci auto-acomodate de martensită indusă termic; (b) demaclare parțială produsă de creșterea variantelor 3 și 4 sub efectul tensiunii aplicate, σ_1 ; (c) demaclare totală odată cu creșterea variantei 4, cea mai favorabil orientată, în raport cu axa tensiunii aplicate, $\sigma_2 > \sigma_1$ [27]

În cazul în care intervine alunecarea, (deformarea plastică ireversibilă), dacă nu este depășită o anumită limită a deformației aplicate în stare martensitică, aceasta poate fi recuperată prin EMF, în urma unei încălziri până deasupra punctului critic A_f . Dacă chiar și această limită este depășită, la un moment dat se produce ruperea, în urma alunecării reciproce a plăcilor variantei celei mai favorabil orientate, ca în exemplul prezentat în **Fig. 4.**

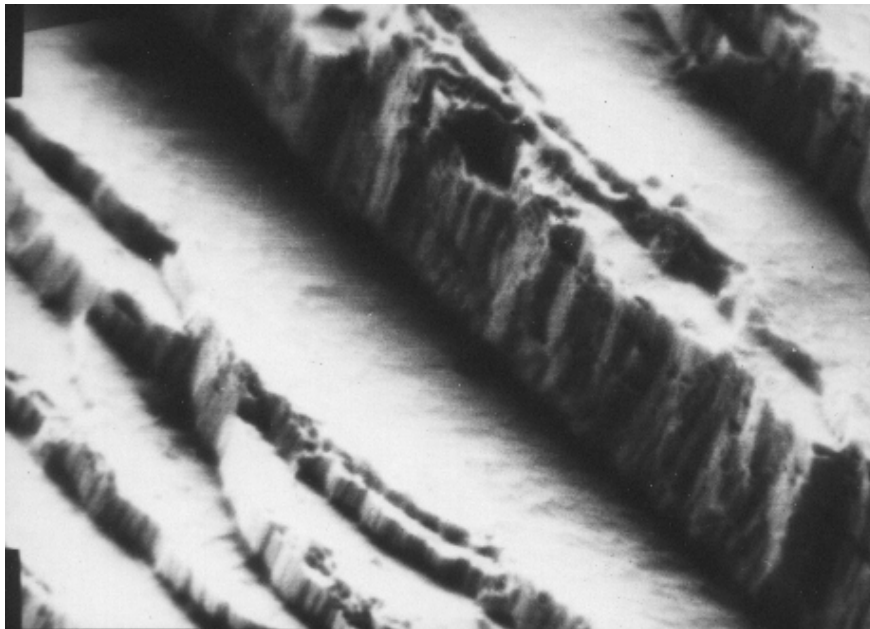


Fig.4 Micrografie electronică a suprafeței de rupere (produsă la o tensiune de 411 MPa și o alungire de 2,07 %) a unei probei de AMF Cu-Zn-Al cu plăci ale unei variantei de martensită β'_2 (6000:1) [28]

S-a prezentat o suprafață de rupere a probei policristaline de AMF Cu-Zn-Al-Fe aflat în stare complet martensitică. Prin difracție de raze X, a fost identificată varianta (009) de martensită β'_2 care, la aplicarea unei tensiuni de întindere de 60 MPa, ocupa o proporție de cca. 69 % din cantitatea totală de fază, a probei martensitice.

Plăcile variantei celei mai favorabil orientate au alunecat reciproc. Prin cumularea acestor alunecări succesive a rezultat o alungire totală la rupere de 2,07 % [28].

I.3.3. Originea memoriei termice

Memoria termică este legată în primul rând de EMF și de EMFDS, care presupun redobândirea spontană a unei anumite forme calde (sau reci). La acestea se adaugă și unele fenomene particulare, cum ar fi memoria arestului termic sau cea a formei complet rotunde.

I.3.3.1. Efectul simplu de memoria formei

Efectul simplu de memoria formei (EMF) reprezintă redobândirea unică și spontană a „forme calde” în urma încălzirii materialului aflat în „forma rece”. Forma

caldă este caracteristică domeniului austenitic iar forma rece celui martensitic. Cea mai clară evidențiere a EMF se realizează prin intermediul variației alungirii în raport cu tensiunea și temperatura, ca în Fig.5.

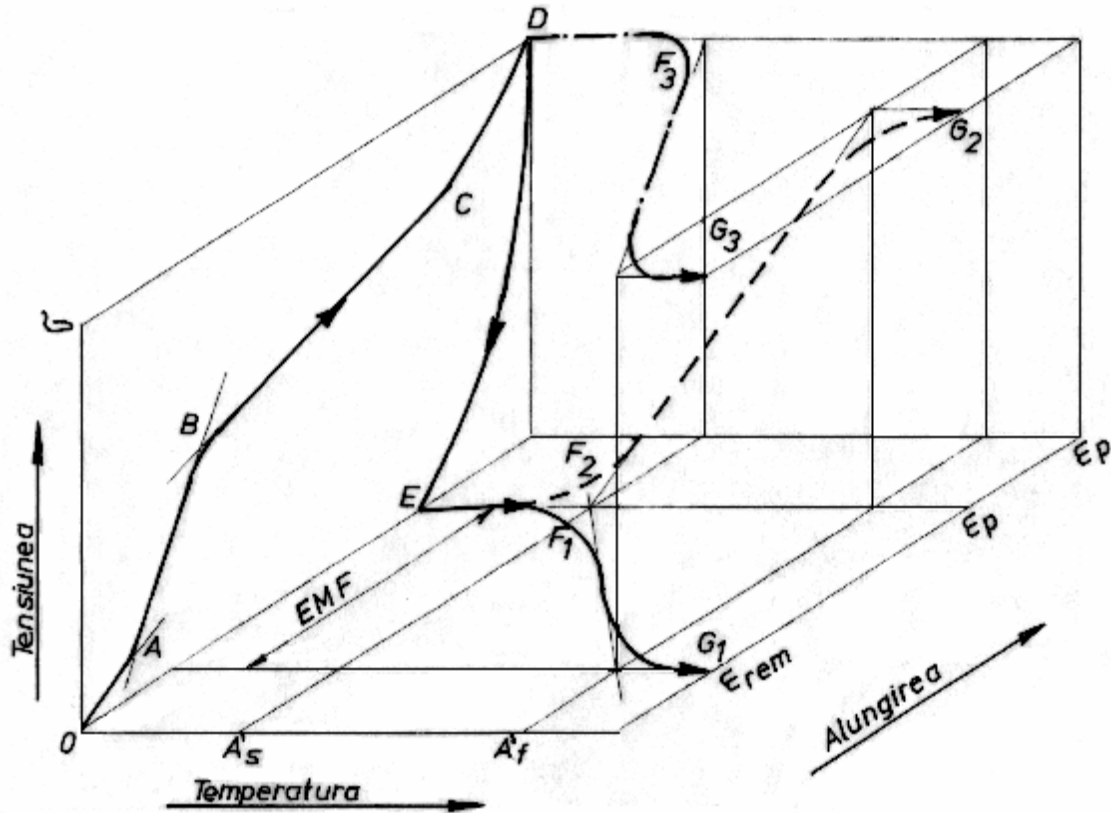


Fig.5 Ilustrarea efectului simplu de memoria formei (EMF) prin intermediul curbelor schematice din spațiul tensiune-deformație-temperatură: EF_1G_1 – EMF cu revenire liberă; EF_2G_2 – EMF cu revenire reținută; DF_3G_3 – EMF generator de lucru mecanic [12]

În figură este reprezentată o curbă schematică de încărcare-descărcare la tracțiune, OABCDE, în domeniul martensitic ($T < A_s$). După descărcare, se obține forma rece, caracterizată prin alungirea permanentă ϵ_p , mai mică decât cea totală, ϵ_t , din cauza revenirii pseudoelastice. EMF este evidențiat la creșterea temperaturii, în coordonate alungire-temperatură sau tensiune-temperatură. În funcție de condițiile în care se produce redobândirea formei calde, EMF poate fi: 1-cu revenire liberă (EF_1G_1), 2-cu revenire reținută (EF_2G_2) sau 3-generator de lucru mecanic (DF_3G_3). În Fig.5 forma caldă este caracterizată prin alungirea remanentă ϵ_{rem} .

EMF cu revenire liberă (EF_1G_1) constă din contractarea materialului alungit, în timpul încălzirii între punctele critice A_s' și A_f' , când se produce trecerea spontană de la

forma rece (ϵ_p) la cea caldă (ϵ_{rem}). Acest efect se produce în absența oricăror constrângeri exterioare. Valoarea alungirii recuperabile (EMF) este mai mică la policristale decât la monocristale, fiind mult influențată de orientarea cristalografică. De exemplu, la monocristalele de AMF Ni-Ti, EMF atinge 10,7% pe direcția $[233]_{\beta_2}$, 9,8% pe direcția $[111]_{\beta_2}$, 8,4% pe direcția $[011]_{\beta_2}$ și 2,7% pe $[001]_{\beta_2}$.

EMF cu revenire reținută (EF_2G_2) se produce atunci când elementul de memoria formeii este împiedicat să-și redobândească forma caldă, prin încălzire. În exemplul din Fig.5 se observă că este păstrată forma rece, caracterizată prin alungirea ϵ_p și din acest motiv, în timpul încălzirii între A_s' și A_f' , este generată tensiunea σ , în punctul G_2 . Cercetările au arătat că EMF cu revenire reținută poate fi evidențiat chiar și la un AMF care este menținut în domeniul elastic, cu condiția să existe o diferență între forma caldă și cea rece. Această evidențiere a avut loc atât la AMF de tip Cu-Al-Ni [29] cât și la AMF de tip Cu-Zn-Al [30].

EMF generator de lucru mecanic (DF_3G_3) este evidențiat sub efectul unei tensiuni σ , menținută constantă, în timpul încălzirii. Deoarece prin EMF este efectuată o deplasare $\epsilon_p - \epsilon_{rem}$ prin învingerea unei tensiuni σ , este generat lucrul mecanic util pe unitatea de volum: $L_{util} = \sigma(\epsilon_p - \epsilon_{rem})$.

EMF, în special cel generator de lucru mecanic, reprezintă una dintre cele mai spectaculoase și mai utile aplicații ale AMF. În lucrările anterioare au fost prezentate descrieri detaliate ale comportării termomecanice [11], caracterizării macroscopice [12] și metodelor practice de analiză [31] a EMF.

I.3.3.2. Efectul de memorie a arestului termic

Efectul de memorie a arestului termic (EMAT) constă din „amintirea” temperaturii de întrerupere a transformării din ciclul termic precedent. EMAT este o consecință a energiei de deformare care, în momentul întreruperii transformării martensitice, rămâne blocată în structura autoacomodantă a martensitei. EMAT se manifestă în mod diferit în funcție de starea materialului (de exemplu: recopt + călit, deformat la rece + restaurat) sau de natura lui (de exemplu: Ni-Ti, Cu-Zn-Al).

La AMF Ni-Ti echiatomic, obținut prin topire cu arc electric, laminat la 1073 K, rectificat mecanic, repect și călit, s-a observat că EMAT nu se manifestă decât în urma întreruperii (arestului) transformării martensitice inverse ($M \rightarrow A$), după cum arată **Fig.6**. Termogramele corespunzătoare transformărilor martensitice complete din primul ciclu (trasate cu linie-punct) sunt abcde pentru transformarea directă (de la răcire) și fghij pentru cea inversă (de la încălzire). Punctele critice ale transformării directe sunt reprezentate prin b și d iar cele ale transformării inverse prin g și i. În Fig.6(a) transformarea martensitică directă a fost întreruptă în A_r , la 314,8 K. Dacă răcirea ar fi fost continuată, s-ar fi obținut termograma cu linie-punct, corespunzătoare transformării complete. Imediat după întrerupere (arest) s-a aplicat încălzirea până peste A_f (punctul i) rezultând termograma $g'h'ij$. Picul endoterm cu maximum în h' este mai mic deoarece cantitatea de martensită care se transformă în austenită este mai mică decât în mod normal, o parte din austenită rămânând netransformată la răcire. În ciclul 2 se aplică din nou o răcire, rezultând termograma $a_r b_r c_r d_r$, identică cu cea a transformării complete. La încălzire se obține termograma $f_r' g_r h_r i_r j_r$ caracteristică transformării martensitice inverse, complete.

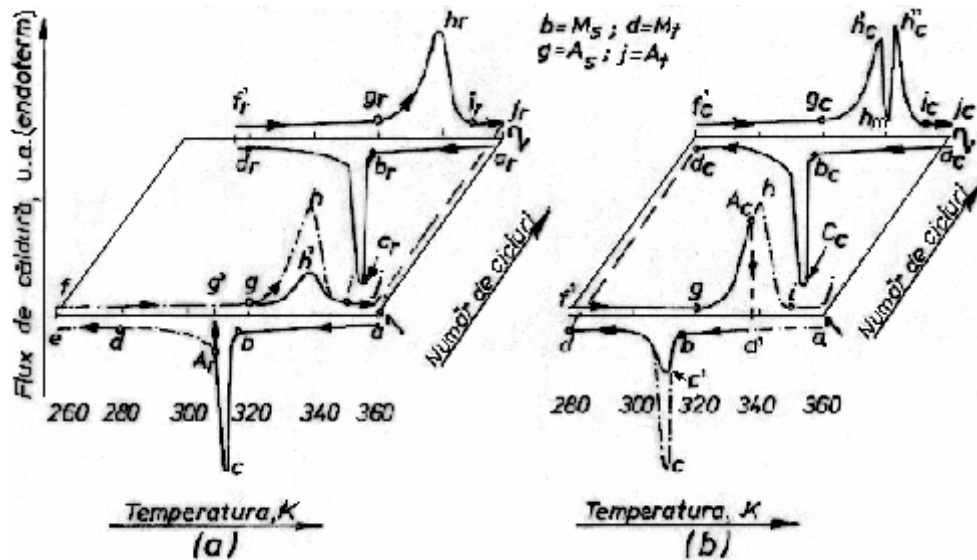


Fig. 6 Termograme DSC ilustrând efectele întreruperii (arestului) transformării martensitice în primul ciclu termic (abcde-fghij, cu linie-punct) asupra transformării similare din ciclul al doilea, la un AMF Ni₅₀Ti₅₀ repect și călit: (a) întreruperea transformării directe în A_r (314,8 K) urmată de

încălzirea peste A_f nu produce nici un efect asupra transformării directe din cel de-al doilea ciclu (a_r, b_r, c_r, d_r) a cărei transformare inversă este completă (f_r', g_r, h_r, i_r, j_r); (b) întreruperea transformării inverse în A_c (331,7 K), urmată de răcirea până la M_f' produce scindarea transformării inverse ($f_c', g_c, h_c', h_c'', i_c, j_c$) din ciclul al doilea, la temperatura de întrerupere din primul ciclu a cărei transformări directe (a_c, b_c, c_c, d_c) este completă [35]

Așadar întreruperea transformării martensitice directe, la AMF $Ni_{50}Ti_{50}$, recoapte și călite, nu are nici un efect asupra transformărilor din ciclurile termice ulterioare. În Fig.6(b) se observă că transformarea martensitică inversă a fost întreruptă în A_c (337,1 K). Dacă încălzirea ar fi continuat s-ar fi obținut termograma trasată cu linie-punct, corespunzătoare transformării complete. Răcirea aplicată imediat după întrerupere (arest), până în M_f (punctul d) a dus la obținerea unei termograme ($a'bc'd$) cu pic exoterm diminuat, deoarece numai o parte din cantitatea totală de martensită s-a transformat în austenită în timpul încălzirii. Deci proporția de austenită care se transformă martensitic la răcire este diminuată. La încălzirea din cel de-al doilea ciclu, se observă că materialul și-a „amintit” temperatura la care a fost întreruptă transformarea martensitică inversă din ciclul precedent, deoarece termograma corespunzătoare ($f_c', g_c, h_c', h_c'', i_c, j_c$) are două picuri endoterme cu maximele în h' și h'' . La răcirea din cadrul celui de-al doilea ciclu se obține o termogramă (a_c, b_c, c_c, d_c) caracteristică unei transformări martensitice directe complete.

1.3.3.3. Efectul de memoria formei în dublu sens

Efectul de memoria formei în dublu sens (EMFDS) reprezintă redobândirea spontană atât a formei calde cât și a celei reci, la încălzire respectiv răcire. Cele două forme, reproduse la sfârșitul încălzirii și respectiv răcirii, nu sunt formele caldă și respectiv rece, inițiale, deoarece se caracterizează prin deformații mai mari. Pentru exemplificare, în Fig.7 este prezentată obținerea EMFDS în cazul unei lamele de 0,9 g, din AMF pe bază de Cu-Zn-Al, supusă ciclurilor de încălzire-răcire, cu încovoiere sub o sarcină de 300 g, aplicată la capătul liber.

Probele au fost obținute dintr-un aliaj $Cu_{73}Zn_{14}Al_{13}$, după laminare la cald pe o instalație experimentală specială, ce include și o cuvă de răcire. Imediat după laminarea

propriu-zisă, la 800°C, proba este împinsă de cilindrii de laminare în cuva de răcire, unde se produce călirea în apă. Probele laminate la cald și călite au avut dimensiunile finale de 0,5 x 4 x 50 mm și masa de 0,9 g.

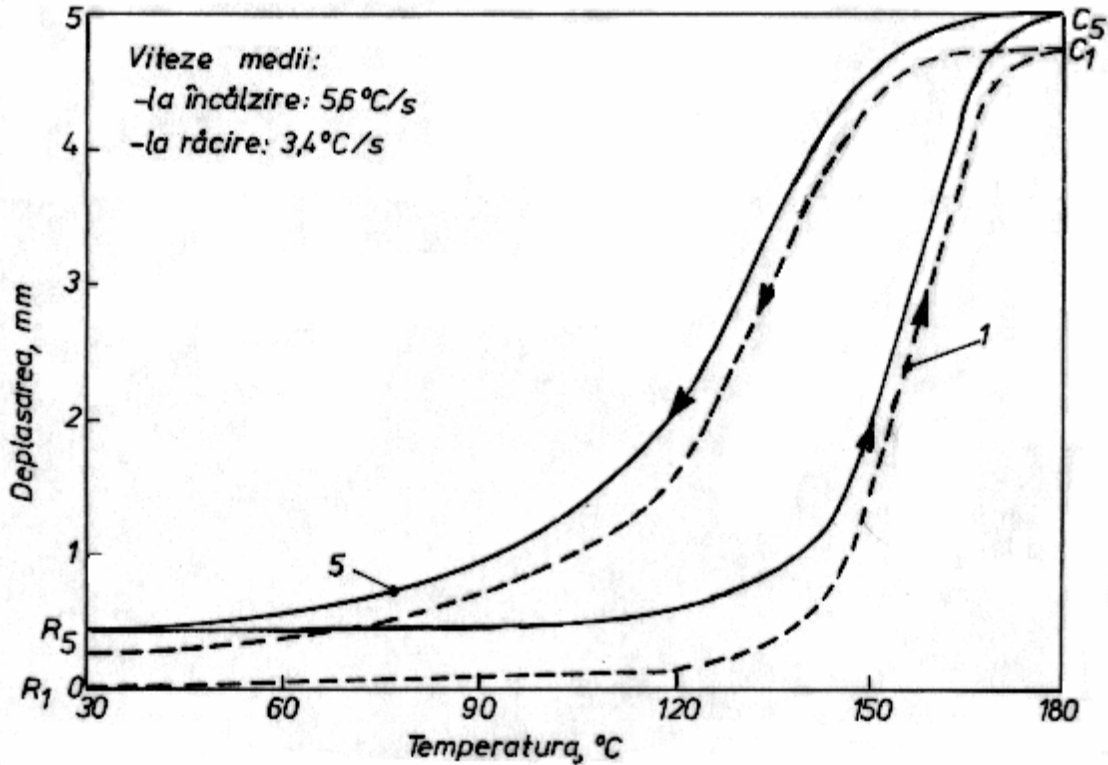


Fig.7 Evoluția deflectogramelor, de la primul la cel de-al cincilea ciclu, până la obținerea EMFDS, la încovoierea unei lamele de 0,9 g, din AMF pe bază de Cu-Zn-Al, sub efectul unei sarcini de 300 g, aplicată la capătul liber [31]

Se constată că atât forma rece cât și cea caldă (R_5 respectiv C_5), obținute în ciclul 5 căruia îi corespunde bucla închisă trasată cu linie continuă, sunt deplasate față de formele corespunzătoare primului ciclu, cu cca. 0,44 și respectiv 0,29 mm [31].

Pentru obținerea EMFDS este necesară aplicarea unui tratament termomecanic special, numit „educare”, ce constă din parcurgerea repetată a unui traseu în spațiul tensiune-deformație-temperatură. Se pot utiliza mai multe proceduri de educare cum ar fi [32]: 1-educare prin supradeformare în stare martensitică; 2-educare prin cicluri de memoria forme; 3-educare prin efect pseudoelastic [33]; 4- educare prin ciclare combinată EMF/PSE; 5- educare cu intervenția difuziei atomice [9] sau 6- educare sub tensiune constantă, ca în exemplul prezentat în Fig.7. Educarea sub tensiune constantă se

poate face prin mai multe variante de aplicare a sarcinii [34]: 1-numai la răcire; 2-numai la încălzire sau 3-pe întreg ciclul termic.

I.3.3.4. Efectul de memorie a formei complet rotunde

Efectul de memorie a formei complet rotunde (EMFCR) este asemănător EMFDS dar nu apare decât la AMF Ni-Ti care conțin peste 50,5 % at., Ni. Memoria formei complet rotunde presupune intervenția difuziei atomice deoarece aliajului i se imprimă o formă rotundă, în stare martensitică, după care este îmbătrânit în stare austenitică, fără a i se permite recuperarea formei calde. Tratamentul termic tipic, cu revenire reținută durează până la 50 de ore. La răcirea până în domeniul martensitic, după îndepărtarea constrângerii aplicate și eliberarea materialului, se costată curbarea în sens exact opus, astfel încât straturile exterioare, care erau comprimate, devin alungite și vice-versa. La ciclarea termică ulterioară între domeniile martensitic și austenitic materialul își modifică spontan forma între cele două moduri opuse de curbare [32].

Un exemplu de obținere a EMFCR, cazul unei lamele din AMF Ni₅₁Ti₄₉, este prezentat în Fig.8

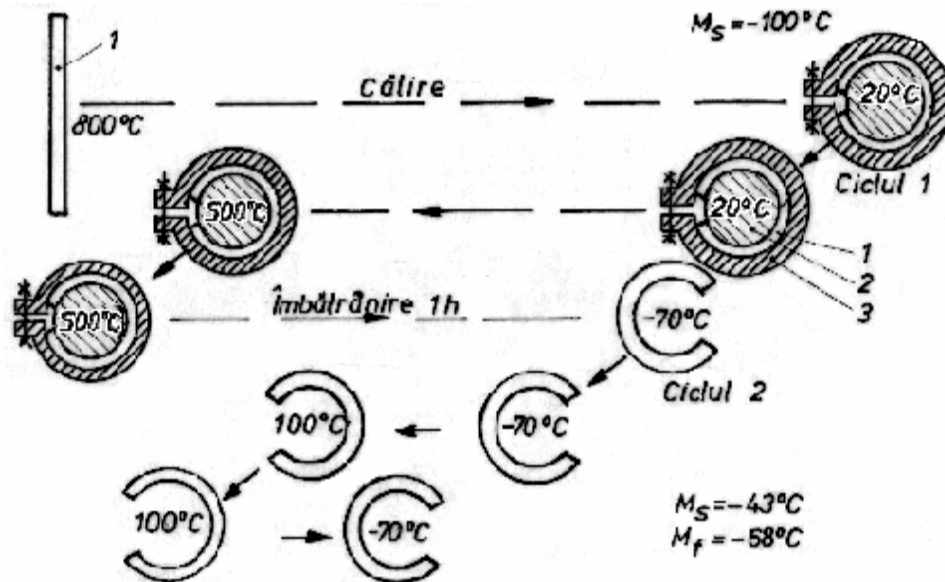


Fig.8 Ilustrare schematică e modului de obținere a efectului de memorie a formei complet rotunde (all round shape memory effect) la o lamelă din aliaj Ni₅₁Ti₄₉: 1-probă; 2-cilindru din oțel inoxidabil; 3-sistem tubular de fixare, din oțel inoxidabil [9]

La început, proba (1) este pusă în soluție la 800°C și călită până la temperatura ambiantă, când este încă în stare austenitică deoarece are punctul critic $M_s = -100^{\circ}\text{C}$. Apoi proba este curbată în jurul unui cilindru (2) și immobilizată în această poziție cu ajutorul unui sistem tubular de fixare (3). La începutul primului ciclu termic, întreg ansamblul este încălzit până la 500°C , unde este menținut timp de o oră. În ciclul 2 ansamblul este răcit până la -70°C unde proba este eliberată și se constată curbarea ei în sens opus. La încălzirea până la 100°C , proba se curbează din nou în sensul inițial. Reluarea răcirii, până la -70°C , indică redobândirea formei reci, deci în timpul ciclării termice proba își va modifica succesiv forma între cele 2 moduri opuse de curbare [9].

I.3.4. Mecanismul memoriei termice

Memoria termică este legată de modificarea formei în urma variației temperaturii sau de „memorarea” temperaturii de întrerupere a ciclului termic precedent. Deoarece memoria termică include EMF, EMAT, EMFDS și EMFCR, în continuare se vor prezenta mecanismele fiecăruia dintre aceste patru efecte.

I.3.4.1. Mecanismul EMF, care este cel mai important fenomen de memoria formei, va fi prezentat la nivel macro și microscopic.

Redobândirea formei calde (ϵ_a) prin încălzire, poate fi explicată, *din punct de vedere macroscopic*, prin modificarea rigidității AMF, după cum s-a ilustrat în **Fig.9**.

La început, materialul a fost încărcat în domeniul martensitic ($T_1 < A_s'$) până la tensiunea σ , de-a lungul curbei OAB. Analizând alura acestei curbe și poziția punctului B, se poate considera că acesta se află în domeniul elastic al MIT. Deci materialul aflat în stare martensitică a fost alungit până la ϵ_m , sub efectul unei tensiuni σ . Odată cu încălzirea de la T_1 la T_2 , pe traiectoria BDE aflată la tensiunea $\sigma = \text{ct.}$, se produce transformarea martensitică inversă (reversia martensitei) materialul ajungând în stare complet austenitică. ($T_2 > A_f'$). Austenita fiind mult mai rigidă decât martensita, se deformează numai cu ϵ_a , sub efectul tensiunii σ . În concluzie, materialul se scurtează de la ϵ_m la ϵ_a , diferența dintre cele două alungiri fiind tocmai valoarea EMF. Fiind vorba

despre o deplasare cu învingerea tensiunii σ , exemplul prezentat în Fig.9 este un EMF generator de lucru mecanic.

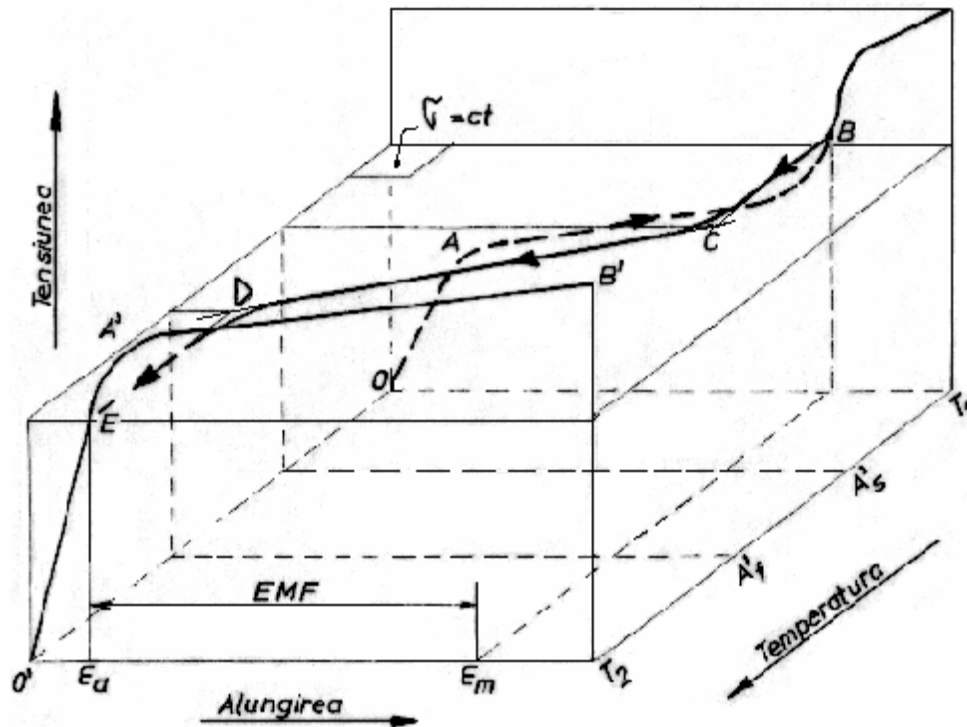


Fig.9 Evidențierea originii macroscopice a EMF, prin intermediul diferenței de rigiditate dintre martensită și austenită

Deci *originea macroscopică a EMF* este rigiditatea superioară a austenitei.

Pentru a descrie *originea microscopică a EMF*, trebuie să se pornească de la caracterul auto-acomodant al martensitei termoelastice. În urma răcirii unui AMF până la temperaturi situate sub M_f , în material se formează mai multe domenii martensitice, cu plane habitale diferite (dar echivalente din punct de vedere cristalografic) care se numesc *variante*.

După cum s-a arătat în Fig.9, variantele sunt dispuse câte 4, formând astfel un grup auto-acomodant [9]. Întreaga transformare poate fi prezentată drept formarea secvențială de grupuri autoacomodante de variante de plăci de martensită, cu dimensiuni descrescătoare. S-a arătat că atât la martensitele 2H [36] cât și la cele 9(18)R [58], numărul maxim al variantelor de plăci de martensită este de 24. Deoarece perechile de variante de plăci de martensită trebuie să se încadreze în volumul oferit de matricea austenitică, ele se dispun simetric, două câte două, acomodându-se prin maclare. Mecanismul EMF la nivel microscopic este schițat în **Fig. 10**.

În Fig. 10, variantele de martensită acomodate prin maclare s-au notat cu M^+ și M^- . La aplicarea unei tensiuni mecanice, cresc numai variantele M^+ care sunt cel mai favorabil orientate în raport cu axa tensiunii aplicate. Din punct de vedere microscopic, se poate considera că există o infinitate de forme reci dar numai o singură formă caldă, spre care tinde aliajul în timpul producerii transformării martensitice inverse (reversia martensitei), atunci când rețeaua cristalină revine la forma inițială.

În timpul reversiei, „contractarea” plăcilor de martensită se produce în ordine exact inversă creșterii lor, astfel încât ultima placă formată la sfârșitul răcirii este prima care se transformă în austenită la începutul încălzirii.

După încălzire, se obține austenita retransformată ($A_{\text{retr.}}$), care este identică cristalografic cu austenita inițială (A_i). Diferența dintre aceste două tipuri de austenită este că cea retransformată păstrează urme ale limitelor de macle de acomodare ale variantelor de martensită.

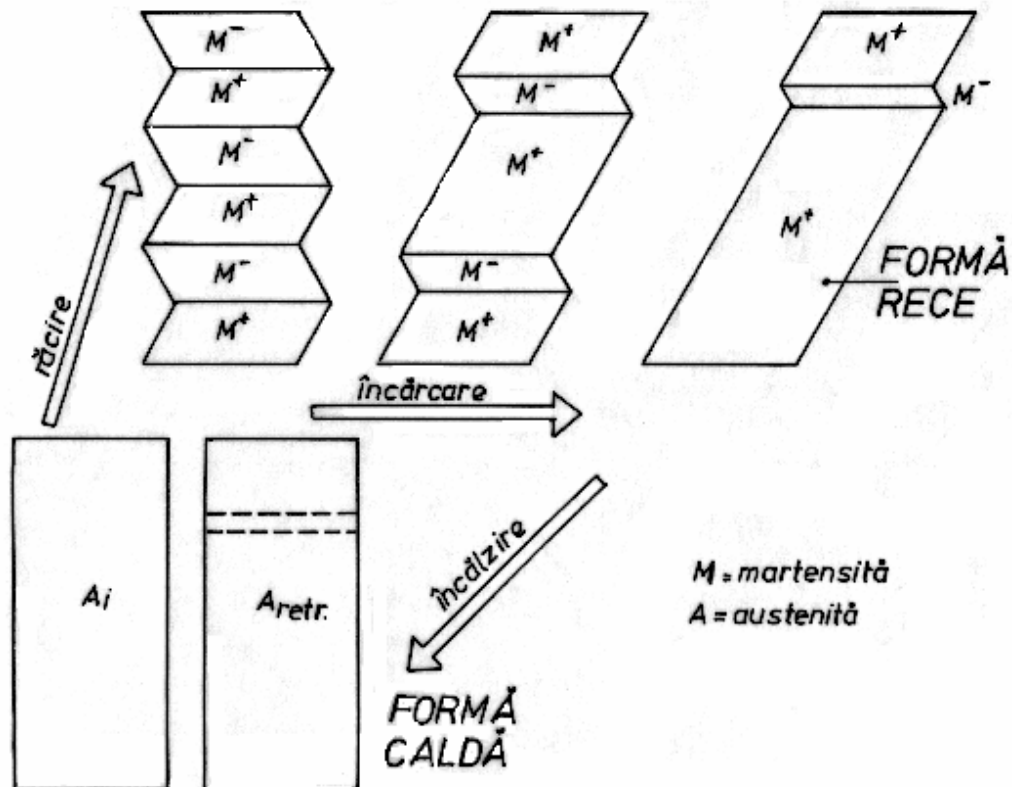


Fig.10 Evidențierea originii microscopice a EMF, prin schimbarea morfologiei fazelor, în cadrul unui ciclu răcire-deformare-încălzire [9]

Deci *din punct de vedere microscopic, originea EMF* este gradul mai scăzut de simetrie al martensitei în raport cu austenita. Redobândirea formei calde nu va mai fi completă atunci când intervine alunecarea, ca mod de deformare plastică, la imprimarea formei reci. Pentru recuperarea integrală a formei calde, trebuie asigurată „reversibilitatea cristalografică” a transformării, ceea ce implică redobândirea atât a structurii cristaline cât și a orientării cristalografice [9, 7]. În plus, matricea austenitică trebuie să fie menținută în domeniul elastic.

I.3.4.2. Mecanismul EMAT pornește de la faptul că întreruperea la T_A ($A_s < T_A < A_f$) a transformării martensitice inverse, din timpul încălzirii, împarte cantitatea totală de variante de plăci de martensită, care se obțin la sfârșitul răcirii ulterioare, în două „populații”: 1-populația primară (reprezentată de martensita care nu a apucat să se transforme în austenită din cauza întreruperii) și 2-populația secundară care s-a obținut după răcirea austenitei retransformate. Cele două populații diferă din punct de vedere al energiei elastice de deformație, înmagazinată în austenită.

I.3.4.3. Mecanismul EMFDS se bazează pe cumularea rigidității superioare a austenitei (necesară pentru redobândirea spontană a formei calde prin încălzire, în cadrul EMF) cu prezența dislocațiilor orientate din austenită (care favorizează redobândirea formei reci, la scăderea temperaturii). EMFDS a fost mediatizat pentru prima dată a Simpozionul Internațional de Efecte și Aplicații cu Memoria Formei, desfășurat la Toronto, în 1975 [37]. Baza microstructurală a EMFDS a fost reprezentată schematic în **Fig.11**, în cazul unui AMF policristalin, cu morfologie tip diamant.

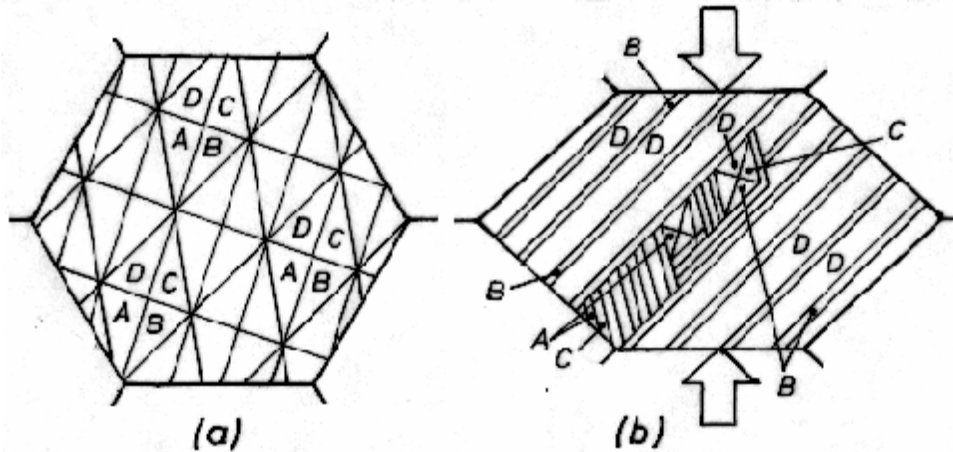


Fig.11 Reprezentare schematică a transformărilor microstructurale în cadrul EMDFS la un AMF policristalin cu morfologie tip diamant: (a) subdivizarea fostului grăunte austenitic în grupuri de 4 variante de plăci de martensită; (b) reorientarea sub tensiune a plăcilor de martensită care se transformă în variantele B și D, cele mai favorabil orientate [32]

Fig.11(a) prezintă modul în care este subdivizat grăuntele austenitic inițial, în grupuri autoacomodante de câte patru variante de plăci de martensită termoelastică. Fig.11(b) ilustrează modul în care se produce reorientarea plăcilor de martensită sub efectul unei tensiuni aplicate, σ . Ca și în Fig.3, variantele orientate în mod nefavorabil (în cazul de față A și C) sunt demaclate parțial, în timp ce variantele orientate favorabil (B și D) tind să se dezvolte pe întreg grăuntele cristalin. Se observă că varianta cea mai favorabil orientată este D, care ocupă cea mai mare suprafață. La încălzire se produce reversia martensitei care se transformă în austenită odată cu producerea EMF însă răcirea duce doar la obținerea microstructurii nedeformate din Fig.11(a), fără a fi însoțită de modificare de formă. Pentru obținerea spontană a formei reci, trebuie aplicat un tratament termomecanic de educare. În timpul educării, se produce reversia repetată a martensitei însoțită de deplasarea interfeței A/M dinspre austenită spre martensită. În deplasarea ei, interfața A/M captează și îngrămădește de-a lungul ei dislocațiile de compensare (care au rolul de a asigura coerența martensitei termoelastice cu austenita). În felul acesta se dezvoltă densități foarte mari de dislocații care, atunci când ating o valoare critică, se relaxează prin eliberarea unor așa-numite „dislocații emisar” orientate [38]. Deoarece relaxarea se produce în mod periodic, după un număr aleatoriu de cicluri, în austenită rămân „păduri de dislocații” orientate, dispuse la distanțe aproximativ egale și intercalate

cu zonele dezordonate. Rolul acestor dislocații orientate, la formarea preferențială a martensitei la răcire, este ilustrat în Fig.12.

Fig.12(a) arată că, în urma răcirii sub M_f , se pot forma mai multe variante de plăci de martensită. În cazul de față s-au luat în considerație doar variantele M^+ și M^- . Fig.12(b) ilustrează reorientarea celor două variante sub efectul tensiunii aplicate, la temperaturi sub M_f . Se observă că, sub efectul componente tangențiale a tensiunii (τ), se dezvoltă doar varianta cea mai favorabil orientată, M^+ , în timp ce M^- este demaclarată parțial. Reorientarea cristalografică este însoțită de acumularea de dislocații orientate care se păstrează și în austenită, la $T > A_f$, Fig.12(c). La răcirea din cadrul celui de-al doilea ciclu termic are loc germinarea și creșterea preferențială a martensitei care păstrează orientarea dislocațiilor. Formarea structurii martensitice orientată preferențial, din Fig.12(d) este însoțită de redobândirea spontană a formei reci și stă la baza mecanismului EMFDS [39].

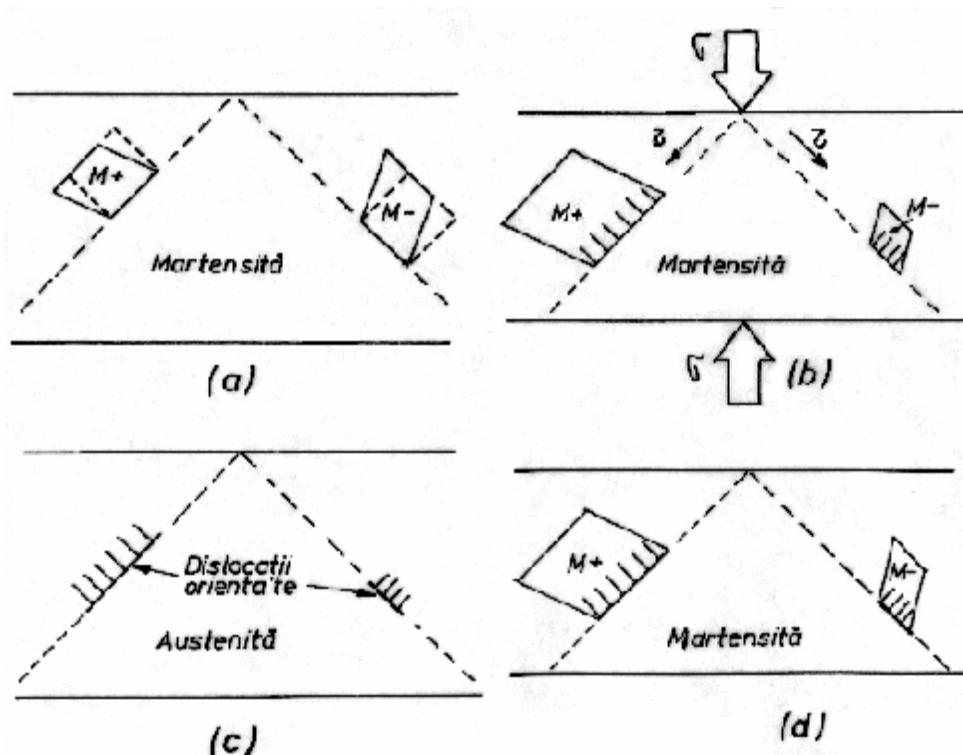


Fig.12 Ilustrare schematică a mecanismului EMFDS: (a) formarea a 2 variante de plăci de martensită termoelastice, în urma răcirii până sub M_f ; (b) formarea martensitei induse prin tensiune, însoțită de creșterea variantei M^+ și demaclararea parțială a variantei M^- , odată cu obținerea

forme reci, sub M_f ; (c) reversia martensitei în austenită, în care se păstrează dislocațiile orientate, concomitent cu redobândirea forme calde, în urma încălzirii peste A_f ; (d) germinarea preferențială a martensitei, la răcire, după cel de-al doilea ciclu, odată cu redobândirea forme reci, la răcire sub M_f [39]

I.3.4.4. Mecanismul EMFCR bazează pe fenomenul de precipitare care se produce în timpul îmbătrânirii, cu revenire reținută în stare austenitică. Formula stoechiometrică a precipitatului format a fost identificată drept $Ti_{11}Ni_{14}$, ceea ce înseamnă aproximativ Ti_2Ni_3 . Interacțiunea dintre precipitatele $Ti_{11}Ni_{14}$ și matricea austenitică este reprezentată schematic în **Fig.13**.

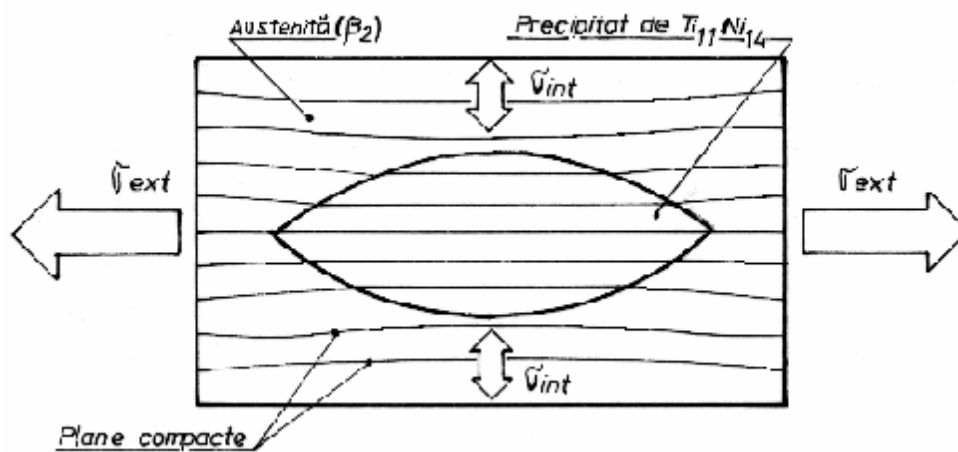


Fig.13 Ilustrare schematică a mecanismului EMFCR prin interacțiunea dintre precipitatele coerente de $Ti_{11}Ni_{14}$ și matricea austenitică de β_2 [9]

Atunci când iau naștere într-o probă austenitică deformată, precipitatele de $Ti_{11}Ni_{14}$, care sunt coerente cu matricea, au o asemenea orientare încât prin apariția lor contribuie la reducerea tensiunilor interne din austenită. Cu alte cuvinte, precipitarea este însoțită de generarea unei tensiuni interne care se opune tensiunii externe, aplicată materialului. În exemplul ilustrat în Fig.13, s-a considerat o tensiune externă, aplicată, de întindere (σ_{ext}). Se observă că tensiunea internă (σ_{int}), creată prin formarea precipitatului, este tot de întindere dar este dispusă perpendicular pe axa tensiunii externe, astfel încât efectul ei constă din scurtarea materialului.

La răcire, se formează acele variante de martensită care sunt favorizate de tensiunile interne de întindere (σ_{int}) dispuse pe o direcție perpendiculară pe axa deformației austenitei. Deci răcirea produce deformarea materialului martensitic în

direcție exact opusă deformației din austenită. În felul acesta, deși nu are o valoare mai mare de cca. 2 %, EMFCR produce modificarea succesivă a curburii probelor subțiri din AMF Ti-Ni (cu peste 50,5 % at. Ni) atunci când sunt ciclitate termic între domeniul austenitic și martensitic [9].

Cap.II. Materiale ceramice cu memoria formei

Pornind de la ideea că transformarea martensitică a fost observată și într-o serie de materiale ceramice –cum ar fi titanajii de stronțiu (SrTiO_3) și de bariu (BaTiO_3) sau bioxidul de zirconiu (ZrO_2) – s-au căutat modalități de evidențiere și fructificare a unor fenomene de memoria formei și pe această clasă de materiale.

Principala deosebire, față de transformarea martensitică termoelastice este forfecarea foarte redusă de la transformare, care este de ordinul a 10^{-5} , deci cu 2-3 ordine de mărime mai mică decât la AMF [40]. La materialele ceramice a fost dezvoltat un concept nou de „memoria formei”: transformările de fază induse termic sau prin tensiune fiind înlocuite prin variația deformării elastice produse de transformarea de fază indusă de câmpul electric. Deoarece aceste fenomene fac parte din efectele piezoelectric și electrostrictiv, materialele respective sunt considerate drept piezoelectrice și respectiv electrostrictive și nu drept materiale ceramice cu memoria formei, fiind prezentate în capitolele 3 și respectiv 4.

Primul material ceramic mediatizat, cu memoria formei, este bioxidul de zirconiu (ZrO_2) sau zirconia. Acesta poate exista sub forma a trei stări alotropice: cubic (c), tetragonal (t) și monoclinic (m). Transformarea tetragonal→monoclinic se produce începând de la 1150°C [41] și până la 880°C și este de tip martensitic, asemănătoare tranziției din aliajele metalice [9]. Deoarece această transformare este însoțită de o creștere de volum de cca. 3 %, producerea ei duce la fisurarea bioxidul de zirconiu pur. Pentru reducerea tendinței de fisurare se practică alierea cu oxizi stabilizatori (de exemplu Y_2O_3 sau CeO_2) care inhibă transformarea martensitică permițând aducerea fazei tetragonale până la T_{amb} .

În urma alierii cu *cantități relativ mari* de Y_2O_3 , cea care este adusă până la T_{amb} este faza cubică. La *cantități intermediare* (cca. 6 % mol. Y_2O_3) se obține ZrO_2 parțial stabilizat (PSZ – partially stabilized zirconia) care conține toate cele trei stări alotropice – cubic (c), tetragonal (t) și monoclinic (m). PSZ este tratat termic în domeniul bifazic, $t + c$, ceea ce duce la precipitarea unor particule fine de fază tetragonală. În timpul răcirii ulterioare până la T_{amb} , o parte dintre precipitatele tetragonale se transformă martensitic în faza m . Această inhibare a transformării martensitice a fost atribuită reacțiunii elastice

a matricei cubice, care se opune creșterii de volum ce însoțește transformarea. Inhibarea este cu atât mai puternică cu cât precipitatele tetragonale sunt mai mici. Astfel de precipitate tetragonale, cu granulație sub 1 μm , se formează în urma alierii cu *cantități mici* de Y_2O_3 (cca. 3 % mol.). Din cauza gradului ridicat de inhibiție și a cantității mici de Y_2O_3 , se obțin numai policristale de bioxid de zirconiu tetragonal (TZP – tetragonal zirconia polycrystals). Atât PSZ cât și TZP se caracterizează prin reziliență mult mai ridicată decât majoritatea materialelor ceramice, datorită transformării martensitice ($t \rightarrow m$) ce acționează prin intermediul a 2 mecanisme durificatoare: microfisurare și transformare.

Durificarea prin microfisurare se bazează pe microfisurile produse de transformarea martensitică a unei cantități limitate de precipitate tetragonale. Aceste microfisuri acționează ca bariere în calea fisurilor mari ce se propagă prin material, descărcând o parte din tensiunea superficială a acestora, prin încovoiere și turtirea capetelor ascuțite [41].

Durificarea prin transformare are cea mai mare eficiență datorită frânării deplasării fisurilor prin intermediul tensiunii de comprimare ce însoțește transformarea martensitică. După cum s-a arătat, la răcire, o parte dintre particulele tetragonale se transformă martensitic, producând fisurarea materialului. Atunci când aceste fisuri, în timpul propagării prin material, întâlnesc alte particule tetragonale (care sunt în stare metastabilă) câmpul lor de tensiuni induce transformarea martensitică și în particulele respective. Creșterea de volum specific, corespunzătoare acestei transformări martensitice indusă prin tensiune, dă naștere unei tensiuni de comprimare în capătul fisurii care se propagă. În urma acestei interacțiuni, propagarea fisurii este încetinită sau chiar blocată.

Principalul avantaj al durificării prin transformare, în contrast cu durificarea prin microfisurare, constă din păstrarea rezistenței mecanice și modulului de elasticitate la valori acceptabile (aprox. 82 MPa și respectiv 172 GPa) în paralel cu asigurarea unei reziliențe ridicate (până la 25 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$).

La materialele ceramice pe bază de bioxid de zirconiu, care au granulații reduse (sub 10 μm) și sunt deformate cu viteze foarte mici (cca. 10^{-4}s^{-1}) la temperaturi mai mari decât jumătate din temperatura de topire, s-a observat apariția superelasticității. Astfel, la bioxidul de zirconiu tetragonal stabilizat cu ytriu, (Y-TZP, yttrium-stabilized tetragonal

zirconia), s-au obținut grade de deformare de până la 78 % la comprimare și 160 % la tracțiune [42].

Bioxidul de zirconiu stabilizat cu ytriu este intens studiat atât ca senzor de oxigen cât și ca element de ranforsare a materialelor compozite cu matrice ceramică.

Rezultate și mai spectaculoase, legate de fenomenele de memoria formei, s-au obținut prin stabilizarea bioxidului de zirconiu cu bioxid de ceriu. Pe TZP stabilizat cu CeO_2 (Ce-TZP) s-au putut pune în evidență atât memoria termică cât și cea mecanică. Un exemplu de evidențiere a EMF la Ce-TZP este prezentat în **Fig.14**

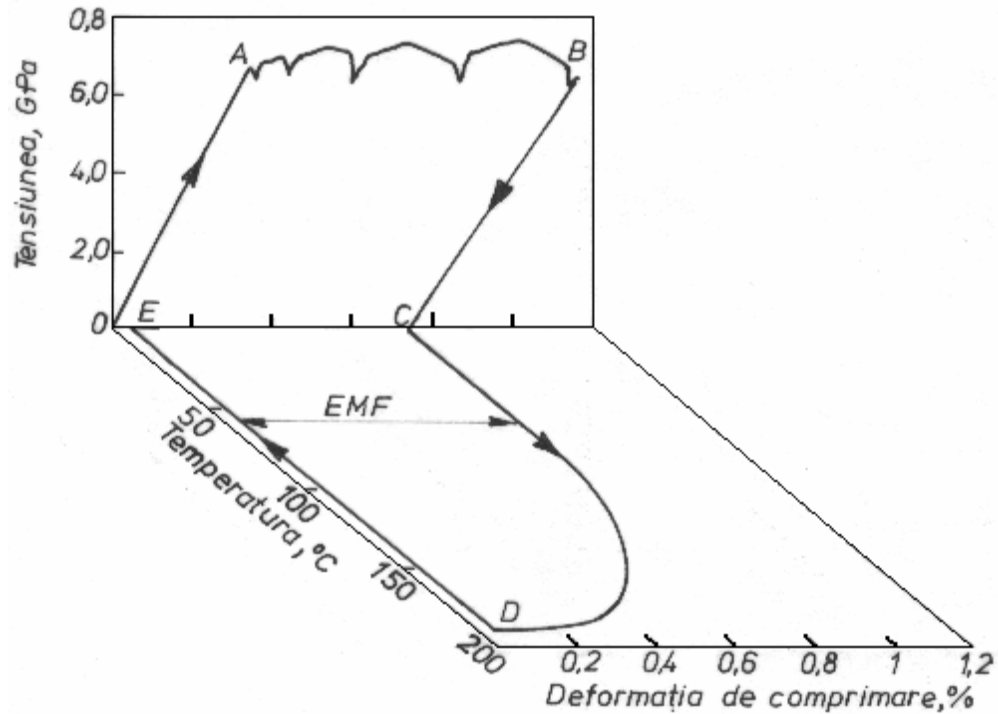


Fig.14 Evidențierea EMF la Ce-TZP policristalin, supus la compresiune uniaxială la temperatura ambiantă [43]

Probele policristaline au fost comprimate la T_{amb} până la 0,7 GPa, unde s-au obținut un palier al tensiunii, AB, cu o curgere aparentă de cca. 0,8 % și cu serății specifice fenomenelor de maclare ca, de exemplu, în **Fig.14**. După descărcarea, BC, a rezultat o comprimare permanentă de cca. 0,7 %. În timpul încălzirii ulterioare, CD, între 60 și 186°C s-a produs recuperarea lungimii inițiale printr-un EMF cu o proporție de 95

% [43].

Principalele avantaje ale materialelor ceramice cu memoria formei sunt: (i) viteză de reacție de ordinul ms; (ii) control ușor al formei prin intermediul curentului electric, fără generare de căldură; (iii) consum energetic redus, de ordinul W și (iv) compactitate ridicată.

Transformarea de tip martensitic din titanati, indusă prin câmp electric, este de tip araelectric-feroelectric sau feroelectric-antiferoelectric. In continuare vor fi prezentate doua tipuri de noi polimeri pe baza de siliciu, care au proprietatea de a fi precursori pentru materiale ceramice si anume, polisilani si ciclocarbosiloxani .

II.1. Polisilani ca precursori pentru materiale ceramice

Materialele ceramice sunt utilizate în prezent pe scară largă în majoritatea domeniilor de activitate, de la protetica medicală până la tehnica aerospațială. Din acest motiv, obținerea lor la scară industrială, constituie unul din principalele obiective de interes în cercetarea științifică. Dintre materialele ceramice cu proprietăți calitativ superioare se disting cele pe bază de siliciu și în special cele cu structură β -SiC deoarece acestea au rezistența termică și mecanică excepționale.

Materialele ceramice cu structură β -SiC pot fi obținute direct din SiO₂ și grafit la presiuni și temperaturi foarte înalte. Existența unor inconveniente de ordin tehnic legate de imposibilitatea turnării materialului în forme, au condus către necesitatea adoptării unei alte soluții. Aceasta s-a ivit în momentul în care un grup de cercetare japonez condus de profesorul Yajima a publicat lucrări legate de posibilitatea obținerii de fibre și fire ceramice de tip β -SiC printr-o metodă care în prezent îi poartă numele. În cadrul acestui proces, materialul ceramic se obține cu ajutorul unor precursori macromoleculari pe bază de siliciu (polisilani, polycarbosilani). Deoarece aceștia pot fi astfel proiectați încât să conducă la un randament în material ceramic cât mai bun, în prezent se fac eforturi importante pentru optimizarea structurală a polisilanilor precursori încă din etapele de sinteză.

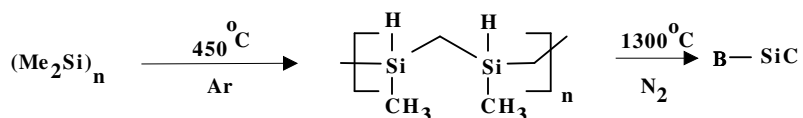
Cercetările prezentate de colectivul de autori au permis obținerea unei serii de polisilani copolimeri cu grupe Si-H reactive și au demonstrat eficacitatea utilizării lor ca precursori pentru materiale ceramice SiC.

II.1.1. Despre structura și proprietățile polisilanilor

Primii polisilani au fost cei preparați de Kipping în anii '20 [44] prin condensarea difenildiclorosilanului cu sodiu metalic. Acest material înalt cristalin a prezentat puțin interes științific fiind insolubil, infuzibil și neprelucrabil.

După aceste prime încercări domeniul a rămas neexplorat 25 ani, până când Burkhard a descris prepararea, printr-o metodă similară, a celui mai simplu derivat dialchilic: polidimetilsilanul [45]. În acest articol $(\text{Me}_2\text{Si})_n$ a fost caracterizat ca o pulbere albă, insolubilă în solvenți organici și care se descompune fără să se topească la temperaturi de peste 250°C . Descrierea lui Burkhard, deși foarte corectă, a descurajat, contribuind la neglijarea acestor polimeri timp de aproape 30 ani.

Începând cu 1975 Yajima și colaboratorii au mărit interesul pentru polimerii silanici descoperind transformarea polidimetilsilanului la temperaturi ridicate în fibră Si-C având la bază următorul proces [46-49] (Schema 1) :



Schema 1

Policarbosilanul intermediar este un material solubil, putând fi prelucrat în fibră și filme.

Puțin după aceasta, în 1979, Wesson și Williams au descris prepararea polidimetilsilanului din monomer înalt purificat [50] dar și acest polimer era puțin solubil în solvenți organici.

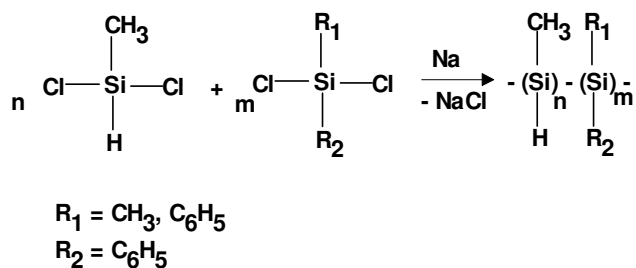
După un an, în 1980, Wesson și Williams [51] au prezentat sinteza unor copolimeri statistici solubili conținând subunități dimetilsililene în combinație atât cu etilmetsililena cât și cu metil-n-propilsililena. Aceste materiale deși solubile în solvenți organici prezentau slabe proprietăți de formare de filme și din această cauză au fost puțin studiate.

Aceiași autori [52] au arătat apoi că se pot prepara blocopolimeri solubili care formează filme prin cuplarea diferiților oligomeri α,ω -diclorosilanici cu 1,5-dilitiudecafenilpentasilan. Procesul se desfășoară cu randamente de 30-35%, obținându-se blocopolimeri cu mase moleculare mari ($M_n = 5000 - 10000$).

În 1981 West și colaboratorii [53-55] au descris prepararea unui copolimer solubil plecând de la metilfenildiclorosilan și dimetildiclorosilan pe care l-au numit polisilastiren prin similitudine cu polistirenul. În funcție de raportul monomerilor, acest material era solubil în solvenți organici iar masele moleculare atingeau 1000000.

În același timp Trujillo [56] a descris prepararea unui homopolimer solubil prin condensarea metilfenildiclorosilanului cu sodiu metallic în dodecan la reflux cu randamente de aprox. 60%. Acest material avea o distribuție îngustă a masei moleculare și conținea cantități de materiale insolubile datorate reticulărilor.

O contribuție importantă în acest sens s-a realizat prin lucrările legate de obținerea de copolisilani funcționali utilizând metoda de cuplare Wurtz [57] (Schema 2). Astfel pe această cale s-a reușit sinteza de copolihidrosilani cu secvențe difenil- și metil(fenil) cu randamente bune și cu mase moleculare mari. Prezența grupei funcționale Si-H în produsul final a fost pusă în evidență prin analize spectrale IR, ¹H-RMN, ¹³C-RMN și UV, iar datele obținute au confirmat structurile presupuse.



Schema 2

Aceste studii de pionierat au sugerat că polimerii silanici cu mase moleculare mari pot fi solubili și prelucrabili de unde interesul deosebit pentru aceste materiale și în prezent. Prin studiul lor se urmărește o mai bună înțelegere a proprietăților și caracteristicilor polisilanilor precum și descoperirea utilității lor în domenii ale tehnologiei de vârf: precursori pentru materiale termorezistente cu structură β-SiC, polimeri fotoconductori, medii de transport de sarcini, inițiatori în polimerizările vinilice, ș.a.

II.1.2. Proprietățile fizice

II.1.2.1. Structură și cristalinitate

Deoarece este vorba de o legătură între atomi cu electronegativități egale ar trebui ca ea să fie lipsită de caracter ionic. Totuși marea majoritate a reacțiilor legăturii Si-Si sunt ionice și se realizează prin atac nucleofil la atomul de siliciu.

Energia relativ mică a acestei legături, 51 kcal/mol constituie explicația stabilității termice mici și a descompunerii ușoare prin comparație cu legătura C-C (83 kcal/mol). Diferența mare între energia de disociere a legăturii și energia de legătură poate fi explicată dacă se are în vedere diferența de energie între radicalul liber silil și grupul silil în forma sa legată.

Lungimea legăturii Si-Si determinată cu ajutorul difracției electronice este în mare aceeași ca și în siliciul elementar: 2.32 Å.

Investigațiile realizate prin spectroscopie Raman și difracție electronică indică faptul că molecula se poate roti liber în jurul axei Si-Si probabil ca o consecință a lungimii ei mari. Totuși cercetări ulterioare au arătat că această rotație este limitată și că există o serie de poziții de echilibru. Această concluzie este sprijinită și de rezultatele analizei spectrale IR. Astfel, mărimea barierei de rotație depinde de interacțiunile și de distanța interatomică dintre substituenți.

Caracteristicile legăturii Si-Si sunt legate de proprietățile ei electronice și de starea fundamentală. Studiul acestora s-a realizat la început cu metode de calcul cuantic din cele mai simple și au contribuit la elaborarea principiilor fundamentale de înțelegere a remarcabilei structuri electronice delocalizate a polisilanilor. Aceste calcule s-au efectuat pe modele moleculare ale oligosilanilor cu până la 40 de atomi de siliciu în moleculă.

Formarea legăturii în polisilani poate fi descrisă pornind de la modele cu lanțuri relativ mici și apoi extrapolând la mase moleculare mari. Acestea au la bază un set de orbitale hibride sp^3 localizate pe atomii de siliciu orientate către vecinii lor : orbitali 1s ai hidrogenului sau alți orbitali corespunzători de la alți substituenți (de exemplu sp^3 de la un carbon metilic).

Astfel, prin analogie cu polienele s-a demonstrat existența unei interacțiuni între 2 orbitale hibridizate sp^3 responsabili pentru formarea legăturii σ între atomii de siliciu (vicinali) și a unei alte interacțiuni dintre orbitalii sp^3 geminali conducând la o

delocalizare a orbitalelor moleculare pe întreg lanțul asemănătoare sistemelor π electronice.

Când legăturile C=C din poliene sunt toate egale rezultă o delocalizare perfectă, iar când legăturile alternează componentele π electronice ale legăturilor duble vor fi parțial delocalizate. La polisilani, gradul de delocalizare electronică din lanț este funcție de raportul interacțiunilor geminale-vicinale.

Proprietățile polisilanilor depind în mare măsură de natura grupărilor pendante de la atomul de siliciu. Polimerii substituiți simetric $(R_2Si)_n$, sunt în general cristalini. Polisilanii cu lanțuri alchilice scurte, de până la 3 atomi de carbon, ca și multe din polisilarilene, au o cristalinitate atât de mare încât devin insolubile și infuzibile. Polimerii simetrici cu lanțuri alchilice lungi, n-butil sau mai mari, sunt de asemenea cristalini dar solubili în solvenți organici ca: hexan, benzen și eteri. Substituția asimetrică reduce puternic cristalinitatea, polisilanii devenind lichide cristaline sau amorfe.

Structura și conformațiile polisilanilor cristalini pot fi cercetate prin difracție cu raze X, spectroscopie IR sau Raman, precum și cu alte metode fizice [58]. Pentru polimerii cristalini s-au decelat 3 tipuri de conformații:

1. conformația trans, cu unghi de torsiune pe lanțul silanic de 180° .
2. helix 7/3 cu unghi de torsiune de 154° .
3. o conformație cu unghi diedral trans și gauche în lungul lanțului polimer.

Unii polimeri pot lua diverse structuri funcție de condiții. În mod evident diferențele dintre cele 3 conformații sunt mici și interacțiunile dintre lanțurile laterale determină care conformație este stabilă.

Mulți polimeri cristalini suportă o tranziție de fază reversibilă la o anumită temperatură, peste care devin parțial dezordonati și adoptă o structură mezofazică hexagonală colunară lichid-cristalină (hclq). În acest caz moleculele polimere formează coloane cu axele orientate hexagonal.

Această structură se regăsește și pentru unii polimeri care nu cristalizează $(EtSiBu)_n$. În final pentru o parte din polimeri s-au putut pune în evidență faze lichid-cristaline cu orientare mai slabă (nematice).

Pentru polimerii substituiți asimetric, gradul de împachetare este mai slab și cristalinitatea este redusă. Dacă diferențele de lungime a lanțului sunt mici apare doar o ușoară creștere a temperaturii de tranziție de fază. Astfel, de exemplu, $(HexSiHept)_n$ și

(HexSiPen)_n adoptă ambii structura de tip helq la temperatura camerei, dar suferă transformări la -50°C și -20°C.

II.1.2. 2. Absorbția UV și termocromismul

Ca rezultat al delocalizării electronilor σ , polisilanii prezintă absorbții puternice de tip $\sigma-\sigma^*$ în UV apropiat, de la 300 nm la 400 nm. Aceste excitări electronice și emisiile fluorescente corespunzătoare au fost intensiv investigate atât experimental cât și teoretic. Polisilanii pot fi considerați ca fiind formați dintr-o serie de segmente cromofore în conformație trans. Transferul de energie între segmentele lanțului polimer este rapid, și excitarea sa tinde să se concentreze pe lanțurile trans mai lungi.

Maximul de absorbție se deplasează către lungimi de undă mai mari o dată cu creșterea lanțului până la 40 atomi, peste acest punct λ_{\max} devine aproape constant.

Mulți polisilani suportă efecte de temperatură la absorbție cu λ_{\max} deplasându-se la lungimi de undă mai mari o dată cu scăderea temperaturii. Acest termocromism UV se observă atât la polisilanii solizi cât și la polisilanii în soluție. În general este de 2 tipuri:

- deplasare batocromă graduală a benzii de absorbție.
- tranziție termocromă bruscă în care banda dispare fiind înlocuită de o alta la energie mai joasă.

Absorbția UV depinde puternic de natura substituenților de la atomul de siliciu. În soluție, di-n-alkil-polisilanii prezintă o absorbție tipică la 350 nm. Ramificarea lanțului macromolecular conduce la creșterea lungimii de undă. De ex., λ_{\max} este de 340 nm pentru (PhSiMe)_n în soluție și aproximativ 400 nm pentru poli(diarilsililene). Maximul de absorbție este destul de sensibil la modificările de conformație ale lanțului. În general tranzițiile de fază vor fi însoțite de o tranziție termocromă bruscă.

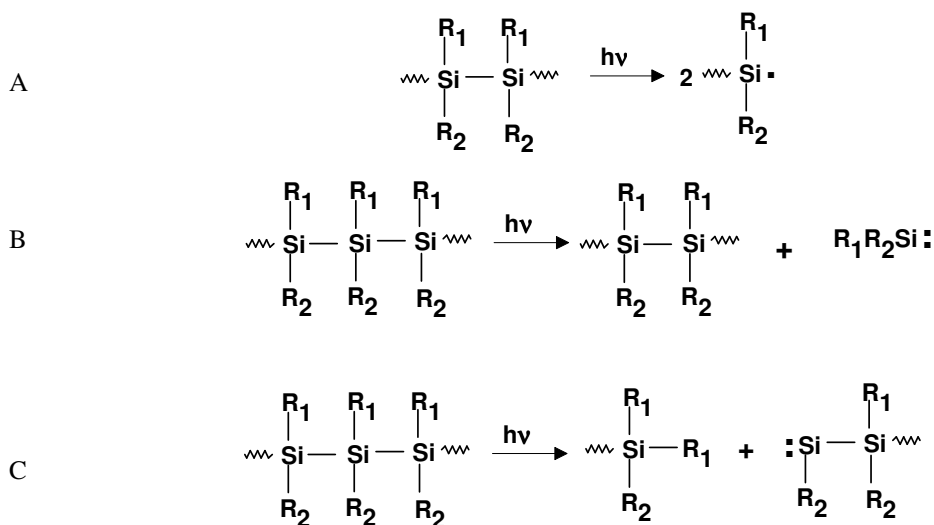
Tranzițiile în stare solidă de la polisilanii cristalini implică adoptarea unei conformații particulare de către lanțul principal ca urmare a cristalizării lanțurilor laterale.

Tranzițiile în soluție sunt foarte complexe și implică agregarea intramoleculară a lanțurilor polimere chiar și la diluții mari.

II.1.3. Proprietățile chimice

II.1.3.1. Fotodegradare. Polisilani fotoinițiatori

Starea de excitație σ^* a polisilanilor poate pierde energia prin reiradiere (fluorescență), aceasta constituind cea mai comună cale de dezactivare. Reacțiile fotochimice implică procese majore cu iradiere de energie la 254 nm ca de exemplu ruperea lanțului cu formare de radical silil (ec. A) și eliminare de sililene (ec.B). Un proces mai puțin semnificativ este ruperea lanțului cu migrare de substituent (ec.C). Eliminarea de sililene nu apare la iradierea cu fotoni de energie joasă (> 300 nm) procesul major fiind ruperea lanțului (Schema 3).



Schema 3

Sensibilitatea polisilanilor față de radiațiile UV poate fi îmbunătățită prin schimbarea substituenților de la siliciu și prin adăugare de agenți sensibilizatori care să accelereze fotodegradarea. Un polimer cu sensibilitate destul de mare este (p-BuC₆H₄SiEt)_n. Aditivii care măresc sensibilitatea cuprind compuși clorurați p-bis(triclorometil)benzen și 2,4,6-tris(triclorometil)triazină.

Radicalii produși prin fotoliză pot fi deasemenea utilizați pentru a cataliza alte reacții ca de exemplu polimerizarea unor acilați sau monomeri etilenici. Radicalii silil produși în prima fază adăunează la legătura dublă C=C pentru a iniția polimerizarea înlanțuită. Și în acest caz sensibilitatea redusă a polisilanilor constituie un factor limitant care poate fi depășit prin modificarea structurii. Marele avantaj al polisilanilor este în

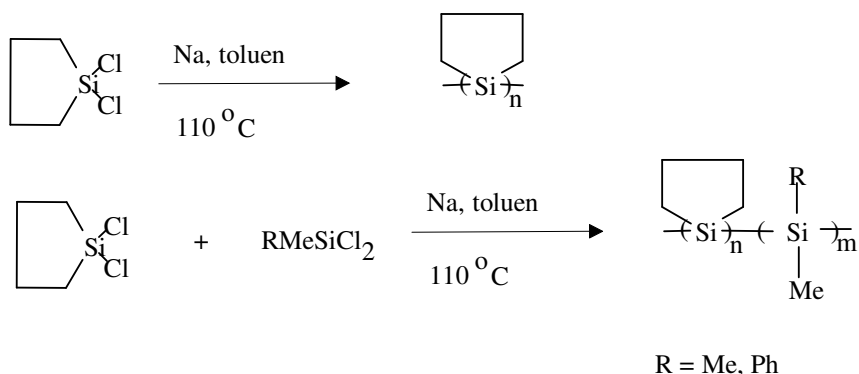
acest caz, mai slabă lor sensibilitate la oxigen comparativ cu alți fotocatalizatori radicalici.

II.1.3.2. Procese de reticulare

Reticularea polisilanilor este importantă la utilizarea acestora pentru materiale ceramice; dacă materialul nu este reticulat majoritatea siliciului se va volatiliza în timpul procesului de termoliză fără a se forma material Si-C. Fenomenul de reticulare este necesar și la utilizarea polisilanilor ca fotorezistori. Pentru îmbunătățirea reticulării chimice și fotoinduse a polisilanilor s-au dezvoltat o serie de metode.

II.1.3.2.1. Reticularea oxidativă: poli(ciclotetrametilensililenele)

Inelele silaciclopentanice sunt tensionate și suportă reacții de deschidere de ciclu la legătura Si-C cu destulă ușurință. După cum se arată în ec. de mai jos, polisilanii care includ acest grup pot fi obținuți utilizând ciclotetrametilendiclorosilan drept comonomer (Schema 4):

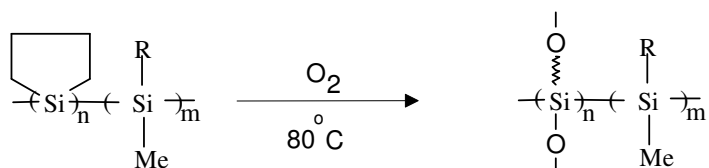


Schema 4

Aceștia se aseamănă cu alți polisilani homo- și copolimeri. Ei se deosebesc numai prin poziția maximului de absorbție în UV. Polisilanii ciclotetrametilnici absorb la lungimi de undă neobișnuit de scurte, 285 nm în homopolimer și copolimerul dimetilic în timp ce poli(dialchilsililenele) absorb la 300-315 nm. Această λ_{\max} anormală poate fi rezultatul unor efecte conformaționale datorate inelului tensionat.

Tensiunea anulară în acești polimeri se răsfrânge și sub forma unei reactivități anormal de mari față de oxigen. Când ei sunt încălziți în aer la aproape 80°C, are loc o oxigenare rapidă cu reticulare conducând la produși insolubili. Această reticulare

oxidativă are loc chiar la temperatura camerei deși mult mai încet. Spectrele IR ale polimerilor reticulați indică faptul că ei conțin în principal legături Si-O-Si și Si-O-C. Se crede că reticularea are loc prin reacții de deschidere de ciclu conform ec. (Schema 5) :

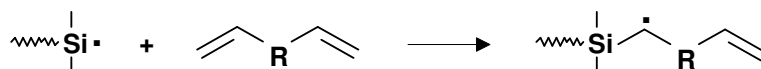


Schema 5-Fotoreticularea alchenilpolisilanilor

Grupele aril substituie în polisilani induc efectul de fotoreticulare. Acest efect este mai pronunțat pentru grupele olefinice. Astfel poli(ciclohexeniletil)metilsililenele suportă reticulări atunci când filme subțiri sunt expuse la lumina ultravioletă, preferabil cu $\lambda > 300$ nm. În procesul de fotoreticulare, radicalii silil adăunează la legătura dublă C=C fie din același lanț sau din lanțuri vecine, producând radicali carbon. Reacția se poate propaga prin adăune la o nouă legătură C=C conducând la o nouă reticulare.

O cale foarte simplă pentru reticularea unui polisilan este aceea de a-l amesteca cu un compus ce conține nesaturări multiple și apoi de a iniția formarea de radicali liberi termic sau fotochimic. Agenți de reticulare deosebit de reactivi s-au dovedit a fi tetravinilsilanul, 1,2-bis(trivinilsilil)etanul, 1,6-bis(trivinilsilil)hexanul, metilvinilciclotetrasiloxanul, 1,4-ciclooctadiena, 1,9-decadiena și trialil benzen-1,3,5-tricarboxilatul. În aceste condiții reticulează atât alchil cât și aril polisilanii.

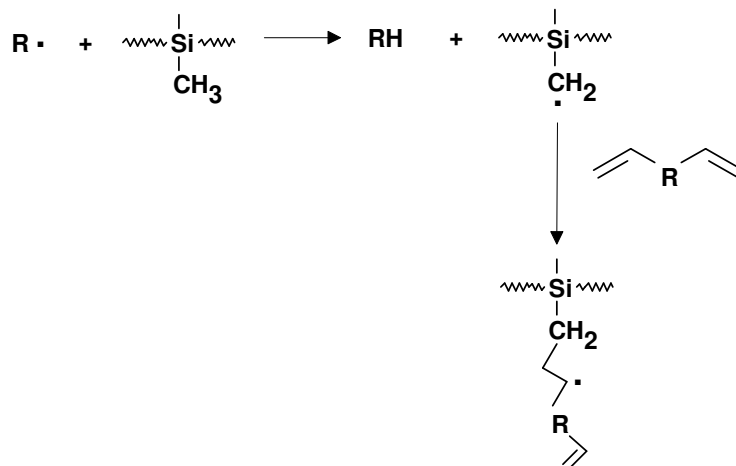
Reticularea fotochimică are loc probabil prin scindarea inițială a lanțului polisilanic cu formare de radicali care adăunează la legătura C=C a agenților de reticulare. Adăune produce reticulări și generează noi radicali carbon care pot provoca ulterior alte reacții de reticulare (Schema 6):



Schema 6

În inițierea radicalică termică, primii pași constau în adăune radicalilor inițiatori la legăturile duble din compuși polinesaturați sau din extragerea hidrogenului din grupele

organice ale polisilanului. De exemplu pierderea de hidrogen din grupele metil ale polisilanului va conduce la formarea de reticulări (Schema 7):



Schema 7

II.1.4. Proprietăți optice neliniare

Marea mobilitate a electronilor σ delocalizați conferă polisilanilor mari polarizabilități care conduc în final la proprietăți optice neliniare. Acest lucru face ca polisilanii să poată fi folosiți pentru fabricarea ghidajelor de undă și a altor diverse materiale optice utilizate în stocarea de date și transmisie.

Un alt fenomen neliniar observabil la polisilani îl constituie absorbția de 2 fotoni. În general acest tip de excitație decurge printr-o cale similară cu cea a absorbției unui singur foton, adică prin fluorescență și scindare de lanț. Totuși absorbția de 2 fotoni în filme groase de $(\text{Hex}_2\text{Si})_n$ produce birefringență permanentă în polimer. Această proprietate singulară a polisilanilor îi recomandă pentru utilizarea în fabricarea unor dispozitive de înaltă tehnologie cum ar fi circuitele integrate optice.

II.1.4.1. Conductivitate electrică și fotoconductibilitate

Polisilanii sunt izolatori, dar după o prealabilă oxidare cu AsF_5 , SbF_5 sau H_2SO_4 ei devin semiconductori. Transferul de electroni are loc probabil de la polimer la oxidant formând un cation radical, un “gol”, răspunzător pentru conductivitate. Cationii radicalici ai polisilanilor ciclici au putut fi identificați prin spectroscopie RES.

Polisilanii au proprietăți foarte bune ca materiale de transfer de sarcină. Această proprietate poate fi folosită la aparatele de fotocopiare. Viteza de migrare a sarcinilor

electrice nu depinde de natura substituenților indicând astfel faptul că ea are loc de-a lungul lanțului polisilanic.

În tabelul de mai jos se compară eficiența de migrare a sarcinilor polisilanilor cu a substanțelor utilizate în mod curent la fotocopiatoare (rășini policarbonat dopate cu triarilamine). Poli(fenilmetilsililena) este superioară acestui material standard iar polisilanii ce conțin triarilamine sunt chiar mai buni.

Tabel 3. Mobilitatea sarcinii și energia de activare pentru transportul de sarcină la polimerii electrofotografici

Polimer	Mobilitatea “golului” ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	Energia de activare (eV)
Polivinilcarbazol	10^{-8}	0.6
Policarbonat dopat cu amine	10^{-4}	0.3 - 0.7
Poli(fenilmetilsilan)	$> 10^{-4}$	0.28
(PhSiMe) _n dopat cu amine	10^{-3}	

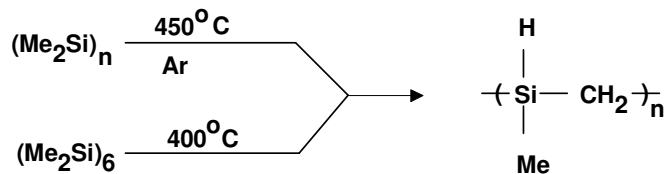
Aceste rezultate sugerează că polisilanii pot fi utilizați în viitor cu foarte bune rezultate la fotocopiatoare și în imprimare. Recent s-a pus la punct un nou sistem de imprimare bazat pe fotodegradare și transport de sarcină, sistem în care iradierea cu raze UV este utilizată pentru a crea un film blocant permanent pe suprafața polisilanului, care poate fi astfel utilizat de mai multe ori pentru imprimarea electrofotografică.

Polisilanii prezintă și fotoconductivitate intrinsecă tot datorită conducției prin “goluri” după iradiere. Recent s-a descoperit că (PhMeSi)_n dopat cu fulerene C₆₀ au o fotoconductivitate deosebit de ridicată. În acest caz grupele laterale aromatice sunt necesare pentru complexarea moleculei de C₆₀. Același polimer (PhMeSi)_n dopat cu complecși de Europiu (Eu³⁺) formează filme electroluminiscente ce pot fi utilizate pentru display-uri.

II.1.5. Materiale cu structură β-SiC

Procesul original pentru procesarea termică de materiale ceramice din precursori materiale polimere, a fost dezvoltat de Yajima și Hayashi. Materialele de plecare sunt fie poli(dimetilsililene) (Me₂Si)_n, sau compuși ciclici de tipul (Me₂Si)₆. Termoliza acestor materiale la 400 - 450°C conduce la o serie de schimbări complexe în care inserarea de

grupe CH₂ se realizează chiar pe lanțul principal Si-Si lăsând la siliciu atomi de hidrogen (Schema 8):



Schema 8

Acest produs este un material polimer cu denumirea generică de polycarbosilan. Partea solubilă în hexan a polycarbosilanului este fracționată pentru a se obține un material cu o masă moleculară de aproximativ 8000. Această porțiune este apoi topită și trasă în fire acestea fiind un amestec complex de material β-SiC cu Si-C amorf și dioxid de siliciu. Având o rezistență la rupere de 350 kg/mm² aceste fibre sunt printre cele mai tari materiale cunoscute. Fibre de acest tip sunt disponibile în cantități de ordinul kilogramelor și sunt distribuite de Nippon Carbon Company.

Grupul Yajima a descoperit de asemenea că polimerul carbosilanic produs din materiale de tip polisilanic poate fi utilizat pentru a obține material β-SiC sub formă de amestec sinterizat de compozite care nu ar putea fi obținute prin alte mijloace. Această tehnologie are totuși dezavantajul că termoliza se conduce în două etape, întâi se separă porțiunea utilă din polycarbosilan, apoi este necesară o preoxidare cu aer pentru menținerea formei fibrelor înainte de piroliza finală, fapt care conduce la introducerea unei anumite cantități de oxigen în materialul ceramic final.

Polisilanii solubili pot fi de asemenea utilizați ca precursori ai materialelor ceramice β-SiC. O primă aplicație de acest tip a fost utilizarea copolimerilor dimetilsililenă-fenilmetilsililenă la întărirea materialelor ceramice de tip silicon-nitridice.

Corpul ceramic Si₃N₄ a fost absorbit în structura polisilanică apoi reîncălzit conducând la formarea de material ceramic siliciu-carbon în porii materialului și deci la o structură foarte rezistentă.

Polisilanii pot fi convertiți direct în material siliciu-carbon fără a se trece prin faza de polycarbosilani. De exemplu, copolimerii de tip (PhMeSi)_n(Me₂Si)_m pot forma filme sau fibre care apoi sunt reticulate prin iradiere cu lumină UV. Acestea sunt transformate ulterior în material siliciu-carbon prin încălzire la 1100°C în vid. Fibrele reticulate își păstrează forma în timpul procesului. Această metodă poate fi utilizată în mod “printing” dacă filmul polisilanic este depus pe un material ceramic sau metalic, apoi expus la

lumină UV printr-o mască și în final încălzit. Materialul neexpus este volatilizat, rămânând un strat de siliciu-carbon numai în locurile în care s-a făcut expunerea.

Pornind de la un copolimer 1/1 $(\text{PhMeSi-Me}_2\text{Si})_n$ se poate obține teoretic un randament de 50% material siliciu-carbon.

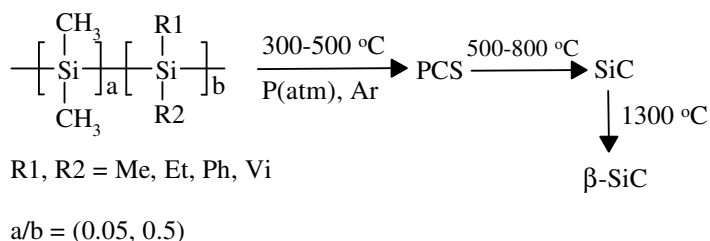
Proiectarea unui precursor polisilanic în scopul obținerii de material ceramic trebuie să abordeze aspecte legate de:

1. Sinteza și caracterizarea polimerului polisilanic precursor;
2. Stabilirea metodei de obținere a materialului ceramic;
3. Sinteza și caracterizarea polimerilor precursori cu grupe silicoorganice reactive și termolabile;
4. Determinarea influenței structurii precursorilor asupra randamentului în material ceramic;
5. Modificarea masei moleculare a polimerului prin reacții la grupele funcționale.

II.1.5.1. Procedeu de obținere a materialului ceramic

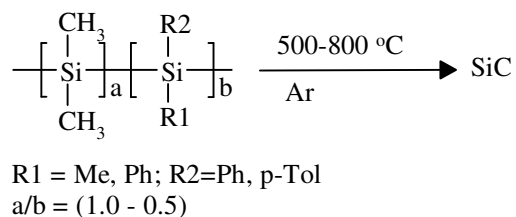
Formarea rețelilor cu structură β -SiC presupune realizarea unor condiții de prelucrare care necesită utilizarea unei tehnologii avansate.

După cum se poate observa din schemă, precursorul macromolecular, polisilanul, este supus într-o primă etapă, unui tratament termic la temperaturi moderate în atmosferă inertă, în scopul transformării sale în polimer preceramic, policarbosilan solubil ce poate fi tras în fire sau poate fi prelucrat direct din soluție. La temperaturi cuprinse între 500-800 °C acesta este transformat în final în material ceramic SiC. În literatură un astfel de produs este cunoscut sub denumirea de “pulbere ceramică” și constituie materia primă pentru transformările ulterioare la 1000- 1200 °C, transformări ce conduc la formarea structurii β -SiC [59] (Schema 9).



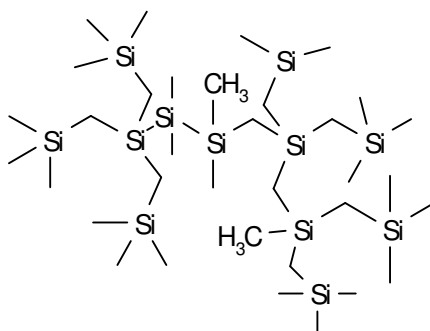
Schema 9 - Obținerea materialului ceramic β -SiC

La nivel de laborator s-a realizat obținerea de material ceramic SiC printr-un procedeu în care prelucrarea termică a precursorului a avut loc într-o singură etapă, în absența catalizatorului și fără separare de polimer preceramic, prin expunerea directă a polisilanului la temperaturi de 500-800 °C, în atmosferă de gaz inert (argon). S-a adoptat această metodă deoarece principalul obiectiv al studiului constă în evaluarea structurală a polisilanilor sintetizați din punct de vedere al randamentului în material SiC (Schema 10).



Schema 10. Obținerea materialului SiC

Procesul evoluează cu formarea unor intermediari cu structuri alternante Si-C și Si-Si, iar gradul de reticulare crește prin interconectarea lanțurilor polisilanice sub formă de noduri carbosilanice [60]. Ca urmare, diferențele de structură ale precursorului, afectează compoziția și proprietățile materialului ceramic rezultat (Schema 11).



Schema 11. Structura polimerului preceramic

Aplicarea acestui procedeu la obținerea de material SiC are la bază o serie de considerente teoretice:

1. Procesul de piroliză a polisilanilor se desfășoară printr-o serie de etape intermediare în care au loc reacții de depolimerizare cu formare de oligomeri volatili ciclici.

2. Procesele de depolimerizare determină în final, randamentul în material ceramic,

3. Condițiile de încălzire influențează desfășurarea procesului de piroliza în ansamblu.

Conform datelor de literatură [61], polisilanii prezintă la analiza termogravimetrică în atmosferă inertă, o singură treaptă de pierdere de masă (**Fig. 15**).

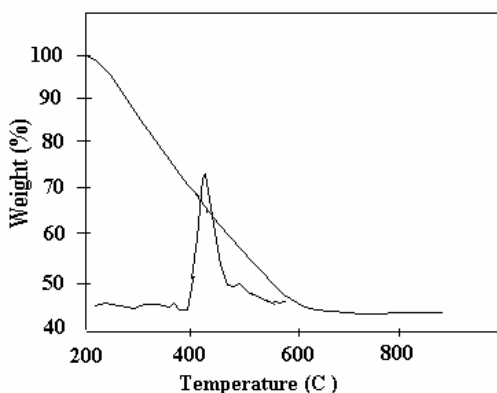


Fig. 15. ATG olimetilfenilsilan (argon, 40-900 °C, 10 °C/ min.) [60]

Procesul de prelucrare termică a polisilanului studiat conform procedeuului descris, are loc într-o zonă mixtă controlată atât de parametri cinetici cât și de factori de difuzie.

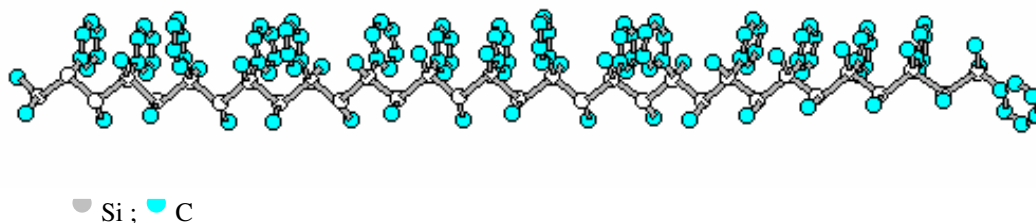
Rezultatele obținute concordă cu datele de literatură [47] referitoare la procedeele de obținere a materialelor ceramice Si-C. Astfel, pentru conservarea formei materialului ceramic în matriță, la prelucrarea precursorului macromolecular prin termoliză se impune o limitare a proceselor de difuzie prin utilizarea unor viteze de încălzire cât mai mici.

Rezultatele experimentale au fost corelate cu datele obținute prin calcul cuantic.

Din punct de vedere teoretic, un lanț macromolecular polisilanic poate fi modelat utilizând un algoritm de optimizare pentru minimizarea energiei și a forțelor atomice.

Astfel, considerând pentru un compus polimetilfenilsilanic o masă moleculară, $M_w = 4000$, se obține, pentru un raport al segmentelor $\text{Si-CH}_3 / \text{Si-C}_6\text{H}_5 = 1:1$, un număr de aproximativ 30 de unități structurale constituente.

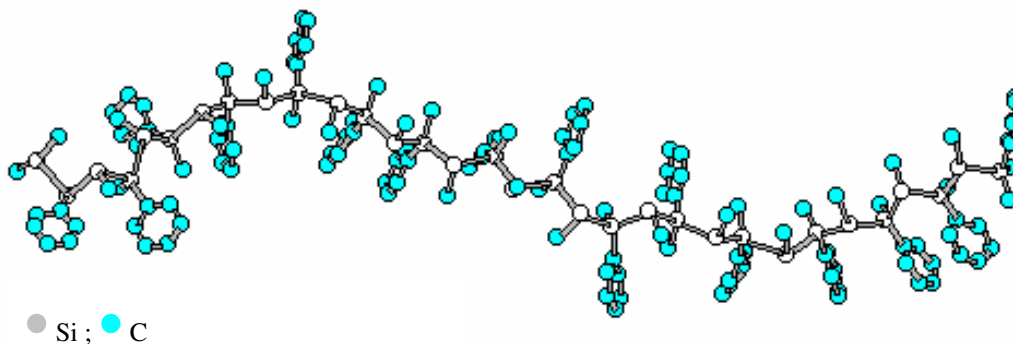
Într-o primă etapă s-a calculat modelul molecular corespunzător, utilizându-se un algoritm de optimizare Polak – Ribiere. Acest algoritm modifică gradual coordonatele atomilor pe măsură ce aceștia se deplasează către punctul de minim. Pentru fiecare iterație (k) se utilizează configurația obținută în pasul anterior, configurație determinată de vectorul de poziție multidimensional x_{k-1} (Schema 12).



Schema 12. Modelul optimizat al moleculei de polimetilfenilsilan

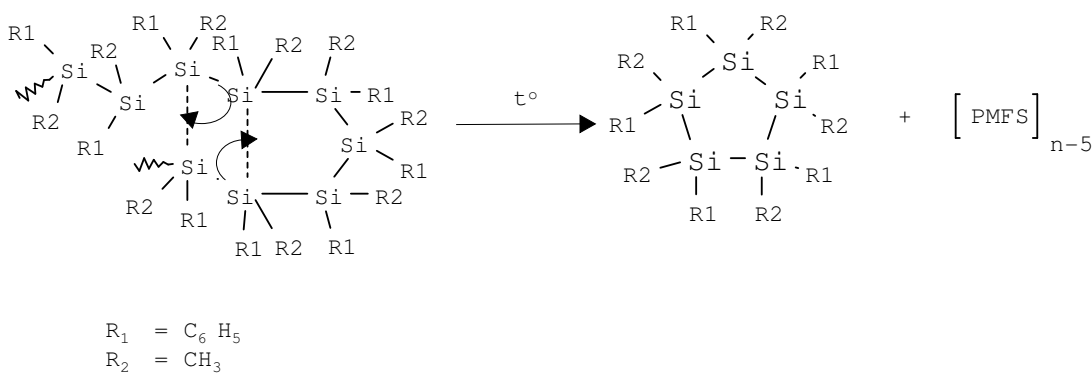
Pentru prima iterație punctul de start este dat de configurația moleculei furnizată de utilizator (x_1).

Modelul molecular astfel determinat a fost utilizat în etapa următoare în care s-au simulat condițiile de expunere termică la $500\text{ }^\circ\text{C}$. S-a remarcat că o dată cu creșterea uniformă a energiei potențiale a sistemului, macromolecula tinde să adopte o conformație specifică, ciclică, pe o lungime de 5-8 atomi de siliciu (Schema 13).



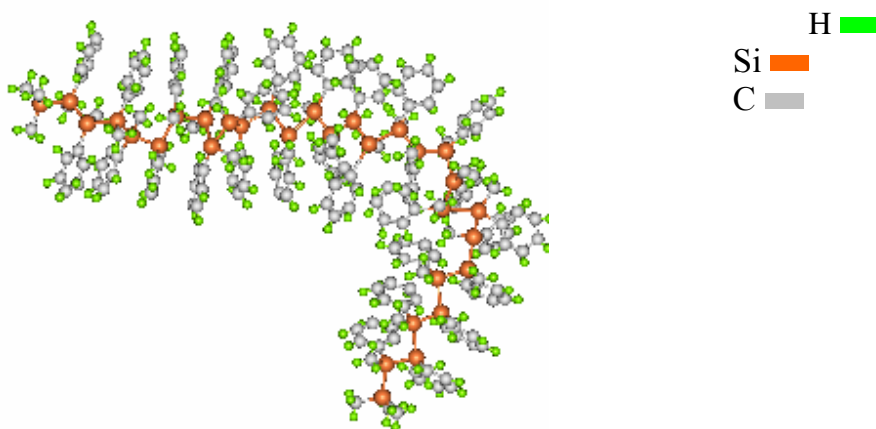
Schema 13. Conformația specifică a macromoleculei la stres termic

Se cunoaște că legătura Si-Si (51 kcal/ mol) este mai labilă termic decât legătura Si-C (78 kcal/ mol) [143]. Din conformația determinată rezultă că într-o primă fază au loc preponderent reacții de scindare a lanțului polisilanic cu formare de oligomeri ciclici, cu 5 atomi de siliciu, mai stabili din punct de vedere termodinamic [62]. Aceste procese se desfășoară cu participarea orbitalelor d ale atomilor de siliciu (Schema 14):



Schema 14. Formarea oligomerului ciclic Si₅ prin scindare termică

Corespunzător mecanismului prezentat pentru această fază de tranziție s-a calculat conformația cu geometrie optimă (Schema 15):



Schema 15. Conformația moleculei de PMFS în fază de tranziție

Presupunând că în urma reacțiilor de descompunere termică se formează numai compuși ciclici cu 5 atomi de siliciu în moleculă și că drept urmare are loc o scurtare a lanțului oligomer cu 5 unități, s-a calculat pentru această stare tranzițională o energie: $E = 41 \text{ kcal/mol}$.

Această valoare este afectată de erori rezultate din ipotezele impuse la modelare și din presupunerea că se formează numai cicluri Si_5 , fără a se lua în considerare și alte posibilități. Valoarea calculată se apropie însă de cea obținută pentru domeniul în care procesul este determinat de parametrii cinetici, respectiv domeniul în care s-au utilizat viteze mici de încălzire (32 kcal/mol).

În concluzie, valoarea vitezei de încălzire a precursorului ceramic joacă un rol determinant asupra randamentului în produși finali. Astfel utilizarea unei viteze de încălzire mici ($1 - 5 \text{ grad/min}$), deplasează procesul în domeniul cinetic, situație în care are loc scindarea lanțului polisilanic și formarea de oligomeri ciclici, volatili, care părăsesc mediul de reacție conducând la micșorarea randamentului în produs util. La viteze de încălzire mari, sunt importante fenomenele de difuzie ale produșilor micromoleculari din masa de solid către faza gazoasă. În acest caz randamentul de obținere a materialului ceramic se apropie de cel teoretic dar apare o tendință de expandare a materialului solid cu generarea unor deformări mecanice. Drept urmare se poate determina o viteză de încălzire optimă, caz în care deși se manifestă ambele fenomene și se obțin randamente mai mici în material ceramic, acesta își păstrează în procesele de tratament termic dimensiunile și forma inițiale.

Deoarece se urmărește o evaluare a polisilanilor ca precursori pentru materiale ceramice SiC , experimentele s-au efectuat la viteze de încălzire mari, în scopul obținerii unor randamente în material ceramic cât mai apropiate de cele teoretice.

II.1.5.2. Influența structurii chimice a precursorului asupra randamentului în material ceramic

Având în vedere faptul că procedeul de prelucrare termică utilizat nu a fost semnalat în literatura de specialitate, s-a impus determinarea influențelor structurii chimice a precursorului asupra randamentului în material SiC obținut prin această

metodă. Ulterior, s-a procedat la modificarea structurii chimice a precursorului în scopul creșterii randamentului în material SiC și a gradului de prelucrabilitate.

II.1.5.2.1. Polisilanii ca precursori

Într-o primă etapă s-a procedat la sinteza unor precursori clasici, polisilani solubili, divers substituiți.

II.1.5.2.1.1. Sinteza în sistem heterogen

Pentru obținerea unei serii de polisilani, precursori pentru materiale ceramice SiC, s-a utilizat procedeul clasic al cuplării reductive în sistem heterogen cunoscut sub denumirea de cuplare reductivă Wurtz [62].

În acest scop s-a procedat la sinteza unui polisilan homopolimer, polimetilfenilsilan (PMFS) cât și a unei serii de copolimeri ai dimetildiclorosilanului $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ cu dihalogensilani din seria: $\text{R}_1\text{R}_2\text{SiCl}_2$ în care:

$\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5^-$; $\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5^-$, formează poli(dimetil-co-difenil)silan (PDMDFS)

$\text{R}_1 = \text{CH}_3$; $\text{R}_2 = \text{pCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4^-$, formează poli(dimetil-co-metil p-tolil)silan (PDMMTS).

$\text{R}_1 = \text{CH}_3$; $\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5^-$, formează poli(dimetil-co-metilfenil)silan (PDMMFS)

Structura chimică a produșilor sintetizați s-a determinat prin analiză spectrală IR, ^1H -RMN, ^{13}C -RMN și UV. Produșii prezentați sunt solubili în solvenți uzuali.

II.1.5.2.1.2. Transformarea precursorului în material SiC

Polisilanii sintetizați au fost supuși unor procese de transformare termică în gaz inert, într-o singură etapă controlată de difuzie, conform metodei descrise. În acest scop s-a efectuat un set de experimente în care s-a variat timpul de expunere termică a probei și valoarea temperaturii de menținere. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 4:

Tabelul 4. Cantitatea de material obținută la prelucrarea termică a polisilanilor, (%).

Polisilan/ r*	Temp °C	Timp de menținere (min.)		
		5	15	30
PMFS/ 1.00				
	500	75.4	25.3	22.3
	600	60.2	21.0	20.8
	800	55.5	20.5	20.5
PDMDFS/ 0.22				
	500	66.5	19.3	17.5
	600	62.4	16.0	15.8
	800	58.8	15.5	14.6
PDMMTS/ 0.35				
	500	72.6	21.5	20.3
	600	65.5	20.0	19.6
	800	63.2	19.3	19.0
PDMMFS/ 0.15				
	500	58.2	20.5	18.6
	600	55.3	18.4	16.5
	800	50.4	15.8	15.0

r*- raportul $-C_6H_5 / CH_3$ determinat prin analiza ^1H-NMR .

După cum se poate remarca din tabel, cantitatea de material rezultat pe parcursul prelucrării termice variază, tinzând către valori limită caracteristice fiecărui polisilan studiat. Inițial în sistem se formează un amestec de polimer preceramic și material SiC. Pe măsură ce procesul avansează cantitatea de polimer preceramic se micșorează în favoarea formării de material SiC.

Materialul SiC obținut prin această metodă, se prezintă sub forma unei pulberi de culoare cenușie și este format dintr-un amestec de material ceramic SiC cristalin și amorf, carbon liber și mici cantități de SiO₂ rezultat ca urmare a prezenței în probă a unor cantități de oxigen rezidual.

În spectrul IR se poate observa prezența legăturilor Si-C printr-o bandă de absorbție largă la 820-870 cm⁻¹. Se mai remarcă banda de absorbție de la 1000 cm⁻¹ care s-

a atribuit SiO_2 existent în amestec ca urmare a prezenței urmelor de oxigen înglobate în proba **Fig. 16**.

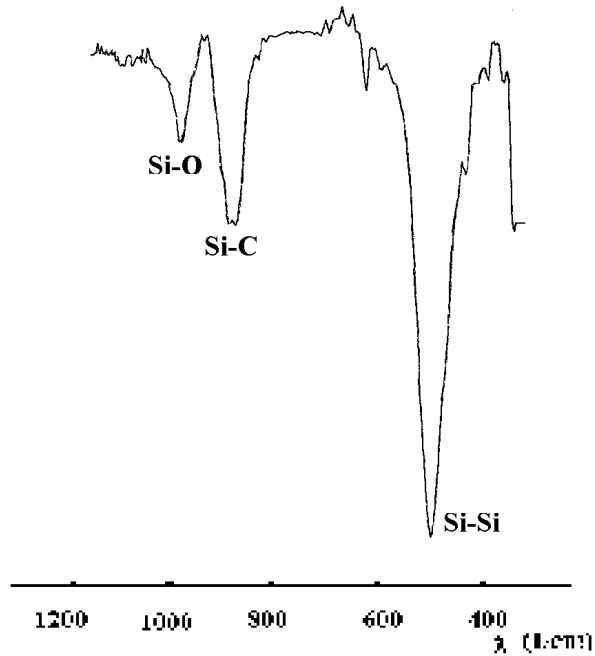


Fig. 16. PMFS: Analiza IR a materialului SiC (Ar, 800 °C, 30 min.)

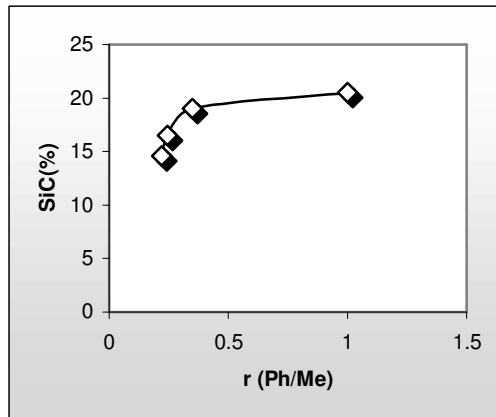
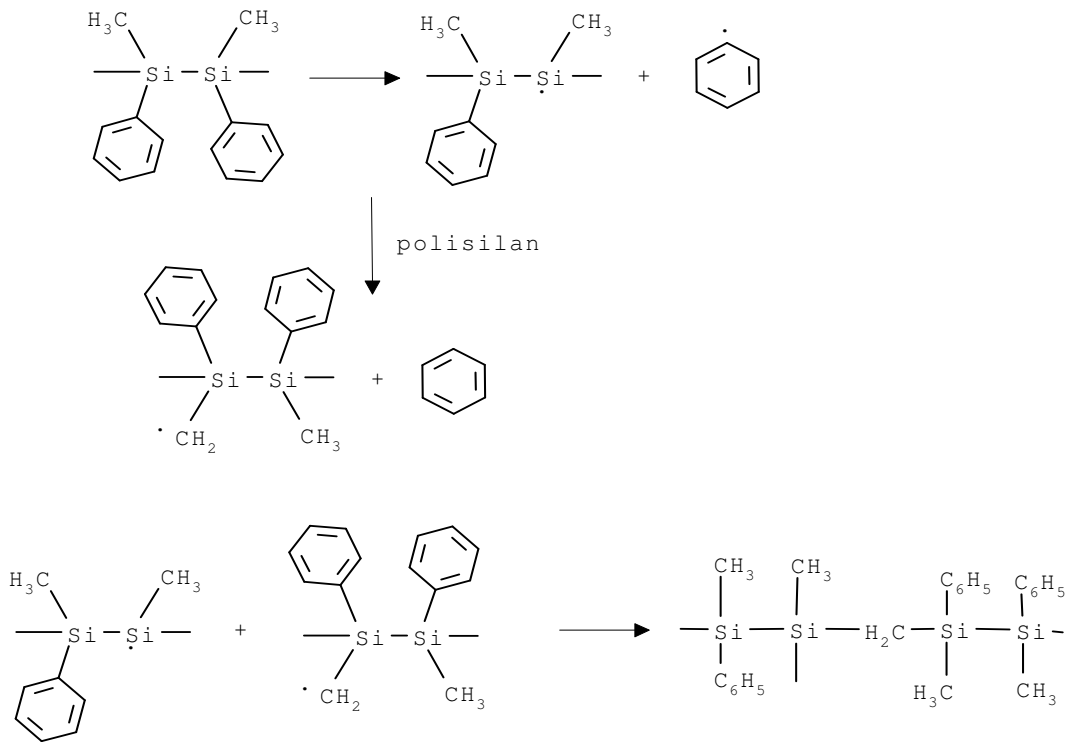


Fig. 17. Cantitatea de SiC funcție de conținutul de grupe fenil în precursor

Randamentul în material SiC poate fi corelat atât cu natura substituenților de la atomii de siliciu din structura precursorului precum și cu raportul de combinare.

După cum se poate observa, în cazul polisilanilor studiați, cantitatea de material SiC crește cu conținutul de grupe fenil din precursor.

Acest lucru se poate explica având în vedere mecanismul intim al procesului de descompunere termică, mecanism care are la bază acțiunea a doi factori. Astfel un prim factor rezultă din dimensiunea importantă a grupelor fenil care are ca efect întârzierea reacțiilor de depolimerizare. Cel de-al doilea factor este o consecință a ușurinței cu care se formează radicalii fenil prin scindare de lanțul principal, urmată de extragerea de hidrogen și cuplare cu formare de legături Si-C (Schema 16) :



Schema 16

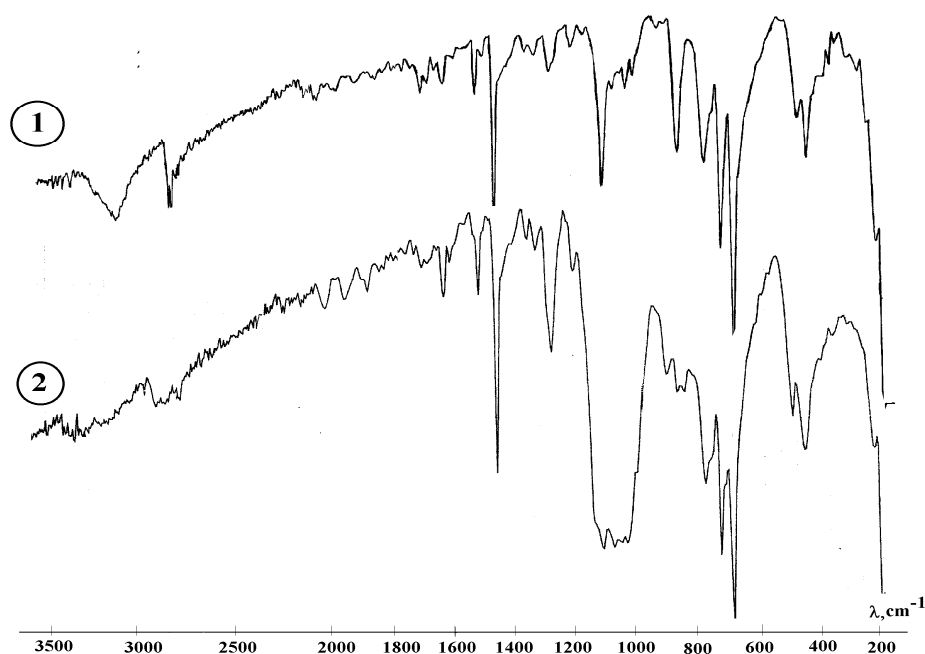


Fig. 18. Analiza IR: 1) polimetilfenilsilan precursor; 2) după expunere la 500 °C, 15 min.

Mecanismul este confirmat atât experimental prin analiza IR a unui precursor polimetilfenilsilan după expunere la temperatură cât și de datele de literatură în care se menționează că în cazul pirolizei polisilanilor cu grupe fenil substituente la atomii de siliciu, se poate detecta benzen [63].

Combinarea acestor două ipoteze conduce la concluzia că existența grupelor fenil substituente la atomii de siliciu face ca reacțiile de formare a rețelei Si-C să se desfășoare înaintea celor de depolimerizare.

II.1.5.2.1.3. Creșterea randamentului în material ceramic

Deoarece polisilanii obținuți prin procedeul cuplării reductive în sistem heterogen se caracterizează prin polidispersitate și un conținut important în oligomeri ciclici și liniari, o parte din pierderile de material rezultă din volatilizarea acestora în condițiile de prelucrare termică menționate.

Efectuarea tratamentului termic pe probe de polisilan supuse inițial unei devolatilizări la a condus la rezultatele înregistrate în tabelul 5:

Tabel 5. Rezultate experimentale obținute la prelucrarea termică a polisilanilor: 30 min., 800 °C, după devolatilizare.

Polisilan	Oligomeri (%)	SiC (%)	Δ SiC*
(1) PMFS	33.6	36	15.5
(2) PDMDFS	25.5	26	11.4
(3) PDMMTS	9.4	24	5.0
(4) PDMMFS	40.5	36	21.0

*Diferența dintre cantitatea de material SiC obținută după devolatilizare și cea obținută anterior

Reprezentarea grafică a datelor din tabel sugerează faptul că randamentul în material SiC este influențat în mod direct de conținutul în oligomeri cu masă moleculară mică. Cu cât conținutul lor în produsul final este mai mic cu atât randamentul în material ceramic se apropie mai mult de cel teoretic.

Polisilanii sintetizați conțin grupe fenil substituente la atomii de siliciu din lanțul principal. Așa după cum s-a arătat, acestea scindează ușor, fapt care înlesnește desfășurarea procesului de prelucrare termică în sensul formării de material ceramic **Fig. 19.**

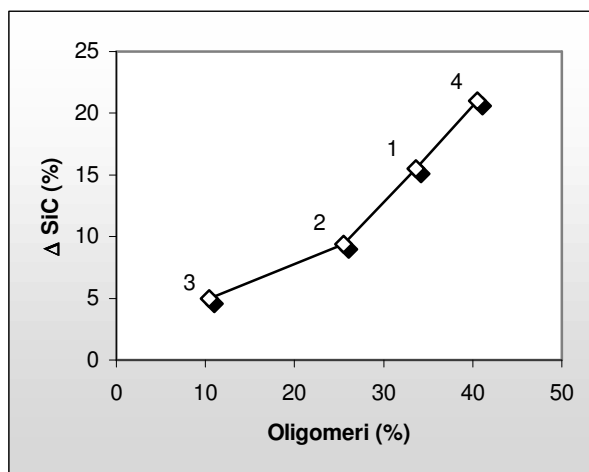


Fig. 19. Randamentul în material SiC funcție de conținutul în oligomeri

În concluzie se poate spune că:

1. Formarea materialului ceramic este influențată pozitiv de existența în molecula precursorului a unor grupe termolabile;
2. Creșterea conținutului în grupe termolabile conduce la creșterea randamentului în material ceramic;
3. Oligomerii liniari și ciclici prezenți în produsul de sinteză influențează defavorabil asupra randamentului în material ceramic.
4. Prezența oligomerilor în produsul final impune necesitatea unei etape de purificare a acestuia prin fracționare sau devolatilizare [53-55].

II.1.5.2.1.4. Sinteza în sistem omogen

În prezent este acceptat faptul că distribuția polimodală a maselor moleculare în cazul cuplării reductive clasice rezultă din heterogeneitatea mediului de reacție în care fiecare treaptă de creștere a lanțului necesită transferul a doi electroni de la metalul alcalin, iar centrii de propagare trebuie să evolueze de la structuri covalente, prin structuri anion-radicalice și radicalice către structuri anionice înainte de includerea unităților monomere [64].

Deși importanța interfeței metal/soluție în determinarea reacției de polimerizare a dihalogensilanilor pune sub semnul întrebării posibilitatea utilizării unui sistem omogen, experimental s-a constatat că se pot obține rezultate încurajatoare în sinteza unor polisilani utilizând molecule electrono-acceptoare de tip bifenil sau naftalen conform schemei de reacție [64].

Drept urmare, în scopul eliminării etapei intermediare de purificare a precursorului, în prezentul studiu s-a propus utilizarea procedurii în sistem omogen pe bază de complecși de sodiu ai eterilor coroană solubili în THF.

Abilitatea unor eteri ciclici de a complexa cationi metalici [65,66] poate fi folosită la prepararea unor soluții concentrate ale metalelor alcaline în solvenți organici [67].

Procesul conduce în ansamblu, la creșterea concentrației anionilor alcalini și a cationilor complexați la valori apropiate de cea a agentului complexant din sistem. În final, soluțiile metalelor alcaline vor conține specii anionice de tipul Mt^+C/ Mt^- și/sau Mt^+C/ e^-_{solv} iar concentrațiile relative ale Mt^- și e^-_{solv} vor putea fi controlate atât prin

reglarea raportului molar complexant/metal cât și prin controlul timpului de contact metal/solvent [68].

Deoarece s-a constatat că în aceste soluții natura contraionului cation influențează puternic asupra comportării anionului în sistem [69] ca urmare a formării perechilor ionice [70, 71], s-a propus introducerea în sistem a unui al doilea metal alcalin sub formă de aliaje. Dintre acestea cele mai cunoscute sunt cele pe bază de Na/K [69].

Pe baza acestor considerente în cadrul colectivului condus de Prof. Z. Jedlinski s-a reușit prepararea de soluții ale metalelor alcaline cu compoziții bine determinate și cantități mici de electroni solvatați [72, 73].

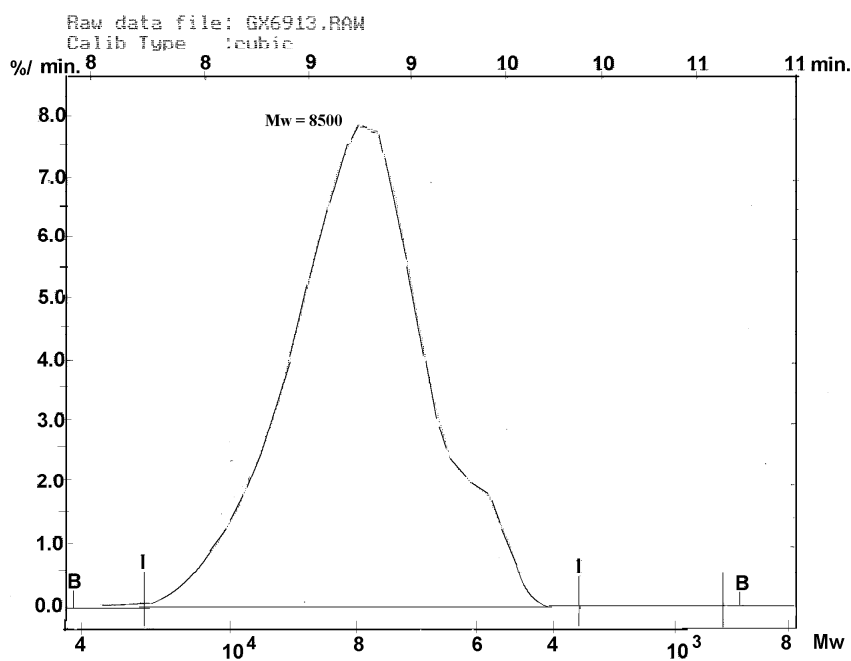
Ca urmare a colaborării cu acest colectiv cât și datorită experienței acumulate în domeniul sistemelor polisiloxan și polisilan/ eter coroană [74-93], în scopul micșorării cantității de oligomeri cu mase moleculare mici, s-a procedat la obținerea homopolimerului PMFS în sistem omogen. Sinteza presupune cuplarea reductivă a diclormetilfenilsilanului monomer la temperatura de $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ în prezența unei soluții în THF a complexului alcalin aliaj Na/K cu eterul coroană 18C6. Procedul permite prepararea unui sistem omogen al soluției metalului alcalin, soluție care are o compoziție bine definită a ionilor pereche (Mt^+ / eter coroană, Mt^-) și cantități foarte mici de electroni solvatați.

După cum se poate remarca, spre deosebire de procesul heterogen, prin această metodă s-a obținut un polisilan cu distribuție îngustă a masei moleculare iar cantitatea de oligomeri ciclici și linari prezentă în compusul final este mult mai mică la valori comparabile ale maselor moleculare Tabel 6.

Tabel 6. Rezultate experimentale la cuplarea reductivă a metilfenildiclorosilanului în sistem omogen

Complex metalic	Temp.	Randament (%)	Mw (GPC)	Mw/Mn
K ⁺ / 18C6, Na ⁻	-75	I 60	6400	1.36
		II 17	1500	1.40
		III 23	650	1.36
K ⁺ / 18C6, Na ⁻	-75	I 68	8500	1.40
		II 12	1900	1.50
		III 18	630	1.30

(I) – fracția insolubilă în alcool isopropilic; (II) – fracția insolubilă în amestec alcool isopropilic/



apă (raport volumic 9 : 1); (III) – fracția solubilă în amestecul alcool isopropilic/ apă.

Fig. 20. Analiza GPC fracția I, polimetilfenilsilan

Obținerea polisilanilor prin cuplare reductivă în sistem omogen prezintă următoarele avantaje:

- dispersitate mică a maselor moleculare;
- timpi de reacție mici;
- cantitate mică de electroni solvatați;
- temperatură de lucru joasă.

II.1.5.2.2. Polihidrosilani precursori pentru materiale ceramice

S-a constatat anterior că există posibilitatea de a obține polisilani precursori pentru materiale ceramice cu un conținut relativ mic în oligomeri precum și cu o distribuție îngustă a maselor moleculare.

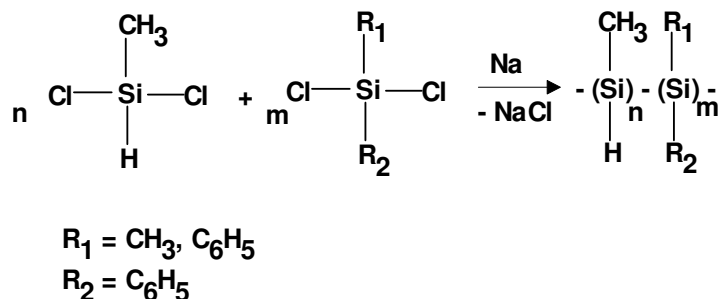
În etapa următoare s-au efectuat studii privind obținerea unor polisilani cu un conținut ridicat în grupe termolabile cercetările fiind orientate către sinteza de polihidrosilani. Aceștia sunt precursori ceramici ce conțin în lanțul principal grupe Si-H.

II.1.5.2.2.1. Cuplare reductivă Wurtz în sistem heterogen

În literatura de specialitate nu se fac mențiuni privind utilizarea metodei cuplării reductive în sistem heterogen în sinteze de polisilani care să conțină grupe Si-H catenare reactive. Acest lucru se datorează în principal, ipotezei că desfășurarea reacției în condiții dure (mediu puternic alcalin, temperatură ridicată) conduce inevitabil la degradarea legăturii Si-H.

Pornind însă de la premisa că, identificarea principalelor cauze care pot deteriora gruparea funcțională permite totodată și protecția ei, s-a demonstrat experimental, posibilitatea obținerii de polihidrosilani prin cuplare reductivă în sistem heterogen. Astfel, menținerea unei concentrații reduse a Na metalic în mediul de reacție și utilizarea unui raport mare de alcool/apă în faza de prelucrare a produșilor de reacție pot face posibilă sinteza polihidrosilanilor prin metoda cuplării reductive în sistem heterogen.

Drept monomer cu grupe funcționale Si-H s-a utilizat metildiclorosilanul, $\text{CH}_3(\text{H})\text{SiCl}_2$. Drept comonomeri în reacția de cuplare s-au folosit: difenildiclorosilanul, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ sau metilfenildiclorosilanul, $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$ (Schema 17).



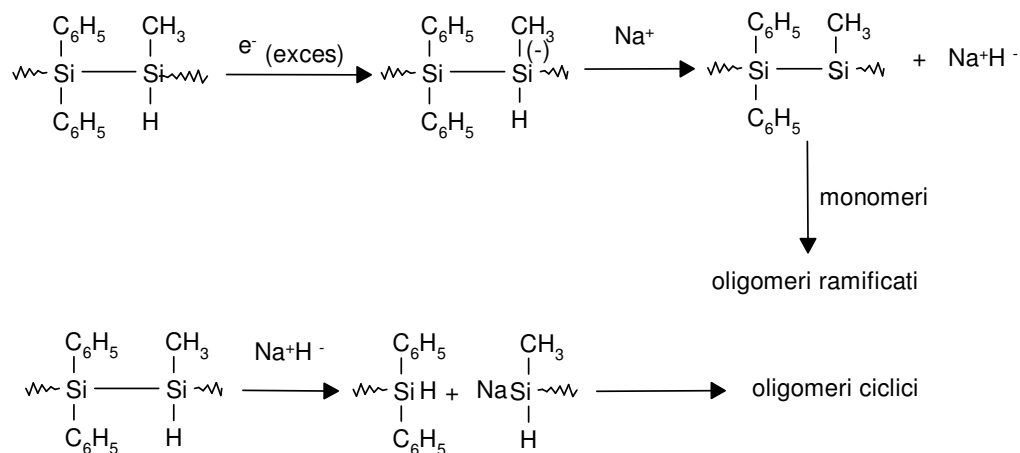
Schema 17. Reacția de sinteză a polihidrosilanilor copolimeri

După cum se poate observa, procedeul de sinteză este similar cu cel clasic. Deosebirea constă în faptul că la obținerea polihidrosilanilor s-a avut în vedere menținerea în sistem a unei concentrații scăzute în Na metalic pe parcursul desfășurării procesului iar în faza finală de neutralizare, s-a utilizat un raport alcool/ apă determinat și nedestructiv pentru grupele Si-H. Producții obținute au fost analizați spectral pentru confirmarea structurilor propuse.

Experimental s-a observat că există o legătură între conținutul în grupe fenil substituente la atomii de siliciu din polimer și cantitatea de oligomeri din produsul final. Aceasta scade o dată cu creșterea numărului de grupe fenil prezente pe lanțul macromolecular fie ca urmare a utilizării unui exces de metildiclorosilan sau ca urmare a introducerii în reacție a unor monomeri silanici bogati în substituenți fenil.

Se pare că acest fenomen este legat de procesul de formare a ciclurilor polisilanice prin reacții de “back-biting”, proces ce poate fi frânat pe de-o parte de efectul steric exercitat de grupe voluminoase sau poate fi activat de formarea unor legături de tip $(p \rightarrow d)\pi$ la centrul de propagare cu micșorarea stabilității acestora [82, 83]. În acest din urmă caz un rol important îl joacă cantitatea de electroni liberi prezenți în mediul de reacție .

Corelând această observație cu rezultatele obținute de Coriu și colaboratorii la sinteza polisilanilor în prezența de hidruri metalice [84], s-a propus un mecanism prin care se evidențiază faptul că în prezența grupelor Si-H, electronii liberi din sistem conduc la o serie de reacții secundare care pot justifica conținutul mare de oligomeri în mediul de reacție [85] (Schema 18) :



Schema 18. Mecanism de scindare a legăturii Si-H

Diminuarea excesului de sodiu în sistem conduce la îmbunătățirea considerabilă a raportului polimer liniar/oligomeri dar concomitent, este afectat randamentul global al reacției.

Pornind de la această observație, cercetările s-au orientat către stabilirea unor condiții de reacție prin care să fie posibilă reducerea concentrației în electroni liberi în mediul de reacție cu păstrarea unor randamente în polimer liniar comparabile cu procedeul heterogen.

O cale posibilă devenea în acest caz, cuplarea reductivă Wurtz în sistem omogen.

II.1.5.2.2.2. Sinteza în sistem omogen

Pentru reducerea cantității de electroni solvatați în sistem s-a propus realizarea cuplării reductive în sistem omogen. După cum s-a arătat este posibilă utilizarea unor astfel de sisteme și în sinteza copolisilanilor [73]. Datorită cantității mici de electroni solvatați în mediul de reacție [64], se evită procesele de destrucție ale legăturii Si-H astfel încât sunt create premisele utilizării acestei metode și în sinteza polihidrosilanilor.

S-au studiat sisteme de reacție formate din amestecuri echimolare de Ph_2SiCl_2 și Me(H)SiCl_2 în prezența unui complex format din eter coroaă 18C6 și aliaj Na/K la temperaturi de -75°C [85].

S-au obținut polisilani cu grupe Si-H reactive, similari celor din procedeul heterogen dar cu distribuție monomodală a masei moleculare medii și cu un conținut în oligomeri semnificativ mai mic.

Prin procesul de cuplare în sistem omogen s-a obținut polihidrometildifenilsilan (PMHDFS) cu o distribuție îngustă a masei moleculare în jurul valorii de 4400 ($M_w/M_n = 1.20$). Mecanismul de reacție prezintă o serie de trasături specifice [85].

La începutul reacției oligomerii ciclici pot apare mai ales ca urmare a competiției între procesele de “end-biting” și cele de formare a dianionului silil. Într-o fază ulterioară, când concentrația anionului metalic în sistem devine sensibil mai mică în locul acestei competiții se dezvoltă cu precădere reacțiile între anionii silil și silil-cloruri care conduc la formare de lanțuri polimere. În această etapă oligomerii ciclici se pot forma ca urmare a unor procese de “back-biting”.

Prezența grupei funcționale Si-H în produsul final a fost pusă în evidență prin analize spectrale IR, $^1\text{H-RMN}$, $^{13}\text{C-RMN}$ și UV. Datele obținute au confirmat structurile presupuse.

Utilizând cuplarea reductivă în sistem omogen s-a reușit sinteza unui precursor cu următoarele caracteristici:

- distribuție unimodală a masei moleculare;
- conținut mic de oligomeri liniari și ciclici.

II.1.5.2.2.3. Transformarea polihidrosilanilor în material SiC

În scopul obținerii de material ceramic, polihidrosilanii sintetizați au fost prelucrați termic în gaz inert, la temperaturi cuprinse în intervalul 200-800 °C. Produsul obținut a fost analizat spectral IR și s-a determinat influența structurii chimice a precursorului asupra randamentului în material ceramic.

II.1.5.2.2.3.1. Prelucrare prin proces termooxidativ

Reacțiile de termooxidare sunt puternic influențate de viteza de difuzie a oxigenului în material care este dependentă de viteza de încălzire a probei.

Încălzirea în aer pâna la 400 °C cu viteze de încălzire mai mici de 5grd./min. produce o transformare totală a grupelor Si-H cu formare de legături Si-C (**Fig. 21**).

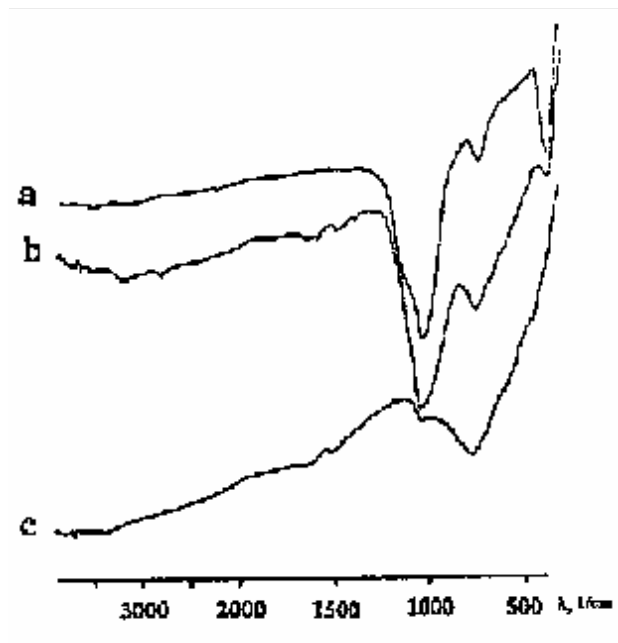


Fig. 21 PMHMFS – termoxidare: a) SiO₂ de ardere; b) la 350 °C; c) la 400 °C.

Fenomenul poate fi pus în evidență spectral cu ajutorul benzii de absorbție IR de la 827 cm⁻¹ caracteristică legăturilor SiC.

Alături de material ceramic se obțin produși de tipul SiO_x cu banda de absorbție IR caracteristică la 1100 cm⁻¹.

Analiza termogravimetrică comparativă pentru polihidrosilanii precursori sintetizați pune în evidență dependența care există între structura chimică a lanțului polimer și cantitatea de material obținută.

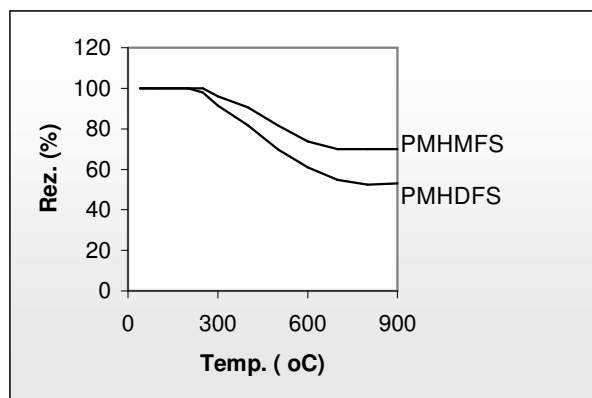


Fig. 22 Polihidrosilani: analiza ATG, 9 °C/min., aer.

II.1.5.2.2.3.2. Prelucrare izotermă în atmosferă inertă

Polihidrosilanii sintetizați au fost expuși izoterm în atmosferă de gaz inert, argon, la diverse temperaturi cuprinse în intervalul 250-700 °C, timp de 30 min (Fig. 23).

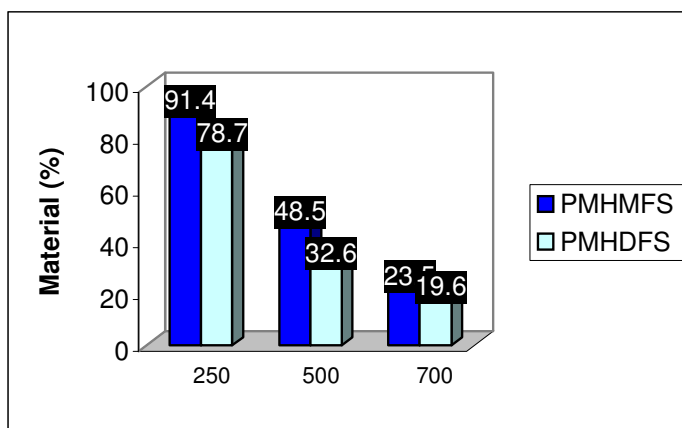


Fig. 23. Material rezultat prin prelucrarea izoterma în argon (r = 2)

Materialul obținut în urma acestui tratament a fost analizat ATG, în aer în scopul determinării cantității de C liber [67].

Rezultatele au fost înregistrate în tabelul 7:

Tabel 7. Rezultate experimentale la prelucrarea termică (700 °C, 30 min.) a copolimerilor: $-(CH_3SiH)(R^1SiR^2)-$

Nr.	Substituent		log Mw	r^a	Reziduu (%)	C/Si ^c	C liber ^b (%)	SiC (%)
	R ₁	R ₂						
1	CH ₃	C ₆ H ₅	3.90	1	30.5	5.5	79.5	20.5
2	CH ₃	C ₆ H ₅	3.85	2	28.4	4.3	76.5	23.5
3	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	3.81	1	33.2	8.2	81.8	18.2
4	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	3.65	2	33.0	7.0	80.4	19.6

a) r – raport $Me(H)SiCl_2 / R^1R^2SiCl_2$ utilizat în reacție ; b) C determinat prin analiza ATG a materialului la 900 °C ; c) obținut prin analiză elementală

În acest caz, deși cantitatea de material obținută din prelucrare este mai mică decât la termoxidare, crește considerabil conținutul în material ceramic SiC.

Prezența de material ceramic SiC este dovedită de banda de absorbție în IR de la 840 cm^{-1} (Fig. 23).

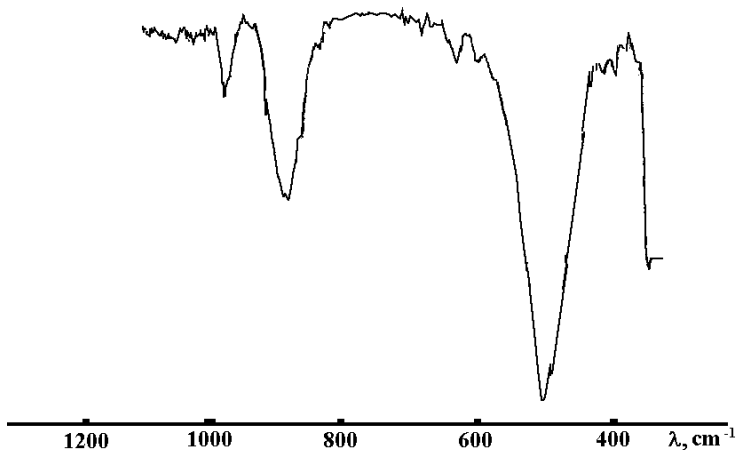


Fig. 24. Spectrul IR al materialului ceramic SiC

Alături de material ceramic SiC în amestec rezultă și C liber. Din datele prezentate se observă că o dată cu creșterea raportului C/Si din precursor crește și conținutul în carbon liber din materialul obținut (Fig. 25).

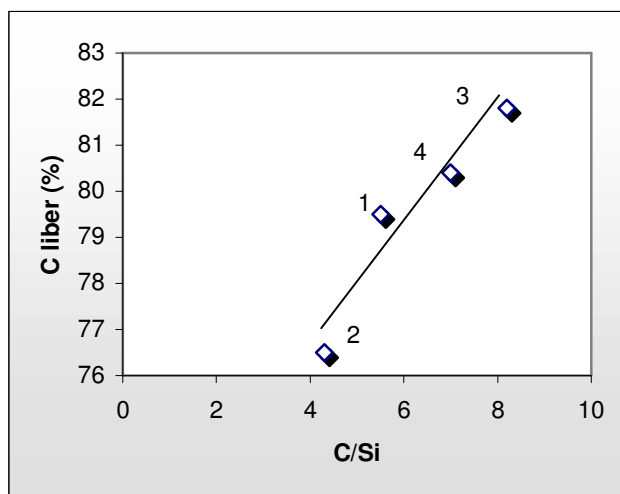


Fig. 25. Conținutul în carbon liber funcție de raportul C/ Si din precursor

După cum se poate observa din Fig. 26, conținutul în grupe Si-H influențează cantitatea de material rezultată prin prelucrare termică.

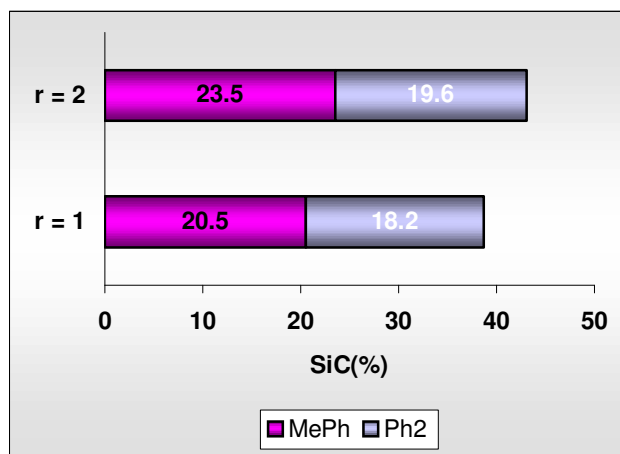
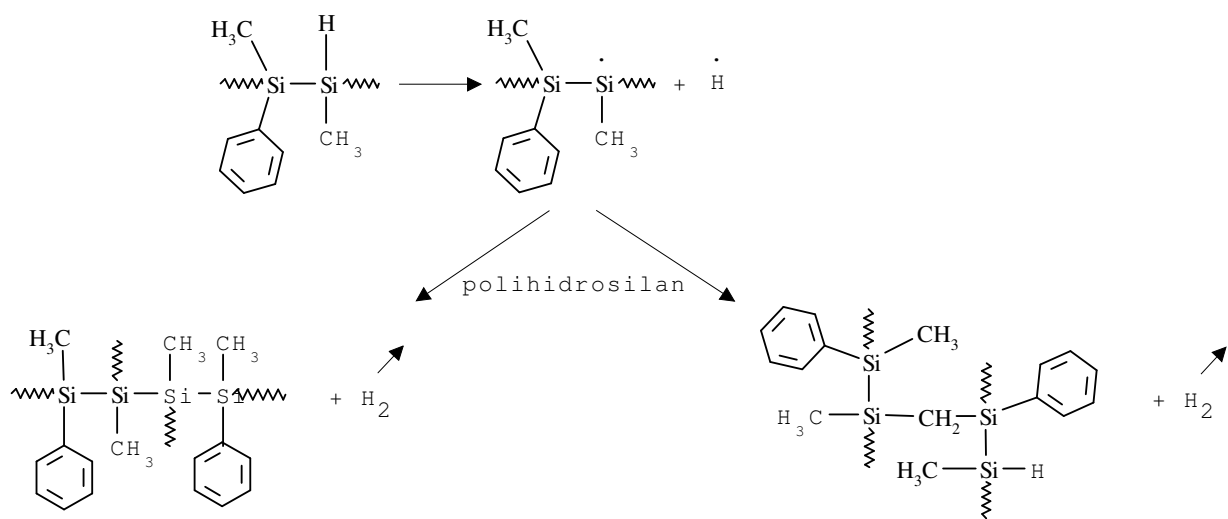


Fig. 26. Cantitatea de SiC funcție de raportul r și natura comonomerului

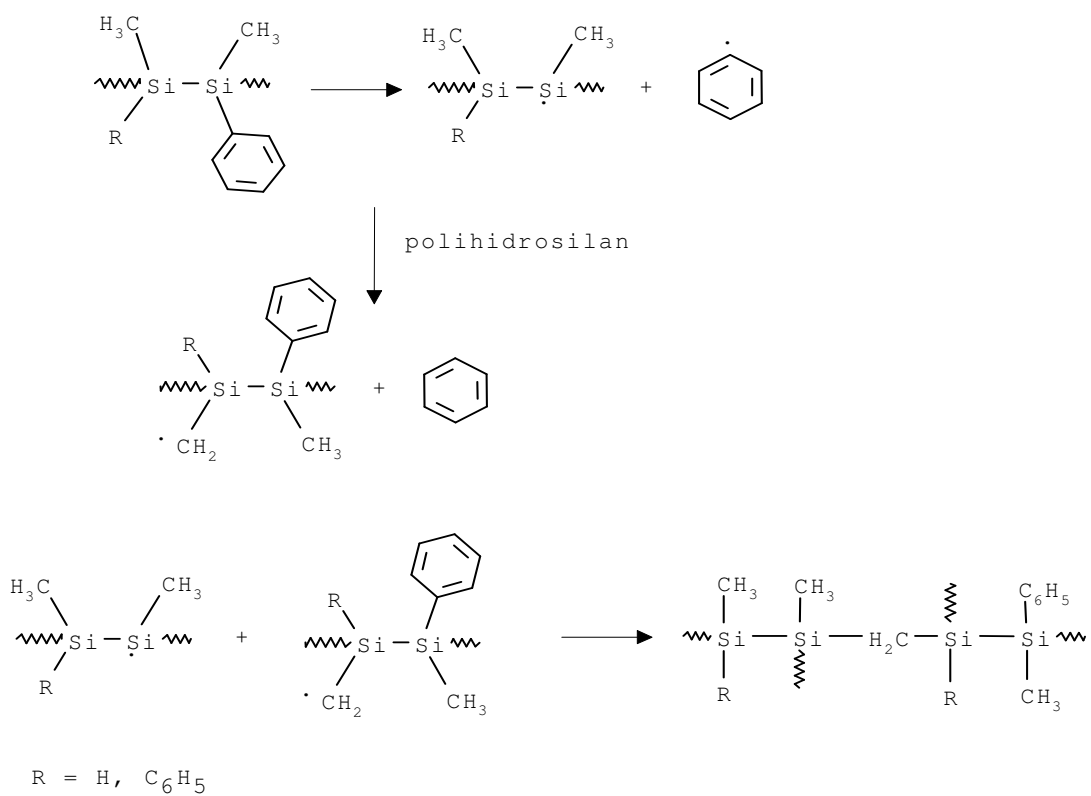
Cantitatea de material ceramic SiC crește liniar funcție de raportul comonomerilor și conținutul de grupe Si-H din precursor. Această observație poate fi explicată luând în considerare mecanismul intim de desfășurare al etapelor intermediare.

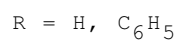
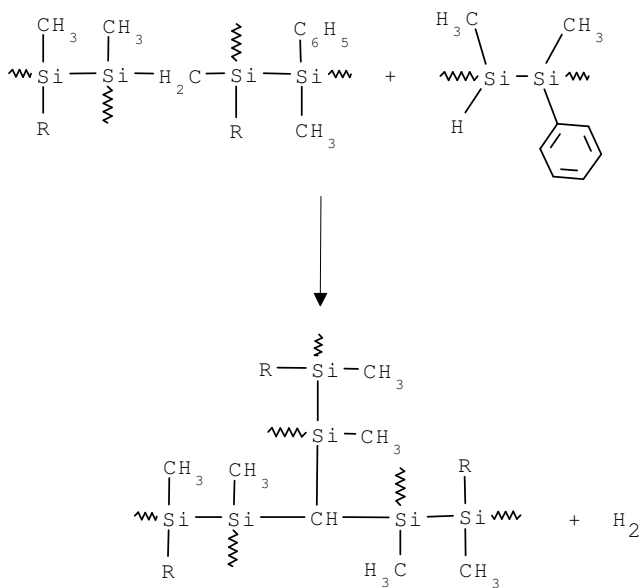
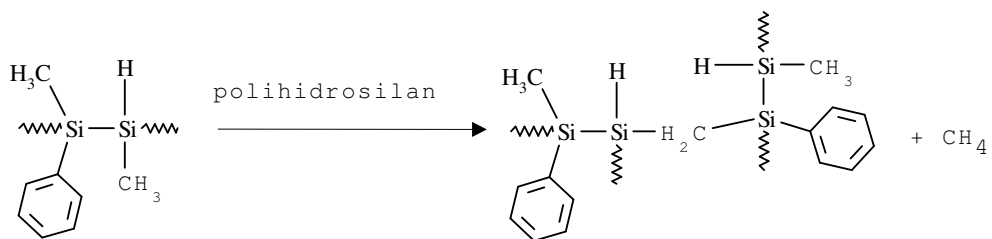
Spre deosebire de polisilani, polihidrosilanii pot suferi și reacții de reticulare la temperaturi relativ joase, conducând la polycarbosilani. Reacțiile de termoliza prin scindarea legăturii Si-H au loc cu precădere la temperaturi de 250 °C [86] (Schema 19):



Schema 19

Peste această temperatură procesul evoluează complex (Schema 20):





Schema 20

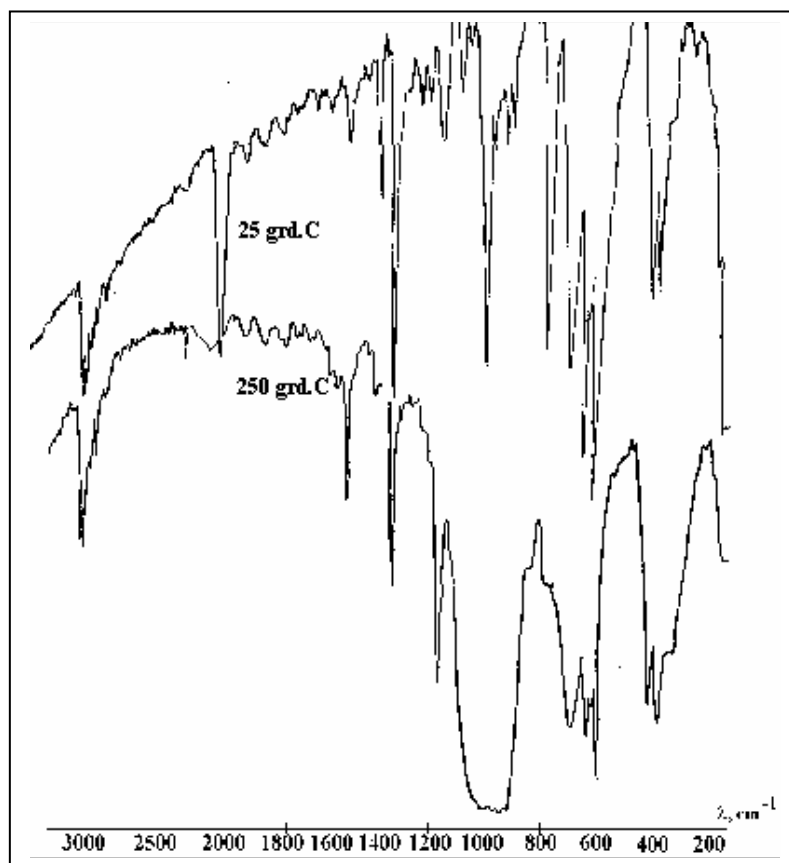


Fig. 27. Analiza IR a produsului obținut prin termoliza PMHMFS, în argon la 250 °C.

Analiza IR (Fig. 27) a produșilor obținuți la 250 °C confirmă cele prezentate. Astfel, se remarcă o diminuare a benzii de absorbție caracteristice legăturii Si-H de la 2150 cm^{-1} și apariția celor corespunzătoare legăturii Si-CH₂-Si (1080 cm^{-1}) din carbosilan. În această zonă apar și benzile de absorbție corespunzătoare legăturii Si-O-Si ($1000\text{-}1130\text{ cm}^{-1}$).

Cantitatea de material SiC ramâne aproximativ constantă în raport cu valoarea masei moleculare. Valori mari ale masei moleculare sunt de dorit în cazul în care se intenționează obținerea de fibre ceramice (Fig. 28).

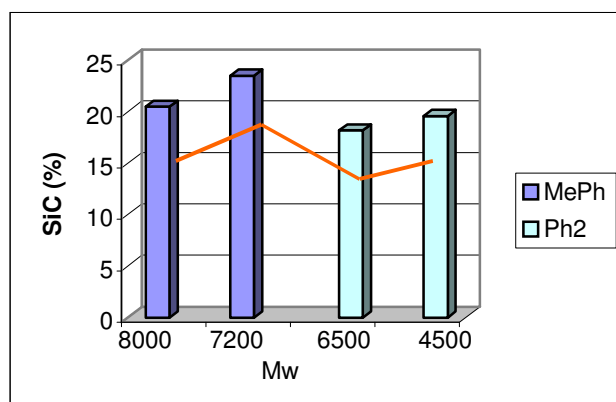


Fig. 28. Randamentul în material SiC funcție de masa moleculară

Ca urmare a structurii chimice particulare, polihidrosilanii sintetizați pot fi utilizați pentru obținerea de materiale ceramice.

Prezența grupelor Si-H face posibilă obținerea în primă fază, a unui polimer ușor prelucrabil de tip policarbosilanic prin încălzirea precursorului la 250 °C în atmosferă inertă. Ulterior policarbosilanul poate fi transformat în polimer preceramic sau direct în material SiC.

În afara utilizării lor ca precursori ceramici, ca urmare a structurii lor particulare, polisilanii sintetizați pot contribui la dezvoltarea unor aplicații specifice cum ar fi: senzori chimici, dispozitive de produs energie (baterii și celule de combustie) și dispozitive electrocromice.

Cap.III. Ciclocarbosiloxani ca precursori pentru materiale ceramice

III.1. Definirea clasei de compuși

Ciclocarbosiloxanii sunt compuși a căror structură ciclică este formată dintr-o componentă “anorganică” siloxanică și una organică:

•Acești compuși pot fi utilizați la obținerea de copolisiloxani. Realizarea unor asemenea structuri combină proprietățile celor două segmente conducând la o gamă largă de produși: materiale cu permeabilitate mare la oxigen , biocompatibile, cu proprietăți diverse de suprafață precum și cu rezistență mecanică îmbunătățită [87].

•În literatură [1,2,3] se menționează diverse procedee de sinteză de polycarbosiloxani:

- reacții cu deschidere de ciclu (segmentul “hard” poate proveni de la un compus ciclic organic iar segmentul siloxanic de la oligomerul liniar corespunzător).

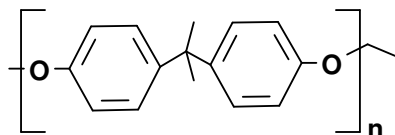
- reacții de policondensare sau poliadiție (utilizează compuși cu funcțiuni reactive specifice procesului).

Datorită structurii lor particulare ciclocarbosiloxanii pot fi utilizați în ambele căi de sinteză prezentând avantajul unui control riguros asupra structurii finale a copolimerului (strict alternantă) precum și al posibilității de reglare a proprietăților sale prin diversificarea naturii ciclocarbosiloxanului și/sau naturii oligomerului siloxanic.

•Ciclocarbosiloxanii sintetizați pot conține grupe funcționale reactive datorită cărora pot participa la reacții de poliadiție cu păstrarea integrității ciclului. Din acest punct de vedere ei contribuie la propagarea unui domeniu nou, compozite moleculare, prin posibilitatea formării de arhitecturi ciclo-liniare, policiclice sau rețele spațiale cu aplicații în tehnica spațială, inginerie genetică, medicină, electronică.

•Ciclocarbosiloxanii pot genera compuși aparținând următoarelor serii de copolimeri:

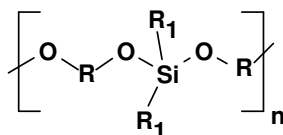
A. Grupa copolimerilor arileter-siloxanici:



Schema 21

Copolimerii arileter-siloxanici (Schema 21) sunt utilizabili în domeniul temperaturilor înalte. Acestea depind de natura segmentului “hard” care poate avea temperaturi de tranziție sticloasă situate în jur de 200°C. Literatura [88] menționează ca principală metodă de sinteză policondensarea oligomerilor siloxanici cu grupe alchilaminice finale cu oligomeri poli(arileter) cu grupe hidroxilice terminale. Această metodă are dezavantajul unui grad mare de dificultate dat fiind sintezele dificile care stau la baza obținerii intermediarilor.

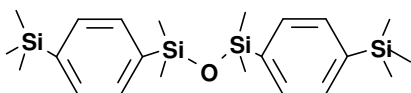
B. Grupa copolimerilor glicol-siliconici (Schema 22):



Schema 22

Despre această categorie de produși există puține informații [89]. Ei se obțin pornind de la glicoli și metilclorsilani. Procedul implică un număr important de reacții secundare pentru a căror evitare trebuie să se aibă în vedere o serie de măsuri de protecție.

C. Grupa copolimerilor cu segmente sililarilenice strict alternante (Schema 23):



Schema 23

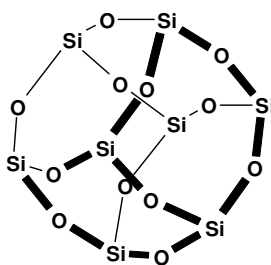
Introducerea grupelor alchilice sau arilice în lanțul siloxanic în mod strict alternant reprezintă o combinație optimă a proprietăților celor două segmente. Grupele arilice contribuie în mod spectaculos la creșterea cristalinității polimerului, la creșterea proprietăților mecanice o dată cu îmbunătățirea stabilității termice și conduc la temperatură de tranziție sticloasă mică [90].

Datorită acestor proprietăți ei se utilizează cu precădere în industria aerospațială sub formă de elastomeri la protecția camerelor de combustie sau sub formă de adezivi și chituri protectoare cu rezistență termică înaltă.

Metodele de sinteză a acestor materiale fac obiectul unui număr important de articole și studii. Astfel Merker și colaboratorii îi prepară prin condensarea p-bis(dimetilhidroxi-silil)benzenului, iar Lenz și colab. prin condensarea arilendisilanolilor cu bisureidosilani.

D. Rețele spațiale

Din categoria produșilor tip rețea spațială se cunosc doar cei construiți pe schelet silsesquioxanic (Schema 24):



Schema 24

Pentru aceștia literatura [91] citează metode de sinteză care folosesc drept parteneri în reacții, oligomeri silsesquioxanici și compuși organici. Dezavantajul acestor metode îl constituie dimensiunea mică a componentei anorganice - siloxanice comparativ cu cea organică fapt care conduce de multe ori, în cazurile în care se dorește o creștere a concentrației componentei anorganice, la o separare a fazelor chiar în timpul desfășurării sintezei. Deasemenea, posibilitățile de variere a structurii componentei silsesquioxanice sunt limitate de căile de obținere a acestora de obicei hidrolitice.

Utilizarea ciclocarbosiloxanilor în construirea unor asemenea arhitecturi macromoleculare înlătură aceste dezavantaje și deschide noi perspective pentru obținerea unor materiale cu proprietăți neobișnuite. Folosirea reacțiilor de hidrosililare, care stau la baza obținerii compozitelor carbosiloxanice, deschide și posibilități privind controlul termic și steric asupra procesului.

Aplicațiile unor asemenea materiale sunt încă puțin cunoscute. Compușii similari, de tip silsesquioxanic, au putut fi utilizați drept precursori ai nano-clusterilor sau funcție de natura compusului organic, la fabricarea unor materiale optice NLO. Investigarea unor asemenea proprietăți din domeniile indicate vor constitui cu siguranță obiectul unor cercetări viitoare.

III.2. Importanța și aplicații

Principalele aplicații ale ciclurilor carbosiloxanice sunt legate de obținerea de copolimeri siloxanici cu secvențe strict alternante. Există o gamă largă de posibilități privind combinarea segmentelor organic și siloxanic, motiv pentru care proprietățile fizico-chimice ale polimerului rezultat pot fi proiectate din faza de sinteză în conformitate cu cerințele finale impuse de utilizare.

În cele ce urmează se prezintă câteva din aplicațiile compușilor carbosiloxanici ciclici în realizarea unor structuri siloxanice cu diverse arhitecturi.

S-au folosit ciclocarbosiloxani sintetizați în laborator după cum urmează:

Clasificarea pe serii (**Fig. 29**):

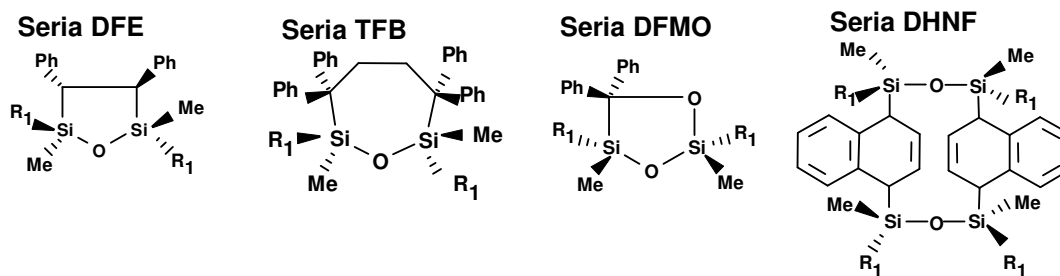


Fig. 29. Structurile ciclocarbosiloxanilor pe serii

R₁ = CH₃, C₆H₅, -CH=CH₂, H, p(CH₃)-C₆H₄ în seriile DFE, TFB, DFMO

R₁ = CH₃, C₆H₅, H în seria DHNF

Tabel 8. Denumirea chimică și de cod pentru ciclocarbosiloxanii sintetizați.

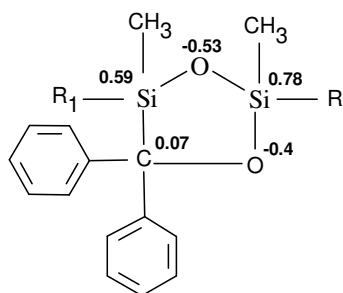
Seria	R ₁	Denumire chimica	Cod
DFE	CH ₃	2,2,5,5-tetrametil-3,4-difenil-1-oxa-2,5-disilaciclopentan	DMCDFE
	H	2,5-dimetil-2,5-dihidro-3,4-difenil-1-oxa-2,5-disilaciclopentan	MHCDFE
	-CH=CH ₂	2,5-dimetil-2,5-divinil-3,4-difenil-1-oxa-2,5-disilaciclopentan	MVCDFE
	C ₆ H ₅	2,5-dimetil-2,3,4,5-tetrafenil-1-oxa-2,5-disilaciclopentan	MFCDFE
	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	2,5-dimetil-2,5-di(p-tolil)-3,4-difenil-1-oxa-2,5-disilaciclopentan	MTCDFE
TFB	CH ₃	2,2,7,7-tetrametil-3,3,6,6-tetrafenil-1-oxa-2,7-disilacicloheptan	DMCTFB
	H	2,7-dimetil-2,7-dihidro-3,3,6,6-tetrafenil-1-oxa-2,7-disilacicloheptan	MHCTFB
	-CH=CH ₂	2,7-dimetil-2,7-divinil-3,3,6,6-tetrafenil-1-oxa-2,7-disilacicloheptan	MVCTFB
	C ₆ H ₅	2,7-dimetil-2,7,3,3,6,6-hexafenil-1-oxa-2,7-disilacicloheptan	MFCTFB
	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	2,7-dimetil-2,7-di(p-tolil)-3,3,6,6-tetrafenil-1-oxa-2,7-disilacicloheptan	MTCTFB
DFMO	CH ₃	2,2,5,5-tetrametil-3,3-difenil-1,4-dioxa-2,5-disilaciclopentan	DMCDFMO
	H	2,5-dimetil-2,5-dihidro-3,3-difenil-1,4-dioxa-2,5-disilaciclopentan	MHCDFMO
	-CH=CH ₂	2,5-dimetil-2,5-divinil-3,3-difenil-1,4-dioxa-2,5-disilaciclopentan	MVCDFMO
	C ₆ H ₅	2,5-dimetil-2,3,3,5-tetrafenil-1,4-dioxa-2,5-disilaciclopentan	MFCDFMO
	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	2,5-dimetil-2,5-di(p-tolil)-3,3-difenil-1,4-dioxa-2,5-disilaciclopentan	MTCDFMO
DHNF	CH ₃	Bis-[1,4-bis-(dimetilsiloxanil)-dihidronaftalen]	DMCDHNF
	H	Bis-[1,4-bis-(metilhidrosiloxanil)-dihidronaftalen]	MHCDHNF
	C ₆ H ₅	Bis-[1,4-bis-(metilfenilsiloxanil)-dihidronaftalen]	MFCDHNF

III.3. Polimerizare cu deschiderea ciclului carbosiloxanic

Deoarece structurile ciclocarbosiloxanilor sintetizați cuprind legături polare de tipul Si-O-Si, stabilitatea compusului depinde în final de capacitatea agentului nucleofil sau electrofil de a ataca aceste legături.

În seria DFMO, alături de legăturile siloxanice sunt și legături Si-O-C motiv pentru care este important să se știe care dintre acestea este atacată mai întâi. Atomul de Si, prin efectul său +I, sugerează pentru atomul de oxigen (centrul atacului agentului electrofil), următoarea serie de bazicitate: C-O-C < Si-O-C < Si-O-Si, confirmată de altfel și prin

calculul cuantic al distribuției sarcinii nete pe atomi [92]. Aceste calcule rezolvă ecuația lui Schrödinger utilizând o serie de aproximații (calculule se fac numai pentru electronii de valență, integralele pentru o serie de interacțiuni sunt neglijate, setul funcțiilor de bază ale orbitalelor electronice nu este optimizat, se folosesc parametri derivați din experimente) și descriu proprietățile electronice ale moleculelor (Schema 25).



Schema 25. Distribuția sarcinii atomice nete pentru compușii din seria DFMO

Acestea nu iau însă în considerare posibilitatea siliciului de a forma legături de tip $p_{\pi} - d_{\pi}$ cu efect puternic electronoacceptor. Datorită acestui fapt ordinea de bazicitate prezentată mai sus se inversează [93, 94]: $\text{Si-O-C} > \text{Si-O-Si}$

Natura substituenților de la atomii de siliciu nu modifică poziția de desfacere a ciclului carbosiloxanic dat fiind faptul că nu s-au sintetizat compuși cu atomi de siliciu substituiți cu grupe sau atomi electronegativi capabile să micșoreze considerabil polaritatea legăturii Si-O-. Reactivitatea grupelor vinil și fenil care apar în sinteze și care pot forma legături dative de tip $p_{\pi}-d_{\pi}$ este mult diminuată prin existența a două legături $p_{\pi}-d_{\pi}$ între atomii de siliciu și oxigen.

În concluzie se poate spune că în seria DFMO, legătura susceptibilă la atac electrofil sau nucleofil este în primul rând Si-O-C.

Ciclocarbosiloxanii din celelalte serii vor reacționa cu agenți nucleofili sau electrofili în primul rând la legătura siloxanică. Stabilitatea acestora în mediul de reacție este influențată de:

- natura grupelor substituente de la atomii de siliciu.
- prezența în ciclu a segmentelor alchilice sau (efectul +I care se transmite pe întregul inel micșorează polaritatea legăturii Si-O-) [95-97].

Experimental s-a urmărit influența naturii segmentului organic asupra stabilității ciclocarbosiloxanului.

III.3.1. Polimerizarea anionică a ciclocarbosiloxanilor

Se pot obține compuși policarbosiloxanici liniari prin deschiderea ciclului policarbosiloxanic în prezență de catalizator bazic.

Acest proces are o serie de caracteristici:

- Structura oligomerului liniar

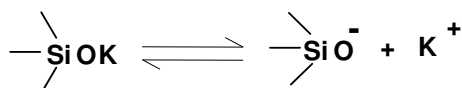
Este determinată numai de natura compusului ciclic introdus în reacție deoarece în condițiile de lucru menționate nu s-au semnalat reacții secundare.

- Energia de activare a reacției este de același ordin de mărime cu cea corespunzătoare ciclosiloxanilor.
- Compușii din seriile DFMO și DFE au o reactivitate apropiată de cea a ciclurilor siloxanice de tip D_3 (cu trei legături siloxanice în moleculă). Această reactivitate înaltă este o consecință în primul rând a tensiunii interne mari și mai puțin a naturii segmentului organic (în mod normal seria DFMO ar fi trebuit să se situeze din acest punct de vedere înaintea seriei DFE având două centre care pot fi atacate de nucleofil).
- Deosebiri de reactivitate între serii se pot datora și numărului de grupe metilenice din puntea organică dintre atomii de siliciu siloxanici. Cu cât acesta este mai mare, nu numai că tensiunile intraciclice se micșorează dar, efectul +I care se transmite pe întregul inel, micșorează polaritatea legăturii carbosiloxanice și a centrului de atac nucleofil (cazul DMCTFB).
- În interiorul seriei reactivitatea variază mult mai puțin ea crescând ușor cu electronegativitatea substituenților de la atomii de siliciu.
- Cazul naftalenei face notă aparte ca o consecință a alternării legăturilor siloxanice cu legăturile σ - π rămase în nucleul naftalenic în urma adității. Datele experimentale și cele de literatură [98] arată că în asemenea cazuri stabilitatea termică în mediu ionic crește mult (comparativ cu siloxanii care se descompun în mod curent peste 200°C).
- În reacțiile de polimerizare anionică prin deschiderea ciclului carbosiloxanic

în prezență de catalizator siloxanolat de potasiu, oligomeri liniari care se obțin au mase moleculare mici.

Mecanismul procesului nu diferă de mecanismul de polimerizare anionică a ciclurilor siloxanice clasice urmărind aceleași etape. Diferențele care apar sunt o consecință a prezenței legăturii C-C, mai rigidă decât legătura siloxanică:

- în faza de inițiere au loc reacții de disociere a catalizatorului, siloxanolat, în perechi de ioni activi, sau ioni liberi (Schema 26).



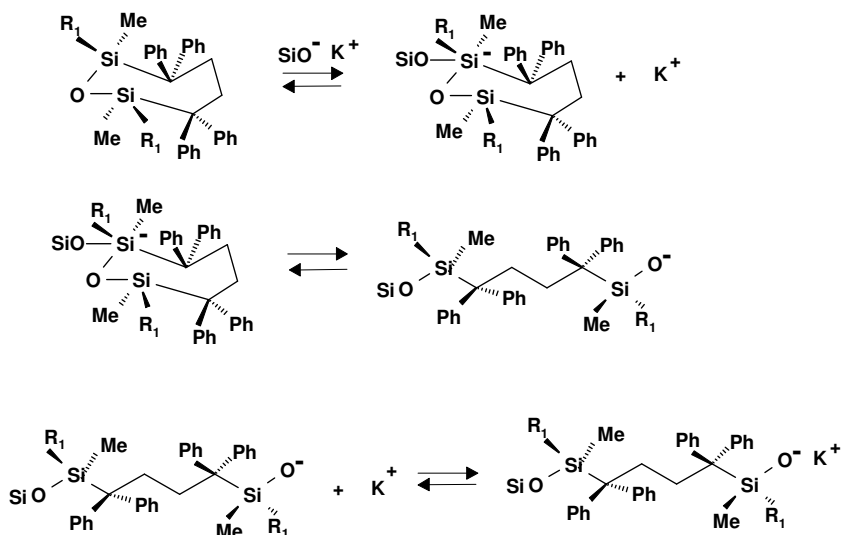
Schema 26

Se formează apoi specia activă, anionică, în urma atacului anionului siloxanolat la atomul de siliciu electrophil cu desfacerea în final a ciclului carbosiloxanic (liniarizare).

-în faza de polimerizare, creșterea lanțului se realizează pe seama adăugării de noi molecule ciclice și formare de macroanioni.

Etapa determinantă de viteză a acestui proces o constituie rearanjarea anionului ciclic ce conține atomul de siliciu pentacovalent la anion siloxanolat reactiv (Schema 27):

În seria TFB:



Schema 27

Literatura [99] indică faptul că în cazul utilizării catalizatorilor siloxanolat sau hidroxizi metalici, apare aproape fără excepție o asociere, o agregare a speciilor ionice

din sistem, agregare care este responsabilă de modul de desfășurare a reacției.

În cazul ciclosiloxanilor se observă o perioadă de accelerare a reacției ca urmare a creșterii concentrației centrelor active terminale prin apropierea acestora ca rezultat al flexibilității deosebite a lanțului siloxanic (**A**) (**Fig. 30**):

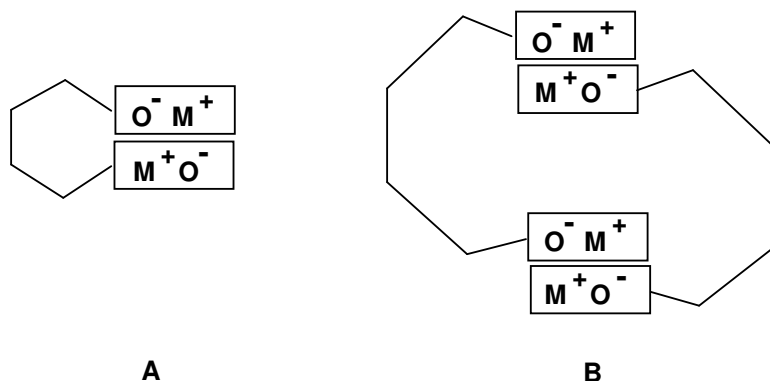


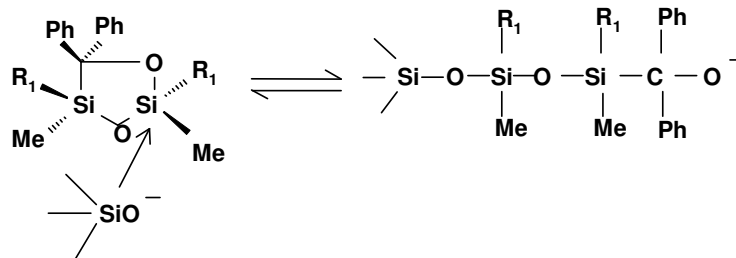
Fig. 30 Tipuri de agregate ideale ale speciilor macroanionice

În cazul ciclului carbosiloxanic, acest lucru are loc în prima fază de desfășurare a reacției de polimerizare când lanțul oligomer are dimensiuni reduse. Pe măsură ce dimensiunea sa crește, deoarece segmentul parafinic induce o anumită rigiditate a catenei reducând flexibilitatea, devine mai puțin probabilă apropierea capetelor reactive, agregarea se produce preponderent intermolecular (**B**), viteza procesului micșorându-se.

Agregatele pot fi de tip ideal (când se realizează între centrele de propagare) sau de tip mixt (când agregarea se realizează între inițiator și centru de propagare) [100].

Modul de desfășurare a reacției de polimerizare anionică a ciclocarbosiloxanilor sugerează pentru prima fază, când polimerizarea se desfășoară cu viteze mari, implicarea în proces cu pondere mai mare a agregatelor ideale, iar pentru cea de-a doua fază implicarea cu pondere mai mare a agregatelor mixte mai rezistente. Aceasta poate fi și o explicație a masei moleculare reduse a produsului final.

Cele prezentate se aplică identic pentru toate seriile cu excepția seriei DFMO. În acest caz agentul nucleofil (anionul siloxanolat) poate ataca, în principiu oricare din cei doi atomi de siliciu electropozitivi. Conform celor prezentate însă cel puțin într-o primă etapă inițierea reacției de polimerizare se face prin desfacerea heterolitică a legăturii Si-O-C, și apoi a legăturii Si-O-Si (Schema 28) :



Schema 28

Se presupune că în polimerul obținut cele două tipuri de legături au o distribuție statistică.

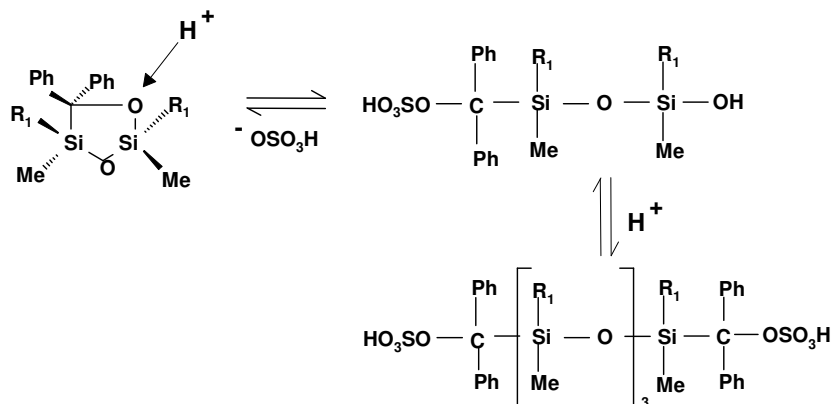
III.3.2. Polimerizarea cationică a ciclului carbosiloxanic

Reacția de polimerizare a ciclocarbosiloxanilor are loc și prin deschiderea ciclului în prezență de acid sulfuric concentrat (min. 95 %) drept catalizator.

În reacția de polimerizare cationică a ciclocarbosiloxanilor în prezență de acid sulfuric concentrat drept catalizator se pot folosi compuși în care atomii de siliciu nu sunt substituiți cu grupe fenil deoarece legătura Si-Ph se desface în mediu puternic acid.

Spre deosebire de polimerizarea anionică în acest caz viteza de reacție este mai mică, iar diferențele între reactivitățile seriilor se atenuază.

Seria DFMO prezintă în acest caz o comportare deosebită ca urmare a structurii sale particulare. Variația vâscozității sistemului sugerează apariția unor reacții de degradare cu consumarea speciilor reactive din sistem. Existența legăturii Si-O-C conduce, în urma reacției de inițiere, la formarea unor compuși sulfatici de tipul (Schema 29) în amestec cu oligomeri și ciclocarbosiloxani nereactionați:



Schema 29

Aceasta presupune că, utilizând cataliza acidă, ciclocarbosiloxanii din această serie nu ar putea forma compuși liniari carbosiloxanici mai mari datorită apariției grupelor C-

OSO₃H terminale care nu mai pot participa la reacții de policondensare cu grupele silanolice.

Analizele de mase moleculare prin GPC au condus la următoarele observații:

- seria DFE conduce, în amestecul final, la un conținut mai ridicat în produși ciclici reziduali decât în celelalte serii.

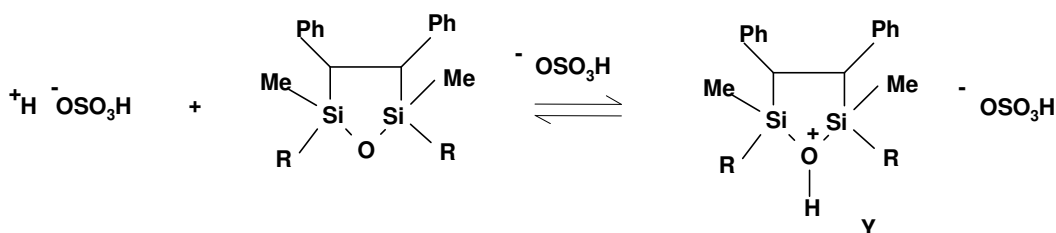
- conținutul în cicluri al produsului reacției de polimerizare cationică pentru seriile TFB și DHNF este comparabil ca mărime cu cel rezultat la polimerizarea anionică.

- în toate cazurile se obțin polimeri cu mase moleculare mai mari decât la polimerizarea anionică.

Lucrările din domeniu [101] pun în evidență faptul că o caracteristică a polimerizării cationice a ciclosiloxanilor constă în cantitatea mare de cicluri care există în mediul de reacție chiar de la debutul acesteia. Acest fapt este explicat prin prisma reacțiilor de depropagare de tip cap-coadă intramoleculare datorate, în primul rând, flexibilității deosebite a lanțului siloxanic.

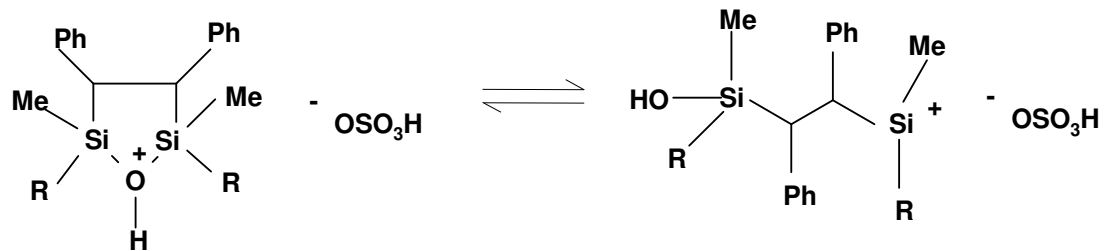
În cazul carbosiloxanilor rigiditatea indusă de prezența segmentului parafinic, micșorează probabilitatea formării ciclurilor pe această cale. Ea devine din ce în ce mai mică pe măsură ce lanțul parafinic este mai lung și conține substituenți voluminoși.

În seria DFE prezența unui conținut ridicat de cicluri în produșii finali neprelucrați sugerează un mecanism de polimerizare cationică similar ciclosiloxanilor. În celelalte serii, cantitatea mică de compuși ciclici reziduali (apropiată ca valoare cu cea de la polimerizarea anionică) indică o probabilitate mai mică a reacțiilor de depropagare. Faza de inițiere constă în aditia protonului la atomul de oxigen al legăturii siloxanice cu formarea unui intermediar reactiv de tip “oxoniu” (Schema 30):



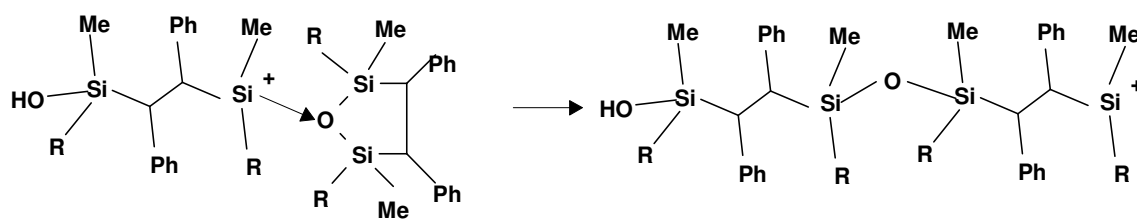
Schema 30

În etapa următoare se formează specia reactivă cationică (Schema 31):

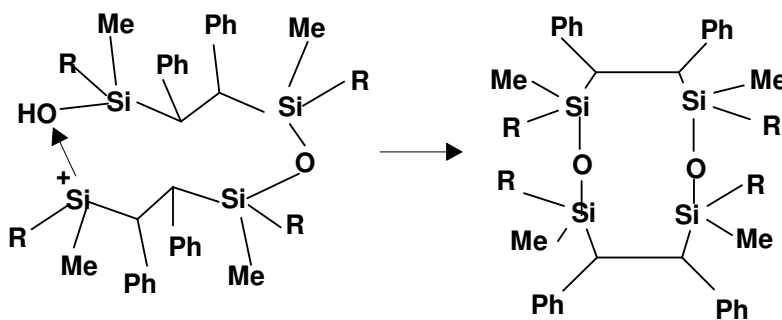


Schema 31

Creșterea lanțului se face prin atacul speciei reactive asupra oxigenului unei noi molecule ciclice (propagare) (Schema 32):



propagare

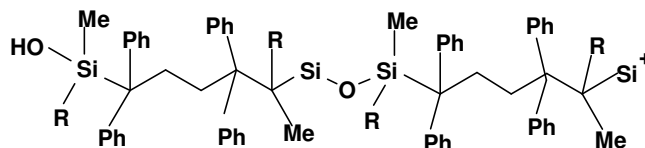


depropagare

Schema 32

Atât reacția de propagare (creștere) a lanțului macromolecular cât și reacția de depropagare cu formare de oligomer ciclic, sunt probabile și se pot desfășura simultan.

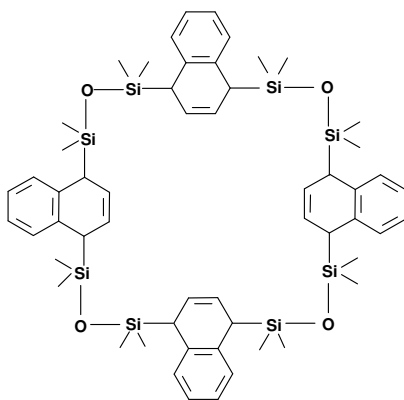
În seria TFB, distanța între centrele de adiție intramoleculară este mare încă din prima fază (Schema 33):



Schema 33

În această formă ciclul carbosiloxanic ce s-ar obține prin reacția de depropagare ar trebui să conțină peste 16 atomi. Dacă adăugăm la acestea și distanța mult mai mare dintre centrii de reacție, prin prezența a 4 grupe metilenice, se poate afirma că probabilitatea de desfășurare a unei reacții intramoleculare între capetele acestui lanț este mult mai mică decât a omologului siloxanic.

În seria DHNF cantitatea de compuși ciclici din amestecul final, se situează între seriile DFE și TFB. În acest caz este probabil ca ambele reacții de propagare și depropagare să se desfășoare simultan pe tot parcursul procesului deoarece legăturile siloxanice se află la distanțe relativ mici (pozițiile 1,4) iar atomii de carbon sp^3 din ciclul dienic reprezintă un câștig din punct de vedere al gradelor de libertate, deci al flexibilității. Literatura [102] menționează posibilitatea formării de cicluri dihidronaftalen-siloxanice cu maxim 4 unități în moleculă (Schema 34):



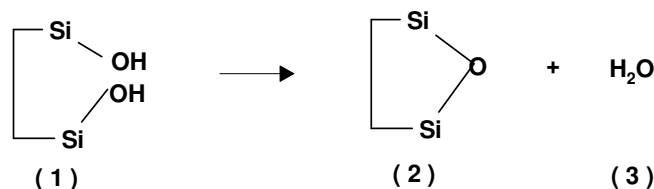
Schema 34. Ciclu carbosiloxanic din seria DHNF cu 4 unități siloxanice în moleculă.

III.3.3. Calculul cuantic al căldurilor semiempirice de formare a ciclului carbosiloxanic

Comportarea ciclurilor carbosiloxanice la polimerizarea cationică este confirmată și de rezultatele obținute din calculul căldurilor de reacție semiempirice la 298.15° K (ΔH_r°).

Pentru aceasta se scrie reacția de formare a ciclului (siloxanic sau carbosiloxanic)

ca o condensare intramoleculară cu eliminarea unei molecule de apă (Schema 35):



Schema 35

Pentru o astfel de reacție se poate calcula căldura semiempirică de reacție utilizând entalpiile de formare ale participanților la 298.15° K:

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ (2) + \Delta H_f^\circ (3) - \Delta H_f^\circ (1)$$

ΔH_r° = caldura semiempirică de reacție la 298.15 K, kcal/mol

$\Delta H_f^\circ (1)$ = entalpia de formare în condiții standard a compusului (1), kcal/mol

$\Delta H_f^\circ (2)$ = entalpia standard de formare a compusului (2), kcal/mol

$\Delta H_f^\circ (3)$ = entalpia standard de formare a apei, kcal/mol.

Entalpiile de formare ale compuşilor participanți la reacție pot fi calculate utilizând metode semiempirice de calcul cuantic aplicate modelelor moleculare corespunzătoare compuşilor considerați [92]. Deoarece în acest caz ne interesează doar valorile estimative ale mărimilor, nu s-au mai aplicat corecții de temperatură. Rezultatele obținute au fost înregistrate în tabelul 9.

Tabel 9. Căldurile de formare și de reacție pentru o serie de compuși ciclosiloxanici și ciclocarbosiloxanici determinate prin metode cuantice aplicate modelelor moleculare.

Seria	$\Delta H_f^\circ (1)$ kcal / mol	$\Delta H_f^\circ (2)$ kcal / mol	ΔH_r° kcal / mol
PDMS ₁	-150.90	-95.90	-0.50
PDMS ₂	422.30	479.00	1.20
DFE	386.80	449.60	7.30
TFB	-179.10	-51.40	72.20
DHNF ₁	275.00	439.70	15.00
DHNF ₂	111.0	166.3	439.70
			106.70

Pentru apă : $\Delta H_f^\circ (3) = -55.50$ kcal / mol

Calcululele s-au făcut în următoarele ipoteze:

- PDMS reprezintă un polidimetil siloxan cu 5 legături siloxanice:

- PDMS₁ corespunde unui polidimetilsiloxan cu atomi de siliciu substituiți numai cu grupe metil.

- PDMS₂ corespunde unui polidimetilsiloxan în care 2 atomi de siliciu conțin câte o grupare fenil în poziție similară cu cea a compușilor din seria TFB.

- în seria tetrafenilbutanului modelul structural nu conține grupări fenil din motive de depășire a capacității de calcul.

- în seria dihidronaftalenei calculul s-a efectuat pe un model structural ciclic cu trei grupări naftilsiloxi, în care:

- DHNF₁ corespunde unei reacții intramoleculare de formare a ciclului.

- DHNF₂ corespunde unei reacții intermoleculare de formare a ciclului la care participă un oligomer cu o grupare dihidronaftalenică și respectiv oligomerul cu două grupe dihidronaftalenice.

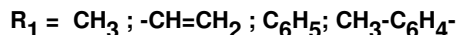
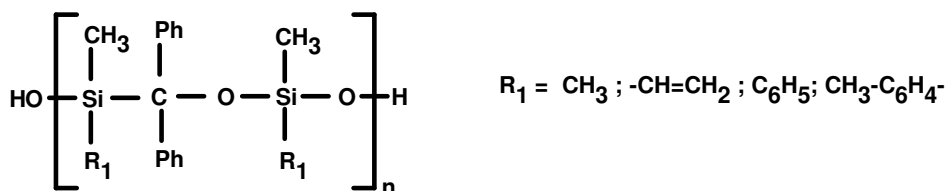
- atomii de siliciu conțin numai substituenți metil (cu excepția PDMS₂)

Rezultatele prezentate în tabel indică faptul că sunt favorizate reacțiile de ciclizare (depropagare) în seria DFE (are pentru ΔH_r^o valori foarte apropiate de cazul polidimetilsiloxanului cu același număr de atomi în moleculă), după care urmează seria DHNF pentru care sunt favorizate cu precădere reacțiile intramoleculare și în final seria TFB care chiar fără prezența grupelor fenilice substituente în lanțul butilic, are valorile cele mai mici pentru ΔH_r^o.

III.3.4. Tipuri de copolimeri siloxanici liniari obținuți prin reacții de deschidere a ciclului

Polimerizarea cu deschiderea ciclului carboxiloxanic în cataliză bazică sau acidă conduce în final la următoarele serii de oligomeri liniari (Schema 36, 37, 38, 39):

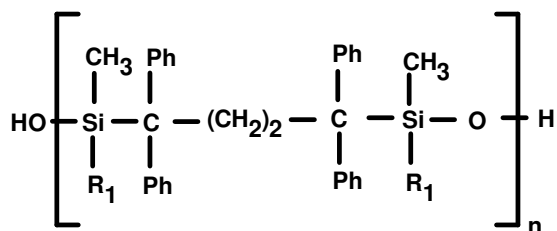
Seria DFMO



Poli(organometilsilil-difenilcarboxi-siloxan)

Schema 36. Policarboxiloxani liniari din seria DFMO

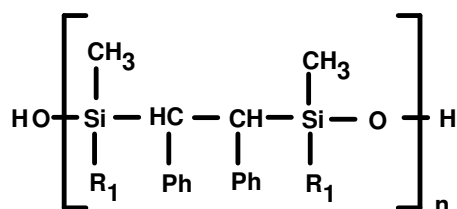
Seria TFB



Poli(organometilsilil-tetrafenilbutilen-siloxan)

Schema 37. Policarbosiloxani liniari din seria TFB

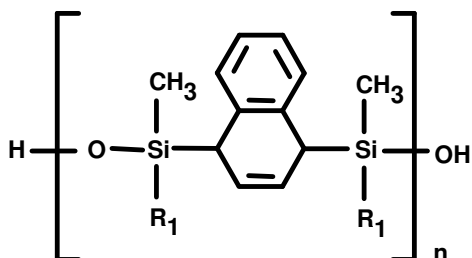
Seria DFE



Poli(organometilsilil-difeniletilen-siloxan)

Schema 38. Policarbosiloxani liniari din seria DFE

Seria DHNF



Poli(organometilsilil-dihidronaftalen-siloxan)

Schema 39. Policarbosiloxani liniari din seria DHNF

Cu excepția compușilor din seria DFMO în toate celelalte cazuri se obține o distribuție perfect alternantă a segmentelor siloxanic și organic în lanțul macromolecular.

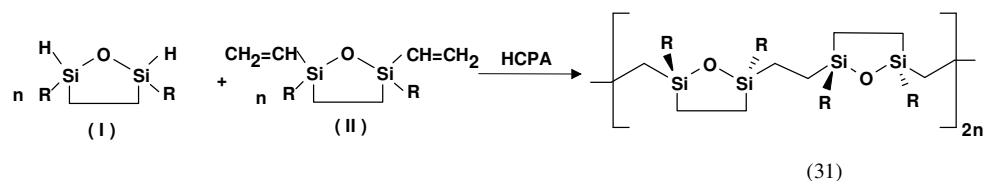
III.4. Copolimeri siloxanici obținuți prin hidrosililarea ciclocarbosiloxanilor

O aplicație importantă a ciclocarbosiloxanilor vizează obținerea unor arhitecturi polimerice neconvenționale ca nu pot fi realizate prin metode curente.

În acest scop se folosesc ciclocarbosiloxani cu grupe funcționale Si-H, Si-CH=CH₂ și oligomeri siloxanici liniari cu grupe funcționale similare, terminale sau pe lanț, prin intermediul reacției de hidrosililare, în prezență de catalizator acid hexacloroplatinic.

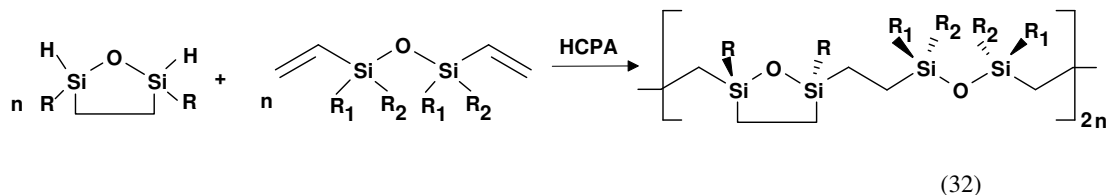
Reacția de hidrosililare presupune adăția unei grupări Si-H la legătura dublă în prezența unui catalizator specific. Unul din catalizatorii cei mai des folosiți este acidul hexacloroplatinic.

S-a arătat ca există posibilitatea obținerii de cicluri carbosiloxanice care să conțină, substituenți la atomul de siliciu, grupe Si-H sau grupe Si-CH=CH₂. Aceste funcțiuni pot fi utilizate pentru prepararea unor copolimeri cu structuri cicloliniare sau policiclice. În cazul în care partenerii în reacția de hidrosililare sunt ciclocarbosiloxani cu grupe Si-H și Si-CH=CH₂ complementare, se obțin structuri policiclice (Schema 40), iar dacă partenerii sunt ciclocarbosiloxani cu funcțiuni Si-H sau Si-CH=CH₂ pe de-o parte și un compus cu grupări funcționale corespondente cu structură liniară pe de alta, se obțin structuri cicloliniare (Schema 41). Un grup aparte îl constituie rețelele tridimensionale. Acestea apar atunci când partenerul liniar conține funcțiuni pendante (Schema 42).

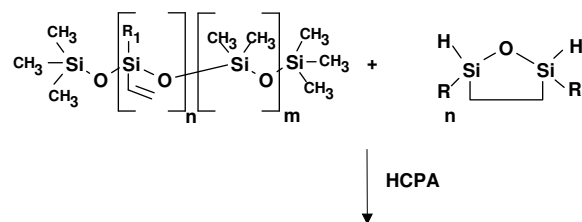


Schema 40

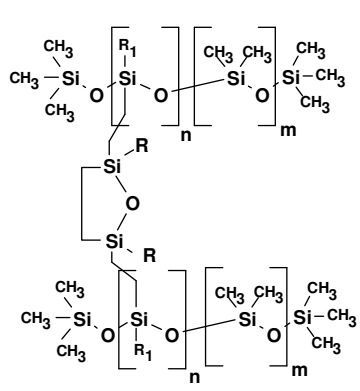
Cei doi ciclocarbosiloxani pot fi din aceeași serie sau din serii diferite (Schema 41).



Schema 41



↓ HCPA



(33)

Schema 42

Formarea structurilor prezentate depinde de natura partenerilor implicați în reacție precum și de reactivitatea grupărilor funcționale de la atomii de siliciu.

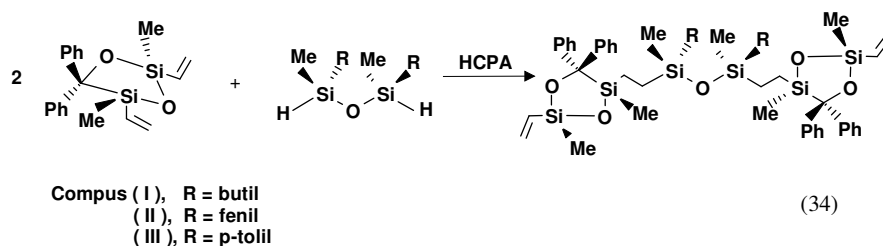
După cum se remarcă, posibilitatea sintezei de ciclocarbosiloxani funcționali deschide perspective mari în ceea ce privește obținerea de copolimeri neconvenționali cu proprietăți din cele mai diverse. Comparativ cu numărul copolimerilor cu structuri liniare numărul compușilor siloxanici cu structuri policiclice este incomparabil mai mic [203-106] iar polycarbosiloxani cu structurile menționate mai sus nu au fost încă semnalati în literatura de specialitate.

III.4.1. Copolimeri siloxanici cu structuri cicloliniare

Aceștia sunt oligomeri siloxanici cu cicluri carbosiloxanice incluse în lanțul principal și se obțin prin reacția de hidrosililare dintre un ciclocarbosiloxan cu grupe funcționale Si-H sau Si-CH=CH₂ cu organometildisiloxani cu grupe reactive complementare, divers substituiți, în prezență de catalizator acid hexacloroplatinic.

III.4.1.1 Oligosiloxani α,ω -diciclocarbosiloxanici

Oligosiloxanii α,ω -diciclocarbosiloxanici se formează în cazul în care ciclocarbosiloxanii implicați în reacție conțin grupe funcționale reactive numai în pozițiile 1,3 (Schema 43). Schema de reacție propusă a fost confirmată prin analize spectrale și elementare precum și prin determinări de mase moleculare.



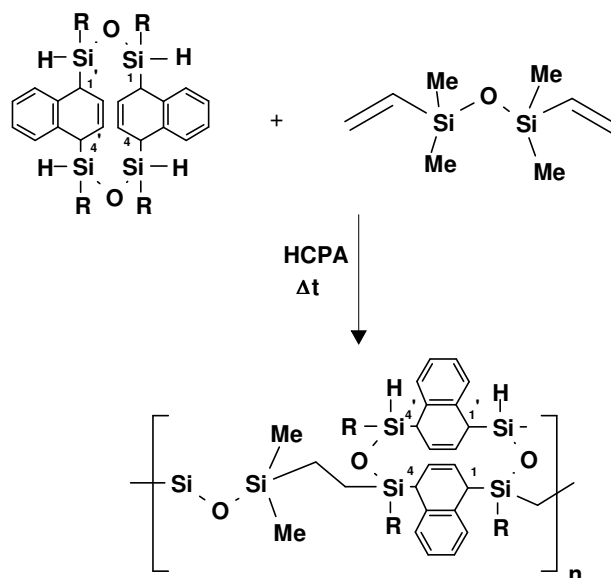
Schema 43

Analiza elementară, determinările de masă moleculară și investigațiile spectrografice au confirmat schema de reacție propusă și structura compușilor sintetizați [107].

III.4.1.2. Oligosiloxani cu incluziuni ciclocarbosiloxanice

În cazul în care grupele reactive din ciclul carbosiloxanic au o altă poziție decât 1,3 el se poate manifesta ca reactant difuncțional conducând, în prezența unui partener corespunzător, la reacții de polihidrosililare.

Având în vedere structura reactanților și condițiile de lucru s-a propus schema de reacție (Schema 44):

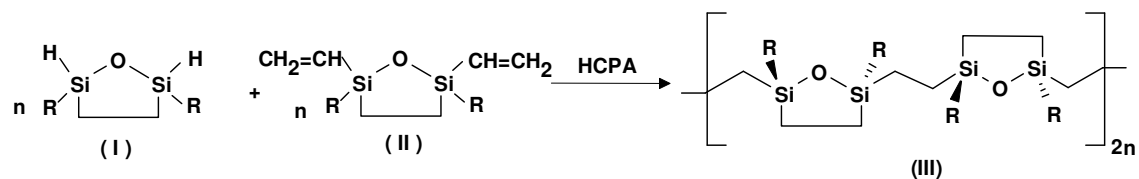


Schema 44

Conform acesteia reacția de adiție se poate face fie prin intermediul grupărilor reactive Si-H din pozițiile 1,4 fie cu cele din pozițiile 1,4'. Cei doi eventuali compuși nu au putut fi decelați prin mijloacele de investigare curente.

III.4.2. Policarbosiloxani policiclici

Utilizând reacția de hidrosililare în prezență de catalizator acid hexacloroplatinic a unor ciclocarbosiloxani cu grupări Si-CH=CH₂ respectiv Si-H, s-a realizat obținerea de compuși cu structură policiclică (Schema 45).



(III):

R = CH₃

1. (I) - MHCDFMO, (II)- MVCDFMO

2. (I) - MHCDFMO, (II)- MVCDFE

3. (I) - MHCDFE, (II)- MVCDFMO

4. (I)- MHCDFE, (II)-MVCDFE

(36)

Schema 45

În acest caz: valorile maselor moleculare indică formarea unui lanț policiclic oligomer ce conține un număr variabil de unități ciclice; prin metoda prezentată nu se pot

obține decât oligomeri cu mase moleculare mici; structurile policiclice obținute constituie o premieră în domeniu.

III.5. Rețele carbosiloxanice

Se pot obține structuri tridimensionale (rețele) utilizând ciclocarbosiloxani cu grupe Si-H reactive și oligomeri siloxanici cu grupe vinilice pe lanț.

Constituie un domeniu nou dat fiind că până în prezent literatura semnalează numai rețele tridimensionale silsesquioxanice.

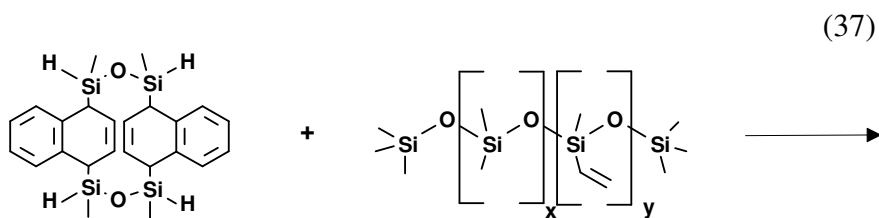
După cum s-a arătat anterior grupele reactive din structura ciclocarbosiloxanului reacționează diferențiat funcție de temperatura de lucru. Aceasta sugerează posibilitatea exercitării unui control termic asupra reacției de hidrosililare cu scopul final de a obține un material polimer cu un anumit grad de reticulare. Necesitatea obținerii unor informații privind structura materialului au făcut ca sintezele să se conducă la grade mici de reticulare cu obținere de produși solubili în solvenți uzuali.

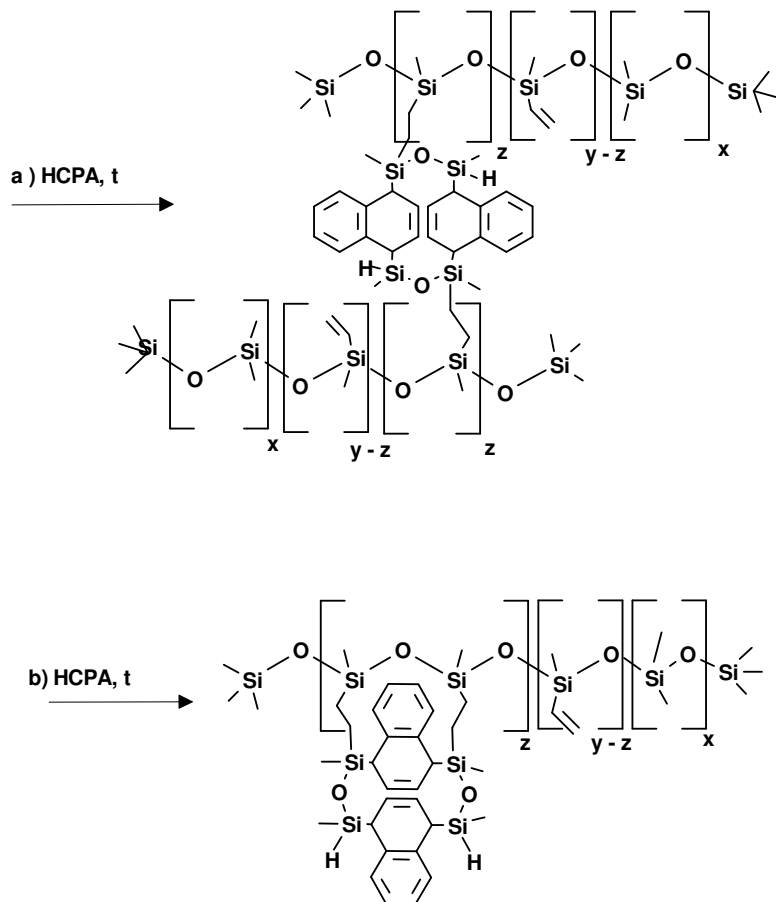
III.5.1. Rețele carbosiloxanice din seria DHNF

În cazul acestor compuși există două căi posibile ale reacției:

(a) aditia celei de-a doua grupe Si-H se realizează la gruparea vinil aparținând unei alte molecule oligomere (reacție intermoleculară).

(b) aditia se realizează la o grupare vinil vecină, aparținând aceleiași catene oligomere (reacție intramoleculară) (Schema 46).





Schema 46

Pentru simplitate nu s-au mai înscris grupele metil substituente la atomii de siliciu.

Interpretarea rezultatelor obținute din determinările de masă moleculară face posibilă identificarea căii de reacție celei mai probabile.

Astfel:

- În prima etapă a reacției au participat maxim 2 din cele 4 grupe Si-H din compusul ciclic (pozițiile 1,4). Unitatea structurală este, cel mai probabil, formată dintr-o moleculă de compus ciclic care leagă două lanțuri oligomere siloxanice (calea a). Valoarea masei moleculare determinate indică faptul că numai o parte din grupele reactive au intrat în reacție. Amestecul rezultat este format din lanțuri pe care există unități dihidronaftalenice fixate printr-o singură punte etilenică (rezultat al reacției unei singure grupe Si-H) și lanțuri macromoleculare parțial reticulate (rezultat al reacției celor 2 grupe Si-H din poziții favorabile).

- În etapa a II-a, existența celorlalte două grupe Si-H, precum și a unui număr de grupe vinil, posibil vecine, au dus la continuarea reacției de hidrosililare, prin încălzire. Din

rezultatele obținute pentru valorile maselor moleculare se poate trage concluzia că reacția de hidrosililare s-a desfășurat pe de-o parte în sensul reticulării celei de-a doua grupe Si-H din pozițiile favorabile 1,4 sau 1,4' iar pe de alta, apar punți etilenice noi rezultate din participarea la reacție a grupelor Si-H din pozițiile defavorabile 1,1' sau 4,4'. Acest fapt este susținut și de creșterea semnificativă a vâscozității pe calea (a) de reacție.

•Investigațiile și interpretarea rezultatelor experimentale conduc la ideea formării unor structuri tridimensionale de tipul (**Fig. 31**) :

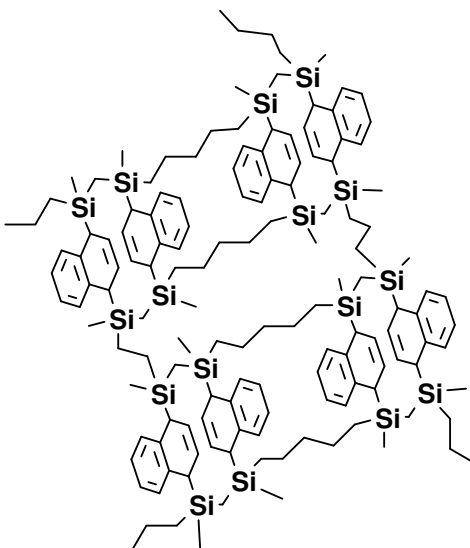


Fig. 31 Rețea tridimensională carbosiloxanică din seria DHNF

Astfel de rețele au o stabilitate termică mare.

Determinările termogravimetrice în aer pentru produsul final rezultat din etapa a doua a reacției, au pus în evidență rezistența termică bună a compușilor de acest tip.

Temperatura la care începe descompunerea, $T = 350^{\circ}\text{C}$.

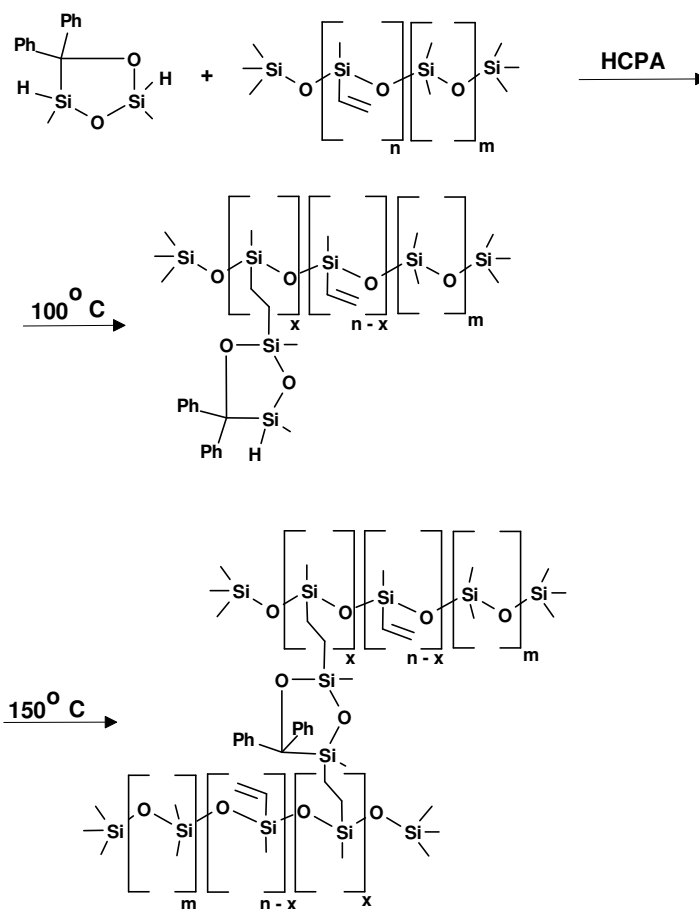
Temperatura finală , $T = 650^{\circ}\text{C}$

Pierdere de masă = 62 %.

III.5.2. Rețele carbosiloxanice din seria DFMO

Pentru calea de formare a rețelei s-a propus schema de reacție (Schema 47) (38). Confirmarea structurii rețelei carbosiloxanice s-a realizat prin analize spectrale, măsurători vâscozimetrice și determinări de masă moleculară.

(38)



Schema 47

S-a observat că:

- În prima etapă de reacție (100°C) menținerea vâscozității la valori apropiate de cele inițiale alături de o creștere mică a masei moleculare sugerează faptul că hidrosililarea a avut loc numai prin adăugarea unei singure grupe Si-H la grupa vinil de la atomul de siliciu siloxanic. În acest caz unitatea structurală este formată din lanțul oligomer siloxanic și 1-2 fragmente ciclocarbosiloxanice pendente.

- În cea de-a doua etapă a reacției (150°C) ridicarea temperaturii conduce la o creștere a vâscozității amestecului de reacție. Drept urmare s-a tras concluzia că produsul final este rezultatul reacției de adăugare a legăturii Si-H rămase în ciclocarbosiloxan cu grupe vinilice aparținând unui lanț polimetilvinilsiloxanic oligomer vecin. Valoarea determinată pentru masa moleculară indică faptul că produsul final este un amestec format din lanțuri

macromoleculare cu segmente ciclice pendante și lanțuri reticulate rezultate din participarea la reacție a ambelor grupe Si-H.

Determinarea stabilității termice a rețelei carbosiloxanice se realizează prin analiza termogravimetrică. Analiza termogravimetrică se efectuează prin încălzirea produsului, în aer, cu o viteză de 12° / min.

Stabilitatea la încălzire în aer a produsului final depășește temperatura de 200°C (250°C - începe descompunerea). Temperatura finală este de: $T=460^{\circ}\text{C}$. Se obține o cantitate importantă de reziduu (în special SiO_2), aprox. 63%. Pentru ciclocarbosiloxanii cu grupe Si-H aparținând celorlalte serii s-a estimat o comportare asemănătoare.

Cap.IV. Polimeri cu memoria formei

IV.1. Fenomenul de memoria formei la polimeri

Termenul de polimer se referă la o moleculă mare obținută prin adăugare de multe unități moleculare (monomeri). Monomerii se leagă împreună pentru a rezulta un polimer cu masă moleculară mare. În unii polimeri unitățile monomerice fundamentale sunt diferite și se numesc copolimeri[108].

IV.2. Clasificarea polimerilor

Polimerii pot fi clasificați după următoarele criterii :sursa de obținere, tipul reacției de formare, compoziția chimică, comportarea la temperaturi înalte și față de solvenți și proprietăți termomecanice.

După sursa de obținere, polimerii pot fi:

- naturali(cauciucul natural, celuloza etc.);
- sintetici (polietena, polistirenul, cauciucul sintetic etc.).

După tipul reacției de formare se deosebesc:

- polimerizate - compuși formați prin reacții de polimerizare;
- policondesate – compuși formați prin reacții de policondesare.

În funcție de compoziția chimică:

- polimeri organici, care conțin în catena principală numai atomi de carbon, sau atomi de carbon și oxigen, azot, sulf, sau fosfor; de exemplu, polietilenglicolul.

-polimerii anorganici, ce nu conțin carbon în catena macromoleculară (principală).

După modul de comportare la temperaturi înalte și față de solvenți, polimerii se grupează, de asemenea, în două clase:

-polimeri termoplastici ,care se înmoaie la temperatură înaltă (devin plastici) și apoi se topesc, iar în contact cu unele lichide se dizolvă;

-polimeri termorigizi (termoreactivi), care nu devin plastici și nu se topesc la temperaturi înalte și nu se dizolvă în nici un lichid.

Dintre compușii macromoleculari uzuali, polietilena, policlorura de vinil etc., sunt termoplastice, iar fenoplastele, glistalii etc, sunt produse termorigide.

Pentru desemnarea polimerilor termorigizi se utilizează termenul de rășini. De

exemplu, "rășini fenolice" sau "rășini epoxidice", dar nu "rășini olefinice", deoarece polimerii fenolici și epoxidici sunt polimeri termorigizi, în timp ce cei olefinici sunt termoplastici.

După proprietățile termomecanice, polimerii se grupează în:

-elastomeri – compuși cu proprietăți înalt elastice care se pot prelucra sub formă de cauciucuri;

-plastomeri – compuși care se pot prelucra ca materiale plastice;

-polimeri pentru fibre (și fire) – compuși care se pot prelucra sub formă de fibre (și fire) cu rezistență mecanică apreciabilă;

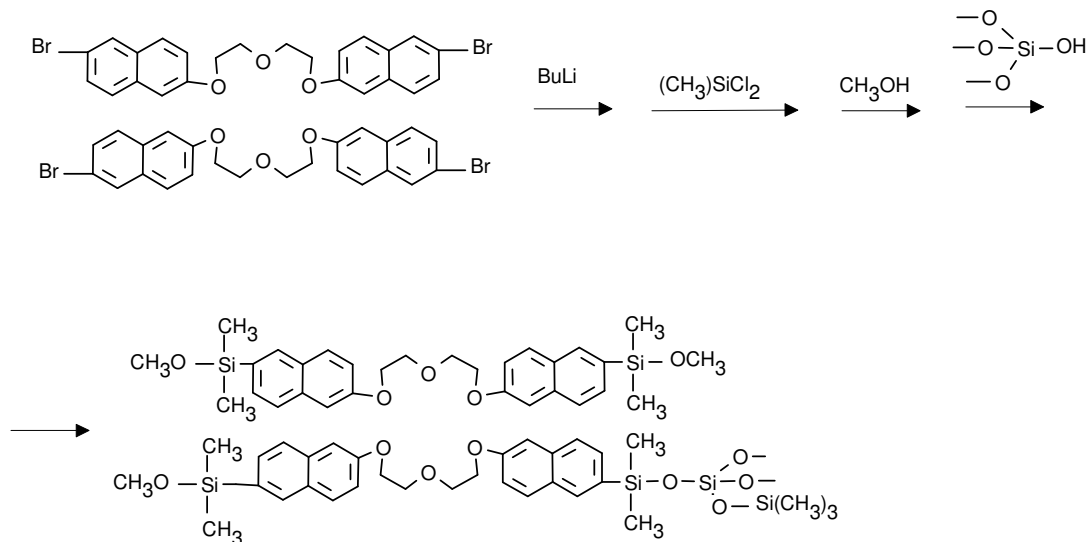
lacuri – compuși care se pot depune pe suport ca peliculă subțire.[109].

IV.3. Eteri coroană polimerici

IV.3.1 Eteri coroană atașați la un suport anorganic insolubil

Asemenea compuși au fost preparați prin numeroase metode.

A. Prima metodă a fost elaborată de Cram și colaboratorii [110-112], care au atașat covalent eterul coroană la silicagel. Ei au supus reacției derivatul tetrabromurat al R, R-bis-(dinaftil)22-coroană-6 cu dimetildiclorosilan, în prezență de butilitiu, în mediu de etilenglicoldimetileter uscat. După metanoliza legăturilor Si-Cl s-a obținut un derivat tetrakis(dimetilmetoxisilil) al eterului coroană, care a fost condensat cu grupele hidroxilice din silicagel (Schema 47).



Schema 47

Produsul a fost utilizat la separarea cromatografică a enantiomerilor dintr-un amestec racemic.

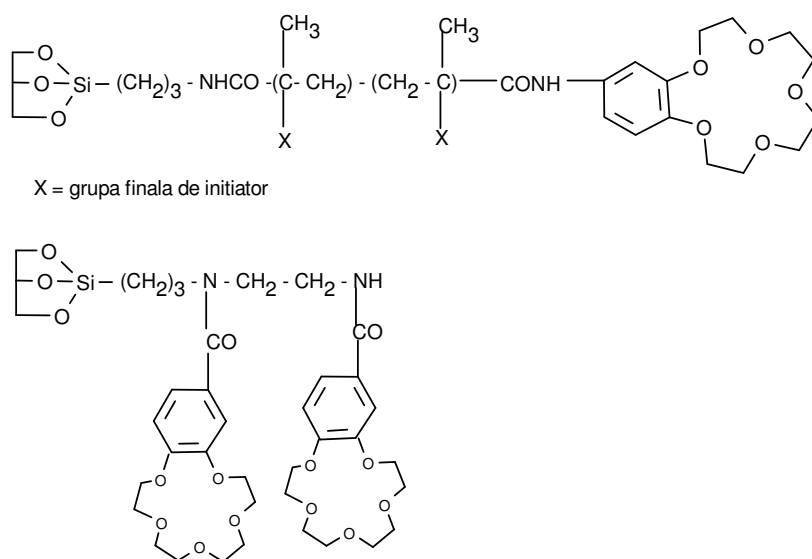
B. A doua metodă a fost realizată de Blazius și Zhong [113, 114]. Ei au transformat grupele hidroxilice din silicagel în funcțiuni Si-Cl mult mai reactive, pe care le-au condensat cu grupări reactive hidroxil și amino din lanțul lateral al eterului coroană benzenic (Schema 48).



Schema 48

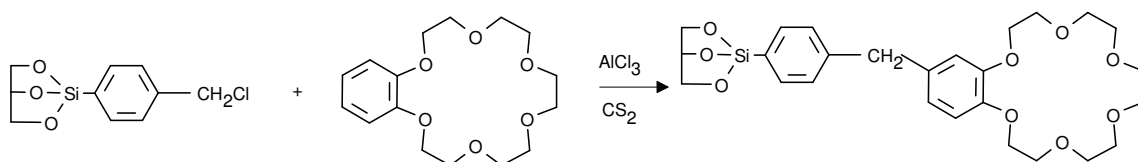
Prođuși au fost utilizați în separarea cationilor metalelor alcaline prin tehnica HPLC. Deși 4-(hidroximetilen)benzo15-coroană-5 și 4-(propilaminometilen)benzo18-coroană-6 au fost atașați ușor la silicagel clorurat, instabilitatea hidrolitică ridicată a legăturilor Si-O-C și Si-N-C este un mare dezavantaj al acestei metode. Amestecurile de solvenți, folosite în calitate de eluenți, trebuie să fie anhidrizate.

C. O a treia metodă a fost propusă de Kimura [115, 116], Laut [117] și Waddell [118]. Sinteza presupune modificarea silicagelului prin condensarea lui cu un triclorosilan organofuncțional. Primii doi au modificat silicagelul cu grupe vinil și au atașat acestuia un derivat metacrilamidic a lui benzo15-coroană-5 (Schema 49).



Schema 49

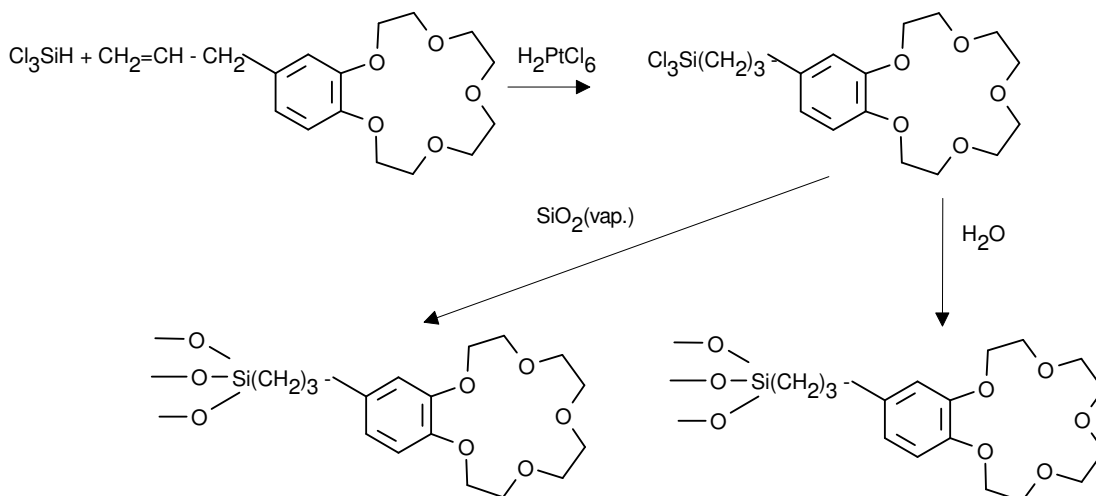
Waddell a tratat suprafața silicagelului cu p-clorbenziltriclorsilan și l-a supus reacției de alchilare cu dibenzo18-coroană-6 în prezența catalizatorului AlCl_3 (Schema 50).



Schema 50

În toate metodele enumerate eterul coroană s-a atașat la suprafața polimerului prin metode polimer-analoage. În general există limite ale acestor metode în funcție de cantitatea de eter coroană atașat. Datorită reproductibilității scăzute aceste metode au fost mai puțin utilizate în ultimul timp.

d) A patra metodă aparține lui Chen și You [119]. Ei au transformat eterul coroană într-un monomer silanic prin hidrosililarea triclorosilanului cu 4-aliilbenzo15-coroană-5 (Schema 51).

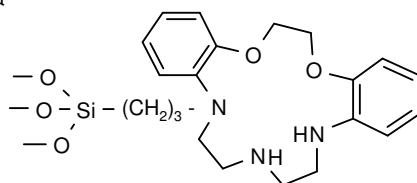


Schema 51

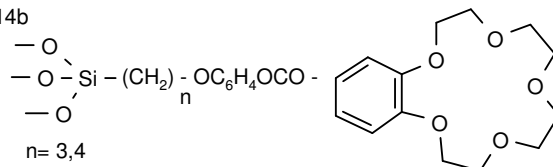
Acest monomer a fost hidrolizat sau i s-a adăugat bioxid de siliciu prin metoda în fază de vapori. Metoda este similară cu cea a lui Cram dar are mai multe aplicații și o reproductibilitate mai bună. După anii 1990 nu s-au mai semnalat îmbunătățiri ale metodei de sinteză cercetările concentrându-se asupra funcționalizării și aplicațiilor polisiloxanilor cu liganzi macrociclici ce conțin și alți atomi donori cum ar fi sulfurul și

azotul. În tabelul de mai jos sunt prezentate suporturile de tip silicagel funcționalizate cu eter coroană: (Schema 52).

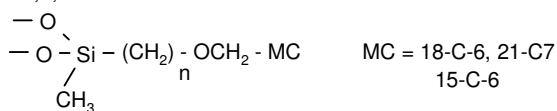
114a



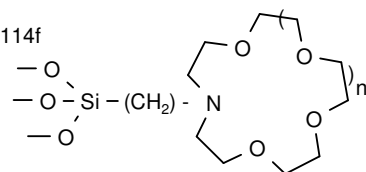
114b



114c,d,e

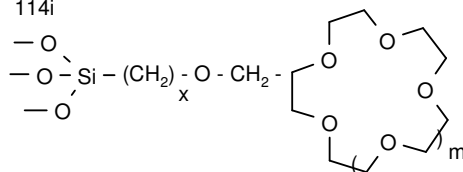


114f



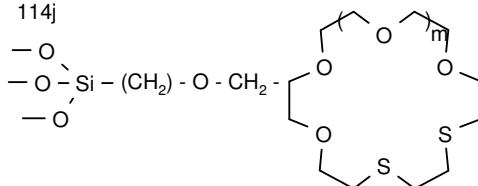
n = 1, 2
x = 2, 11

114i

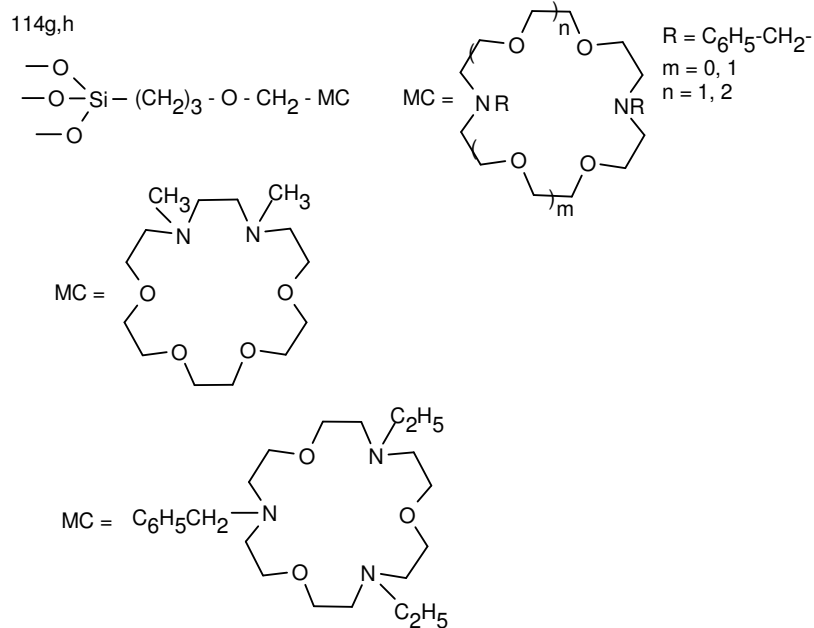


x = 3, 11
m = 1, 2

114j



x = 3, 11
m = 0, 1

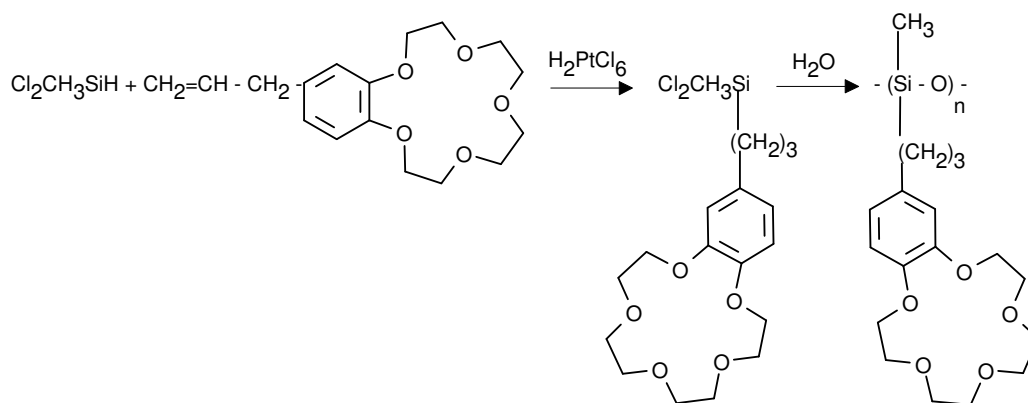


Schema 52

IV.3.2. Polisiloxani liniari ce conțin eteri coroană

Sintezele sunt destul de numeroase.

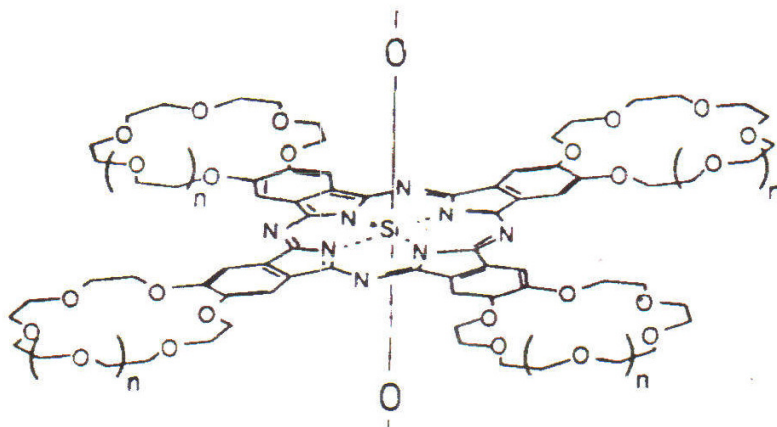
A. Prima semnalare a sintezei unui lanț siloxanic la care este atașat un eter coroană [119] a fost făcută de Chen. El a realizat sinteza intermediarului 4-(3-diclorometilsililpropil)benzo15-coroan-5 pe care l-a supus hidrolizei (Schema 53).



Schema 53

Utilizând această metodă Nolte a construit [120] o serie de compuși unici din punct de vedere al structurii și al aplicațiilor. Din 4,5-dicianobenzoeteri coroană a sintetizat

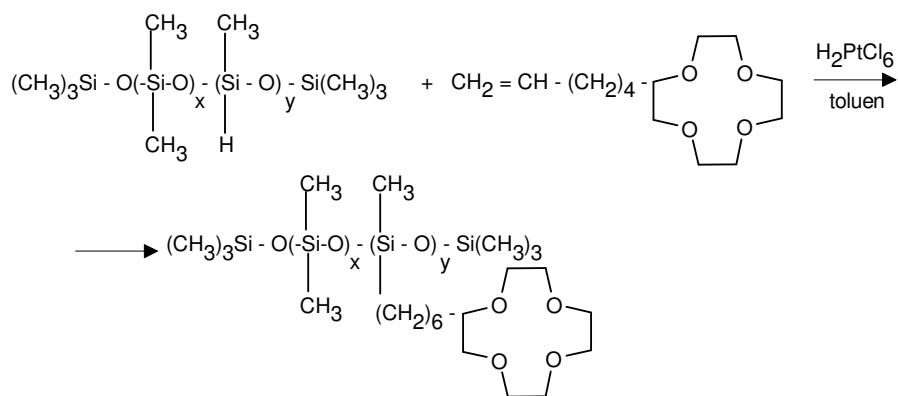
diclorsilani cu structură ftalocianică. Aceștia din urmă au fost supuși hidrolizei și policondensării pentru a da structura de mai jos (Schema 54).



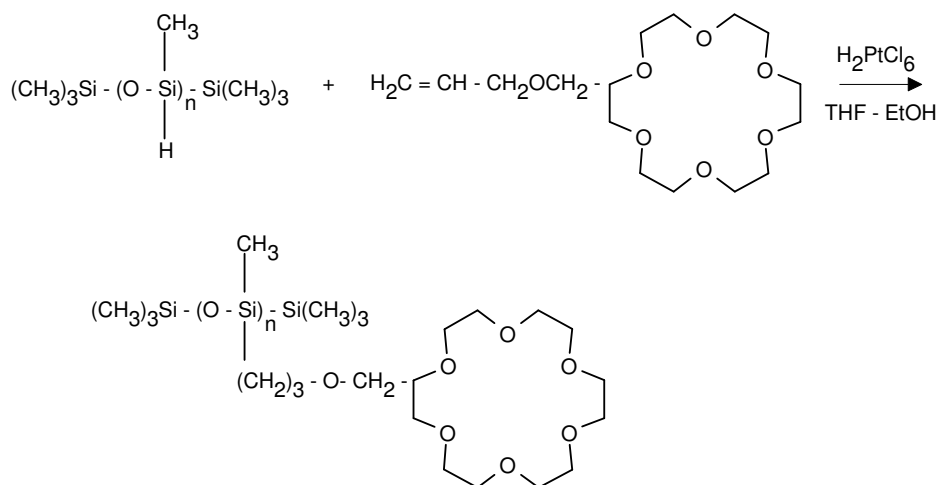
Schema 54

B. Mai târziu Brisdon [121, 122] și Bradshaw [123, 124] au realizat sinteza unor eteri coroaă ce includeau în lanțul lateral substituenți hidrocarbonați cu grupe nesaturate terminale. Aceștia au fost supuși hidrosilării cu un copolimer siloxanic ce conținea grupe Si-H (Schema 55).

[116, 117]

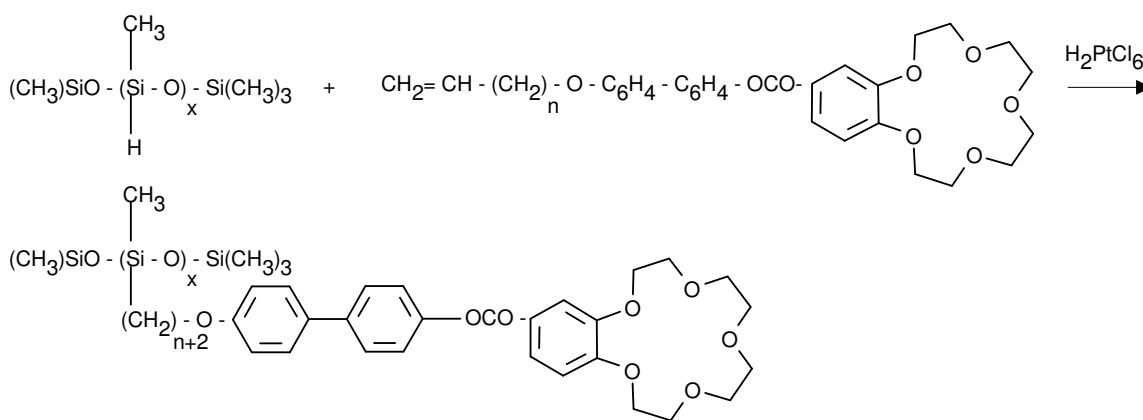


[118,119]



Schema 55

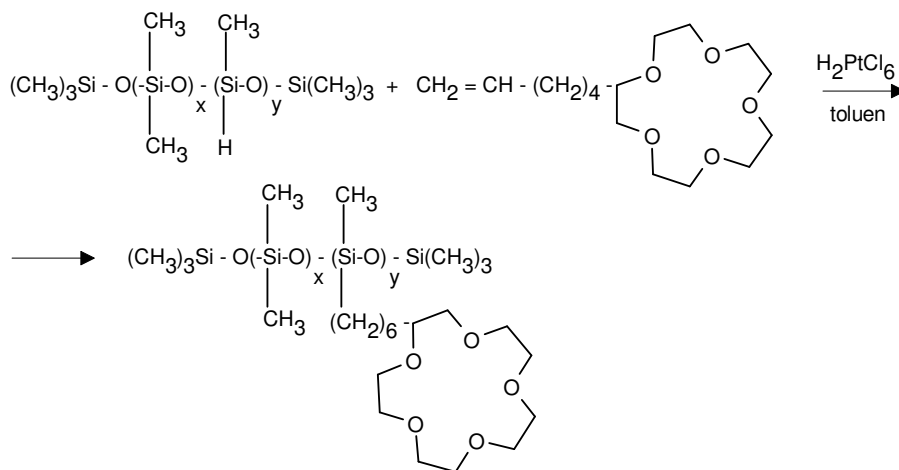
Prođuși au fost utilizați ca extractanți lichizi și ca faze staționare în cromatografia de repartiție pe coloană capilară. Utilizând aceeași metodă o serie de lucrări prezintă sinteza și caracterizarea polisiloxanilor ce conțin eteri coroaă în calitate de grupe mesogene. Percec [125, 126] și Hsiue [117, 118] au raportat independent sinteza unor polimeri și copolimeri siloxanici, la care unitățile mesogene au fost atașate prin hidrosililarea derivaților olefinici corespunzători (Schema 56).



Schema 56

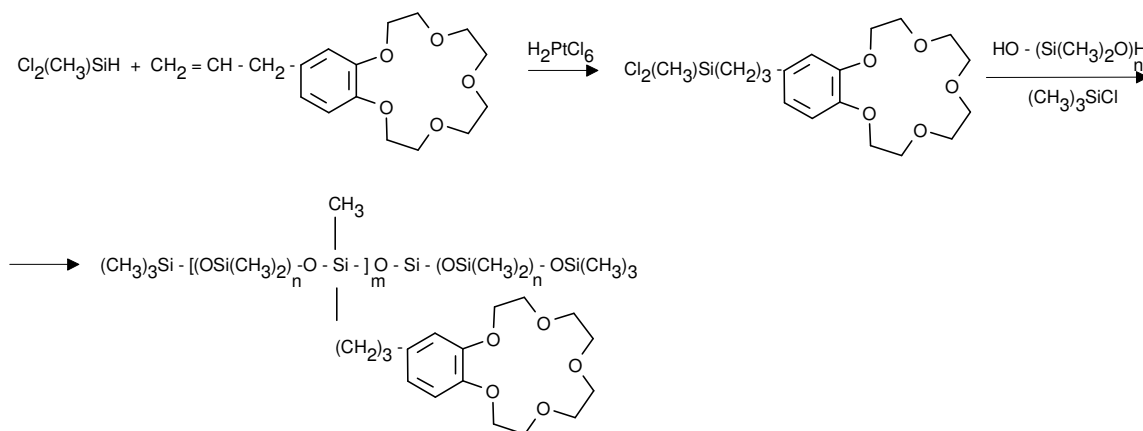
Cea mai recentă semnalare a acestei metode descrie sinteza, caracterizarea și proprietățile de transport prin membrane a polisiloxanilor funcționați cu diferiți liganzi macrociclici. Se menționează despre copolimeri (dimetil-co-metilhidro)siloxanici

care au fost hidrosililați la derivați ω -alchenil ai receptorilor benzo15-coroană-5 și calix-4-arenă [127] (Schema 57).



Schema 57

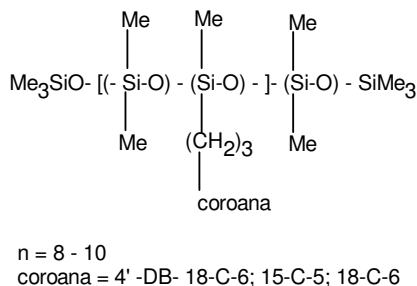
C. A treia metodă, similară primei, prezintă deosebirea că etapa de hidroliză este înlocuită cu etapă de policondensare în care partenerul este un α,ω -dihidroxipolidimetilsiloxan [128, 129]. În prima fază se sintetizează diclorsilanul ce conține ligandul macrociclic, iar în a doua are loc condensarea cu α,ω -diolul siloxanic (Schema 58).



Schema 58

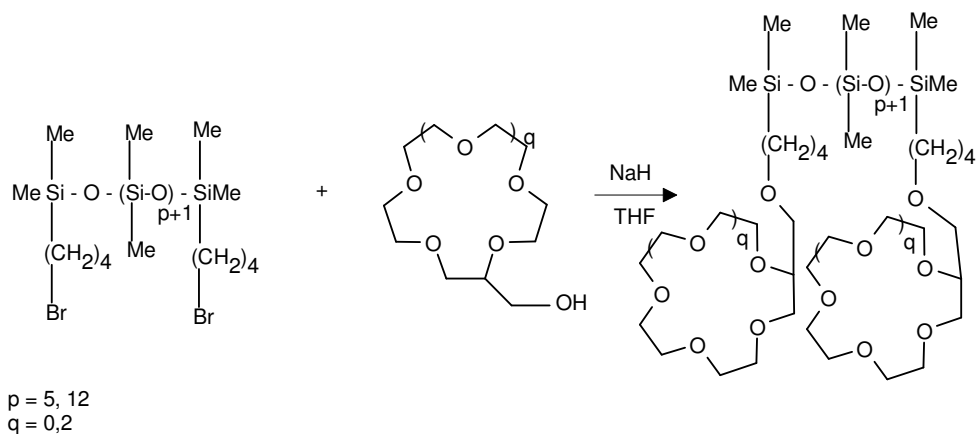
Produsul a fost utilizat în transportul ionic prin sisteme de membrane lichide. Metoda oferă un randament bun precum și posibilitatea de control a procentajului masic și a distribuției ligandului de-a lungul segmentului siloxanic. Ea a fost utilizată recent pentru sinteza unor polisiloxani liniari conținând diverși eteri coroană benzenici, care au fost

studiați din punct de vedere al proprietăților de transport ionic prin membrane [130-132] (Schema 59).



Schema 59

D. A patra metodă cuprinde sinteze mai puțin tipizate, care utilizează diverse strategii pentru a atașa eterul coroană la lanțul siloxanic. O serie de eteri coroană cu grupe laterale hidroximetil au fost legați covalent prin metoda Williamson la un polisiloxan cu grupe pendante bromutil (Schema 60).



Schema 60

Produsele au fost studiate ca transportori ionici prin membrane lichide. Nu există lucrări până la această dată care să cuprindă sinteza unor produși siloxanici ce conțin eteri coroană în lanțul principal.

IV.3.3. Copolimeri siloxan-eter coroană

Suporturile polimere funcționalizate cu eteri coroană a cunoscut o evoluție ascendentă în ultimele două decenii și marchează legătura dintre domeniul combinațiilor

macrociclice și cel al structurilor polimerice. O dată cu realizările experimentale au apărut și lucrările de sinteză care privesc începuturile atașării eterilor coroană la lanțurile polimerice [133] precum și o lucrare mai recentă [134] care prezintă o vedere generală a metodelor de sinteză utilizate la atașarea eterilor coroană la diferite suporturi polimerice.

În ceea ce privește scheletele silicatic și siloxanic, atașarea eterilor coroană la aceste tipuri de suporturi a fost trecută în revistă într-un context general [133] și i s-a acordat și o atenție specială [134]. Aceasta din urmă cuprinde atât metodele de sinteză cât și aplicațiile acestor polimeri funcționali în schimb nu evidențiază factorii care influențează sinteza copolimerilor siloxanici. Acest lucru este prezentat într-o altă lucrare [135]. De remarcat că până la această dată nu s-a semnalat sinteza unor copolimeri siloxan-eter coroană obținuți prin reacția de policondensare.

Polisiloxanii funcționalizați cu eteri coroană au fost preparați prin policondensarea în soluție a doi comonomeri cu reactivitate mare în prezența unui acceptor de acid. Metoda este aplicabilă atât proceselor în care substanțele de plecare și polimerul format se află în stare dizolvată cât și sistemelor în care, la începutul reacției, monomerul se solvă în solventul dat, iar produsul rezultat în cea mai mare parte, precipită.

În sinteza copolimerilor siloxanici un factor critic îl constituie alegerea optimă a solventului de reacție. Este bine cunoscut faptul că polidimetilsiloxanii, fiind compuși nepolari, au un grad de solubilitate ridicat în solvenți nepolari și slab polari, dar sunt insolubili în solvenți polari de tip: DMF, NMP, DMAC, etc. Aceasta influențează în mod dramatic viteza de reacție și masa moleculară a copolimerului. Deci, reușita sintezei unui copolimer siloxanic depinde în mare măsură de găsirea unui solvent adecvat. În sinteza poliesterilor atât componenta bis(4'-clorofornil)dibenzo-18-coroană-6 cât și oligomerii siloxanici prezintă o solubilitate bună în clorură de metilen și 1,2-diclorețan conducând la formarea unui sistem omogen de reacție. În literatură ei sunt menționați ca fiind cei mai indicați în esterificarea oligomerilor siloxanici.

În sinteza poliesterilor fotosensibili s-a optat pentru varianta amestecului de solvenți. Difenolul azo- EC7 prezintă o bună solubilitate în DMF și necesită în timpul sintezei temperaturi joase și o viteză apreciabilă de reacție pentru a se evita reacțiile secundare sau de izomerizare. Similar diclorura acidă siloxanică prezintă o bună solubilitate în THF anhidru. Utilizarea unui amestec de solvenți (DMF + THF) a asigurat omogenitatea mediului de reacție și separarea relativ ușoară a polimerilor.

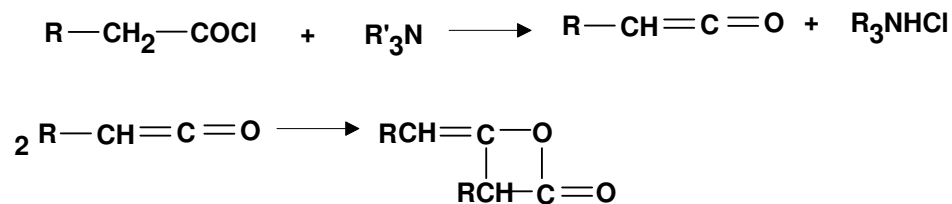
În cazul poliamidelor siloxan-eter coroană componenta bis(4'-amino)dibenzo-18-coroană-6 este solubilă numai în solvenți puternic polari de tipul DMF, NMP, DMAC, etc. Acest lucru complică foarte mult posibilitatea realizării unor sisteme omogene de reacție. Folosirea unui amestec de solvenți polari și nepolari nu a dat rezultate. În literatură se menționează utilizarea în cazul sintezei poliamidelor a solvenților eteri ciclici sau liniari de tipul THF sau EEE. În unele cazuri THF-ul este un solvent mai bun decât EEE și nu există o explicație clară a acestui comportament pentru că ambii solvenți au caracteristici apropiate [135].

Varianta adoptată a fost utilizarea ca solvent a THF-ului anhidru și suplimentarea cantității de TEA astfel încât aceasta să asigure creșterea solubilității diaminei pentru obținerea unei viteze de reacție corespunzătoare.

Substanțele care funcționează ca acceptori de acizi trebuie să îndeplinească o serie de cerințe cum sunt: bazicitatea, creșterea solubilității reactanților și participare scăzută la reacții secundare.

În cazul poliamidelor siloxan-eteri coroană este valabilă regula conform căreia viteza reacției de acilare a diaminei trebuie să domine asupra celorlalte procese și în special asupra vitezei de descompunere a complexului format dintre amina terțiară și clorura acidă. Nu există o corelație clară între structura polimerului și tipul acceptorului de acid dar s-a raportat că formarea poliamidelor este accelerată de prezența unor baze puternice cum ar fi TEA și NaOH în timp ce formarea poliesterilor este favorizată de prezența bazelor slabe (Py, Ba(OH)₂) [210].

În general policondensările în soluție sunt procese rapide în care reacțiile secundare nu exercită o influență semnificativă. În mod frecvent clorurile acide intră în reacție cu amina terțiară. Astfel în cazul oligomerului α,ω-bis(3-cloroformilpropil)polidimetilsiloxanic este posibilă o interacțiune cu amina terțiară, care să conducă la formarea unei cetene sau a unui dimer cetenic (Schema 61).



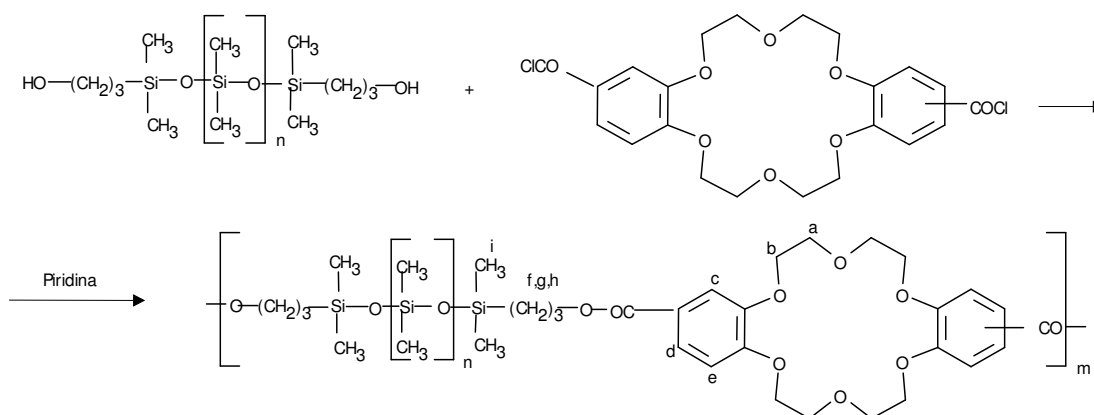
Schema 61

Reacțiile secundare la care participă solvenții de tip amidă sunt evitate prin utilizarea solvenților de tip eteric, specifici copolimerilor siloxanici (THF).

IV.3.4. Poliesteri siloxan-eter coroană

Cercetările noastre au avut ca scop sinteza unor poliesteri siloxanici cu unități de dibenzo-18-coroană-6 intercalate pe lanț. În literatura de specialitate nu s-a semnalat sinteza unor poliesteri de tip siloxan-eter coroană obținuți prin policondensare liniară. Scopul sintezei acestor compuși a fost obținerea de liganzi polimerici macrociclici care să păstreze capacitatea de complexare a polieterilor ciclici și în același timp să posedo o solubilitate mai bună în solvenți nepolari și o stabilitate termică mai ridicată. Sinteza s-a realizat prin policondensarea în soluție a bis(4'-cloroformil)dibenzo-18-coroană-6 cu oligomeri α,ω -bis(3-hidroxiopropil)polidi-metilsiloxanici cu mase moleculare de 250, 1000 și 3000, în prezența piridinei drept acceptor de acid. Raportul molar oligomer siloxanic/ diclorură acidă a fost de 1:1. În calitate de solvent s-a ales clorura de metilen deoarece oferă o bună solubilitate atât oligomerului siloxanic, cât și mai ales clorurii acide. Pentru a evita hidroliza clorurii solventul s-a uscat pe CaCl_2 și site moleculare și s-a distilat de pe pentaoxid de fosfor.

Adăugarea soluției de clorură acidă s-a realizat la temperatura camerei și sub protecție de azot. Spre sfârșitul perioadei de perfectare a reacției de policondensare masa de reacție s-a refluxat. Îndepărtarea clorhidratului de piridină s-a făcut prin filtrare sub protecție de azot iar separarea produselor s-a realizat prin îndepărtarea solventului la vid. Produsele se prezintă sub formă de pulberi sau lichide vâscoase și sunt solubile în cloroform, clorură de metilen, THF și insolubile în DMF, DMSO, etc (Schema 62).



Schema 62

La baza procesului stă reacția clasică de obținere a esterilor care se bazează pe atacul nucleofil al moleculei de alcool la atomul de carbon al grupei carbonil. Cu cât sarcina pozitivă a carbonului este mai mare (substituentul X este mai electronegativ) cu atât reacția decurge mai ușor. Mecanismul implicat este o substituție nucleofilă prin adiție-eliminare. Caracterul nucleofil al diolului depinde de aciditatea sa determinată de natura substituenților. Glicolii alifatici prezintă o mobilitate scăzută a protonilor grupei OH comparativ cu fenolii.

Copolimerii sintetizați au fost supuși investigațiilor structurale prin analize ^1H -RMN, UV și IR. Deasemenea s-a determinat stabilitatea termică prin analiză termogravimetrică și s-au făcut estimări ale maselor moleculare prin metode vâscozimetrice.

Spectrul de absorbție în IR (Fig. 32)

Spectrele copolimerilor de tip esteric siloxan-eter coroană (PSEC1, PSEC2 și PSEC3) reunes elementele specifice celor doi comonomeri utilizați în sinteză și în același timp evidențiază transformările ce au avut loc prin sinteză. De remarcat este că în timp ce raportul molar al comonomerilor a fost de 1:1 în toate cele trei cazuri, lungimea segmentului siloxanic în copolimer s-a modificat foarte mult datorită maselor moleculare diferite ale oligomerilor siloxanici. Acest lucru se reflectă în aspectul spectrelor IR.

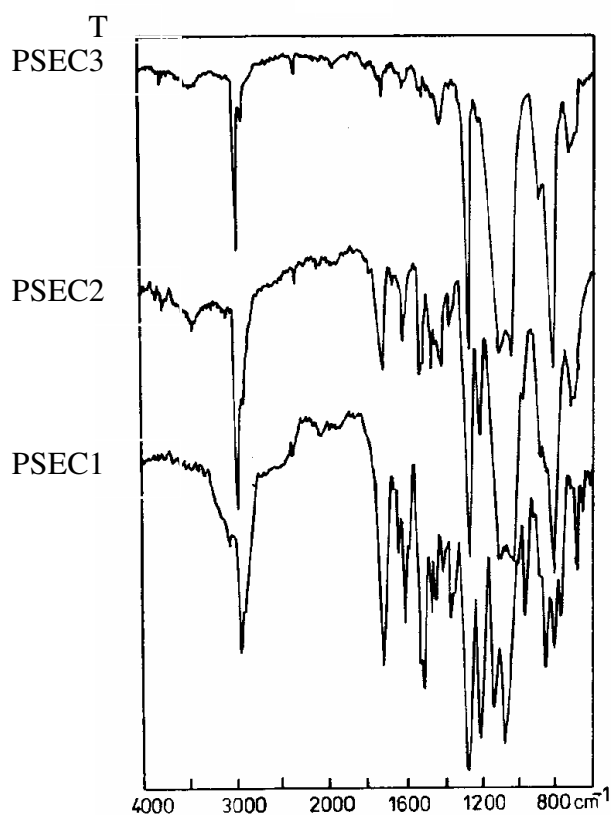


Fig. 32. Spectrele de absorbție în IR ale poliesterilor PSEC

Sunt prezente benzile specifice vibrației simetrice a grupei Si-CH₃ de la 805 cm⁻¹ și 1265 cm⁻¹ precum și banda de absorbție a grupei Si-O-Si de la 1050 cm⁻¹. De asemenea sunt prezente benzile vibrațiilor de valență ale atomilor de carbon din inelul aromatic de la 1458, 1513 și 1600 cm⁻¹, benzile vibrației de valență a legăturii C-O-C de la 935 și 1130 cm⁻¹ din inelul polieteric. Vibrațiile legăturii C-H dau aceleași benzi de absorbție în intervalul 2910-2970 cm⁻¹ ca și în monomerul eter coroață. Banda de absorbție a νCO se află la 1715cm⁻¹ ceea ce arată că grupa carbonil este aparținătoare unei legături esterice și nu unei cloruri acide.

Spectrul de ¹H-RMN (CDCl₃; δ, ppm) (Fig.33).

În comparație cu spectrele diacidului și ale oligomerilor, cel al copolimerilor nu prezintă deplasări semnificative ale semnalelor protonilor ci numai o completare cu semnalele protonilor din structura siloxanică. Protonii aromatici H_{c,d,e} din nucleele atașate ciclului polieteric dau un semnal multiplu la 6.88 - 7.65 ppm cu o integrală echivalentă a

șase protoni. Cei ai ciclului eteric $H_{a,b}$ prezintă un semnal multiplu la aproximativ 4 ppm, care se suprapune peste semnalul protonilor metilenici H_f din radicalul propil și au o integrală totală de douăzeci de protoni. La 1.65 ppm și 0.5 ppm se află semnalele produse de ceilalți opt protoni, $H_{g,h}$, ai radicalului propil iar la 0.15 ppm se găsește semnalul produs de protonii H_i ai grupelor metilice atașate la atomii de siliciu.

Exploatarea judicioasă a datelor permite aflarea raportului de combinare a celor doi parteneri care formează unitatea structurală. Protonii din ciclul eteric sunt o specie distinctă căreia îi corespunde un semnal constant deoarece ei nu participă la reacție.

Același lucru se poate spune și despre protonii aparținând grupelor metilice legate de atomii de siliciu. Fiind stabili chimic ei pot constitui un standard cantitativ al numărului atomilor de siliciu din lanțul siloxanic.

Deci integrala echivalentă a celor 16 protoni eterici oferă o valoare a mărimii semnalului cu care se poate opera. Împărțind valoarea integralei protonilor metilici din siloxan de la 0.15 ppm la această valoare se obține numărul de atomi de siliciu din unitatea structurală. În tabelul 18 se prezintă numărul protonilor metilici determinați din spectrele 1H -RMN precum și numărul de atomi de siliciu și estimarea maselor moleculare a oligomerilor siloxanici.

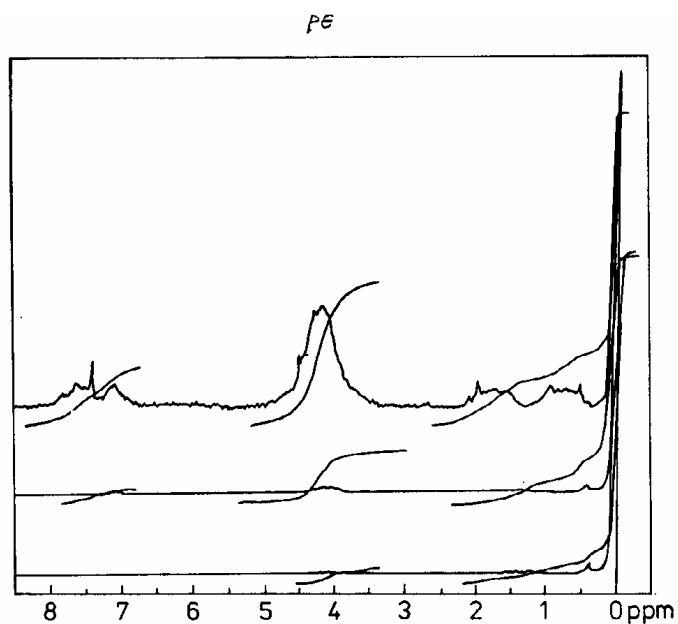


Fig.33. Spectrele 1H -RMN ale poliesterilor PSEC

Tabel 10. Evaluarea spectrelor de ¹H-RMN

Copolimer	Nr. protoni H _i , n _{H_i}	Nr. atomi Si, n _{Si}	Mn
PSEC1	12	2	250
PSEC2	78	13	962
PSEC3	240	40	2960

Spectrul de absorbție în UV (Tabelul 11)

La înregistrarea spectrelor electronice s-au folosit soluții 0.01 % ale copolimerilor în clorură de metilen. Conform datelor din tabelul 19 copolimerii absorb la aceleași valori ale lungimii de undă în schimb valorile absorbanței descresc cu creșterea segmentului siloxanic în unitatea structurală. Absorbțiile de la $\lambda_{\max} = 259$ nm și 292.5 nm sunt datorate tranzițiilor electronice din nucleele aromatice ale polieterului ciclic. Cum este și firesc intensitatea acestei benzi este invers proporțională cu masa moleculară a oligomerilor siloxanici utilizați sau mai exact cu raportul molar siloxan/ eter coroană.

Tabel 11 . Date spectrale UV

Copolimeri	PSEC1	PSEC2	PSEC3
λ , μm	Absorbanța, %		
292.5	0.29	0.14	0.04
259	0.55	0.22	0.09

Determinarea stabilității termice (Fig. 34)

Analiza stabilității termice a copolimerului PSEC1 s-a realizat în intervalul 20-600 °C cu o viteză de încălzire de 12 °C/min. Din curba pierderilor în greutate (**Fig. 34**) rezultă că acest copolimer este stabil termic până la 250 °C, după care urmează distrucția scheletului organic, ce are loc cu viteză maximă în jurul temperaturii de 330 °C. După o pierdere de masă de aproximativ 50 % urmează a doua treaptă de descompunere, a scheletului siloxanic, în jurul temperaturii de 470-490 °C. Cele două trepte nu sunt distincte ele suprapunându-se într-un interval de aproximativ 100 °C. Peste 600 °C s-a obținut un reziduu de descompunere de aproximativ 23 %.

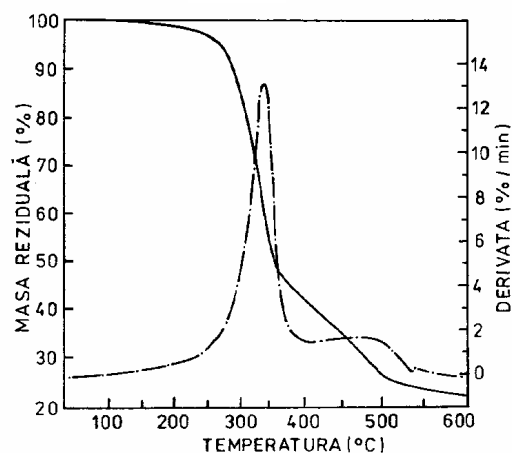


Fig. 34. Diagrama ATG a compusului PSEC1

Determinarea vâscozității inerente, η_{inh}

S-au preparat soluții de concentrație 0.5 % a fiecărui copolimer în cloroform și s-au determinat timpii de curgere printr-o capilară Cannon-Ubbelode. Valorile corespunzătoare ale vâscozității inerente sunt prezentate mai jos:

PSEC1 - $\eta_{inh} = 0.28$ dL/g

PSEC2 - $\eta_{inh} = 0.27$ dL/g

PSEC3 - $\eta_{inh} = 0.23$ dL/g

Analiza elementară

Datele analizei elementare au presupus determinarea procentelor de C, H și Si, care sunt prezentate în tabelul 12:

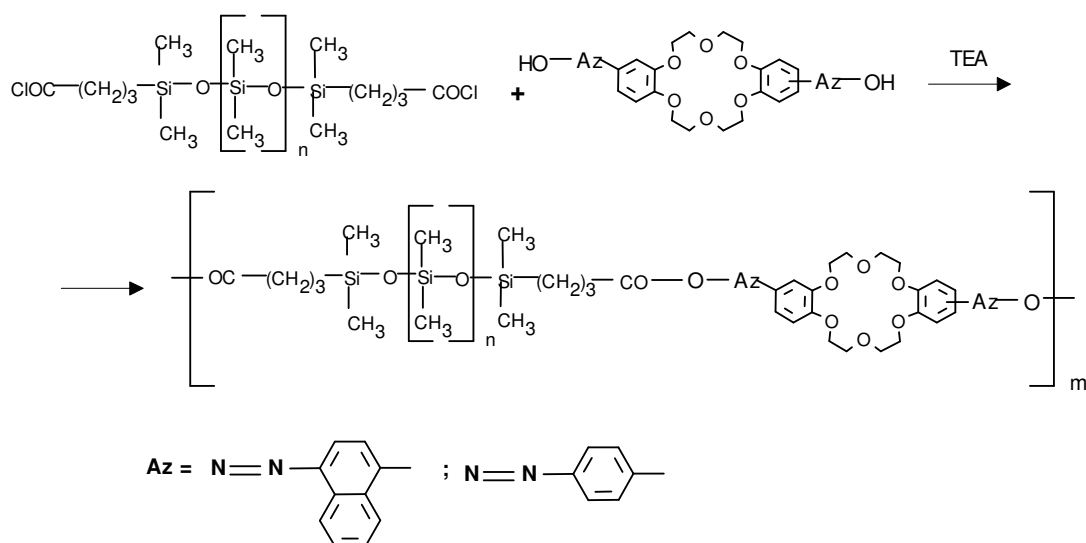
Tabel 12. Analiza elementară a poliesterilor

Copolimer	C,%		H,%		Si,%	
	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.
PSEC1	57.96	58.01	6.94	6.89	8.45	8.51
PSEC2	45.91	45.86	7.49	7.41	22.32	22.60
PSEC3	37.40	37.48	7.88	7.93	32.11	32.31

Rezultatele investigațiilor spectrale, analizei elementare și estimările maselor moleculare confirmă structura compușilor obținuți.

IV.3.5. Poliesteri siloxan-eter coroană fotosensibili.

Acest tip de poliesteri s-a obținut prin policondensarea în soluție a oligomerului α,ω -bis(3-cloroformilpropil)polidimetilsiloxanic cu azo-difenolii derivați ai polieterului dibenzo-18-coroană-6, EC7 și EC8. Se știe că la baza esterificării stă un mecanism de substituție nucleofilă prin adiție - eliminare. Bisfenolii azo utilizați în calitate de componentă nucleofilă sunt mai reactivi decât glicolii alifatici datorită creșterii acidității protonului fenolic. Schema de reacție după care s-au sintetizat acești poliesteri este prezentată mai jos (Schema 63):



Schema 63

Azo-difenolii utilizați au fost preparați prin cuplarea sării de diazoniu a diaminei EC6 cu substraturi active ca fenolul și α -naftolul și sinteza lor a fost descrisă în capitoul II.1. Prin utilizarea monomerului EC7 s-a obținut poliesterul PSAz-1 iar prin utilizarea monomerului EC8 s-a obținut poliesterul PSAz-2.

Oligomerul α,ω - bis(3-cloroformilpropil)polidimetilsiloxanic s-a obținut prin clorurarea lui OS-COOH cu SOCl_2 în soluție de toluen anhidru. Reacția a avut loc la reflux, iar îndepărtarea excesului de clorură de tionil și a solventului s-a făcut prin distilare la vid. Produsul rezultat este un lichid limpede, vâscos, de culoare slab-roșiatică.

O problemă importantă a sintezei a fost alegerea solventului. Azoderivații EC7 și EC8 sunt solubili în solvenți polari, iar oligomerul siloxanic diclorură acidă este solubil în solvenți clorurați și eterici. S-a adoptat varianta unui amestec de solvenți compus din

DMF și THF . În calitate de acceptor de acid s-a utilizat trietilamină conform unei metode prezentată în literatură.

Policondensarea a avut loc la temperatura camerei, iar separarea produselor s-a realizat prin diluția masei de reacție cu apă distilată. Precipitatele rezultate au fost filtrate, spălate cu metanol și uscate în etuvă la vid. Ele se prezintă sub formă de pulbere galbenă (PSAz-1) și pulbere vișinie (PSAz-2).

Polimerii au fost caracterizați prin analiză elementară, spectrometrică (IR, $^1\text{H-RMN}$, UV) și estimarea maselor moleculare.

Spectrele de absorbție în IR (Fig. 35-36)

Copolimerii PsAz-1 PSAz-2 au segmente cu structuri chimice diferite care prezintă absorbții în infraroșu în domenii caracteristice. Pentru segmentul siloxanic la 805 cm^{-1} și 1265 cm^{-1} sunt prezente benzile de absorbție $\nu\text{Si-CH}_3$, precum și banda de absorbție de la 1070 cm^{-1} datorată $\nu\text{Si-O-Si}$. Existența structurii esterice este probată de banda de absorbție νCO de la 1720 cm^{-1} . În domeniul $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ specific structurii aromatice din azoderivați sunt prezente benzile de la 1458 cm^{-1} , 1513 cm^{-1} și 1600 cm^{-1} . Benzile de absorbție datorate ciclului polieteric (1130 cm^{-1} , 1260 cm^{-1}) se suprapun cu cele ale structurii siloxanice.

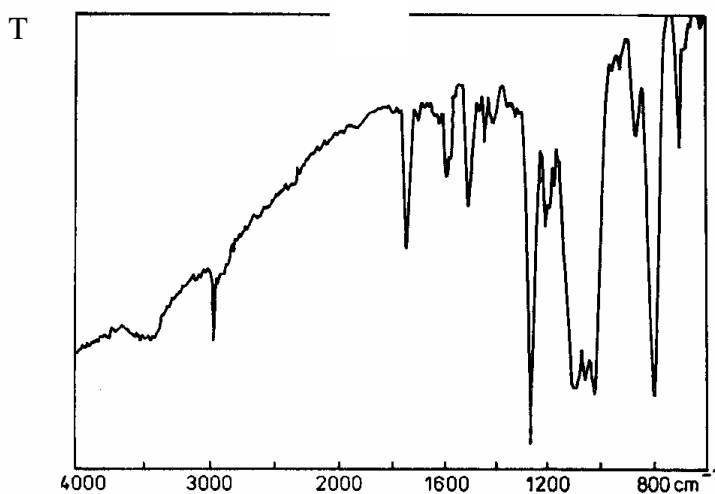


Fig. 35 Spectrul IR al copolimerului PSAz-1

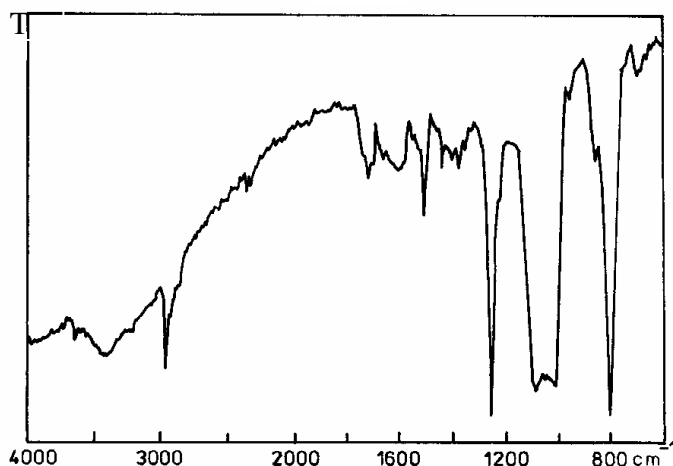


Fig. 36 Spectrul IR al copolimerului PSAz-2

Spectrele $^1\text{H-RMN}$ (DMSO, δ ppm.) (Fig. 37, 38)

Și în acest caz, analiza spectrelor oferă posibilitatea obținerii unui raport între speciile de protoni care aparțin scheletului organic și celui siloxanic din copolimeri. În zona 0 - 3 ppm ambele spectre conțin semnalele grupelor de protoni din scheletul siloxanic:

- 0.01- s, 102 H, O-Si(CH₃)₂
- 0.5 - s, 12 H, -Si(CH₃)₂-CH₂-
- 0.88 - m, 4 H, Si-CH₂-
- 1.55 - m, 4 H, Si-CH₂-CH₂-
- 2.20 - t, 4 H, Si-(CH₂)₂-CH₂-

Protonii din ciclul eteric dau un semnal larg la 3.88 ppm cu o integrală de 16 protoni, în schimb zona aromatică conține diferențe marcante specifice fiecărui copolimer. Spectrul copolimerului PSAz-1 prezintă un semnal multiplu cuprins între 6.70-7.65 ppm cu o integrală echivalentă la 14 protoni, iar spectrul copolimerului PSAz-2 un semnal multiplu mai larg cuprins între 6.66-8.25 ppm și o integrală echivalentă la 18 protoni. Importante sunt însă semnalele de la 3.88 ppm și 0.01 ppm a căror integrare oferă numărul atomilor de siliciu din lanțul siloxanic și prin aceasta estimarea raportului de combinare a celor doi comonomeri. Ambele spectre conduc la o masă moleculară a secvenței siloxanice de 1500.

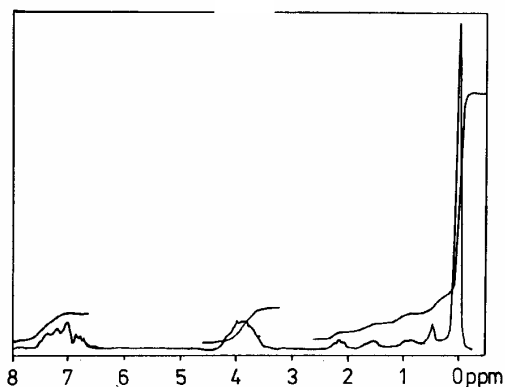


Fig. 37 Spectrul ^1H -RMN al PSAz-1

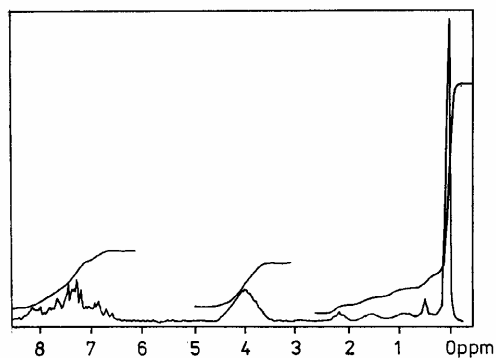


Fig. 38 Spectrul ^1H -RMN al copolimerului copolimerului PSAz-2

Determinarea stabilității termice (Fig. 39)

S-a determinat stabilitatea termică a copolimerului PSAz-1 în aer cu o viteză de încălzire de $12^\circ/\text{min}$ în intervalul $20\text{-}600^\circ\text{C}$. Produsul prezintă stabilitate termică până la 300°C . Curba de variație a pierderilor în greutate evidențiază un proces de destrucție termică care are loc într-o singură etapă, componenta azobenzenică prezentând o stabilitate termică apropiată de cea a structurii siloxanice.

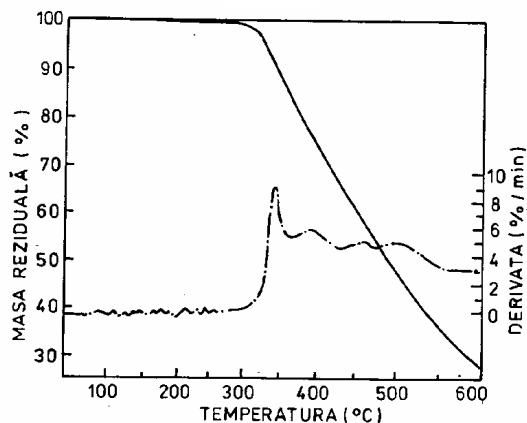


Fig. 39 Diagrama ATG a copolimerului PSAz-1

Spectrele de absorbție în UV (Fig. 40, 41)

S-au preparat soluții de concentrație 5×10^{-4} mol/l din fiecare copolimer în DMSO și s-au înregistrat spectrele de absorbție în UV. Ambele spectre prezintă tranziții $\pi-\pi^*$ caracteristice formelor trans ale cromoforilor azobenzenici. Aceste tranziții generează în cazul copolimerului PSAz-1 o bandă la 363 nm și în cazul copolimerului PSAz-2 o bandă la 415 nm. Identificarea acestor benzi în spectrele copolimerilor sunt un argument al existenței cromoforilor azobenzenici în structura lor.

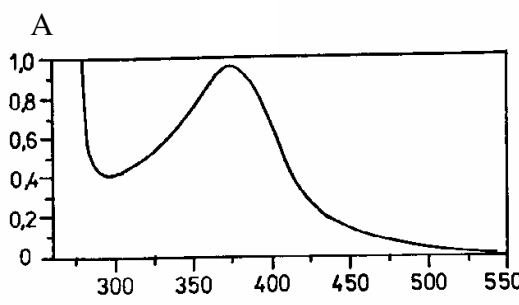


Fig. 40. Spectrul UV al copolimerului PSAz-1

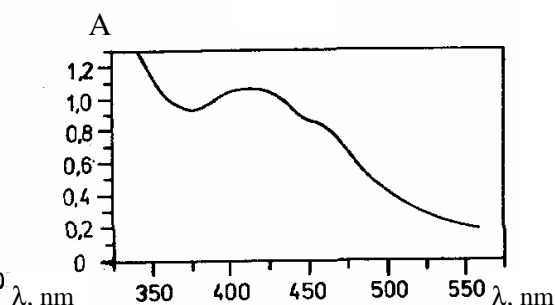


Fig. 41 Spectrul UV al copolimerului PSAz-2

Determinarea vâscozității inerente

S-au preparat soluții de concentrație 0.5 % a fiecărui copolimer în cloroform și s-au determinat timpii de curgere printr-o capilară Cannon-Ubbelode. Valorile corespunzătoare ale vâscozității inerente sunt prezentate mai jos:

$$\text{PSAz-1, } \eta_{\text{inh}} = 0.27 \text{ dL/g}$$

$$\text{PSAz-2, } \eta_{\text{inh}} = 0.23 \text{ dL/g}$$

Analiza elementară

Determinarea conținutului procentual de C, H și Si a celor doi copolimeri este prezentată în tabelul 13.

Tabel 13. Analiza elementară a poliesterilor fotosensibili

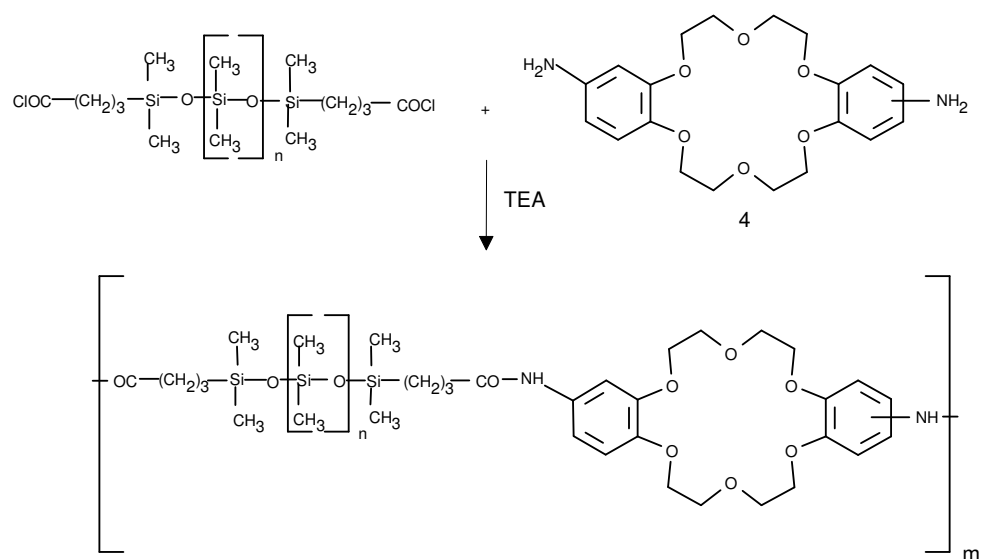
Copolimer	C, %		H, %		Si, %	
	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.
PSAz-1	41.9	41.3	7.00	7.12	23.4	24.1
PSAz-2	44.24	44.52	6.88	7.01	22.4	23.4

IV.3.6. Poliamide siloxan-eter coroană

Această secțiune prezintă un alt tip de copolimer siloxanic care conține intercalate pe catenă unități dibenzo-18-coroană-6 și aparține clasei poliamidelor (PSAC). Este primul exemplu de poliamidă siloxan-eter coroană obținut prin policondensare liniară a doi monomeri difuncționali [136]. În literatura de specialitate sunt menționate doar câteva procedee de atașare a eterilor coroană la suporturi tip silicagel prin lanțuri laterale ce conțin grupe amidice [137-139]. Ca și în cazul poliesterilor scopul sintezei acestor copolimeri este acela de a obține liganzi polimerici cu proprietăți noi sau îmbunătățite față de eterii coroană: solubilitate ridicată, stabilitate termică și eventual proprietăți mecanice sau de suprafață, superioare.

Sinteza s-a realizat prin policondensarea în soluție de THF uscat a diaminei bis-(4'-amino)-dibenzo-18-coroană-6 cu diclorura acidă bis-(3-cloroformilpropil)-polidimetilsiloxan în prezență de acceptor TEA conform schemei de reacție prezentate mai jos.

Adăugarea clorurii s-a făcut în porțiuni mici sub agitare intensă, la temperatura camerei. Volumul de solvent a asigurat o concentrație de 0.6 mol/l (Schema 64).



Schema 64

Selectarea solventului a fost destul de dificilă. Solubilitatea diaminei este foarte mică în THF, dar s-a adoptat varianta utilizării unui exces mare de TEA care a asigurat o

solubilitate convenabilă a diaminei. Diclorura acidă este aceeași care s-a utilizat și în sinteza poliesterilor fotosensibili.

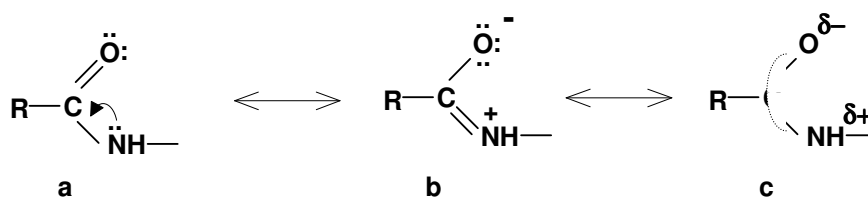
Interacțiunea dintre diclorurile acizilor carboxilici și diamine decurge după un mecanism de substituție bimoleculară SN2 cu formarea intermediară a unei amide protonate de la care protonul este îndepărtat de acceptor.

Produsul de policondensare după filtrare, spălare și uscare se prezintă sub formă de pulbere amorfă de culoare galben-maronie. Polimerul este solubil în majoritatea solvenților polari și nepolari și prezintă, în soluție, o ușoară opalescență caracteristică sistemelor bifazice.

Produsul a fost caracterizat prin analiză elementală, analize spectroscopice și determinări vâscozimetrice.

Spectrul de absorbție în IR (Fig. 42)

În grupa amidică există o puternică conjugare p- π conform structurilor (Schema 65).



Schema 65

Mobilitatea electronilor neparticipanți ai azotului, mai puțin electronegativ comparativ cu oxigenul, favorizează formarea cu predilecție a structurii (b). Din această cauză, frecvența de vibrație a legăturii C=O scade în timp ce, aceea a legăturii C-N, crește. Vibrația de valență a legăturii C=O (bandă amidă I) apare la 1660 cm^{-1} față de 1725 cm^{-1} pentru oligomerul siloxanic iar banda amidă II se suprapune peste vibrația legăturii duble C=C a inelului aromatic în zona $1525\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$. Acestea sunt elementele de identificare a structurii organice. Spectrele conțin și benzile pentru vibrația simetrică a grupei Si-CH₃ la 805 și 1265 cm^{-1} precum și banda de vibrație a grupei Si-O-Si la 1050 cm^{-1} . Aceste benzi au intensitatea mult mai mare comparativ cu cele corespunzătoare

ligandului datorită creșterii aportului segmentului siloxanic în unitatea structurală (Fig. 43).

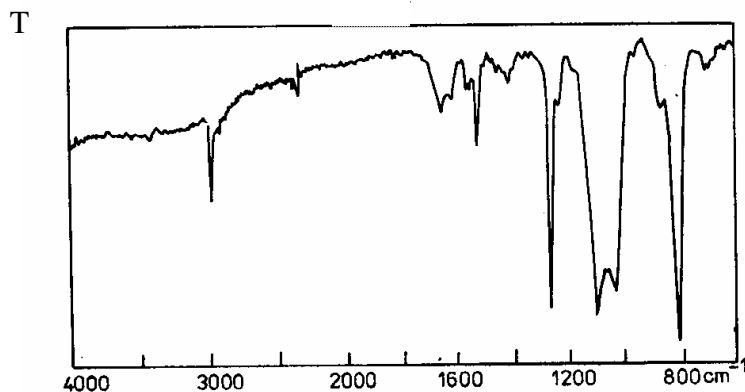


Fig. 43 Spectrul IR al poliamidei siloxan-eter coroană

Spectrul de ^1H RMN (CDCl_3 ; δ , ppm) (Fig. 44)

Protonii metilici legați la atomii de siliciu marginali dau un semnal singlet distinct la 0.5 ppm iar cei de la atomii de siliciu din lanț un singlet de intensitate mult mai mare la 0.01 ppm. Ca și în cazul poliesterilor spectrul poliamidei oferă același set de date referitor la protonii eterici și cei metilici. Raportul celor două integrale are valoarea 6.91 din care se obțin 110 protoni metilici și deci 18.4 atomi de siliciu. Masa moleculară a secvenței siloxanice din unitatea structurală în acest caz este $M_n = 1500$ iar procentul de eter coroană este de 27%.

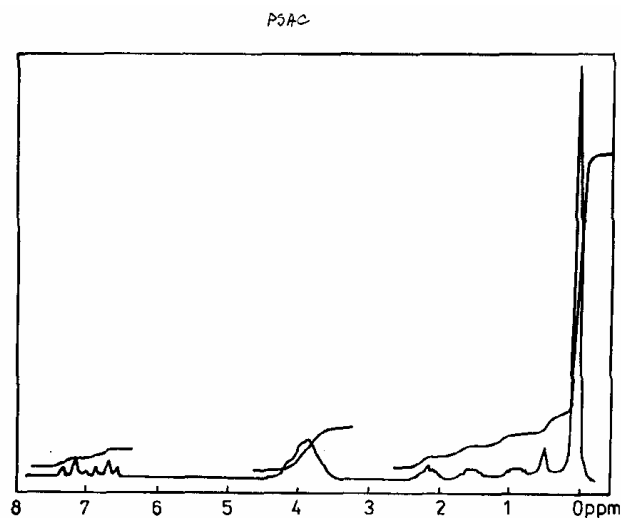


Fig. 44 Spectrul ^1H -RMN al poliamidei PSAC

Determinarea vâscozității inerente

Vâscozitatea inerentă a poliamidei măsurată în DMF la 25°C și $c = 0.5$ g/dL, este de 0.33 dL/g, o valoare acceptabilă pentru un policondensat în soluție.

Diagrama DSC (Fig. 45)

Reprezintă a II-a curbă de încălzire realizată cu o viteză de 10°/ min. în intervalul 20-200°C. Ea evidențiază un proces exoterm în intervalul 90-150°C comparativ cu prima încălzire în care procesul exoterm are un interval mai mare de temperatură (50-150°C). De evidențiat este faptul că ambele curbe prezintă un proces endoterm la 160-162°C care poate fi punctul de topire al copolimerului.

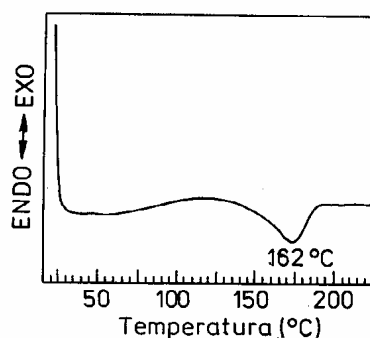


Fig. 45. Diagrama DSC a poliamidei PSAC

Analiza termogravimetrică (Fig. 46)

Investigarea termostabilității s-a făcut cu o viteză de 12°C/ min. Produsul prezintă o stabilitate termică de peste 300°C, după care urmează un proces de distrucție termică în două etape:

- în intervalul 300-470°C procesul de descompunere afectează secvența organică iar în a doua parte acest proces se suprapune peste procesul de distrucție al scheletului siloxanic. Faptul că cele două procese se suprapun este evidențiat și de procentul de pierdere de masă după prima etapă de distrucție de 36% în loc de 20% cât ar trebui să fie teoretic.

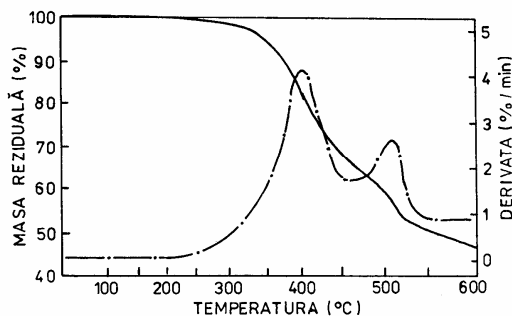


Fig. 46. Diagrama ATG a poliamidei PSAC

Analiza elementară.

Poliamida a fost caracterizată prin determinarea conținutului procentual de C, H și Si. Tabelul 14 prezintă valorile obținute.

Tabel 14. Analiza elementară a poliamidei PSAC

Copolimer	C,%		H,%		Si,%	
	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.
	41.29	41.02	7.82	7.75	27.73	27.43

Rezultatele analizelor spectrale , elementare și valorile masei moleculare confirmă structura produsului obținut.

IV.4. Mecanisme ale fenomenului de memoria formei la polimeri

Anumiți monomeri prezintă fenomenul de memoria formei. Mecanismul este complet diferit față de cel al aliajelor metalice .

Un polimer tipic cu memoria formei este cauciucul, el se alungește de mai multe ori sub tensiuni și revine imediat la forma inițială la îndepărtarea acestora.

Cauciucul este elastic la temperatura camerei, la temperaturi scăzute (-196°C) elasticitatea este pierdută. Dacă cauciucul alungit este răcit la -196°C forma alungită este fixată și niciodată nu mai revine la forma inițială, dacă temperatura nu depășește T_v (temperatura tranziției vitroase = de vitrifiere)

T_v = definită ca fiind temperatura deasupra căreia elasticitatea unui polimer rigid

prezintă comportare ca un cauciuc. La T_v , segmentele de lanț polimeric înghețat devin mobile și panta curbei volum-temperatură se modifică.

Atunci când temperatura crește peste T_v deformația este eliberată și forma deformată revine din nou la cea originală. La cauciuc o rețea polimerică tridimensională memorează forma inițială și interacțiunile dintre lanțuri în stare vitroasă fixează forma în stare de tranziție.

Polimerii organici cu memoria formei (M.F) au avantajul de a fi ușori, ieftini, control ușor al temperaturii de revenire și variații de culoare.

Efectul de memoria formei poate fi controlat nu doar prin încălzire ci și prin lumină și reacții chimice. Deși polimerii au astfel de avantaje, utilitatea lor practică este limitată, motivul principal este că polimerilor le lipsesc tensiunile de recuperare, care sunt mult mai mici (aprox 1/100) decât cele ale aliajelor metalice (Tabel 15).

Tabel 15. Compară diferite proprietăți fizice ale polimerilor și aliajelor cu memoria formei (A.M.F.)

Proprietatea fizică	Polimeri	Aliaje metalice
Densitate	0,9-1,1	6-8
Deformație	250-800	6-7
Temp. de recuperare	25-90	-10-100
Forța necesară pentru deformație	10-30	500-2000
Tensiune de recuperare	10-30	1500-3000

Mecanismele efectului de memoria formei (E.M.F.) ale polimerilor sunt clasificate astfel:

Cazul I

Forma inițială se obține din pulbere polimerică sau palete prin turnare în formă, dacă este necesar efectuează consolidarea prin adăugare de agenți de consolidare sau

prin radiație ,apoi forma este deformată sub tensiune la o temperatură sitată în vecinătatea sau deasupra lui T_v sau a temperaturii de înmuiere.

T_v = temperatură de vitrifiere

T_m = temperatură de înmuiere

Cazul II

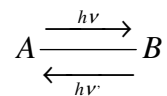
Forma polimerului este controlată în mod reversibil prin reacții foto sau electrochimice ale polimerului .Forma inițială este obținută prin consolidarea lanțurilor de polimer ca în cazul I .

Cazul III

Forma polimerului este controlată reversibil de reacțiile chimice ale acestuia.

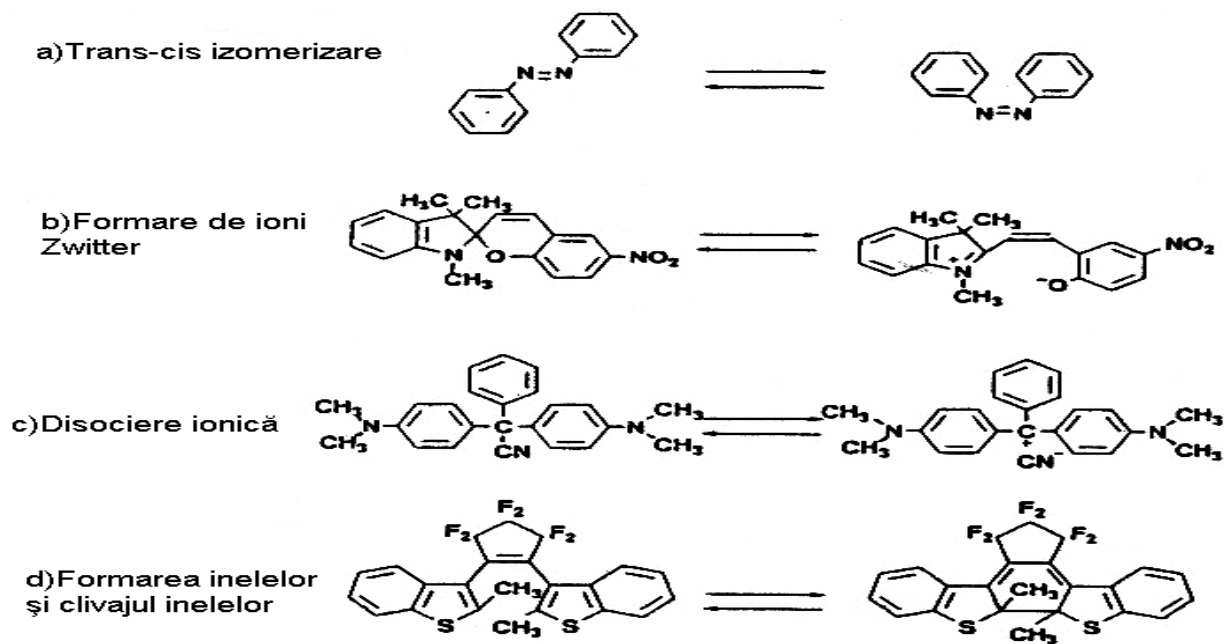
IV.5. EFECTUL DE MEMORIA FORMEI ACTIVAT PRIN RADIAȚII LUMINOASE

Unele molecule sunt transformate sub iradiere în alți izomeri care revin la starea inițială la activare ulterioară termică sau fotochimică. Reacția corespunzătoare se numește *fotocromică*.



Schema de mai jos arăta câteva reacții fotochimice, cromice în care sunt incluse:

- a) trans – cis izomerizare
- b) formare de ioni Zwitter
- c) disociere ionică
- d) formarea inelelor și clivajul inelelor (Schema 66)



Schema 66

Aceste reacții sunt totdeauna inițiate de modificări ale proprietăților fizice și chimice cum ar fi momentul dipolar și structura geometrică. Aceste modificări induc variații de formă ale polimerilor în care sunt încorporați cromofori.

Cel mai simplu exemplu este un polimer care are legături duble de azot drept agenți de consolidare spațială **Fig. 47, 48**.

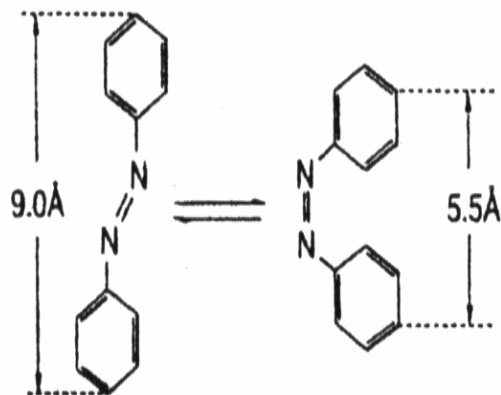


Fig. 47. Trans-cis fotoionizarea azobenzenului

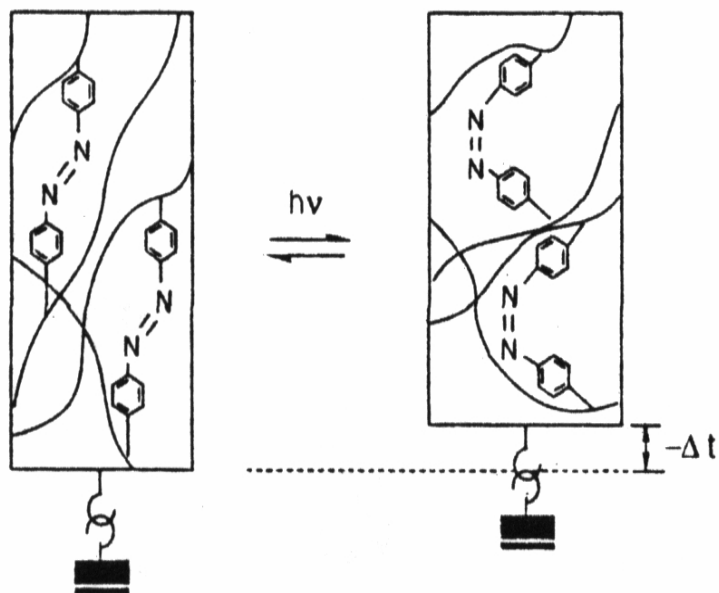


Fig. 48 Ilustrarea schematică a unui fir de polimer fotocontractabil

Când legăturile duble de azot au fost transformate din forma trans în forma cis prin iradiere cu ultraviolete $\lambda_1 = 365nm$ filmul polimeric s-a contractat cu până 0,26%, în timp ce el s-a alungit până atinge o contracție de 0,16% prin iradiere cu lumină din spectrul vizibil $\lambda_2 = 436nm$, care izomerizează legătura dublă de azot din forma cis în forma trans. În întuneric filmul a revenit la forma inițială cum arată Fig. 49.

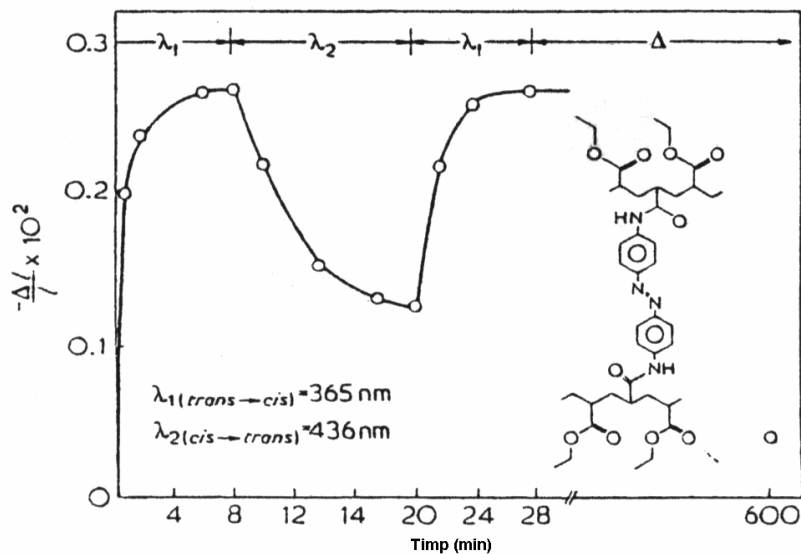
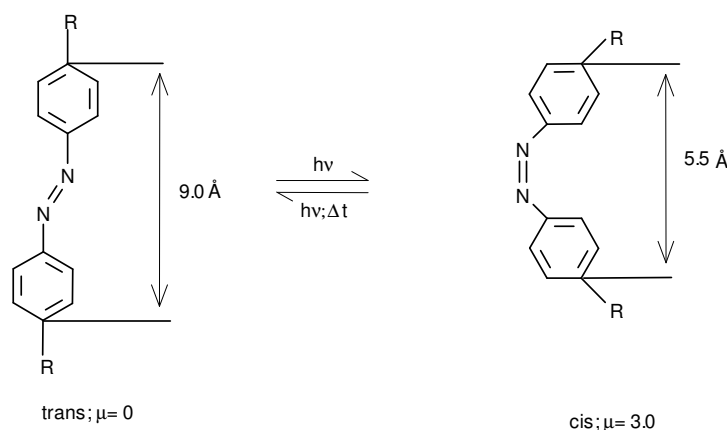


Fig. 49 Modificări de formă reversibile fotostimulate ale rețelei poli(etilacrilatului) cu consolidări de azobenzen

IV.5.1. Comportarea la iradiere în UV a poliesterului siloxan-eter coroană fotosensibil

Azobenzenul și derivații săi prezintă două tipuri de izomeri geometrici și anume izomerul trans și cis. Forma trans este în general mult mai stabilă decât forma cis. Prin expunere la radiații din domeniul vizibil sau ultraviolet, forma stabilă trans trece prin fotoizomerizare în forma cis. Izomerizarea cis-trans (revenirea) poate avea loc termic sau fotochimic. Compoziția stării fotostaționare depinde de lungimea de undă a radiației, de temperatură și de solventul utilizat (Schema 66).



Schema 66

Fotoizomerizarea cromoforului azobenzenic reprezintă un model de proces fotochimic în care un stereoisomer este favorizat termic, iar celălalt este favorizat fotochimic și presupune schimbarea geometriei moleculei și a momentului de dipol. În polimerii care conțin grupări fotosensibile de tip azobenzenic, fotoizomerizarea produce modificări importante ale conformației dinamice a macromoleculelor și a volumului liber, efecte care se reflectă în cazul soluțiilor asupra vâscozității iar în cazul probelor solide asupra dimensiunilor macroscopice și a caracteristicilor mecanice.

Compușii azoaromatici se caracterizează din punct de vedere spectral prin benzi de absorbție $\pi-\pi^*$ (izomer trans) și $n-\pi^*$ (izomer cis) în spectrele electronice de absorbție. Diferențele dintre izomerii trans și cis pot fi evidențiate prin lungimile de undă λ_{\max} , corespunzătoare acestor benzi de absorbție. În acest fel, procesul de izomerizare poate fi urmărit prin schimbările care au loc în forma și intensitatea benzilor de absorbție.

S-a studiat fotoizomerizarea unității azobenzenice în polisiloxanul-eter coroană PSAz-1 în soluție de dimetilsulfoxid. Polimerul prezintă o bandă puternică de absorbție la 374 nm caracteristică tranziției $\pi-\pi^*$ a formei trans și o alta de mică intensitate, sub formă de umăr, la 440 nm pentru izomerul cis [140]. Iradierea în banda de absorbție $\pi-\pi^*$ produce fotoizomerizarea unității azobenzenice și intensitatea acestei benzi scade progresiv cu creșterea timpului de iradiere (Fig. 50).

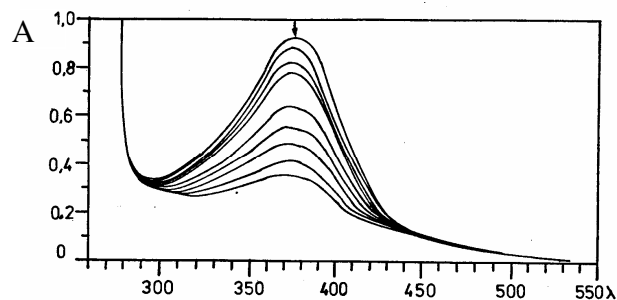


Fig 50. Modificări în spectrul de absorbție a poliesterului PSAz-1 în funcție de durata iradierii (0, 5, 15, 25, 60, 90, 180, 240, 300 sec.)

În același timp are loc o deplasare hipsocromă a maximului benzii de absorbție până ce se atinge în sistem starea fotostaționară (după aproximativ cinci min.) Banda de absorbție corespunzătoare tranziției $n-\pi^*$ crește în intensitate în decursul iradierii și devine mai bine rezolvată. Existența punctelor isosbestice de la 293 nm și 446 nm indică faptul că în sistem există numai două specii care absorb (izomerii trans și cis) și nu au loc reacții secundare. Revenirea termică la 70 °C a formei cis la forma inițială trans are loc cu refacerea benzii de absorbție de la 374 nm ceea ce arată că proba PSAz-1 prezintă proprietăți fotocrome reversibile (Fig. 51).

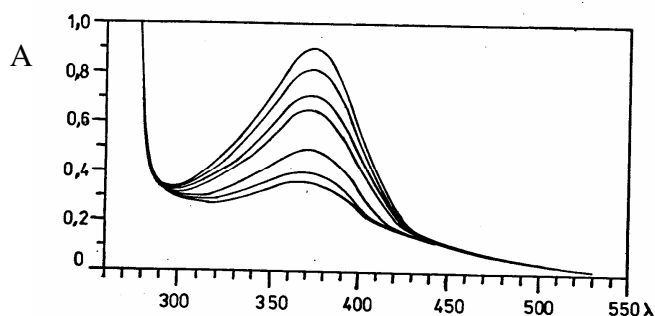


Fig. 51 Izomerizarea termică cis-trans a poliesterului PSAz-1 (2, 8, 15, 23, 31, 40, 57 min.)

Procesul fotoizomerizării trans-cis se supune unei legi cinetice de forma [141] (Fig. 51)

$$\ln \frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty} = kt$$

unde A_0 , A_t și A_{∞} sunt absorbanțele la momentul 0, t și cel corespunzător stării fotostaționare, iar k este constanta de viteză.

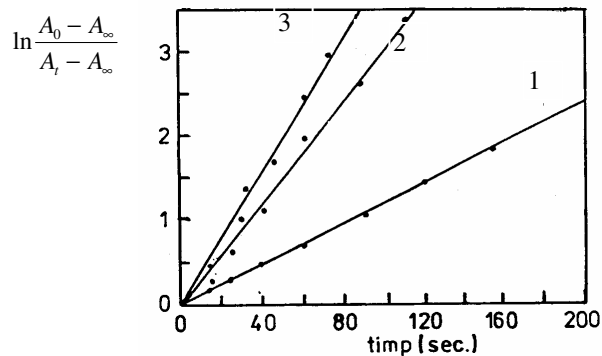


Fig. 51. Cinetica fotoizomerizării trans-cis a poliesterului PSAz-1 în absența și în prezența agentului de complexare (1:PSAz1; 2:PSAz1-KSCN=1:1; 3: PSAz1-KSCN=1:2).

În cazul izomerizării termice cis-trans se constată o dependență liniară a lui $\ln \frac{A_{\infty} - A_0}{A_{\infty} - A_t}$ în funcție de timp similar comportării altor cromofori azobenzenici [142, 143] (**Fig. 52**).

$$\ln \frac{A_{\infty} - A_0}{A_{\infty} - A_t}$$

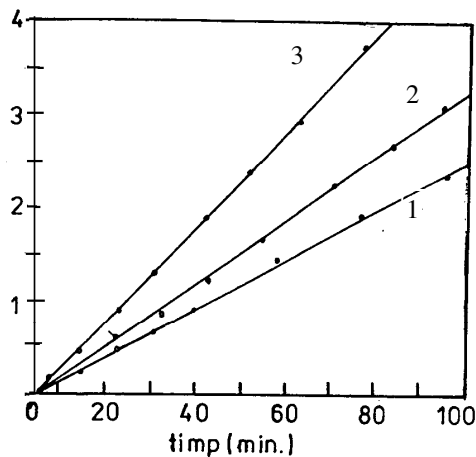


Fig. 52. Cinetica izomerizării termice cis-trans a poliesterului PSAz-1 și a complexului cu KSCN (1:PSAz1; 2:PSAz1-KSCN=1:2; 3: PSAz1-KSCN=1:1).

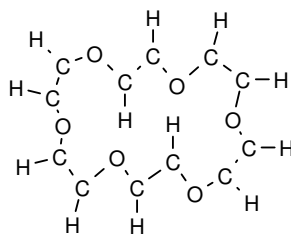
Revenirea termică are loc într-un interval mai mare de timp, aproximativ o sută min. Întrucât cinetica fotoizomerizării este descrisă de o dreaptă, aceasta înseamnă că grupele azobenzenice izomerizează liber, ceea ce presupune un timp de revenire mai mare. Din fotoizomerizarea trans-cis și revenirea termică cis-trans a complexilor PSAz1-KSCN = 1:1 și PSAz1-KSCN = 1:2 s-a constatat că viteza de fotoizomerizare este mult mai mare față de cea a poliesterului PSAz1 necomplexat. Aceasta se datorează reorganizării conformaționale a ciclului polieteric și creșterii lipofiliei prin participarea heteroatomilor la formarea complexilor. Se poate spune că fenomenul de complexare a copolimerului permite o mobilitate mai mare a secvențelor siloxanice din lanț.

De asemenea au fost supuse iradierii UV probele EC7 ($\lambda_{\max} = 375$ nm) și EC7-KSCN ($\lambda_{\max} = 375$ nm) în soluție de DMSO. La aceste probe nu s-a observat o variație semnificativă a absorbantei în maximul benzii de absorbție. Astfel, pentru proba EC7-KSCN cu $A_0 = 0.955$, după 65 min iradiere, absorbanta devine 0.945. Aceasta poate fi atribuit faptului că în aceste probe procesul de revenire cis-trans are loc practic instantaneu la temperatura camerei și nu se pot observa variații în intensitatea benzii de absorbție.

IV.6 EFECTUL DE MEMORIA FORMEI ACTIVAT CHIMIC

IV.6.1. Complexarea gazdă-oaspete ale eterilor coroană

Primele studii privind capacitatea de complexare a eterilor coroană precum și analiza structurală a acestor complecși au fost făcute de Pedersen [144, 145]. Discuții detaliate asupra proprietăților și caracteristicilor structurale ale eterilor coroană cât și ale complexilor formați, au fost publicate într-un mare număr de recenzii [146-148]. Structura cristalină a polieterului 18-coroană-6 a fost analizată atât la temperatura camerei cât și la 100 K [149]. S-a dovedit că molecula are o formă eliptică și o conformație centrosimetrică, cu două grupe metilen transinclare rotite în interior. Structura este stabilizată prin legături de hidrogen și este departe de a avea o conformație coroană (Schema 66).



Schema 66

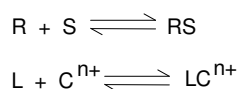
Analizele conformaționale ale acestui compus prin ^{13}C -RMN și calcule de mecanică cuantică au arătat că această conformație are energia cea mai scăzută, datorită interacțiunilor intramoleculare favorabile. Aceeași conformație se găsește și în soluție de solvenți nepolari.

IV.6.1. Complecși moleculari (supermolecule) [150]

Domeniul combinațiilor complexe ale liganzilor macrociclici stă la baza obținerii de sisteme supramoleculare funcționalizate care posedă proprietăți de recunoaștere. Complexul (supermolecula) reprezintă, din punct de vedere funcțional, un ansamblu rezultat din unirea unui receptor molecular (ligand macrociclic) cu un substrat (săruri ale metalelor sau substanță neutră). Receptorul molecular este definit prin aptitudinea sa de a fixa substratul într-un centru structural-funcțional numit centru de fixare. Substratul molecular este definit prin aptitudinea de a fi fixat de către un receptor prin intermediul unui centru structural-funcțional propriu, numit centru de prindere. Pentru ca un receptor molecular “să recunoască” un substrat și să-l lege este necesar ca cele două specii să aibă elemente de compatibilitate geometrice (forma și dimensiunile) și de existență a centrilor structural-funcționali de legătură. Acest principiu de compatibilitate poartă denumirea de *principiu al corespondenței structurale*. Receptorii moleculari conțin cavități intramoleculare de dimensiuni mari ce permit incluziunea substratului în totalitatea sa sau numai a centrului de prindere.

IV.6.2. Stabilitatea complecșilor [149-151].

Complexarea unui cation metalic C^{n+} cu un ligand macrociclic L se exprimă prin ecuația :



Echilibrul de formare a complexului este caracterizat de constanta de stabilitate K_S :

$$K_S = \frac{[LC^{n+}]}{[L][C^{n+}]}$$

Stabilitatea unei supermolecule este determinată de măsura în care receptorul molecular și substratul respectă complementaritatea structural-funcțională necesară formării ansamblului. Valoarea constantei de stabilitate este influențată în mod apreciabil de natura solventului [152].

În cazul în care, corespondența unui element din acest ansamblu structural-funcțional lipsește, stabilitatea moleculei se micșorează, situație desemnată prin termenul discordanță. Antagonismul desemnează lipsa corespondenței între elementele ansamblului structural-funcțional al celor doi parteneri. Experimental valoarea constantei de stabilitate se poate determina prin titrare potențimetrică, conductometrică, colorimetrică, polarografică sau analiză spectrometrică (RMN, UV).

IV.6.3. Selectivitatea receptorului macrociclic

Comparând stabilitatea complexilor formați de un receptor molecular cu diferite substraturi, se poate defini selectivitatea receptorului molecular în legarea a două din substraturile respective. Ea se exprimă prin factorul de selectivitate definit ca raportul dintre constantele de stabilitate K_S ale complexilor formați de același receptor molecular cu două substraturi diferite:

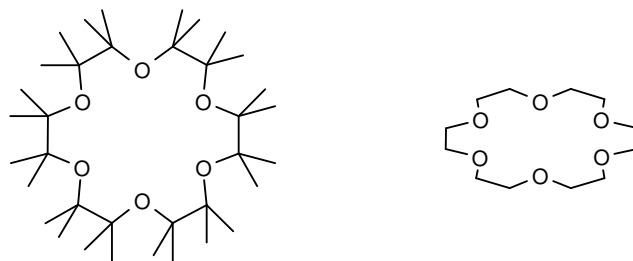
$$\alpha_{i,j} = K_S^i / K_S^j$$

Trecerea de la starea de dublă complementaritate la discordanță și apoi la antagonism, în cazul unui același receptor și a diferite substraturi, se manifestă prin valori descrescătoare ale constantei de selectivitate.

IV.6.4. Recunoașterea circulară.

Eterii coroană definesc un spațiu bidimensional circular în interiorul căruia sunt poziționați centrul de fixare reprezentați de atomii de oxigen. În timpul formării complexilor, gazda 18-coroană-6 se reorganizează conformațional, formând o structură

deschisă cu toți atomii de oxigen roțiți în interior convergenți către oaspetele cu care interacționează (Schema 67)



Schema 67

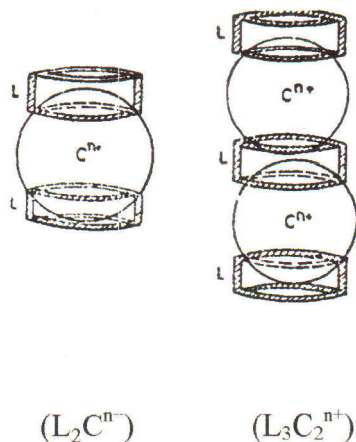
Grupele metilen, îndreptate în exterior, creează un înveliș lipofilic care protejează speciile oaspete centrale de vecinătatea solventului. În majoritatea complexilor săi gazda 18-coroană-6 adoptă o conformație coroană aproape ideală cu atomii de carbon și de oxigen așezați alternativ la aproximativ 0.2-0.3Å deasupra și sub planul mediu al ciclului (ec.22). Cei șase atomi de oxigen, roțiți către centrul moleculei, formează o cavitate hexagonală cu latura de cca. 2.8Å. Potrivirea dimensională între diametrul cavității receptorului și diametrul ionului complexat în interiorul acestei cavități, constituie un criteriu al recunoașterii circulare care asigură o stabilitate mare pentru complexul format. Corelația dintre diametrul cavității gazdei și al cationului este prezentată în tabelul de mai jos:

Tabelul 16. Corelația cavitate-cation.

Diametrul eter coroană, Å	12-coroană-4 1.3	15-coroană-5 2.0	18-coroană-6 2.9
Diametrul cationului, Å	Li ⁽⁺⁾ 1.2	Na ⁽⁺⁾ 1.9	K ⁽⁺⁾ 2.66

IV.7. Complexarea cu cationi metalici

Liganzii macrociclici formează cu cationii metalelor alcaline complecși de tip gazdă-oaspete (LCⁿ⁺) la raportul molar de 1:1. În prezența unui mare exces de gazdă, unii cationi pot forma complecși de tip “sandwich” (L₂Cⁿ⁺) și respectiv “club sandwich” (L₃C₂ⁿ⁺) așa cum se prezintă în Schema 68.



Schema 68

În tabelul 17 sunt prezentate constantele de stabilitate exprimate în $\log K_s$ a unor complecși formați de cationi monovalenți și eteri coroană în metanol și apă.

Tabelul 17. Constantele de stabilitate ale unor complecși.

Eter coroană	Complex LC^{n+}				Complex L_2C^{n+}	
	$Li^{(+)}$	$Na^{(+)}$	$K^{(+)}$	$Cs^{(+)}$	$K^{(+)}$	$Cs^{(+)}$
18-C-6	0.7*	4.1; 0.3*	6.1; 1.9*	4.6; 0.8*	-	1.3
DB18-C-6	-	4.4	5.0	3.5	-	2.9

* - solvent apa

Studiind structura complecșilor eterului 18-coroană-6 cu sulfocianuri alcaline [72], s-a găsit că ionul $K^{(+)}$, care corespunde cel mai bine în diametru, este încapsulat în centrul cavității moleculare (aranjament “nesting”). Încapsularea cationilor mai mici se realizează prin interacțiuni optime dipol-dipol. Cationii mai mari ($Rb^{(+)}$, $Cs^{(+)}$) adoptă un aranjament “perching” adică sunt distanțați cu 1.19Å și 1.44Å de la planul mediu al atomilor de oxigen din macrociclu. Sfera de coordinare exterioară este completată de anionii $SCN^{(-)}$.

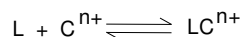
IV.7.1. Complexarea cu cationi amoniu

Raportul stoechiometric al complecșilor este în general de 1:1. În majoritatea compuşilor grupa $-NH_3^{(+)}$ adoptă o poziție “perching” în raport cu ciclul coroană. Complecșii sunt stabiliizați prin legături de hidrogen. Complexul eterului 18-coroană-6 cu rodanură de amoniu prezintă o penetrare mai importantă a grupei $-NH_4^{(+)}$ în ciclul

coroană, distanța față de atomii de oxigen fiind mai mică. S-a tras concluzia că factorul principal care guvernează geometria interacției în acest tip de complecși gazdă-oaspete, este adâncimea de pătrundere a grupei amoniu în cavitatea ciclului coroană.

IV.7.1.1. Determinarea constantelor de stabilitate

S-a arătat că liganzii macrociclici formează cu cationii metalelor sau cu moleculele neutre complecși macrociclici de tip oaspete-gazdă:



Din acest punct de vedere polieterul dibenzo18-coroană-6 ocupă un loc aparte. Este poate cea mai utilizată gazdă în sinteza și studiul complecșilor cu diferite specii chimice. De asemenea este cel mai utilizat ligand la funcționalizarea structurilor polimere datorită posibilităților de substituție pe care le oferă. Echilibrul de formare a complecșilor este caracterizat de constanta de stabilitate K_s exprimată prin relația :

$$K_s = \frac{[L \cdot C^{n+}]}{[L][C^{n+}]}$$

$[C^{n+}]$ - concentrația sării metalului, mol/l

$[L]$ - concentrația ligandului macrociclic, mol/l

$[Lc^{n+}]$ - concentrația complexului, mol/l

Experimetal valoarea constantei de stabilitate se poate determina prin titrare conductometrică, potențiomtrică, polarografică, etc. sau analiză spectrometrică (UV, 1H -RMN). Valoarea acestei constante este influențată în mod apreciabil de natura solventului. Pentru studiul influenței substituentului atașat eterului macrociclic și determinarea constantelor de stabilitate s-a ales metoda spectroscopiei de absorbție în ultraviolet și vizibil. S-au preparat soluții de concentrație $1 \cdot 10^{-4}$ mol/ l în DMSO sau cloroform cu liganzii selectați și apoi s-au înregistrat spectrele electronice pentru stabilirea benzii de absorbție care va fi studiată în cazul complexării cu săruri metalice. Pentru calculul valorilor constantelor de stabilitate ($\log K_s$) s-a utilizat metoda Benesi-Hildebrand [212]. Metoda utilizează relația de mai jos:

$$\frac{[L] \cdot l}{\Delta A} = \frac{1}{K_s \cdot \epsilon \cdot k} \frac{1}{[M]} + \frac{1}{\epsilon \cdot k}$$

în care:

[L] = concentrația ligandului: mol/l .

[M] = concentrația sării metalului: mol/l.

ϵ_k = coeficient molar de extincție: mol⁻¹. l. cm⁻¹

ΔA = variația densității optice

Ks = constanta de stabilitate

l = lungimea drumului optic: cm

IV.8. Complexarea gazdă-oaspete a copolimerilor siloxan-eter coroana

În vederea determinării constantelor de stabilitate s-au selectat următorii liganzi:

EC4 - bis(4'-carboxi)dibenzo18-coroană-6.

EC6- bis(4'-amino)dibenzo18-coroană-6

PSEC2- poliesterul siloxan-eter coroană .

PSAC - poliamida siloxan-eter coroană .

și rodanurile de potasiu și amoniu. S-au preparat soluții ale liganzilor de concentrație 5×10^{-4} mol/ l în DMSO și soluții de concentrație 5×10^{-3} mol/ l a rodanurilor de potasiu și amoniu în metanol. La soluțiile liganzilor s-au adăugat cantități diferite din soluțiile rodanurilor pentru a se obține rapoarte diferite ligand/cation. S-au analizat modificările apărute în spectrele electronice de absorbție ale liganzilor prin adăugarea soluțiilor ce conțin cei doi cationi, modificări care sunt prezentate în figurile 53-56.

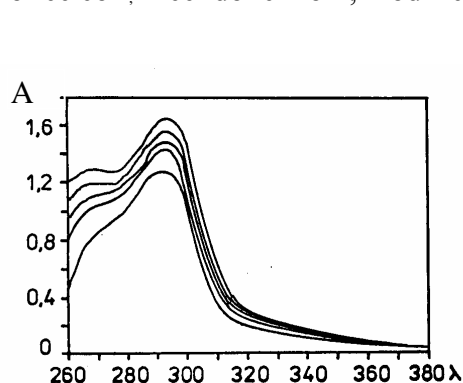


Fig. 53. Modificări în spectrele electronice de absorbție ale ligandului EC4

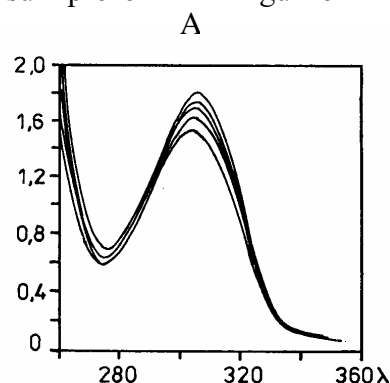


Fig. 54 Modificări în spectrele electronice de absorbție ale ligandului EC6

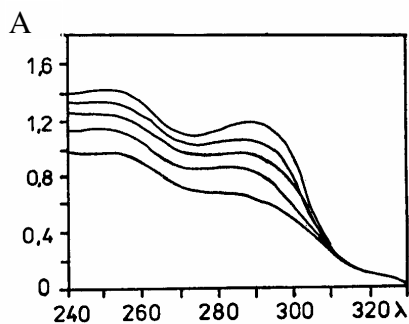


Fig. 55 Modificări în spectrele electronice de absorbție ale ligandului PSEC2

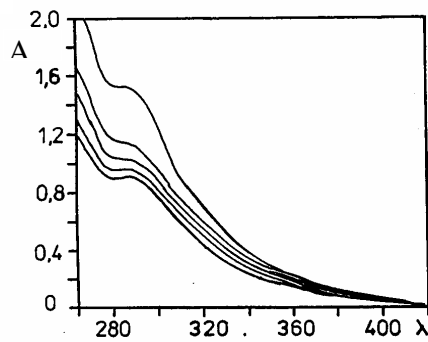


Fig. 56 Modificări în spectrele electronice de absorbție ale ligandului PSAC

Din spectrele electronice de absorbție s-au calculat mărimile $[L]/\Delta A$, și $1/[M]$. Mărimile calculate cu datele spectrale au permis construirea curbelor de forma:

$$\frac{[L]}{\Delta A} = f\left(\frac{1}{[M]}\right)$$

pentru fiecare ligand și fiecare agent de complexare și care se prezintă sub forma unor drepte (Fig. 57).

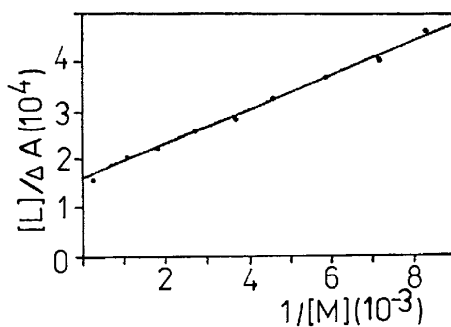


Fig. 57 Variația raportului $[L]/\Delta A$ funcție de raportul $1/[M]$.

Astfel ordonata la origine reprezintă inversul coeficientului molar de extincție:

$$n = \frac{1}{\epsilon_k}$$

,iar panta dreptei reprezintă inversul produsului dintre constanta de stabilitate și coeficientul molar de extincție:

$$m = \frac{1}{Ks \cdot \epsilon_k}$$

Datele obținute din graficele corespunzătoare figurii 57 sunt prezentate în tabelul 18:

Tabelul 18. Coeficienții molari de extincție și constantele de stabilitate ale liganzilor.

Ligand Cation	EC4		EC6		PSEC2		PSAC	
	ϵ_K	logKs	ϵ_K	logKs	ϵ_K	logKs	ϵ_K	logKs
KSCN	2427	1.09	2222	3.17	1246	0.857	7692	3.75
NH ₄ SCN	1785	0.885	1667	1.518	1078	0.533	569	0.081

S-a arătat că, potrivirea dimensională între diametrul cationului metalic și diametrul cavității ligandului guvernează complexarea cu cationi metalici, iar adâncimea de pătrundere a grupei amoniu în cavitatea ciclului coroană guvernează complexarea cu cationi amoniu.

Introducerea substituenților carboxi și amino în nucleul aromatic a produs modificări în spectrele electronice de absorbție ale liganzilor .EC4 și EC6. S-au observat deplasări ale benzilor de absorbție a sistemului π a ciclului aromatic în spectrele liganzilor EC4 și EC6 comparativ cu spectrul ligandului EC1. Adăugarea soluțiilor rodanurilor de potasiu și amoniu a influențat în principal intensitatea benzii de absorbție a ligandului și mai puțin poziția. Complexarea liganzilor cu cationi depinde de natura cationului, de temperatură și în cea mai mare măsură de solvent.

Modificări mai importante s-au observat la adăugarea rodanurii de potasiu (**Fig.53-57**). După cum se observă din tabelul 18 constantele de stabilitate ale complexilor formați de liganzii EC4,EC6,PSEC2 și PSAC cu cationul K⁺ sunt mai mari decât cele ale complexilor formați cu cationul amoniu. Deasemenea constantele de stabilitate ale complexilor formați de liganzii EC6 și PSAC sunt mai mari decât cele ale complexilor formați de liganzii EC4 și PSEC2.

Introducerea grupei amino în ciclul aromatic conduce la mărirea stabilității complexilor formați de noul ligand cu cei doi cationi în timp ce introducerea grupei carboxi conduce la micșorarea stabilității complexilor. Acest efect poate fi legat de natura electronică diferită a celor doi substituenți: grupa amino este electronodonoare iar grupa carboxi este electronoacceptoare.

Se poate concluziona astfel ca:

- complexii formați de ligandul EC6 cu rodanuri de potasiu și amoniu prezintă valori ale constantelor de stabilitate în acord cu alte date de literatură: $\log K_{SK^+} = 3.17$ și $\log K_{SNH_4^+} = 1.518$. Constanta de selectivitate $K = 2.09$ ceea ce semnifică o afinitate mai mare pentru catalizatorul K^+ .

- pentru prima dată s-au preparat complecși ai ligandului poliesteric PSEC2 cu rodanurile de potasiu și amoniu. Valorile constantelor de stabilitate sunt $\log K_{SK^+} = 0.857$ și $\log K_{SNH_4^+} = 0.533$. Prin urmare gradul de complexare al copolimerilor sintetizați este mai mic decât cel al ligandului monomer EC4. Constanta de selectivitate $K=1.61$ arată lipsa de afinitate a receptorului polimeric față de un cation anume.

- constanta de selectivitate pentru poliamida PSAC are valoarea $K=46.3$ ceea ce poate să însemne că suportul siloxanic amplifică afinitatea pentru cationul K^+ sau că el împiedică manifestarea “adâncimii de pătrundere în cavitatea ciclului” a grupei amoniu, ca element care guvernează complexarea cu acest cation.

Cap. V. Polimeri termoplastici cu memoria formei

În mod normal, atunci când sunt solicitați în intervalul termic localizat sub temperatura de curgere și peste temperatura de vitrifiere (T_a – numită și temperatură de amorfizare) polimerii termoplastici și elastomerii prezintă un „comportament tip cauciuc”. Rezultă că aceste materiale nu pot fi deformate în mod permanent, fără a fi încălzite sau deteriorate (fisurate) într-o anumită măsură. Prin urmare cea mai importantă problemă, la obținerea polimerilor termoplastici și a elastomerilor cu memoria formei este imprimarea formei reci.

Metoda cea mai răspândită de imprimare a formei reci constă din răcirea în stare deformată, până sub T_a . În felul acesta polimerul este „înghețat” în starea amorfă, caracterizată printr-o formă rece alungită. Ca și la AMF, deși nu este cristalin, polimerul căruia i s-a imprimat o formă caldă înmagazinează o anumită cantitate de energie de deformare, care va favoriza redobândirea formei calde, imediat ce mobilitatea moleculelor va permite aceste lucru (odată cu încălzirea peste T_a). În timpul încălzirii, lanțurile macromoleculare interacționează prin formarea de microcristale sau prin modificarea gradului de amorfizare.

Așadar forma rece este amorfă (deci rigidă) iar cea caldă este semi-cristalină (deci elastică) și aceasta este deosebirea majoră dintre polimerii cu memoria formei și AMF (unde forma caldă este mai rigidă). Aceste materiale se bucură de avantajele polimerilor (densitate redusă, fiabilitate, preț scăzut) și au T_a în vecinătatea temperaturii ambiante.

În cadrul polimerilor termoplastici cu memoria formei se numără polimerii termocontractabili, folosiți cu precădere la obținerea mantalelor de la conductorii electrici „grei” și în general la orice izolare electrică eficace și operativă. Un exemplu de polimer termocontractabil este *poliolefina* bombardată cu electroni de mare energie. În urma acestui tratament, poliolefina – în mod normal un polimer termoplastic – nu se mai înmoaie la încălzire. La aplicarea unei încălziri, cu o lampă de benzină sau cu o suflantă de aer cald, (până la 120°C , în cazul poliolefinei) polimerii termocontractabili se strâng asigurând astfel, de exemplu, izolarea unui mănunchi de conductori electrici sau cuplarea a două capete de conducte pneuno-hidraulice. Printre polimerii termoplastici cu memoria formei se numără și poliizoprenul, copolimerul de butadien-stirenă, poliuretanalul,

polietilena, etc. Poliizoprenul are temperatura de curgere de 67°C și un grad de cristalinitate de 40 %. Forma rece este obținută după încălzire la 145°C , menținere 30 min și răcire la T_{amb} . Redobândirea formei calde are loc la încălzire peste 80°C . Poliizoprenul permite deformații de 400 %, dezvoltând tensiuni de recuperare de cca. 1-3 MPa. Butadien-stirena prezintă succesiunea de modificări microstructurale ilustrată în **Fig. 59** [153].

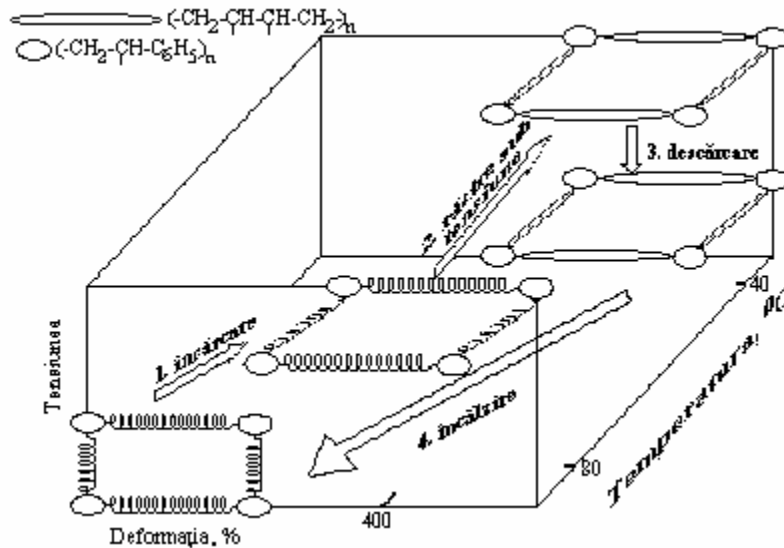


Fig. 59

Ilustrare schematică a EMF la copolimerul de butadien-stirenă în cadrul unui ciclu de încălzire-răcire-descărcare-încălzire. Peste 80°C copolimerul conține agregate cristaline sau amorphe de polistiren, $(-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5)_n$, care asigură stabilitatea formei calde. La această temperatură copolimerul poate fi deformat (1) deoarece lanțurile răsucite de butadienă, $(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_n$, sunt flexibile. În urma răcirii (2) până sub 40°C , catenele de butadienă cristalizează fixând forma deformată (rece) a materialului care nu se mai modifică la descărcare (3). La încălzirea peste 80°C (4) microcristalele de butadienă se topesc, forma rece devine instabilă și se produce EMF cu redobândirea formei calde, nealungită [201]

V.1. Polisiloxanimide

În ultimii 20-25 ani, odată cu o mai bună înțelegere a relațiilor structură-proprietăți ale copolimerilor multifazici, s-a concluzionat că o metodă foarte eficientă de îmbunătățire a rezistenței mecanice a polisiloxanilor o reprezintă sinteza controlată a unor copolimeri segmentați, bloc sau grefați. În aceste sisteme, componenta siloxanică este legată chimic de un segment cristalin. Prin această metodă se crează posibilitatea combinării proprietăților dorite ale segmentului “soft” cu rezistența mecanică a

segmentelor “ hard “, obținându-se materiale noi care pot fi prelucrate utilizând tehnici în soluție sau topitură. Utilizând această idee și proprietățile unice ale siloxanilor, s-au sintetizat și caracterizat o serie de copolimeri bloc și segmentați conținând polidimetilsiloxan, primele studii fiind în principal dedicate investigării chimiei polimerizării și înțelegerii relațiilor structură-proprietăți ale acestor sisteme.

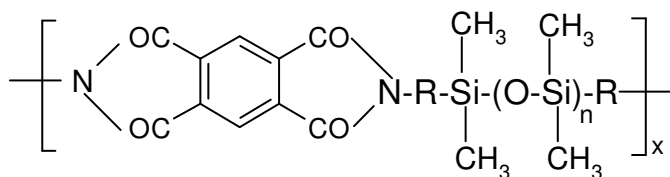
Aceste prime cercetări în domeniul copolimerilor siloxanici au fost raportate de către Plumb și Atherton [154], Juliano [155] și Noshay și McGrath [156]. Descoperirile recente în domeniul tehnologiei materialelor și înțelegerea rolului și importanței proprietăților de suprafață ale materialelor polimere în aplicații speciale (biomateriale, sisteme de implant, lentile de contact, acoperiri de protecție) au concentrat atenția asupra polimerilor multifazici conținând siloxani. În plus, datorită interesantei lor morfologii, acești copolimeri au atras interesul ca sisteme model pentru investigații fundamentale asupra morfologiei și relațiilor structură proprietăți ale copolimerilor. Ca rezultat, în ultima decadă s-au sintetizat și caracterizat numeroase sisteme copolimerice siloxanice atât în laboratoarele academice cât și industriale și interesul în acest domeniu este în continuă creștere [157]. În afara combinației unice de proprietăți, un alt factor important care face organosiloxanii atât de atractivi pentru sinteza copolimerilor îl reprezintă ușurința preparării intermediarilor siloxanici reactivi cu o mare varietate de grupe finale. Este bine stabilită metoda de sinteză a oligomerilor siloxanici reactivi □□organofuncționali prin reacții de echilibrare catalizate acid sau bazic a monomerilor siloxanici ciclici cu siloxani difuncționali cu rol de “capete”. Flexibilitatea chimiei polimerizării și disponibilitatea unui număr mare de monomeri siloxanici ciclici permit, de asemenea, modificarea cu ușurință a compoziției lanțului oligomerilor reactivi. Mai mult, s-a arătat că prin tehnici speciale de fracționare este posibilă obținerea unor fracțiuni foarte înguste ale acestor oligomeri [158], ceea ce permite sinteza unor copolimeri cu structuri foarte bine controlate. Acești oligomeri siloxanici organofuncționali constituie o importantă punte de legătură între chimia polimerilor organici și chimia siloxanică organic-anorganică. Prin alegerea corespunzătoare a segmentelor respective, este posibil să se obțină copolimeri siloxanici pentru aplicații speciale.

Încă din 1966, o serie de cercetări au fost efectuate în domeniul sintezei poliimidelor siloxanice, în special în laboratoarele industriale. Ca urmare, cea mai mare

parte a informațiilor este inclusă în brevete și, din păcate, descrierea actuală a chimiei polimerizării este foarte vagă. Marea majoritate a acestor aplicații utilizează disiloxani în scopul obținerii unor polimeri solubili. Mai recent, în sinteza copolimerilor siloxanimidici au început să fie utilizați oligomerii siloxanici funcționali, obținându-se copolimeri multifazici cu proprietăți foarte variate, în funcție de compoziția lanțului [159]. Deși cercetările în acest domeniu evoluează rapid, acești copolimeri siloxanici sunt încă departe de a fi la fel de cunoscuți ca cei convenționali. Ca urmare, tot mai multe laboratoare academice și industriale efectuează studii detaliate asupra chimiei proceselor de sinteză a poliimidelor siloxanice.

Principalele aplicații ale acestor polimeri sunt legate de caracteristicile fizico-chimice:

V.1.1. Masa moleculară și distribuția masei moleculare



Schema 69

Tabel 19. Influența structurii poliimidei asupra temperaturilor de înmuiere și descompunere.

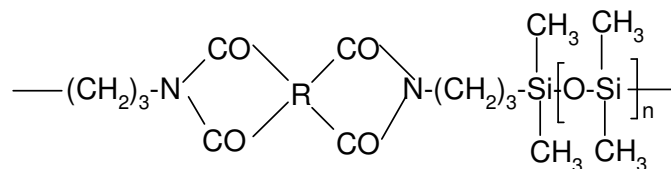
R	n	Temp. înmuiere	Temp. descomp.
(CH ₂) ₃	1	230-240	350
C ₆ H ₄ -(CH ₂) ₃	1	320-350	390
C ₆ H ₄	1	-	500
C ₆ H ₄	2	340-360	500

În principiu, masele moleculare și distribuția maselor moleculare pentru poliimidele siloxanice solubile pot fi determinate prin cele mai multe din tehnicile

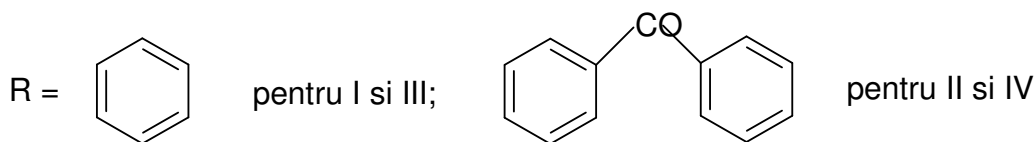
cunoscute: osmometrie, difuzia luminii, cromatografie pe gel permeabil etc. Cel mai adesea se recurge însă la măsurători de viscozitate intrinsecă, ca metodă empirică de estimare a maselor moleculare. Studiile GPC efectuate de către Szesztay și Ghadir [160, 161] folosind calibrarea clasică cu polistiren au condus la concluzia că această tehnică oferă o bună aproximare doar pentru mase moleculare mai mari de 1000 g/mol. Arnold și colaboratorii au stabilit și ei anumite corelații între viscozitatea intrinsecă și curba de eluție [161-166]. Mai recent, Konas ș.a.[167, 168] au subliniat necesitatea folosirii unor aditivi ca LiBr sau P₂O₅ în scopul eliminării efectelor de absorpție aparentă ale soluțiilor poliimidice, astfel încât tehnica GPC să ofere o bună estimare a maselor moleculare ale poliimididelor siloxanice.

V.1.2. Solubilitatea

S-a studiat comportarea unei serii de copolimeri siloxan-imidici în diferiți solvenți cu parametri de solubilitate cunoscuți. Structura copolimerilor luați în studiu poate fi redată cu formula generală (Schema 70):



în care:



n = 1 pentru I și II; 30 pentru III și IV

Schema 70

Studiile de solubilitate s-au efectuat prin dizolvarea a 100 mg copolimer în 5 ml solvent. Rezultatele sunt redată în tabelul 20.

Tabel 20. Solubilitatea copolimerilor siloxan-imidici

Solvent	I	II	III	IV
DMF	+	++	M	M
Metanol	--	--	--	--
Etanol	--	--	--	--
CHCl ₃	++	++	++	++
CH ₂ Cl ₂	++	++	++	++
Toluen	+	++	++	++
CCl ₄	+	+	++	++
Ciclohexan	--	--	++	++

++ solubil la rece; + solubil la cald; -- insolubil; m miscibil.

Comparând rezultatele din tabelul 20 cu solubilitățile poliimidelor organice [169], constatăm o îmbunătățire a solubilității în cazul copolimerilor siloxan-imidici. Acest lucru se datorează introducerii legăturilor siloxanice flexibile, dar și prezenței, în cazul dat, a grupărilor alifatiche propil în lanțul principal. Înlocuirea grupărilor alifatiche cu nuclee aromatice va determina o scădere a solubilității copolimerilor.

V.1.3. Comportarea termică

Pentru analiza stabilității termice a poliimidelor siloxanice s-a efectuat un studiu comparativ prin trasarea curbelor termogravimetrice pentru poliimide organice și copolimeri siloxan-imidici obținuți prin reacția oligomerilor siloxanici cu capete aminopropil cu dianhidride și diamine organice (**Fig. 60**). S-a lucrat în curent de azot, la o viteză de încălzire de 20 °C/min.[170].

Într-o primă etapă a studiului s-a lucrat cu o serie de poliimide siloxanice având încorporate procente siloxanice diferite.

Curbele termogravimetrice obținute arată în primul rând că poliimidele siloxanice au o stabilitate termică foarte bună, apropiată de cea a poliimidelor organice. În al doilea rând, se constată că stabilitatea termică a copolimerilor este dependentă de conținutul siloxanic (DMS cont.) și anume, odată cu creșterea acestuia, scade temperatura la care începe descompunerea (figura 3). Trasarea derivatelor curbelor termogravimetrice pune

în evidență existența a două etape de descompunere. Prima etapă a fost atribuită descompunerii rapide a siloxanului, în timp ce cea de-a doua etapă se datorează degradării componente organice.

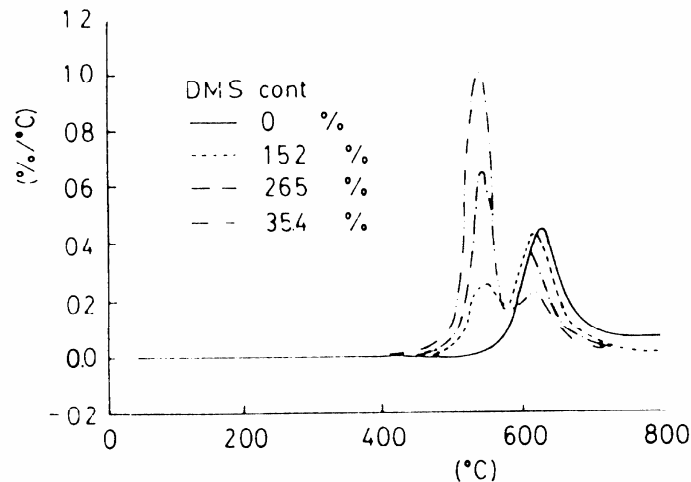


Fig. 60 Termogramele și derivatele termogramelor unor poliimide siloxanice cu conținut siloxanic diferit (n=10=constant)

Aceste rezultate ar putea fi determinate de faptul că energia de disociere a legăturii Si-C este mai scăzută [171], astfel încât degradarea termică va începe la segmentele alifatic n-propil provenite din oligomerul siloxanic cu capete aminopropil utilizat în sinteză [172]. În acord cu aceasta, devine evident că pierderea în greutate în prima etapă de descompunere a copolimerului va crește odată cu creșterea conținutului siloxanic și va scădea în cea de-a doua etapă. Putem spune că un conținut siloxanic mai scăzut va determina o stabilitate termică mai bună a copolimerului.

În a doua etapă a studiului s-au luat în lucru copolimeri siloxan-imidici cu același conținut siloxanic, dar la sinteza cărora s-au utilizat oligomeri siloxanici cu diferite mase moleculare (Fig. 61).

Se constată că stabilitatea termică a copolimerilor depinde și de lungimea segmentului siloxanic, respectiv crește odată cu aceasta. Aceasta s-ar explica prin aceea că, pentru același conținut siloxanic, segmente siloxanice mai lungi înseamnă o concentrație mai scăzută de legături n-propil puțin stabile termic. Și în acest caz, în curbele derivate apar cele două maxime corespunzătoare celor două etape ale

descompunerii. În concluzie, putem spune că poliimidele siloxanice sunt copolimeri cu o bună stabilitate termică, a căror degradare începe de obicei peste 400 °C și decurge în două etape. În același timp, stabilitatea termică a copolimerilor crește cu scăderea conținutului siloxanic și creșterea lungimii segmentelor siloxanice.

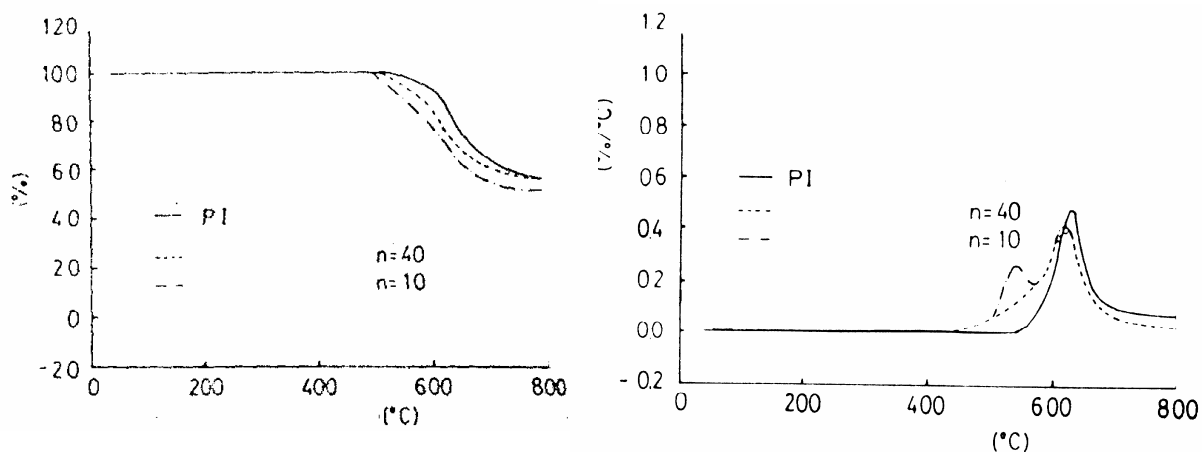


Fig. 61 Termogramele și derivatele termogramei unor poliimide siloxanice cu segmente siloxanice de lungimi diferite.

V.1.4. Stabilitatea chimică

Cel mai important efect al încorporării siloxanilor în poliimide îl reprezintă îmbunătățirea stabilității la atacul oxigenului atomic. După cum se observă din tabelul 8 [112], un copolimer conținând 30% polisiloxan va prezenta doar 0,9% pierderi în greutate la acțiunea oxigenului atomic, în comparație cu 3,0 % în cazul poliimidei de control. O creștere a conținutului siloxanic la 50% reduce pierderile în greutate la mai puțin de 0,05%. Aceasta indică o îmbunătățire de 60 ori a rezistenței în plasmă de oxigen a poliimidelor siloxanice față de cele organice (Tabel 21).

Tabel 21. Efectul plasmei de oxigen asupra poliimidelor siloxanice

PS		Pierderi în greutate
Mn (g/mol)	% gravim.	(%)
Poliimida de control		3,0
910	30	0,9
910	50	<0,05

V.1.5. Morfologia și proprietățile de suprafață

Este bine cunoscut faptul că proprietățile interesante ale copolimerilor sunt legate direct de structura lor supramoleculară. Aceste sisteme sunt constituite de obicei din două faze incompatibile forțate să coexiste datorită legăturilor chimice dintre segmente. Acest lucru determină apariția separării microfazeice. Măsura în care aceasta are loc depinde de trei factori:

- diferența dintre parametrii de solubilitate
- masele moleculare ale segmentelor
- cristalinitatea segmentelor.

În cazul poliimididelor siloxanice, segmentul “soft” este aproape întotdeauna polidimetilsiloxanul. Acesta este factorul principal care face ca morfologia acestor copolimeri să fie oarecum diferită față de copolimerii organici convenționali. Natura extrem de nepolară a polisiloxanilor, ca și interacțiunile intermoleculare foarte slabe, determină combinarea acestora cu alte sisteme polimere incompatibilă din punct de vedere termodinamic. Acest lucru este reflectat de valoarea foarte scăzută a parametrilor de solubilitate ai PDMS ($7,3-7,5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$) în comparație cu alți polimeri ($8,5-14 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$) [113]. Acest factor reprezintă cauza principală a structurii bifazice a poliimididelor siloxanice. Mai mult, influența lungimii și cristalinității segmentelor nu este atât de importantă ca în alte sisteme copolimerice în determinarea morfologiei. În multe cazuri, o masă moleculară scăzută a siloxanului, de 500-600 g/mol (6-8 unități siloxanice) și un segment organic cu o singură unitate structurală vor fi suficiente pentru obținerea unei morfologii bifazice.

Deși există numeroase studii cu privire la sinteza copolimerilor siloxanici, mai puțină atenție s-a acordat investigațiilor detaliate asupra morfologiei și relațiilor structură-proprietăți ale acestor sisteme [173-179]. În multe cazuri, singura dovadă în favoarea structurii bifazice a fost observarea a două temperaturi de tranziție în curbele DSC (**Fig. 62**).

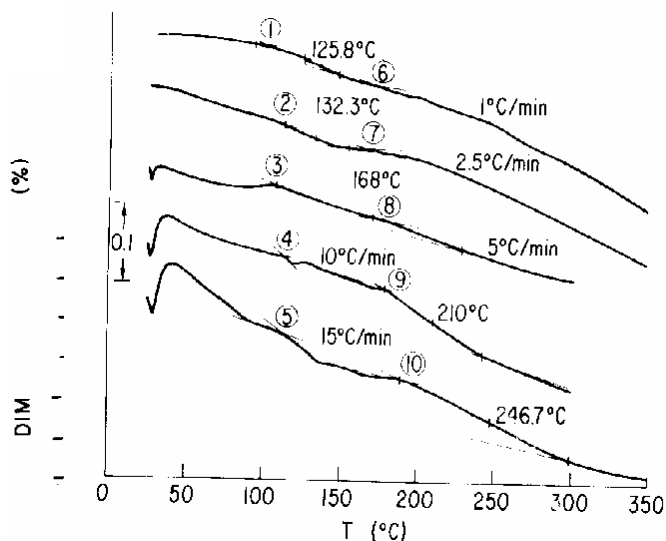


Fig. 62 Curbele DSC pentru un film de poliimidă siloxanică, la diferite viteze de încălzire.

Studii mai detaliate asupra aspectelor morfologice au fost realizate de către L.T. Shi cu ajutorul analizelor termomecanice [180] efectuate pe probe de poliimide siloxanice, la diferite viteze de încălzire (Fig. 63). El constată prezența a două puncte de tranziție : primul la 125 °C, independent de viteza de încălzire și o a doua tranziție, dependentă de viteza de încălzire și situată în domeniul 172-192 °C.

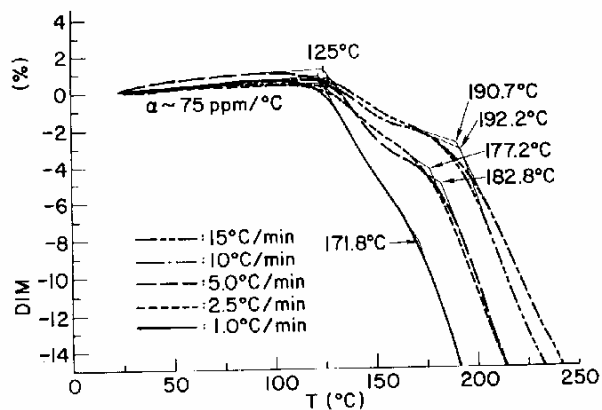


Fig. 63 Rezultatele analizei termomecanice a unui film de poliimidă siloxanică, la diferite viteze de încălzire.

Studiul morfologiei poliimidelor siloxanice s-a efectuat și cu ajutorul analizei dinamo-mecanice [181], care demonstrează formarea structurii bifazice prin apariția a câte două maxime pe curbele corespunzătoare dependenței cu temperatura a valorii absolute a modulului Young, respectiv a tangentei unghiului pierderilor mecanice (Fig. 64).

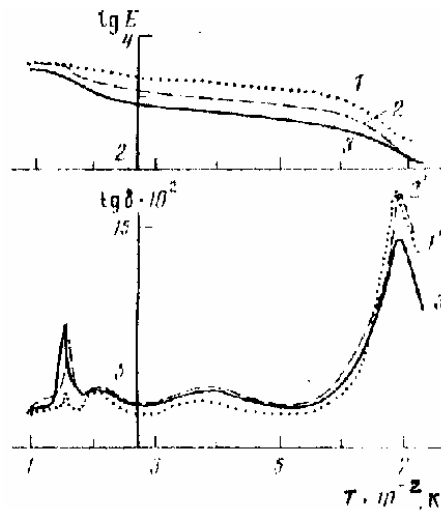


Fig. 64 Analiza dinamomecanică a unor poliimide siloxanice cu conținuturi siloxanice diferite: 5% (1, 1'); 28% (2, 2'), 40% (3, 3').

Pentru o mai bună înțelegere a comportării bifazice a acestor copolimeri au fost efectuate studii folosind difracția cu raze X. Informațiile morfologice calculate sunt redată în tabelul 22 [182, 183].

Tabel 22. Distanțele medii interdomeii și mărimile medii ale domeniilor siloxanice și imidice

Compoziție	Mn PS	d (nm)	$\langle r_0^2 \rangle^{1/2}$ (nm) PS	Imida (nm)
50% PS	800	10	1,7	8,3
40% PS	2614	23	3,4	20
50% PS	2614	17	3,4	13
60% PS	2614	14	3,4	11

Datele din tabel au fost calculate pentru un copolimer segmentat obținut printr-o reacție clasică în două etape între o dianhidridă organică și un oligomer siloxanic cu capete aminopropil, alături de care s-a utilizat și o diamină aromatică. Distanțele interdomenii s-au calculat pe baza legii Braggs : $n\lambda = 2d\sin\theta$, în care θ = unghiul de difracție, iar mărimea medie a domeniului siloxanic pe baza relației lui Flory [184] : $\langle r_0^2 \rangle = 6,3 n l^2$, în care : $l = 0,164$ nm pentru o legătură siloxanică iar $n = 67$ și 18 pentru mase moleculare ale oligomerului de 2614, respectiv 800 g/mol. Domeniul imidic s-a considerat a fi dat de diferența dintre distanța interdomenii și mărimea domeniului siloxanic.

Date mai exacte asupra morfologiei acestor copolimeri au putut fi obținute prin utilizarea tehnicii moderne: microscopie electronică (TEM) [185, 186], spectroscopie fotoelectronică de raze X (XPS) [187], spectroscopie în infraroșu (ATR-FTIR) [188], spectrometrie de masă (SIMS) [189], microscopie atomică [190], microscopie laser [191]. Studiile efectuate cu ajutorul acestor tehnici au arătat că un conținut siloxanic de aproximativ 20% într-un copolimer pe bază de polidimetilsiloxan cu masă moleculară de 1000 g/mol, va determina o foarte fină separare microfazică. Odată cu creșterea concentrației și masei moleculare a siloxanului la aproximativ 50%, respectiv 4500 g/mol, se constată apariția unei morfologii bifazice foarte bine definite [192-194].

O rezultată a morfologiei copolimerilor siloxanici o reprezintă proprietățile de suprafață ale acestora. Datorită volumelor molare mari, combinate cu energiile de coeziune scăzute și flexibilitatea înaltă, polidimetilsiloxanii au energii superficiale extrem de joase. Ca urmare, copolimerii conținând siloxani ca și amestecurile lor cu alți polimeri vor fi afectați de acest fapt. Proprietățile de suprafață sunt studiate de obicei prin măsurători ale unghiului de contact cu apa [195]. Astfel de studii efectuate asupra unor poliimide siloxanice au arătat că încorporarea siloxanilor în poliimide determină o îmbunătățire a hidrofobității copolimerului rezultat (Tabelul 23).

Tabel 23. Rezultatele măsurătorilor unghiurilor de contact și absorbției apei la suprafața unui copolimer siloxan-imidic

PS		Unghi de contact (°)	Apă absorbită (%)
Mn (g/mol)	%		
0	0	72	2,70
910	10	98	-
910	30	97	0,70
910	50	104	0,30

După cum se vede din tabelul 23, un alt efect al încorporării siloxanilor în poliimide este reducerea cantității de apă absorbită de către copolimerul rezultat. Acest lucru este foarte important având în vedere că poliimidele sunt plastificate prin absorbție de apă, fapt care influențează negativ performanțele acestora.

V.1.6. Comportarea mecanică

Ca și în cazul stabilității termice, studiile efectuate asupra proprietăților mecanice ale copolimerilor siloxan-imidici au arătat dependența acestora de cei doi factori :

- conținutul siloxanic
- lungimea segmentelor siloxanice

Rezultatele obținute pentru un astfel de copolimer sunt redate în tabelul 24 [196].

Tabel 24. Proprietățile mecanice ale unui copolimer siloxan-imidic

Conț. siloxanic % gravim.	Nr. unități siloxanice	Rezist. la rupere MPa	Alung. La rupere %
0	0	100,1	12,1
15,2	10	63,7	34,3
15,2	21	65,1	29,0
15,2	40	68,4	17,2
26,5	10	48,6	54,3
26,5	21	57,8	40,0
26,5	40	61,3	33,3
35,4	10	31,3	73,8
35,4	21	44,9	61,6
35,4	40	52,0	40,5
53,0	10	12,0	109,9
53,0	21	21,2	66,0
53,0	40	21,9	51,8

Se constată că, pentru copolimerii care conțin segmente siloxanice de aceeași lungime, odată cu creșterea conținutului siloxanic în raport cu conținutul organic, vom obține o creștere a alungirii și o scădere a rezistenței la rupere a copolimerului. Acest lucru este atribuit prezenței grupelor siloxanice flexibile care permit alungirea și care determină interacțiuni intermoleculare slabe, deci rezistență mecanică scăzută. De asemenea, se constată că, pentru același conținut siloxanic, segmentul siloxanic cel mai scurt ($n = 10$) determină cea mai mare alungire și cea mai scăzută rezistență la rupere. Acest lucru poate fi atribuit faptului că, pentru păstrarea aceluiași conținut siloxanic, scurtarea segmentelor presupune creșterea concentrației acestora și scăderea concentrației segmentelor organice.

V.1.7. Permeabilitatea la gaze

Este bine cunoscută utilizarea poliimididelor ca membrane separatoare, ele caracterizându-se prin selectivitate ridicată, deși permeabilitatea lor este destul de scăzută. Pe de altă parte, polisiloxanii sunt foarte permeabili la oxigen și alte gaze, dar prezintă o selectivitate redusă. De aici ideea combinării poliimididelor cu siloxani în scopul obținerii unor membrane separatoare eficiente [197-200].

În acest scop s-a studiat permeabilitatea unor poliimide siloxanice [210-210] și datele obținute s-au comparat cu cele obținute în cazul homopolimerilor poliimidici. S-a constatat că permeabilitatea copolimerilor este dependentă de conținutul siloxanic și anume crește odată cu acesta (**Fig. 65**).

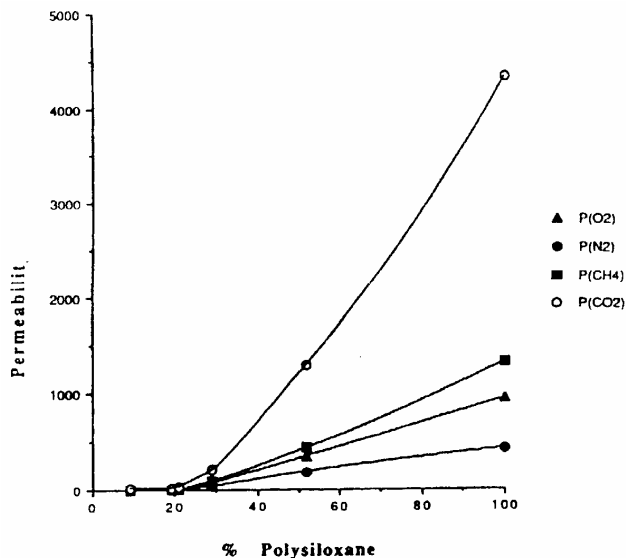


Fig. 65 Dependența permeabilității copolimerului de conținutul siloxanic

Se observă că în curba dependenței permeabilității de procentul siloxanic încorporat apare o modificare de pantă la un conținut siloxanic de 20-30%, care corespunde modificării morfologiei sistemului copolimer care trece de la o comportare de tip poliimidă la una de tip polisiloxan.

Un alt factor care influențează permeabilitatea copolimerilor siloxan-imidici îl reprezintă lungimea segmentului siloxanic. Modificând acest factor dar păstrând constant procentul siloxanic încorporat, s-au obținut rezultatele din Tabelul 25.

Tabel 25. Permeabilitatea și selectivitatea unor poliimide siloxanice.

Mn segm. siloxanic g/mol	P(O ₂)	P(N ₂)	P(CH ₄)	P(CO ₂)	P(O ₂)/ P(N ₂)	P(CO ₂)/P (CH ₄)
Homopoliimida	1,85	0,65	0,09	1,15	2,86	12,17
1000	9,3	3,2	4,5	34,1	2,9	7,5
2500	6,3	1,7	1,6	16,0	3,6	9,8

Se constată că permeabilitatea copolimerilor este mult îmbunătățită față de cea a homopoliimidelor organice. În același timp, copolimerul constituit din blocuri mai lungi va avea o permeabilitate mai scăzută comportându-se mai mult ca un homopolimer poliimidic, în timp ce copolimerul cu blocuri mai scurte prezintă o comportare

intermediară între poliimide și polisiloxani. Aceasta se explică prin aceea că, în cazul copolimerului cu segmente lungi, faza poliimidică este pură sau foarte apropiată de pură, în timp ce la copolimerul cu segmente scurte are și caracter siloxanic. Permeabilitatea poliimidelor siloxanice este deci foarte sensibilă la aspectele morfologice.

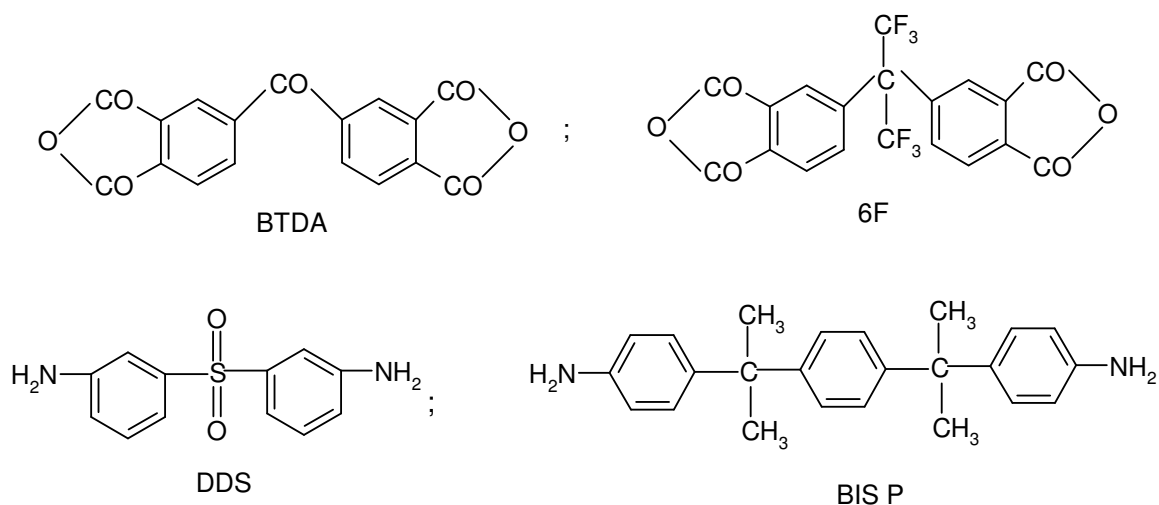
În ceea ce privește selectivitatea poliimidelor siloxanice, se constată că, în cazul oxigenului, este foarte apropiată de cea a poliimidelor organice dar se reduce la aproape jumătate în cazul dioxidului de carbon.

V.1.8. Proprietățile dielectrice

Este bine cunoscută utilizarea filmelor poliimidice ca dielectrice [211, 212]. Copolimerii siloxan-imidici sunt de asemenea interesați pentru astfel de aplicații care pot accepta o stabilitate termică moderat mai scăzută, dar necesită o flexibilitate mai bună. Mai mult, s-a constatat că încorporarea siloxanilor în poliimide pare să reducă constanta dielectrică [213] (Tabelul 26, Schema 71).

Tabel 26. Constanta dielectrică a unor copolimeri siloxan-imidici

Sistemul poliimidic	Constanta dielectrică
BTDA-DDS	3,17
BTDA-DDS-PS	3,09
6F-BIS P	2,62
6F-BIS P-PS	2,54



PS: oligomer siloxanic cu capete aminopropil cu $M_n = 800$ g/mol

Schema 71

V.1.9. Rezistența la flacără

O importanță deosebită se acordă metodologiilor de îmbunătățire a rezistenței la flacără a materialelor organice. Metodele tradiționale folosesc aditivi cum ar fi, de exemplu, oxizii de antimoniu, dar, mai recent, interesul s-a deplasat către încorporarea elementelor anorganice ca siliciu sau fosfor în structura chimică a lanțului. La încălzire la temperaturi ridicate în prezența aerului, heteroatomii ca siliciul sau fosforul sunt de un deosebit interes, întrucât reacțiile degradative pot produce derivați de tipul silicaților, respectiv fosfaților. S-a demonstrat că, la încălzire în aer, poliimidele siloxanice se degradează cu producere de cenușă [214, 215] (**Fig. 66**). Analizând reziduul, s-a demonstrat prin XPS că materialul conține legături de tip silicat, în timp ce legăturile siliciu-carbon au fost distruse termic (**Fig. 67**). Observații independente, cum ar fi testele de ardere Bunsen sau determinările calorimetrice indică faptul că generarea cenușii silicice întrerupe procesul de ardere cu o producere limitată de fum, în contrast cu comportarea celor mai mulți polimeri organici aromatiți.

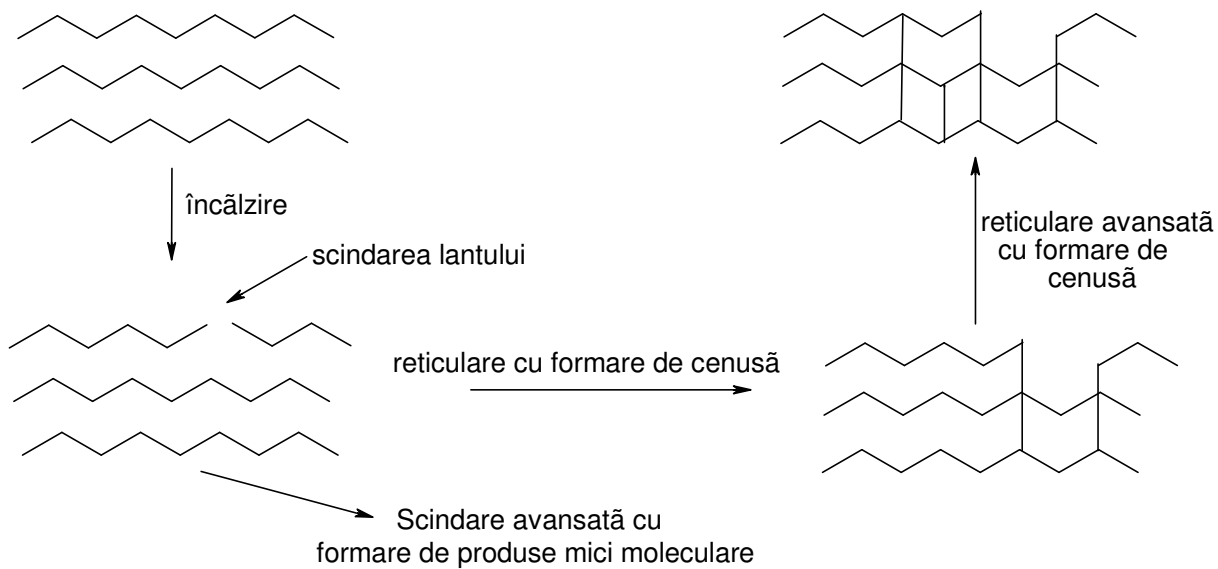


Fig. 66 Mecanismul de formare a cenusii

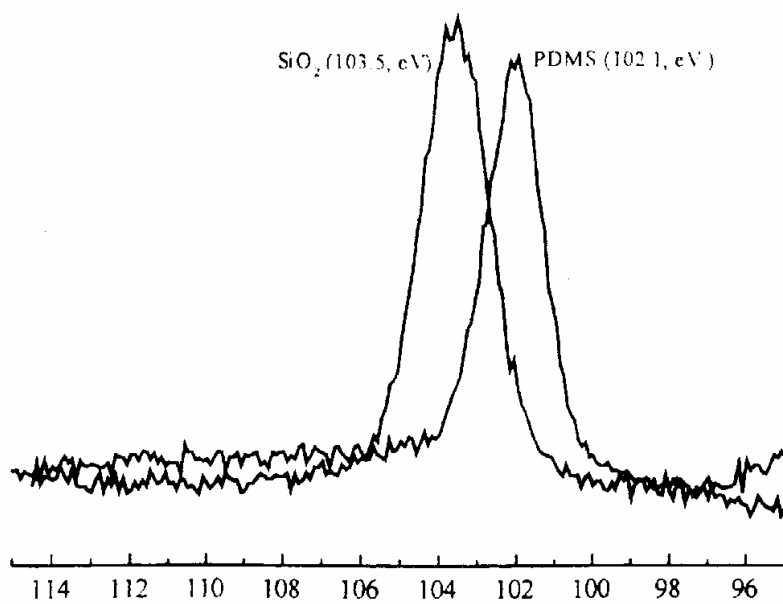


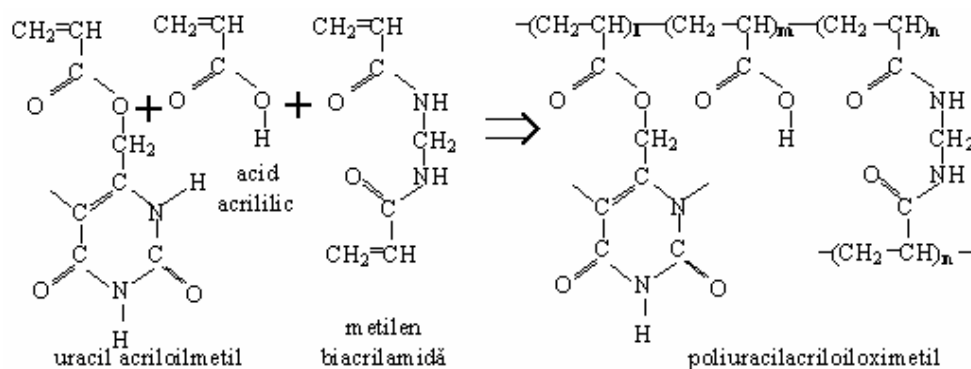
Fig. 67 Analiza XPS a unei poliimide siloxanice înainte și după expunere la 700 °C

V.2. Polimeri cu rețele interpenetrante

Prin copolimerizarea la 60⁰C, timp de 24 ore, a uracil acrilometilului (CH₂=CH-COO-CH₂-C₄N₂-O₂H₂) cu o soluție de 10 % mol. acid acrilic (CH₂-CH-COOH) și de 1 % metilen biacrilamidă (CH₂=CH-CONH-CH₂-NHCO-CH=CH₂), se obține poliuracilacriloloximetil, sub formă de hidrogel.

Reacția de copolimerizare a poliuracilacriloloximetilului este:

Între pirimidinele (C₄N₂) din cadrul hidrogelului de poliuracilacriloloximetil se formează legături de hidrogen care determină moleculele să se împacheteze compact, cu inelele aromatice suprapuse [216], ceea ce contribuie la scăderea volumului specific și interpenetrarea rețelelor. Această dispunere, caracteristică temperaturilor sub 35⁰C, este ilustrată în **Fig. 68(a)**.



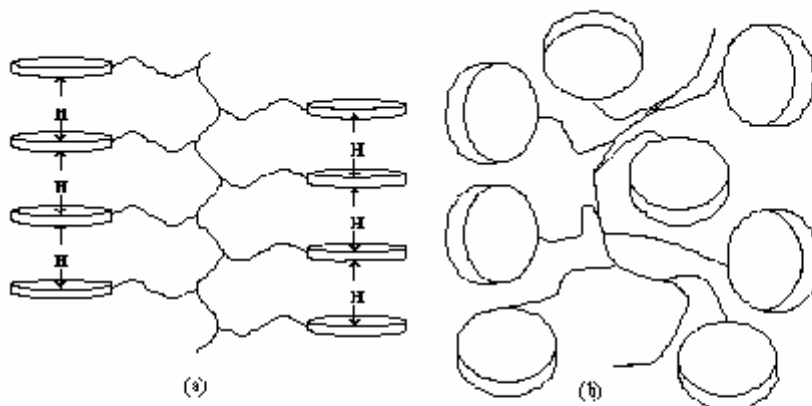


Fig. 68

Ilustrare schematică a structurii hidrogelului de poli(acrilic acid): (a) structură compactă sub 35°C, determinată de prezența legăturilor de hidrogen; (b) structură dilatată, la ruperea legăturilor de hidrogen peste 35°C [217]

Dacă hidrogelul este încălzit peste 35°C, legăturile de hidrogen se rup și structura devine dezordonată, ca în **Fig. 68 (b)**. Variațiile volumului relativ al hidrogelului, odată cu temperatura, sunt ilustrate în **Fig. 69**.

Fig. 69(a) ilustrează umflarea rapidă a hidrogelului la 35°C. Se observă că creșterea de volum este de cca. 13 ori. În plus, variația este reversibilă, hidrogelul strângându-se la loc, odată cu răcirea sub 35°C. Comportamentul reversibil de umflare-strângere este ilustrat în **Fig. 68(b)**, în cazul unei soluții de 10 % mol. în apă distilată. Temperatura a fost variată în trepte, între 35 și 40°C. Variația în timp, a creșterii relative de volum, a soluției de hidrogel, este într-o bună concordanță cu variația temperaturii: umflare la încălzire și strângere la răcire. În plus, se constată că menținerea constantă a temperaturii nu a produs variații semnificative ale volumului. Prin imersarea hidrogelului într-o soluție de ketoprofen dizolvat în metanol, s-a reușit încărcarea medicamentului în polimerul aflat în stare compactă. Temperatura de rupere a legăturilor de hidrogen (deci de umflare) poate fi controlată prin intermediul unei soluții-tampon de fosfat.

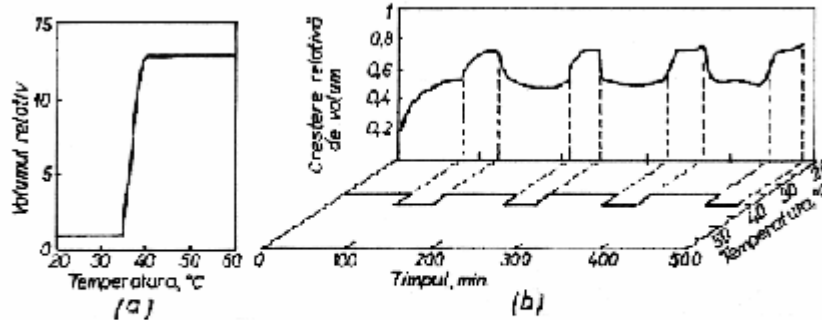


Fig. 69

Variația volumului hidrogelului: (a) dependența de temperatură a volumului relativ; (b) influența variației temperaturii în trepte, între 35 și 40°C, asupra variației în timp a volumului relativ, pentru o soluție de 10 % hidrogel în apă distilată [16]

Reglând această temperatură cu puțin deasupra temperaturii normale a corpului, (la o valoare caracteristică stării febrile, când organismul luptă împotriva unei infecții), s-a obținut un sistem adaptiv de distribuire a medicamentelor deoarece odată cu umflarea hidrogelului, ketoprofenul a fost eliberat imediat în corpul bolnavului. Cum odată cu scăderea temperaturii (revenirea la starea normală) hidrogelul se strânge la loc, eliberarea medicamentului încetează. Așadar, prin utilizarea polimerilor adaptivi la temperatură, cu rețele interpenetrante, au fost create noi sisteme adaptive (inteligente) de distribuire a medicamentelor [218].

V.3. Polimeri ionici

Polimerii ionici (cu ioni de schimb), dacă sunt introduși în mediu umed, acționează ca și polielectroliți. Polielectroliții conțin, pe lanțurile lor principale, grupuri de ioni capabile să dezvolte câmpuri electrice cu intensități de până la 10^{10} V/m. La aplicarea unui câmp electric extern, acesta interacționează cu câmpul electric al polimerului, producând o deformare electromecanică. Un exemplu de polielectrolit este oferit de sistemul acid poli-acrilic-polichlorură de vinil. Atunci când unei benzi din polielectrolit i se aplică un câmp electric transversal, perpendicular pe axa benzii, contracția și alungirea diferențiale, ale fibrelor din straturile superficiale ale materialului, pot produce încovoierea. Deformația poate fi amplificată dacă în spațiul interstițial al rețelei polielectrolitului se introduce un lichid care conține ioni. La îndepărtarea câmpului extern, polielectrolitul revine la forma inițială, deci deformația este reversibilă. În

particular, atunci când se introduc ioni metalici, se obțin materiale compozite polimer ionic-metal care sunt descrise pe scurt la sfârșitul secțiunii următoare [219].

V.4. Materiale compozite cu memoria formei

Cele mai larg răspândite materiale compozite cu memoria formei sunt obținute prin laminarea într-o matrice polimerică (în general elastomerică) a unor elemente actuatoare (lamelae, benzi, sârme educate) din AMF. La proiectarea acestor materiale sunt esențiale atât investigarea transformării (pre)martensitice cât și modelarea corectă a comportamentului materialului compozit în zona de interacțiune matrice-fibre. Modelarea micromecanică a materialelor compozite cu memoria formei pornește de la analogia cu materialele compozite convenționale, ranforsate cu fibre distribuite în mod întâmplător [220]. La deformarea fibrelor, în zonele adiacente interfeței cu matricea polimerică, aceasta din urmă este puternic solicitată, deformația fiind dependentă de mai mulți factori. Cei mai importanți factori sunt: volumului fibrelor, elasticitățile fibrelor și matricei, orientarea fibrelor și geometria împachetării. Fibrele din AMF (Ni-Ti, Cu-Zn-Al sau Cu-Al-Ni) contribuie la obținerea unor valori ridicate ale capacității specifice de amortizare a materialului compozit laminat care poate fi utilizat atât ca actuator cât și senzor [221]. Din acest motiv, cel mai important parametru al analizei micromecanice este volumul relativ, ocupat de fibre în cadrul materialului compozit.

Considerând că atât fibrele cât și matricea prezintă dependențe tensiune-deformație liniare și că nu se produc desprinderi pe interfața matrice-fibre, influența volumului fibrelor de AMF Ni-Ti asupra comportamentului *la tracțiune* al materialului compozit laminat este cea redată în **Fig. 70**.

Se observă că, odată cu creșterea volumului fibrelor de la 30 la 60 %, rezistența compozitului crește dar crește și frecarea internă (proporțională cu suprafața dintre porțiunile de încărcare-descărcare ale curbilor de tracțiune) deoarece bucla de histerezis este din ce în ce mai lată. Pe de altă parte, coborârea temperaturii de încărcare-descărcare la tracțiune, de la 363 la 323 K, evidențiază intervenția transformării de fază R care este responsabilă pentru palierele mici și scurte observate la valori reduse ale tensiunii și deformației. Reducând alungirea maximă aplicată, de la 6 la 4 %, s-a putut constata

păstrarea atât a formei cât și, mai important, a lățimii buclei de histerezis, ceea ce indică o creștere clară a frecării interne specifice, deoarece raportul dintre frecarea internă (proporțională cu suprafața buclei de histerezis) și energia totală consumată la încărcare (proporțională cu suprafața de sub curba de încărcare) crește.

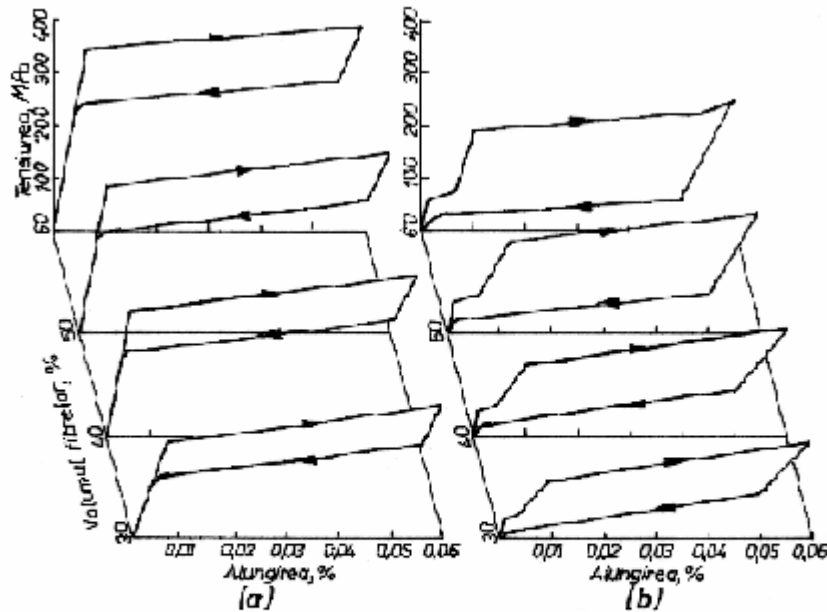


Fig. 70

Influența volumului ocupat de fibrele de AMF Ni-Ti asupra comportamentului la tracțiune, cu încărcare-descărcare până la 6 % a materialului compozit laminat: (a) superelasticitate austenitică până la 363 K; (b) superelasticitate cu curgere dublă la 323 K, datorită interferenței cu transformarea de fază R [204]

Analizând influența cumulată a volumului fibrelor și a temperaturii de încercare, asupra capacității specifice de amortizare, s-a constatat că aceasta din urmă crește atât la creșterea volumului fibrelor cât și la scăderea temperaturii de încercare fiind, totodată, cu atât mai mare cu cât alungirea maximă aplicată este mai redusă [222].

În aplicații, mult mai des întâlnite sunt barele sau plăcile obținute din compozite inteligente, laminate, în care au fost încorporate sârme din AMF educate pentru EMFDS la încovoiere. Încovoierea este produsă prin scurtarea elementelor actuatoriale din AMF, plasate excentric față de axa neutră a barei sau plăcii. În cazul unei bare din material compozit (fibre de sticlă cu matrice din rășină epoxidică) modul de încorporare directă a fibrelor este ilustrat în **Fig. 71**.

Fig. 71(a) este o reprezentare schematică a barei cu capetele fixe, supusă la compresiune. S-a ilustrat modul de încastrare a sârmei din AMF și săgeata laterală, δ , produsă la mijlocul barei, deci la lungimea „ l ” față de capete. Pentru a calcula forța și momentele dezvoltate în bară, se consideră modelul din **Fig. 71(b)**. Momentul de încovoiere trebuie să compenseze atât curbarea inițială a barei cât și aplicarea excentrică a sarcinii. Analiza se face cu ajutorul barei echivalente, având lungimea „ l ”, jumătate din lungimea reală. Pentru modelul din **Fig. 71(b)** curbarea inițială se determină cu:

$$y_0 = \frac{a}{2} \left(1 - \cos \frac{\pi x}{l} \right)$$

Considerând bara echivalentă, cu o imperfecțiune inițială $a/2$, la mijlocul barei, săgeata laterală este:

$$y = \frac{1}{1 - \alpha} \frac{a}{2} \sin \frac{\pi x}{l}$$

În aceleași condiții, momentul de încovoiere este:

$$M = \frac{\alpha F}{2(1 - \alpha)}$$

În ecuațiile de mai sus α este raportul dintre sarcina efectivă, de compresiune axială și valoarea critică a acesteia.

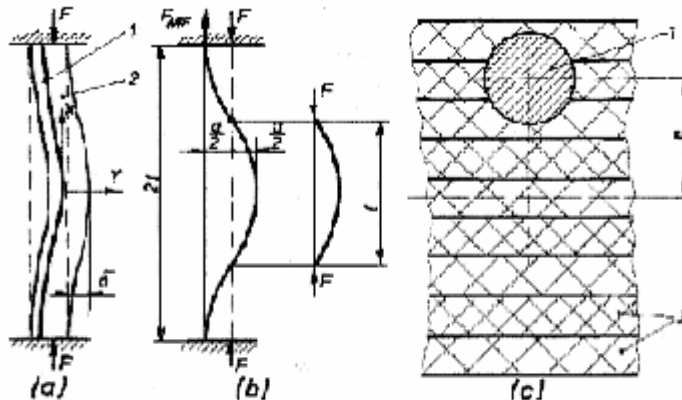


Fig. 71

Calculul și construcția unei bare din material compozit cu memoria formei, alcătuită din sârmele din AMF-1 și straturile din material compozit cu matrice epoxidică și fibre de sticlă-2: (a) reprezentare schematică a barei cu capetele fixe, supusă la compresiune, în care apare o săgeată laterală inițială δ ; (b) model de calcul al barei reale cu capetele fixe și al barei echivalente; (c) structura barei în secțiune transversală [2,23]

Considerând că, atunci când sunt activate, sârmele din AMF se comprimă, ele vor fi alungite de reacțiunea matricei. Forța dezvoltată de sârma din AMF, notată F_{AMF} pe figura 2.110, generează un moment reactiv, datorită excentricității (e):

$$M_{AMF} = F_{AMF} \cdot e$$

La nivelul întregului material compozit cu memoria formei, momentul de încovoiere rezultat este egal cu diferența dintre momentele definite anterior.

$$M_{rez} = \frac{\alpha F}{2(1-\alpha)} \cdot F_{AMF} \cdot e$$

Considerând săgeata inițială, cauzată de imperfecțiunea „a”:

$$\delta_0 = \frac{a}{2(1-\alpha)} - \frac{a}{2}$$

și săgeata produsă de momentul reactiv:

$$\delta_{AMF} = \frac{M_{AMF} l^2}{8EI}$$

se obține săgeata rezultantă:

$$\delta_{rez} = \delta_0 - \delta_{AMF} = \frac{a\alpha}{2(1-\alpha)} - \frac{M_{AMF} l^2}{8EI}$$

Structura barei din compozit cu memoria formei, în secțiune transversală, este ilustrată în **Fig. 71(c)**. S-au folosit straturi (1 x 23 x 170 mm) de material compozit cu matrice epoxidică și fibre de sticlă, în care s-au încorporat direct sârme din AMF (Φ 0,38 mm) la intervale de 4 mm. Volumul relativ al sârmelor a fost de 2,78 % din cel al materialului compozit. Fiind vorba de compresiune, nu a fost necesar ca sârmele din AMF să fie pre-comprimate deoarece aceasta ar duce la reducerea forței dezvoltate de sârme prin EMF. Modul de împachetare a straturilor și de încastrare a sârmei a fost ales în acest fel deoarece minimizează influența zonelor bogate în rășină (cu care s-au lipit straturile) [223].

Atunci când elementele actuatorilor au fost educate pentru EMFDS iar matricea are rigiditate ridicată, trebuie luate măsuri speciale pentru a corela deformațiile mari ale elementelor cu memorie cu formațiile mici ale matricei. Cea mai des întâlnită soluție este utilizarea unui elastomer tip cauciuc silionic, ca material pentru matrice [224].

Tot în categoria materialelor compozite cu memoria formei pot fi incluse și compozitele polimer ionic-metal. Un exemplu de astfel de structură, în cazul copolimerizării unui compus perfluorinat, este redată în **Fig. 72**.

În formula polielectrolitului, $n \in \{5, 6, \dots, 11\}$, $m \approx 1$ iar M^+ este un cation de hidrogen, litiu sau sodiu. Acest material este hidrofil, putând absorbi mari cantități de apă. Dacă apa absorbită conține ioni de platină sau aur, aceștia vor pătrunde în structura polielectrolitului unde vor fi neutralizați, rezultând un material compozit format dintr-un polimer ionic metalizat, atât în adâncime cât și superficial, cu platină sau respectiv aur. În cadrul matricei polimerice, grupurile de sarcină ionică sunt distribuite în mod neuniform, deoarece polielectroliții au rețele macromoleculare ramificate tridimensional. La aplicarea unui câmp electric exterior, se produce o redistribuire a ionilor ficși și o migrare a celor mobili, în cadrul rețelei polielectrolitului. Aceste două fenomene, cumulate cu deplasarea apei, produc deformația electromecanică (încovoierea) materialului compozit în așa fel încât suprafața concavă (de-a lungul căreia sunt distribuite tensiuni de compresiune) este îndreptată întotdeauna înspre anod. La schimbarea polarității curentului se modifică și sensul de încovoiere. În mod reciproc, prin așa-numitul „efect flexoelectric”, încovoierea compozitului poate da naștere unei diferențe de potențial. Acest fenomen este explicat prin deplasarea ionilor mobili, sub efectul gradientului de tensiune mecanică (alungire la exterior și comprimare la interior), prin care ia naștere un excedent de sarcină electrică, într-o anumită regiune a compozitului și un deficit de sarcină, într-altă regiune. În funcție de modul în care este aplicată deformația, se poate vorbi despre o detecție cvasi-statică sau de o detecție dinamică. Detecția cvasi-statică se exprimă printr-o relație liniară între deplasarea capătului unei benzi din compozitul polimer ionic-metal, supusă la încovoiere și tensiunea aplicată. Detecția dinamică constă din producerea unui curent electric alternativ, cu amplitudine descrescătoare, în urma supunerii compozitului la un șoc dinamic. Din punct de vedere al *deformației electromecanice*, materialele compozite polimer ionic-metal pot fi considerate drept niște actuatori cu deplasare mai mare (peste 10 %) decât AMF (peste 8 %) care se obține sub efectul unor tensiuni electrice aplicate mici (4-7 V). Timpul de reacție al AMF este de ordinul secundelor până la minute iar timpii de reacție ai compozitelor polimer ionic-metal, ca și la materialele piezoceramice, sunt de ordinul microsecundelor până la

secunde. Dacă la proprietățile de mai sus se adaugă densitatea foarte redusă, $(1-2,5) \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ și reziliența ridicată, se obțin calitățile esențiale care recomandă materialele compozite polimer ionic-metal drept candidați ideali pentru fabricarea „mușchilor” artificiali. Deplasarea acestei categorii de mușchi este dependentă de frecvența curentului aplicat și cantitatea de apă absorbită. Utilizând filme subțiri, obținute din aceste materiale compozite, s-au conceput actuatori liniari (cu detecție cvasi-statică) sau de tip platformă (cu detecție dinamică) utilizați într-o serie de ansambluri robotice experimentale care se pot deplasa pe sol, în apă sau în aer sau pot vibra în stare staționară [225].

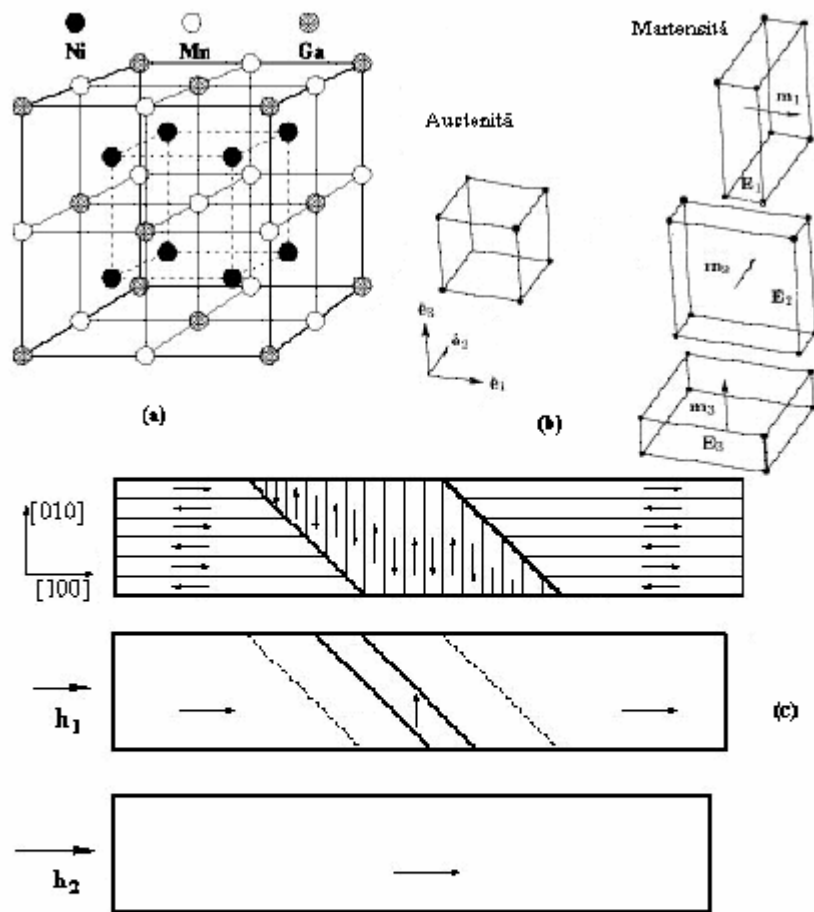


Fig. 72

Caracteristici cristalografice ale AMF Ni₂MnGa, magnetostrictiv: (a) celula elementară a austenitei; (b) distorsiunea Bain a transformării martensitice, cu formarea celor 3 variante de martensită; (c) redistribuirea variantelor, odată cu creșterea intensității câmpului magnetic aplicat [226]

V.5. Materiale magnetostrictive cu memoria formei

O clasă specială de materiale, cu efecte magnetostrictive de cca. 25 de ori mai mari decât terfenolul, se obține prin combinarea efectului magnetostrictiv cu efectul de memoria formei [227].

Materialele magnetostrictive cu memoria formei includ sistemele Fe-Pd și Ni-Mn-Ga dar aliajul tipic are formula stoechiometrică Ni_2MnGa . Caracteristicile cristalografice ale acestui material sunt sintetizate în **Fig. 73**.

Se constată că celula elementară a austenitei, din **Fig. 73(a)**, este de tip $L2_1$ sau Heusler, după cum s-a arătat în **Fig. 73(d)**. Materialul are o temperatură Curie $T_C \approx 85^\circ\text{C}$, începe să se transforme martensitic la $M_s \approx -10^\circ\text{C}$, se termină de transformat pe un interval termic mai mic de 3°C și are o densitate de $8,02 \text{ kg/dm}^3$.

Transformarea martensitică este de tip cubic \leftrightarrow tetragonal și este însoțită de contracție de-a lungul uneia dintre axele $\langle 100 \rangle$ și de alungiri de-a lungul celorlalte două, ca în **Fig. 73(b)**. Prin transformare martensitică se pot forma trei variante de plăci de martensită tetragonală, în funcție de axa de tip $\langle 100 \rangle$ care se contractă. În mod normal, se obține un amestec al celor trei variante, prezente în proporții variabile într-un material martensitic policristalin. Efectul feromagnetic de memoria formei (FMF) se referă atât la transformarea martensitică indusă în câmp magnetic cât și la modificarea reversibilă de formă, la aplicarea câmpului magnetic.

În **Fig. 74(c)** este ilustrată redistribuirea variantelor de martensită sub efectul câmpului magnetic. Considerând că fiecare variantă are un moment magnetic dipolar propriu, aliniat de-a lungul axei Oz , se observă că după răcire, dipolii celulelor învecinate, aflate în relație de maclare (ca și martensita auto-acomodantă din AMF In-Tl, ilustrată în **Fig. 2.49**) sunt dispuși aproximativ perpendicular unul de celălalt. Particularitatea aliajelor feromagnetice cu memoria formei (AFMF) este că redistribuirea variantelor de plăci de martensită se poate face prin aplicarea atât a unei tensiuni mecanice externe cât și a unui câmp magnetic. În **Fig. 74(b)** se observă că, la aplicarea câmpului magnetic h_1 , este favorizată varianta care are dipolul magnetic pe direcția câmpului. La creșterea intensității câmpului magnetic aplicat, $h_2 > h_1$, se poate obține demaclarea completă, însoțită de o modificare apreciabilă de lungime.

Experimental, s-a constatat că demaclarea AFMF Ni₂MnGa martensitic se produce în mod reversibil, la aplicarea unor câmpuri magnetice cu intensități de ordinul a 955 kA/m, fiind însoțită de o deformare magnetică de 5 %. Determinând deformația magnetostrictivă maximă la diverse temperaturi din domeniul austenitic, s-a observat că magnetostricțiunea crește odată cu coborârea temperaturii, numai pentru direcția [228] de magnetizare, după care se produc deformațiile din cadrul transformării martensitice, ca în **Fig. 73**.

Deformațiile de saturație au fost calculate pentru intervalul de la 50 la -9⁰C, înaintea producerii transformării martensitice ($M_s \approx -10^0\text{C}$). Se constată că în vecinătatea temperaturii M_s , viteza de scădere a deformației de saturație atinge valoarea maximă [229].

În ciuda rezultatelor promițătoare, materialele magnetostrictive cu memoria formei sunt deocamdată, doar la stadiul de laborator.

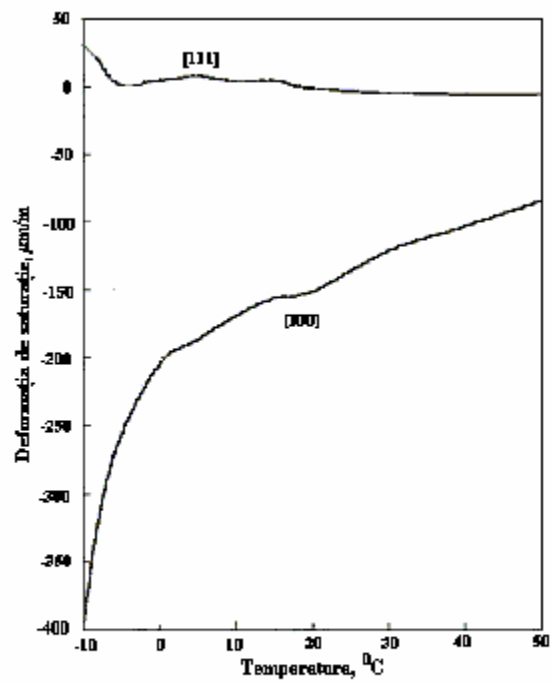


Fig. 73

Ve ritiv de deformare de saturaie a reelei AFMR FeMnGa cauzate de temperatur, pentru 2 direcii de magnetizare [354]

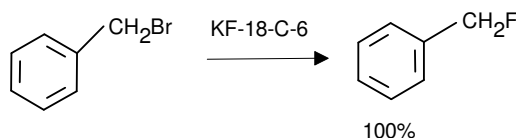
Cap. VI. APLICATII

VI.1. Aplicații ale eterilor coroană polimerici

Acest tip special de polimeri au găsit numeroase utilizări dintre care unele sunt enumerate mai jos.

VI.1.1. Reacții organice mediate de eteri coroană

Fluorura de potasiu este solubilizată puțin de către 18-coroană-6 în acetonitril și benzen și cu toate acestea în soluție se găsește o cantitate suficientă de anion care să producă substituția nucleofilă a $\text{Br}^{(-)}$ din bromura de benzil [230] (Schema 72).



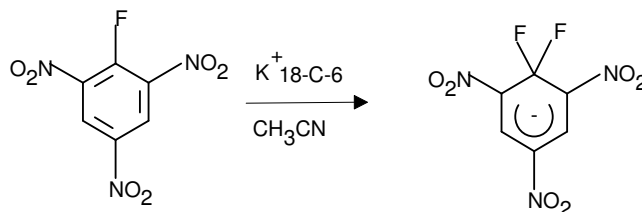
Schema 72

S-a semnalat că ionul fluorură se comportă cu anumite substraturi ca un agent de dehidrohalogenare [231] (Schema 73).



Schema 73

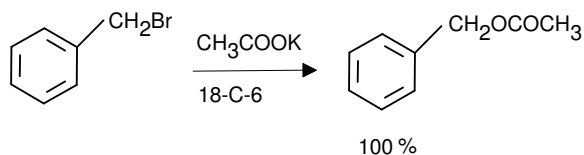
Complexul difluoro- σ -anionic care se formează de asemenea prin atacul anionului fluorură, a fost decelat prin metode ^{17}F -RMN [232].



Schema 74

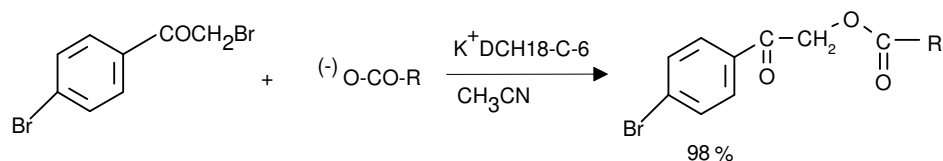
Substituția nucleofilă și procesele de eliminare au fost studiate pe halogenuri de benzil [233, 234] în sisteme catalitice solid-lichid cu transfer de fază utilizând

diciclohexil-18-coroană-6 și în sisteme catalitice lichid-lichid cu transfer de fază folosind catalizatori benzo15-coroană-5, dibenzo18-coroană-6, etc. [235, 236]. Ionul acetat considerat un nucleofil foarte slab în mediu protic devine o specie nucleofilă foarte activă când este solubilizat cu eteri coroaă în acetonitril și benzen [237, 238] (Schema 75).



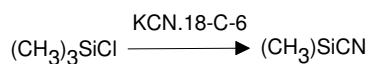
Schema 75

De asemenea ionii carboxilat devin destul de reactivi în condițiile de anioni goi [239, 240].



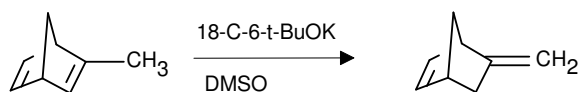
Schema 76

Ionul cian, generat în condiții catalitice cu transfer de fază, în sisteme lichid-lichid și solid-lichid, folosind eteri coroaă, s-a dovedit a fi un agent activ într-o mare varietate de procese de substituție, eliminare și aditie [241-243] (Schema 77).



Schema 77

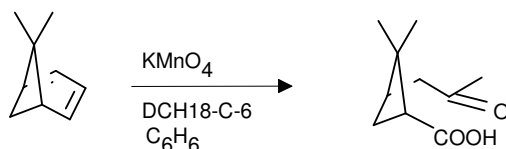
Au fost de asemenea studiate reacțiile de izomerizare, reacțiile ce implică o desfășurare stereochemică de schimb izotopic și reacțiile de fragmentare inițiate de alcoxizi metalici în prezența și în absența eterilor coroaă [244-247] (Schema 78).



Schema 78

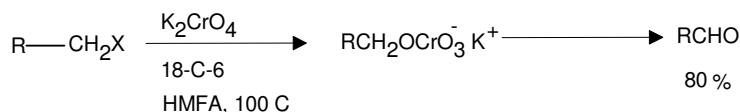
Peroxidul de potasiu solubilizat în DMSO, benzen, THF și DMF în prezența eterului 18-coroană-6 a fost utilizat ca agent nucleofil pentru sinteza de dialchil și diacil-peroxizi [248, 249].

S-a arătat că permanganatul de potasiu, solubilizat în benzen cu eter coroană, este un agent oxidant foarte eficient și convenabil pentru un mare număr de reacții organice [250] (Schema 79).



Schema 79

La fel cromatul de potasiu, în reacții cu halogenuri de alchil primare în prezența eterilor coroană conduce la aldehide cu randamente foarte bune [251] (Schema 80).



Schema 80

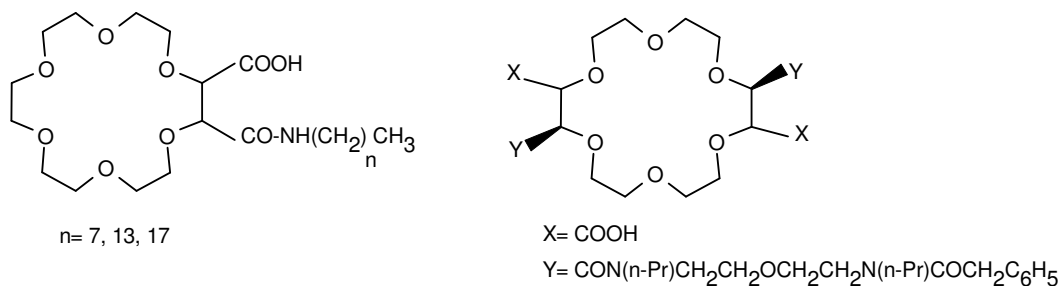
A fost studiată acțiunea agenților reducători cum sunt hidrura de litiu-aluminiu, borohidrura de sodiu și cianoborohidrura de sodiu a supra substraturilor organice în prezență de eteri coroană [252-256]. În acest caz eterii coroană s-au folosit la elucidarea rolului cationului metalic în calitate de catalizator electrofil.

VI.1.2. Eteri coroană stimulați extern

O generație aparte de molecule gazdă sunt liganzii macrociclici a căror capacitate de complexare și/sau selectivitate față de speciile oaspete, pot fi influențate prin mijloace fizice și chimice. Stimulul poate fi modificarea pH-ului sau aplicarea unei energii electrochimice, fotochimice și termice. Apariția acestui tip de molecule gazdă a izvorât din dorința de a imita reacțiile “cuplate” adică reacțiile care se influențează reciproc și care au un rol fundamental în procesele biologice.

VI.1.2.1. Eteri coroană sensibili la pH

Acest tip de combinații macrociclice conțin una sau mai multe grupe funcționale carboxilice așezate la periferia ciclului eteric [257-259]. Ele își modifică abilitatea de legare în funcție de pH-ul mediului, mai exact, în mediu acid abilitatea de legare este redusă iar în mediu bazic este crescută. Mai jos se prezintă două tipuri de astfel de combinații (Schema 81):

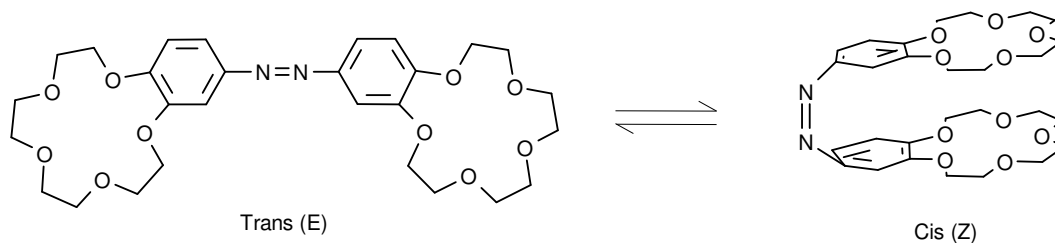


Schema 81

Un macrociclu asemănător celui preparat de Lehn cu funcțiune de acid dicarboxilic-dicarboxamidă [260] a demonstrat evidența reglării prin pH a selectivității transportului ionic. Transportul preferențial de potasiu trece la transport preferențial de calciu când pH-ul crește de la 2 la 9 în faza apoasă ce conține cei doi ioni metalici.

VI.1.2.2. Eteri coroană fotosensibili

Cu intenția de a folosi izomeria trans (E) - cis (Z) a unității azobenzenice, Shinkai [261] a încorporat acest cromofor într-o varietate de polieteri macrociclici pentru a realiza eteri coroană fotosensibili. Moleculele acestor noi polieteri suferă interconversii fotoinduse reversibile ale grupei azo între formele trans (E) și cis (Z) ceea ce duce la modificări substanțiale ale conformațiilor centrilor de legătură și implicit la modificări ale proprietăților de complexare ale cationilor. De exemplu, fotoiradierea compusului azo derivat de benzo15-coroană-5 a dus la modificări remarcabile ale capacității de complexare: forma trans (E) a extras Na^+ de 5.6 ori mai eficient decât forma cis (Z), în timp ce aceasta din urmă a extras K^+ de 42.5 ori mai eficient decât trans (E) [262] (Schema 82).

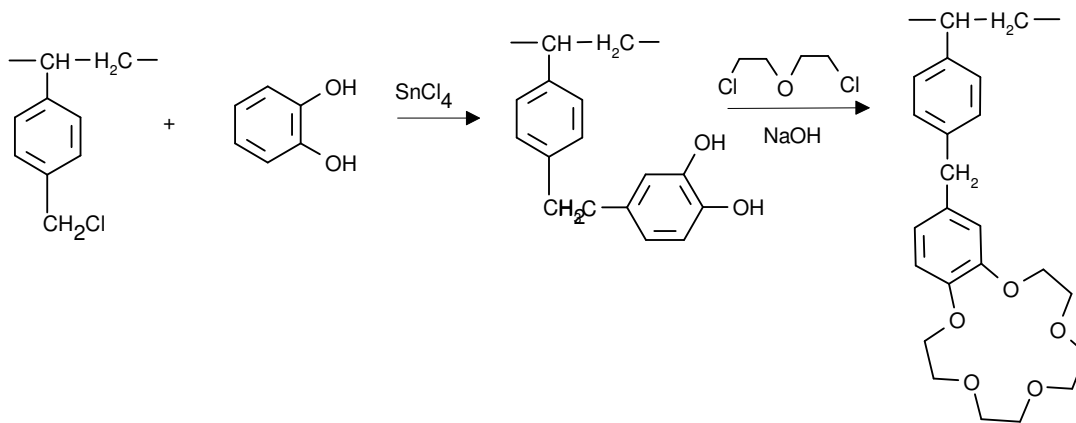


Schema 82

Selectivitatea, exprimată prin raportul E/Z al extractabilităților, are valoarea 238. Aceasta sugerează că Na^+ este extras sub formă de complex $[\text{LC}_2^+]$ în timp ce K^+ este extras sub formă de complex “sandwich” intramolecular $[\text{LC}^+]$.

VI.1.2.3. Eteri coroană sensibili la temperatură

Warshawsky și Kahana [263] au arătat posibilitatea eliberării controlate de temperatură a sărurilor metalelor alcaline din anumiți complecși ai eterilor coroană polimerici. La complexarea cationilor de către eterii coroană, entalpiile și entropiile standard sunt de obicei negative și mici. Deci semnul și valoarea energiei libere pot depinde de temperaturile absolute. Aceasta se manifestă în special în sistemele eterogene în care există echilibrul între polimerul nesolubilizat și cel din soluție. Sinteza acestor eteri coroană polimerici s-a realizat prin condensarea pirocatehinei legată de un lanț polimeric, cu clorexul conform ecuației de mai jos (Schema 83):



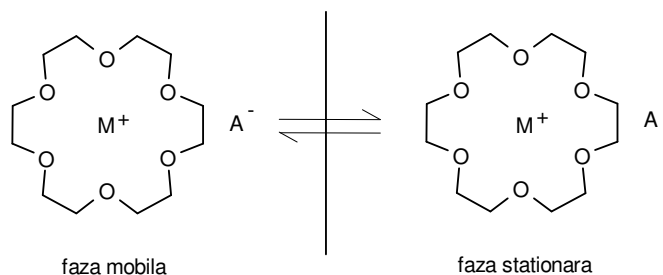
Schema 83

O coloană umplută cu benzo18-coroană-6 pe suport polimeric a fost saturată cu clorură de potasiu la temperatura camerei. O creștere ulterioară a temperaturii la 40 °C a produs o eliberare spontană a ionilor de potasiu realizând o creștere de trei ori a concentrației lor în eluent. Se presupune că acest fenomen va avea aplicație în procesul de desalinizare a apei, în controlul termic al catalizei cu transfer de fază, etc.

VI.1.3. Separare cromatografică

Selectivitatea ridicată a liganzilor macrociclici conferă avantaje mari în procesul de repartitie cu aplicații utile în cromatografie, atât ca specii active în faza mobilă cât și în faza staționară. Dacă ligandul este imobilizat covalent pe faza staționară el permite repartizarea cationului M^+ însoțit de anionul A^- între cele două faze ale sistemului cromatografic.

Liganzii macrociclici cu unități dinaftil au fost utilizați la separarea enantiomerilor din amestecuri racemice de săruri ale aminelor secundare și de esteri ai aminoacizilor [264-266] (Schema 84).



Schema 84

Sărurile acidului hexafluorofosforic optic active din amestecurile racemice de (R)(S)- α -feniletilamină ca și esterii metilici ai valinei și fenilalaninei sunt absorbite pe silicagel din soluții apoase și eluate cu derivați de di-(binaftil)-18-coroană-6 în cloroform. Separarea este practic cantitativă. Alte studii [267, 268] au realizat separarea amestecurilor de cationi alcalini prin cromatografie pe coloană capilară, cu o fază staționară ce conține ligandul și ca eluent, metanolul. Timpii de retenție și selectivitatea respectă principiul complementarității. O serie de afinități ale liganzilor față de cationii metalelor, este dată mai jos:

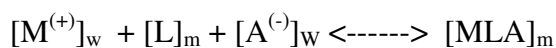
-benzo15-coroană-5	$K^{(+)} > Cs^{(+)} > Rb^{(+)} > Na^{(+)} > Li^{(+)}$
-benzo18-coroană-6	$K^{(+)} > Rb^{(+)} > Cs^{(+)} > Na^{(+)} > Li^{(+)}$
-dibenzo21-coroană-7	$Rb^{(+)} > K^{(+)} > Cs^{(+)} > Na^{(+)} > Li^{(+)}$

Utilizând tehnica HPLC s-au separat sărurile metalelor alcaline [269-271] folosind ca eluent amestecul 10% apă/metanol, mai eficient decât apa. Din cauza faptului că utilizarea sub formă de fază staționară pe silicagel în coloanele cromatografice necesită cantități mari de ligand, a cărei sinteză este elaborioasă și neeconomică, această aplicație este actualmente limitată. Alți autori au utilizat în cromatografia capilară polisiloxani funcționalizați, depuși pe suport poros la temperatură de 230-250 °C [272, 273]. Eficacitatea, în acest caz, este mai mare de 5000 talere teoretice/ m ceea ce asigură o bună separare a cationilor metalici. Necesarul de ligand pentru faza staționară în acest caz este mic deoarece astfel de compuși umplu eficient golurile mediului polar corespunzător al fazei staționare. Această aplicație a suscitat un mare interes. Lucrări similare au fost dezvoltate și ulterior de alți autori [270,274,272, 275]. Este posibil ca această aplicație importantă să fie folosită cu succes și în tehnica HPLC.

VI.1.4. Transport ionic prin membrane lichide

Membranele lichide sunt sisteme ce separă două faze apoase și conțin transportori macrociclici, ce au rolul de a mări solubilitatea unei specii chimice în faza membrană. În acest fel, se asigură fluxul și selectivitatea transportului speciei chimice, ca urmare a interacțiunilor dintre transportor și specia transportată.

Faza apoasă care conține specia ce urmează a fi transportată, este numită faza sursă, iar faza apoasă care primește specia transportată, poartă denumirea de fază acceptoare. Solventul organic lipofil, care conține transportorul, se numește faza membrană. Procesul de transport prin membrane este controlat de difuzie și caracterizat de un echilibru la interfața faza sursă-membrană exprimat prin relația:



$M^{(+)}$ - cation transportat

L - transportor macrociclic

$A^{(-)}$ - anion de cuplaj

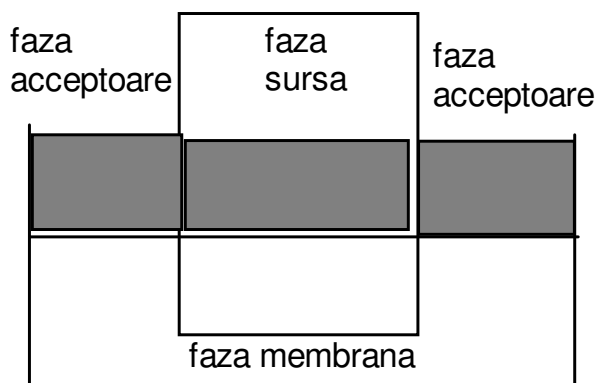
w - simbol fază sursă

m - simbol fază membrană

Extracția este caracterizată de o constantă de echilibru:

$$K_{ex} = \frac{[ML]_m [H^{(+)}]_w}{[M^{(+)}]_w [HL]_m}$$

Echilibrul depinde de pH-ul fazelor apoase care în acest caz devine parametrul operațional al procesului de transport prin membrană (Fig. 74).



Exemplu de membrana lichida

Fig 74. Membrana lichida

Folosirea liganzilor neatașați unui lanț polimeric, în calitate de transportori ai fazei membrană, prezintă o serie de dezavantaje printre care se enumără:

- solubilitatea redusă în unii solvenți lipofili.
- lipofilia redusă a ciclului eteric, care influențează negativ hidrofobia solventului.
- stabilitatea fazei membrană nu este suficient de mare încât să păstreze nealterate caracteristicile transportului.

Chiar atașarea la un lanț polimeric nu rezolvă întotdeauna aceste inconveniente. Polisiloxanii, recunoscuți pentru hidrofobia lor, reprezintă un suport adecvat pentru transportul ionic prin membrane lichide [267], dar nu toate studiile efectuate cu acest tip de transportori polimerici au constatat o creștere a stabilității membranei [276, 277]. Liganzii polimerici, care prin metoda de sinteză reușesc o distribuție uniformă a macrociclurilor de-alungul lanțului, asigură o bună lipofilie a membranei și o bună solubilitate a suportului în solventul care constituie membrana. Stabilitatea termică a siloxanilor funcționalizați cu eteri coroață, poate contribui la mărirea stabilității membranei. Studii recente [278, 280] au arătat că ligandul dibenzo18-coroață-6 atașat în

catena laterală la un polisiloxan cu masă moleculară mai mică de 5000, este un transportor bun pentru sărurile de potasiu. După repetate schimbări ale fazei sursă și spălări cu apă ale fazei membrană, parametrii de transport au rămas neschimbați. Totuși suporturile siloxanice ce conțin liganzi macrociclici se utilizează limitat la transportul prin membrane lichide.

Experimentele de transport prin membrane lichide au fost efectuate utilizând un set de celule identice. Faza membrana, constind dintr-o soluție de cloroform ce conține transportorul poliamidic siloxan-eter coroana cu concentrațiile t_1 , t_2 , t_3 a fost introdusă pe fundul unui cristalizor de sticlă cu D_i de 48 mm. Suspendat la $1/3$ din înălțimea coloanei de cloroform s-a fixat un tub de sticlă cu D_i de 28 mm care separă o suprafață interioară de 6.16 cm^2 de una exterioară cu aria de 9.54 cm^2 . În interiorul cilindrului s-a introdus cu atenție 10 ml soluție picrat de potasiu cu concentrațiile p_1 , p_2 , p_3 iar în exterior s-au picurat 10 ml apă deionizată bidistilată. Pentru realizarea unei turatii constante de 200 turatii/min s-a utilizat un agitator magnetic cu motor sincron. Setul de aparate a fost menținut la 25°C într-o încălțimă termostată. S-au prelevat cu seringă probe de 0.1 ml din faza acceptoare pentru a fi analizate spectrofotometric în vederea determinării concentrației sării picrice. Prelevarea s-a efectuat la intervale de 24 h.

VI.1.4.1 Experimentul de transport prin membrane lichide

Capacitatea unor transportori siloxanici de a transporta cationi prin membrane lichide a fost dovedită experimental în mai multe studii. Vitezele de transport s-au determinat prin evaluarea concentrației picratului de potasiu în faza acceptoare și s-au exprimat în moli sare transportați într-o oră pe cm^2 de suprafață efectivă. Determinările s-au făcut prin înregistrarea absorbantei ($T\%$) probelor extrase din faza acceptoare la lungimea de undă de 354 nm. Evaluarea concentrației picratului de potasiu s-a realizat din curba de calibrare T/f (concentrație sare).

A. Influența concentrației picratului asupra vitezei de transport.

S-au utilizat soluții apoase ale picratului de potasiu cu concentrațiile $p_1 - 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, $p_2 - 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ și $p_3 - 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ în calitate de faza sursă pentru a determina viteza de transport. O curbă a concentrației sării în faza acceptoare funcție de timp este dată în **Fig. 76**:

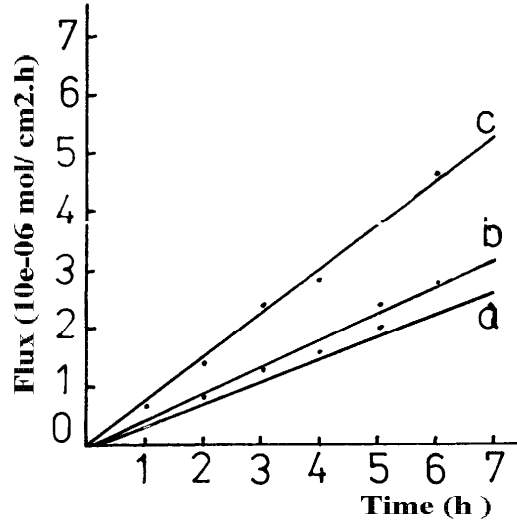


Fig.76. Influenta concentratiei picratului asupra vitezei de transport

(a) - t1; (b) - t2; (c) - t3

Se observa ca viteza de transport creste proportional cu concentratia sarii.

B. Influenta concentratiei transportorului

S-au utilizat concentratiile t1- $1 \cdot 10^{-4}$, t2- $5 \cdot 10^{-4}$, t3- $1 \cdot 10^{-3}$ ale transportorului poliamidic in cloroform. O curba a concentratiei sarii in faza apoasa in acest caz este data in Fig. 77:

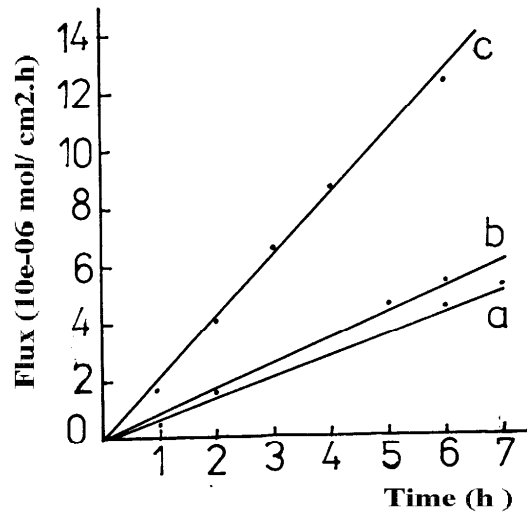


Fig. 77 Variatia fluxului de transport functie de concentratia transportorului (a) - p1; (b) - p2; (c) - p3

Viteza de transport este foarte sensibila la variatia concentratiei transportorului. Cu cit este mai mare concentratia transportorului cu atat este mai mare viteza de transport.

C. Stabilitatea sistemului de membrane lichide

Pentru a estima stabilitatea sistemului au fost efectuate experimentari repetate dupa 8 ore de masurare, pentru fiecare determinare faza sursa si faza acceptoare fiind reinnoite iar faza membrana a fost spalata cu apa bidistilata. Rezultatele experimentelor sunt prezentate in Fig. 78, 79.

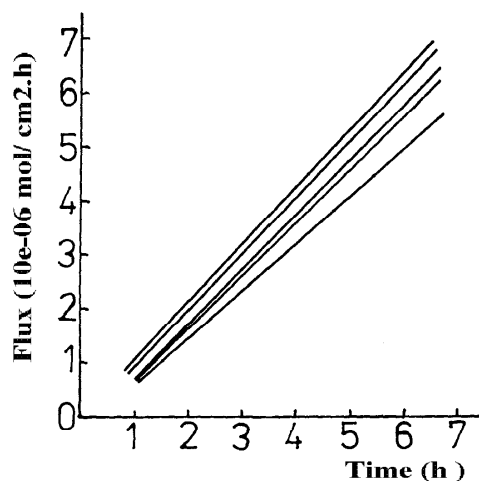


Fig. 78. Variatia fluxului de transport functie de numarul de cicluri
Concentratia transportorului este de $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l
Concentratia sarii este de $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l

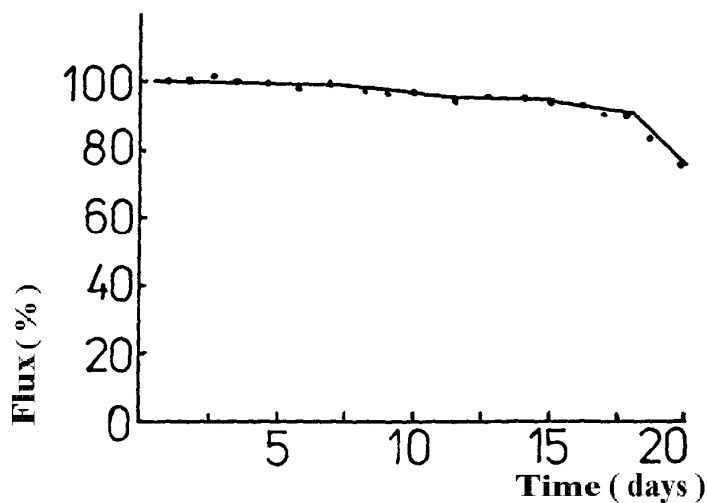
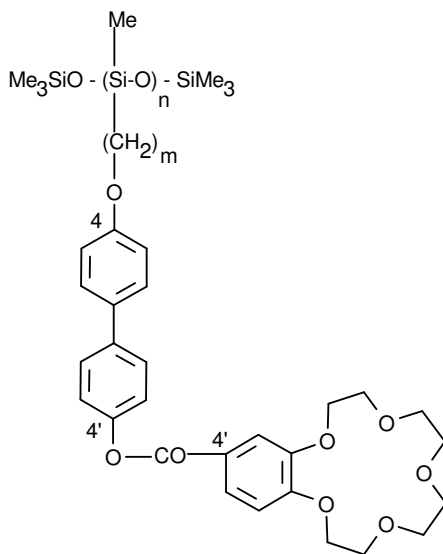


Fig. 79 Influenta numarului de cicluri asupra fluxului de transport

Se poate observa ca viteza de transport nu prezinta schimbari semnificative atit in cadrul aceleiasi masurari cit si cu ciclurile repetate.

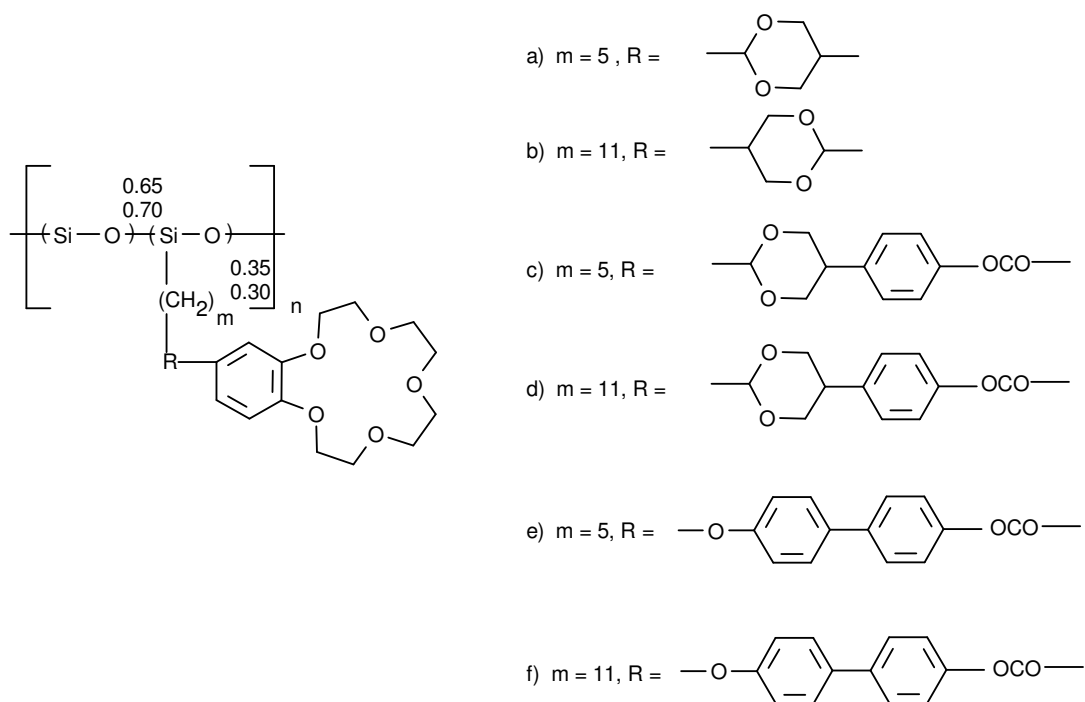
VI.1.5. Cristale lichide

Prezentând avantajul de a îmbina proprietățile caracteristice mesofazelor (anisotropie optică, dielectrică, magnetică, etc.) cu cele ale materialelor macromoleculare (rezistență mecanică, plasticitate și elasticitate, capacitatea de a se trage în folii, etc.) polimerii cu structură cristalină au atras atenția multor cercetători. Destul de recent, o serie de lucrări au prezentat sinteza și caracterizarea polisiloxanilor ce conțin în grupele mesogene, eteri coroană [281, 282]. Polimerul prezentat mai jos, pentru care grupa de distanțare flexibilă are $m=8$, prezintă o mesofază enantiotropică nematică și una smectică (Schema 86)



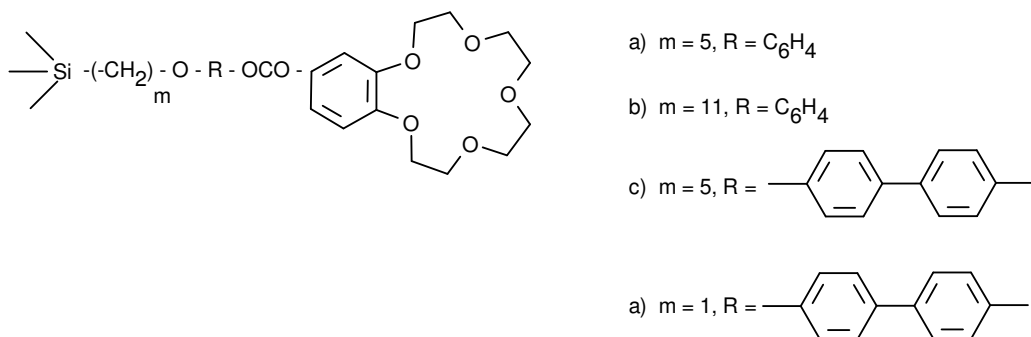
Schema 86

Polisiloxanul în care grupa de distanțare flexibilă are $m=11$ prezintă o mesofază enantiotropică nematică și două smectice. Grupări mesogene ce conțin eteri coroană au fost atașate și următorului copolisiloxan [283, 284] (Schema 87):



Schema 87

Copolimerii (a), (b) în care unitatea 1,3-dioxanică este prinsă direct de ligand, nu manifestă proprietăți de cristal lichid. Introducerea unității suplimentare C_6H_4OCO- între ligand și unitatea 1,3-dioxanică (c), (d), are ca rezultat o mesofază nematică și cristalizarea lanțului lateral la temperaturi joase. Structurile (e), (f), manifestă mesofaze pe domenii înguste și au temperatura de isotropizare coborâtă. Un alt copolimer siloxanic [122.123], a dovedit comportare de mesofază enantiotropică, lanțul lateral având următoarea structură (Schema 88):



Schema 88

VI.1.6.Extracția cu solvenți

Liganzii macrociclici cu diferiți atomi donori, prezintă o cavitate intramoleculară cu proprietăți endopolarofile și o structură exterioară cu caracter exolipofil. Specii ionice sau moleculare pot fi legate electrostatic în interiorul cavității iar complexul format, se poate repartiza preferențial în faza organică a unui sistem apă-solvent organic [285]. Procesul de extracție este favorizat de stabilitatea complexului aceasta fiind controlată de potrivirea dimensională dintre specia complexată și cavitatea intramoleculară. Utilizarea polimerilor care conțin eter coroană în procesul de extracție are drept scop mărirea eficienței extracției și evitarea pierderilor de ligand. Primul extractant lichid-selectiv [286] a fost utilizat pentru separarea sărurilor aminelor secundare din amestecuri de amine secundare și terțiare protonate. Utilizat și la un sistem biologic, extractantul a separat norcodeina de codeină dintr-un amestec echimolecular de fermentație cu o concentrație de 10^{-3} - 10^{-4} moli/l. Alți polisiloxani funcționalizați cu eteri coroană nu au probat capacitate de extracție [287] sau sunt abia în stadiul de investigație [288]. Se poate conchide că încep să se contureze o serie de corelații între structura liganzilor macrociclici și eficiența lor în procesele de extracție. De asemenea începe să fie cunoscută influența altor parametri, dar până să se poată vorbi de o inginerie a conducerii proceselor de extracție selectivă cu liganzi macrociclici, mai sunt multe aspecte ce trebuiesc temeinic studiate.

VI.1.7. Cataliză prin transfer interfazic

Este o tehnică de lucru simplă, care permite realizarea unor viteze de reacție și conversii mari, selectivitățile fiind mai ridicate decât în cazul reacțiilor conduse în sisteme omogene. Reacțiile au loc în sistem bifazic, una din faze fiind de natură organică. Reactanții de natură ionică sunt dizolvați în faza apoasă iar substratul ce urmează a fi transformat este dizolvat într-un solvent aprotic. Transportul anionilor din faza apoasă în cea organică, unde are loc reacția chimică, se realizează prin intermediul unor cantități catalitice de agenți lipofili. Eterii coroană complexează reversibil cationul metalic, anionul asociindu-se complexului. Întregul ansamblu, neutru din punct de vedere electric, se deplasează în faza organică.

Imobilizarea catalizatorilor de transfer interfazic pe suport, permite separarea rapidă a acestora din sistemul de reacție și recircularea lor. Sistemele trifazice presupun procese de transfer de masă atât din faza organică, ce conține substratul, cât și din faza apoasă ce conține reactantul ionic. De asemenea ele presupun difuzia unor specii active pe suprafața catalizatorului solid. Activitatea catalizatorilor imobilizați pe silicagel nu este limitată de fenomenul de difuzie, comparativ cu alte suporturi, dar în mediu puternic bazic el se descompune.

Utilizarea în domeniul catalizei a complecșilor metalici deține un important potențial practic dar studiile sunt abia în fază de început [289, 288]. În cazul metalelor tranziționale liganzii macrociclici utilizați trebuie să conțină atomi donori de sulf pentru a se obține o stabilitate ridicată a lor. În concluzie metodele de sinteză a polisiloxanilor funcționalizați cu eteri coroață sunt suficient de bine cunoscute în momentul de față în timp ce utilizările lor sunt mult rămase în urmă.

VI.2. Polisiloxanimide ca senzori piezoelectrice

Literatura în domeniul polimerilor piezoelectrice este mai săracă în informații decât cea referitoare la sistemele anorganice cristaline. Aceasta se datorează probabil faptului că încă nu au fost obținuți polimeri piezoelectrice cu proprietăți suficient de bune pentru a atrage interesul comercial. O bună parte din cercetările anterioare s-au concentrat în domeniul polimerilor substituiți de tipul poli(acrilonitril) (PAN) [290-292], poli(vinilidencianvinilacetat) (PVDCN/VAc) [293-296], polifenileneternitril (PPEN) [297, 298] poli(bicicl-obutancarbonitril) [299]. Cei mai promițători dintre aceștia au fost copolimerii pe bază de viniliden cianură. Aceștia prezintă timpi mari de relaxare dielectrică și proprietăți piezoelectrice bune. Au fost semnalate, de asemenea, încercări de orientare a dipolului carbon-clor din policlorura de vinil (PVC) care însă au condus la un nivel scăzut de piezoelectricitate [300, 301]. Interesul pentru acest tip de materiale a crescut considerabil o dată cu cererea NASA pentru senzori piezoelectrice pe bază de polimeri amorfi cu rezistență la temperaturi înalte. În acest sens cercetările s-au orientat cu precădere către polimidele aromatice [302].

Broadhurst și Davis [303] au arătat că sunt necesare patru criterii pentru ca un polimer să prezinte o comportare piezoelectrică.

Primul criteriu se referă la existența și poziția dipolilor în structura polimerului. Aceștia pot fi pendanți sau pot fi incluși în lanțul principal.

Cel de-al doilea criteriu se referă la posibilitatea de a orienta dipolii din structura macromoleculară sub acțiunea unui câmp electric exterior. Un rol important în acest caz îl joacă flexibilitatea lanțului polimer și/sau natura legăturilor fizico-chimice ce se pot manifesta între macromolecule.

Cel de-al treilea criteriu este legat de capacitatea de menținere a alinierii dipolilor și stabilitatea materialului. Într-un material semicristalin orientarea dipolilor se păstrează ca urmare a structurii cristaline a polimerului și la valori ale temperaturii mai mari decât temperatura de tranziție sticloasă, T_g . Efectul piezoelectric în polimerii amorfi este, în schimb, funcție de timp, temperatură și presiune [303].

Cel de-al patrulea factor de evaluare a răspunsului piezoelectric este legat de comportarea mecanică a materialului. În cazul polimerilor amorfi, polarizarea remanentă se pierde în vecinătatea T_g și drept urmare utilizarea acestor polimeri piezoelectrice este limitată la temperaturi mai mici decât T_g , temperaturi la care polimerul poate fi foarte rigid și deci greu deformabil. Pentru utilizarea practică a acestora este necesară studierea atentă a proprietăților fizice.

Copolimerii siloxan-imidici pot prezenta proprietăți piezoelectrice deoarece ei pot fi proiectați conform celor patru criterii menționate:

- segmentul imidic poate forma dipoli capabili de a se orienta în câmp electric;
- lanțul siloxanic oferă flexibilitatea necesară pentru a se realiza o bună orientare a dipolilor imidici în câmp electric;
- valoarea temperaturii de tranziție sticloasă poate fi reglată funcție de conținutul de segmente siloxanice în lanțul poliimidic;
- astfel de materiale pot rezista la temperaturi mari și pot fi prelucrate din soluții.

Pentru investigarea proprietăților piezoelectrice ale copolimerilor siloxan-imidici sintetizați s-au parcurs următoarele etape:

1. Elaborarea modelelor moleculare prin calcul cuantic;

2. Studiul delocalizării electronice pe modelele moleculare determinate;
3. Calculul valorilor momentelor dipolilor imidici;
4. Selectarea copolimerului conform analizei teoretice;
5. Experimentarea polarizării în filmul de polimer și determinarea constantei dielectrice ;
6. Compararea rezultatelor obținute cu date de literatură.

Polimerii testați au fost sintetizați în laborator. În relație cu structurile adoptate s-au folosit notații caracteristice în conformitate cu datele prezentate mai jos (Tabel 27) :

Tabel 27. Poli(ester-imide) siloxanice

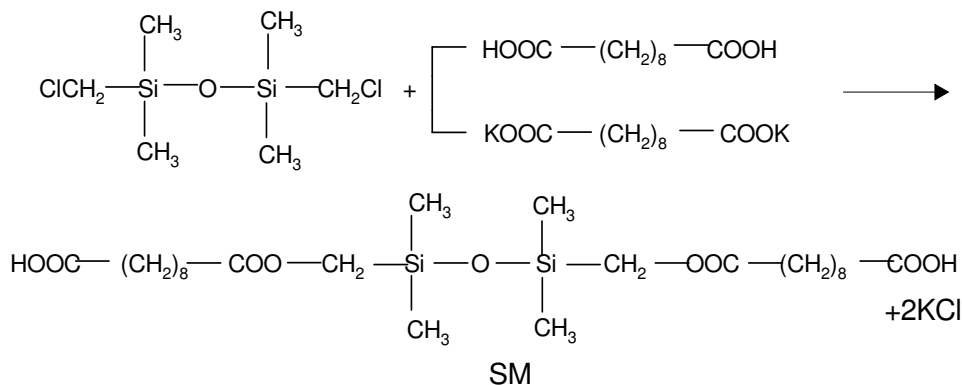
R	n^a	Cod monomer siloxanic	Cod copolimer
(CH ₂) ₃	0	CX	ICX
- „ -	1,5	COX3	ICOX3
- „ -	2,0	COX4	ICOX4
- „ -	8,3	COX2	ICOX2
(CH ₂) ₈ COOCH ₂	0	SM	ISM

^a determinat din spectrele ¹H-RMN

Oligomerii COX, reprezentând □□-bis(carboxipropil)oligodimetilsiloxani de diferite mase moleculare s-au obținut prin echilibrarea cationică a octametilsiloxanului cu 1,3-bis(carboxipropil)tetrametildisiloxan (CX), în diferite rapoarte molare.

Bis(sebacometil)-tetrametildisiloxanul, SM, s-a sintetizat conform cu datele din literatură [304], cu deosebirea că s-a lucrat în soluție (DMF), la reflux. Reacția s-a desfășurat conform schemei (Schema 89):

Poli(ester-imide) siloxanice:



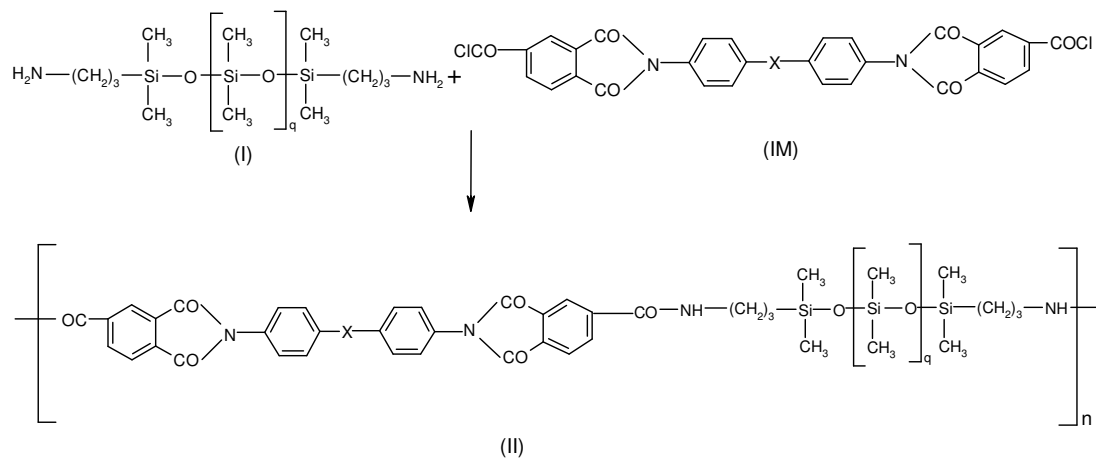
Poli(amid-imide) siloxanice

Schema 89

Sunt obținute prin policondensarea unor dicloruri acide imidice cu aminoalchilsiloxani.

Poliamidele sunt tipuri de materiale cu bună rezistență mecanică și un mare domeniu de aplicabilitate. Încorporarea unităților siloxanice în astfel de sisteme poate determina apariția unor alte proprietăți: rezistență la impact, stabilitate hidrolitică, bune proprietăți de suprafață. O serie de cercetători au studiat eficiența metodelor de sinteză a unor copolimeri siloxan-amide [305-310] plecând de la ideea că, atunci când se combină caracterul și stabilitatea termică a legăturii amidice cu elasticitatea polisiloxanilor, este posibil să se obțină noi elastomeri cu foarte bune proprietăți termice (Schema 90).

Copolimeri de tip II:



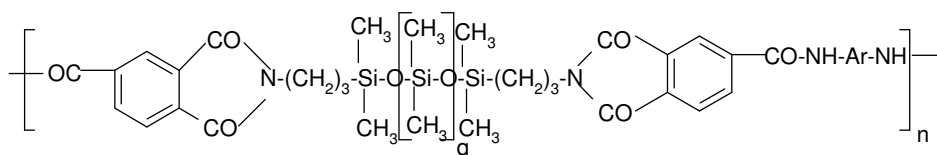
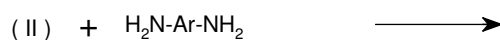
X = CH₂, SO₂, O; q = 0, 10, 35;

Schema 90

Tabel 28. Codurile acestor compuși s-au înregistrat funcție de natura grupării X, astfel:

Proba	q	X	%C		%H		%Si		[η] dl/g
			Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	
II a ₁	0	CH ₂	64,9	63,8	5,54	5,51	7,38	7,42	0,34
II a ₂	0	SO ₂	59,4	58,5	4,95	4,88	6,93	7,00	0,29
II a ₃	0	O	63,1	62,9	5,26	5,22	7,36	7,38	0,31
II b ₁	10	CH ₂	49,7	48,6	6,74	6,70	21,6	21,8	0,21
II b ₂	10	SO ₂	47,2	47,1	6,37	6,31	20,8	20,9	0,23
II b ₃	10	O	48,8	47,9	6,59	6,42	21,5	21,9	0,21
II c ₁	35	CH ₂	39,9	39,1	7,51	7,12	30,7	30,9	0,18
II c ₂	35	SO ₂	38,9	37,8	7,34	6,98	30,2	30,6	0,16
II c ₃	35	O	39,5	40,1	7,45	7,32	30,7	31,1	0,16

Copolimeri de tip III:



(III)

Ar = C₆H₄-C₆H₄; C₆H₄-CH₂-CH₂-C₆H₄; C₆H₄-O-C₆H₄

q = 0; 4; 13.

Schema 91

Tabel 29. Codurile acestor compuși s-au stabilit funcție de natura grupei Ar astfel:

Cod	q	Ar	%C		%H		%Si		[\square] [*] dl/g	
			Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	A	B
IIIa	0	Ph-Ph	64.5	62.9	5.1	5.9	7.5	7.7	0.41	0.68
IIIb	0	Ph-(CH ₂) ₂ Ph	65.2	63.8	5.4	6.1	7.2	7.3	0.38	0.65
IIIc	0	Ph-O-Ph	63.1	61.7	5.0	5.8	7.3	7.5	0.38	0.70
III d	4	Ph-Ph	55.3	54.1	5.9	6.2	16.1	16.5	0.34	0.60
IIIe	4	Ph-(CH ₂) ₂ Ph	56.1	54.2	6.2	7.1	15.7	15.9	0.29	0.61
III f	4	Ph-O-Ph	54.5	52.9	5.8	6.2	15.9	16.2	0.31	0.58
III g	13	Ph-Ph	46.4	44.2	6.9	7.3	24.6	24.7	0.29	0.52
III h	13	Ph-(CH ₂) ₂ Ph	47.0	46.1	7.0	7.5	24.2	24.2	0.23	0.60
III i	13	Ph-O-Ph	46.0	43.9	6.8	7.5	24.4	24.8	0.27	0.55

* determinată în DMAc, la 25 °C

A – policondensarea diaminelor aromatice cu dicloruri acide

B – policondensarea directă a diaminelor aromatice cu diacizi siloxanici

VI.2.1 Elaborarea modelelor moleculare

Din punct de vedere teoretic, un lanț macromolecular poate fi modelat utilizând un algoritm de optimizare pentru minimizarea energiei și a forțelor atomice [311].

Generarea unui model molecular necesită rezolvarea unui set de ecuații cunoscute sub denumirea de ecuații Hartree-Fock (HF). În chimia cuantică rezolvarea acestui set de ecuații se poate face analitic sau semiempiric [312].

Dificultatea rezolvării ecuațiilor HF rezultă din necesitatea calculării unor integrale matriciale. Metodele semiempirice au avantajul unui număr redus de integrale necesare în calcul prin luarea în considerare numai a electronilor de valență, considerându-se că numai aceștia sunt implicați în legături chimice. Ca urmare, metodele semiempirice utilizează un set de orbitale s, p, sau d de tip Slater a căror ortogonalitate simplifică mult procesele de calcul (ecuațiile Roothaan –Hall). Din această categorie face parte metoda MNDO (Modified Neglect of Atomic Overlap) care, deși utilizată în prezent pe scară largă, prezintă dezavantajul tendinței de supraestimare a repulsiilor dintre atomii situați la distanțe egale cu suma razelor lor van der Waals [313]. În

prezentul studiu, s-a utilizat pentru construirea modelului molecular, metoda AM1 (Austin Model 1) [314]. Aceasta elimină dezavantajul MNDO prin reconsiderarea funcțiilor ce descriu interacțiunile internucleare. Astfel, funcția de atracție a fost proiectată să contracareze efectul de repulsie și a fost centrată pe zona în care acesta prezintă intensitatea cea mai mare. Funcția repulsivă a fost utilizată pentru rezolvarea interacțiunilor nucleare de intensitate mai mică. Avantajul utilizării unui astfel de program semi-empiric de calcul orbital se reflectă în creșterea vitezei de lucru deoarece simplificările aduse la nivelul integralelor modifică numărul de funcții de bază de la N^4 în cazul metodelor “ab initio” la N^3 . Drept urmare, prin această metodă se pot calcula molecule relativ mari. Un alt avantaj important rezultă din aceea că metodele semi-empirice sunt parametrizate pe baze experimentale, fapt care implică includerea unor efecte de interacțiune electronică și în modelul final.

Pentru calculul modelelor moleculare s-au utilizat pachetele de programe specializate: Hyperchem și Molecular Modelling Pro. Modelul molecular calculat pentru segmentul imidic din copolimerii ICX, ICOX și ISM, notat dipol I, este prezentat în Fig. 78.

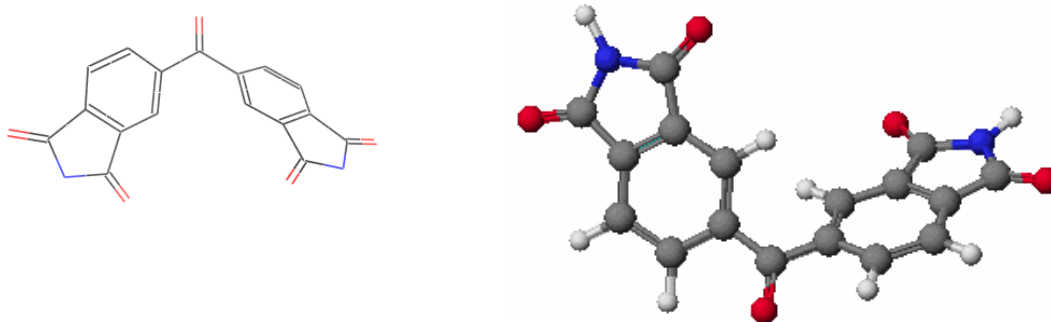


Fig 78. Modelul molecular pentru segmentul imidic din copolimerii ICX, ICOX și ISM

Stabilitatea conformațională a modelelor moleculare a fost verificată prin simulare dinamică la temperatura de 300 K. S-a considerat că modelul molecular este stabil dacă

diferențele între media energiei potențiale minime și maxime nu au depășit 5 % pe parcursul simulării.

Determinarea modelelor moleculare pentru segmentele constituente ale copolimerului siloxan-imidic conduce la posibilitatea evaluării proprietăților electrice, comparativ cu alți polimeri piezoelectrice studiați în literatura de specialitate, dintre care se remarcă poliimida APB/ODPA. Segmentul dianhidridic din componența acestui polimer formează, ca urmare a distribuției sarcinii electrice, un dipol capabil de a se orienta sub acțiunea unui câmp electric polarizant. Modelul molecular generat pentru acest segment permite calculul distribuției densității de sarcină (Fig. 79, 80).

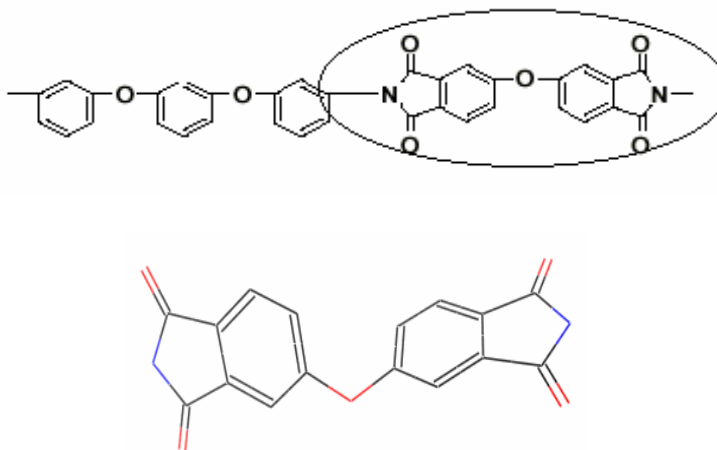


Fig. 79 Modelul molecular al ODPA (3,3',4,4'-oxidiftalic dianhidrida)

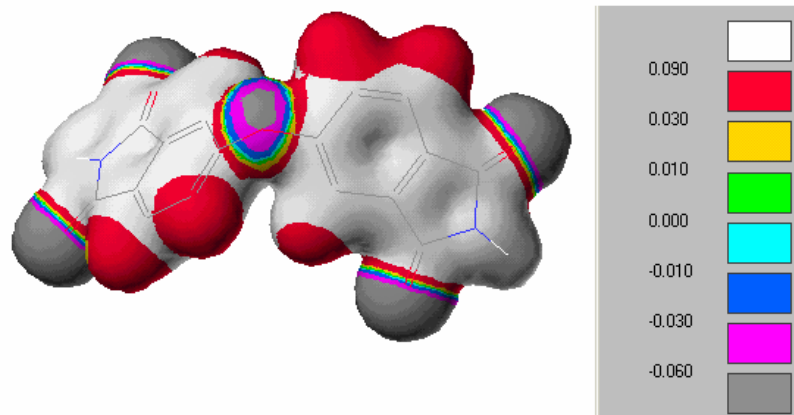


Fig. 80 Densitatea electronică calculată pentru dianhidrida ODPD

Distribuția simetrică și gradul mic de delocalizare a sarcinii au contribuit la formarea unui dipol molecular bine reprezentat.

Calculul potențialului electrostatic pentru segmentele imidice constituate ale copolimerilor sintetizați a pus în evidență caracteristici similare în ceea ce privește forma dipolilor cât și gradul de delocalizare a sarcinilor electrice (**Fig. 81**):

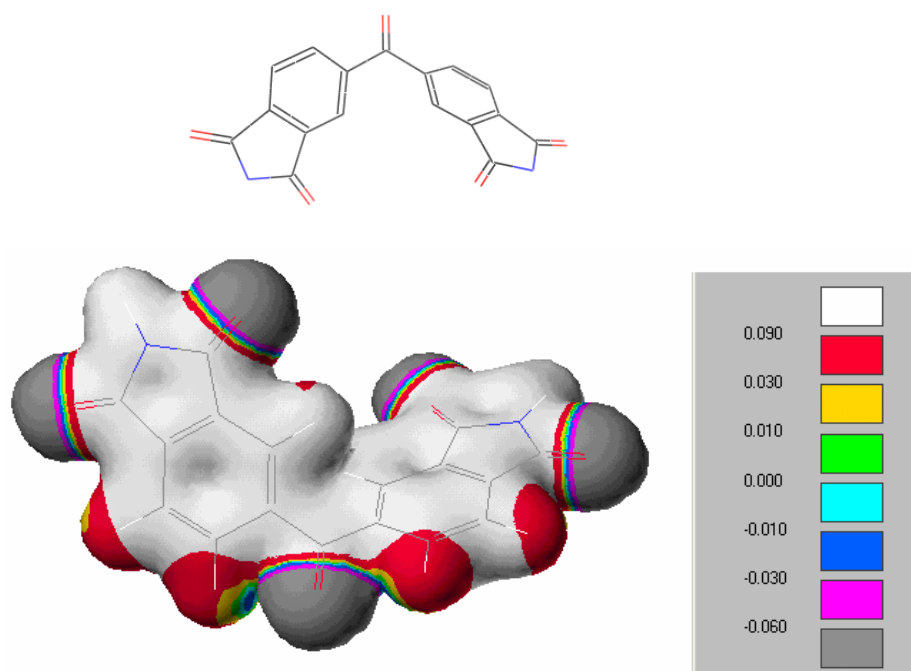


Fig. 81 Densitatea electronică calculată pentru dipol I

Calculul densității sarcinilor conduce la posibilitatea de evaluare a momentului de dipol. Pentru segmentele imidice din copolimerii sintetizați rezultatele sunt prezentate în tabel 30:

Tabel 30. Momentele de dipol pentru segmentele imidice din copolimerii sintetizați

Copolimer	Moment dipol (debye)	Volu molar cm^3/mol
IIIc, IIIf, IIIi	0.886	388.914
APB/ODPA	1.106	204.871
ICX, ICOX, ISM	1.983	212.771
IIa ₁ , IIb ₁ , IIc ₁	3.407	395.185
IIa ₃ , IIb ₃ , IIc ₃	0.460	388.709
IIa ₂ , IIb ₂ , IIc ₂	11.146	406.187
IIIb, IIIe, IIIh	2.271	411.469
IIIa, IIId, IIIg	1.981	377.530
Disiloxan	0.269	190.538

Analiza momentului de dipol comparativ cu cel calculat pentru dianhidrida ODPa pune în evidență existența unor structuri cu valori apropiate de referință sau chiar semnificativ mai mari.

Această primă evaluare permite selectarea dipolilor care pot în final conduce la proprietăți piezoelectrice. Valoarea momentului de dipol variază funcție de structura chimică a segmentului imidic. Astfel, includerea de grupe carbonilice, sulfonice sau a unor grupe metilenice provoacă o creștere a momentului de dipol în timp ce introducerea atomilor de oxigen conduce la micșorarea acestuia. Se poate concluziona că momentul dipolului molecular este influențat de nivelul de conjugare electronică. Prezența unor grupe blocante (metilenice) în puntea de legătură dintre ciclurile imidice întrerupe efectul de conjugare conducând la o mai bună localizare a sarcinii.

Un caz aparte îl reprezintă segmentul imidic din copolimerii IIIa, IIIc, IIIg care, deși prezintă în punte nuclee aromatice conjugate, are valoare mare a momentului de dipol. Acest fapt poate fi explicat dacă se analizează structura conformațională a modelului molecular. Se observă că efectul de conjugare este împiedicat ca urmare a orientării diedrale a celor două nuclee aromatice (Fig. 82):

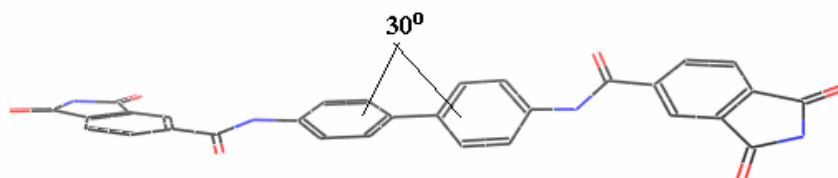
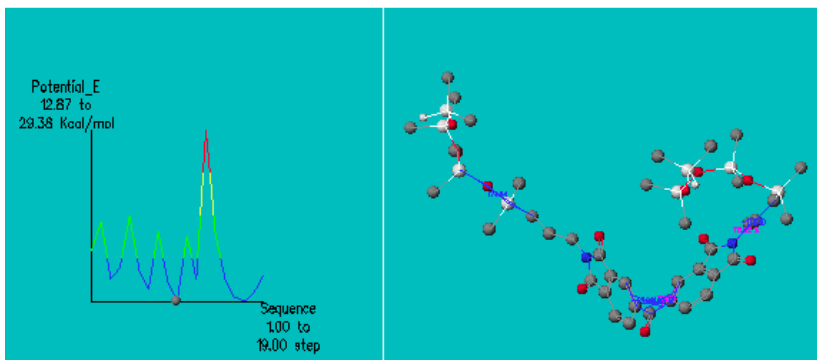
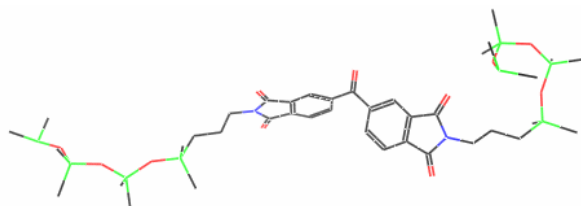


Fig. 82 Orientarea nucleelor aromatice în segmentele imidice ale copolimerilor IIIa, IIIc, IIIg

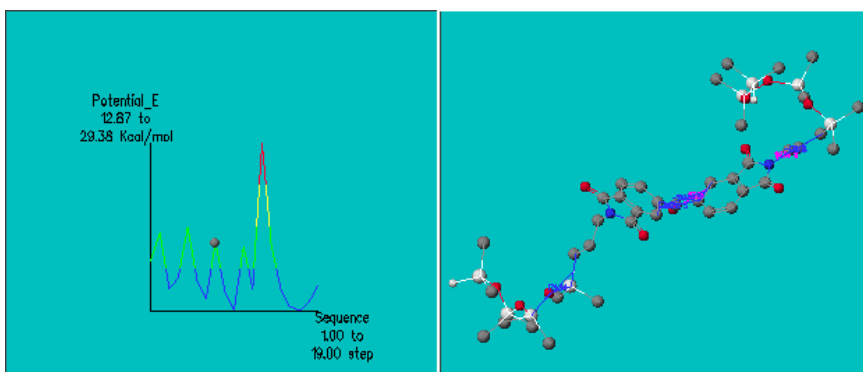
Capacitatea de orientare a dipolului molecular în câmp electric este influențată semnificativ și de volumul molar. Astfel, este de așteptat ca dimensiuni mai mari ale dipolului să conducă la un grad mai mic de polarizare a polimerului și la necesitatea menținerii câmpului de polarizare un timp mai îndelungat. Calculul volumului molar pentru segmentele considerate este prezentat în Tabel 31. Se poate observa că dintre dipolii selectați, unul singur se apropie ca dimensiune de dianhidrida ODPa: dipol I.

Segmentul disiloxanic prezintă valori mici ale momentului de dipol și drept urmare se estimează că polarizarea copolimerului este în principal rezultatul orientării dipolilor imidici. Prezența legăturilor siloxanice în structura copolimerului siloxan-imidic influențează în principal valoarea temperaturii de tranziție, în sensul micșorării ei prin comparație cu poliimidele clasice.

Flexibilitatea ridicată a lanțului siloxanic permite orientarea relativ ușoară a dipolilor în câmpul electric polarizant. Astfel, un studiu conformațional pe un segment polisiloxan-imidic format pe dipolul **I** cuplat cu fragmente siloxanice prin punți propilenice a pus în evidență posibilitatea rotației libere a segmentului imidic în jurul valorii minimului local de energie potențială (Fig. 83).



Secvența 1



Secvența 2

Fig. 83 Studiul conformațional al copolimerilor ICOX

În concluzie, analiza modelelor moleculare calculate pentru segmentele constituente ale copolimerilor siloxan-imidici sintetizați a pus în evidență caracteristici similare cu cele ale polimerilor piezoelectrice prezentați în literatura de specialitate. Dintre componentele imidice s-a selectat segmentul dipol **I** care se apropie cel mai mult atât din punct de vedere structural cât și din punct de vedere al valorii momentului de dipol și a volumului molar, de dianhidrida ODPA utilizată în prezent pentru obținerea senzorilor piezoelectrice termorezistenți.

VI.2.2. Comportarea dielectrică a copolimerului ICX polarizat

Pentru determinarea experimentală a comportării piezoelectrice, o probă de polimer este adusă la o temperatură superioară celei de tranziție pentru a se obține un grad maxim de mobilitate a dipolilor. Ulterior asupra probei se aplică un câmp electric de polarizare care are rolul de a orienta dipolii. Prin răcirea materialului în câmpul de polarizare se obține o structură care păstrează parțial această orientare. Această polarizare remanentă conferă materialului proprietăți piezoelectrice în sensul că aplicarea unei tensiuni mecanice deformatoare conduce la apariția unei tensiuni electrice.

Relația care leagă polarizarea remanentă P_r , de câmpul electric de polarizare, E_p , poate fi scrisă sub forma:

$$P_r = \epsilon_0 \cdot \Delta\epsilon \cdot E_p \quad [315],$$

în care prin ϵ_0 , s-a notat constanta dielectrică a mediului iar $\Delta\epsilon$ reprezintă modificarea valorii constantei dielectrice a materialului la traversarea temperaturii de tranziție sticloase, T_g .

Din relația prezentată se poate trage concluzia că, deoarece mărimea câmpului electric de polarizare nu poate depăși o valoare limită de aprox. 10 kV/cm ca urmare a efectului de străpungere și distrucție a polimerului, creșterea polarizării remanente și implicit a efectului piezoelectric, se poate obține numai prin creșterea mărimii parametrului $\Delta\epsilon$.

Experimental, s-a procedat la determinarea mărimii $\Delta\epsilon$ pentru copolimerul ICX și compararea acesteia cu cea caracteristică polimerului piezoelectric de tip APB/ODPA.

Determinarea constantei dielectrice a copolimerilor s-a făcut utilizându-se o celulă de tip condensator plan, pe baza relației de calcul a capacității:

$$C = \epsilon K_0 A / d; \quad (F)$$

în care: ϵ = constanta dielectrică a materialului;

$$K_0 = \text{permitivitatea aerului} = 8,85 \times 10^{-12} \text{ (F/m)};$$

$$A = \text{suprafața materialului depus (m)};$$

$$d = \text{distanța dintre plăcile condensatorului (m)}.$$

Filmul de polimer s-a obținut prin depunere dintr-o soluție în DMF de concentrație 30% și evaporare lentă la vid. Electrocul pe care s-a depus filmul a fost construit din cupru. Înaintea desfășurării experimentelor, acesta a fost decapat și supus reducerii în curent de hidrogen, la temperatură, pentru eliminarea impurităților mecanice și a oxizilor.

Utilizând relația de calcul s-a obținut pentru copolimerul ICX o valoare a constantei dielectrice la 25°C, $\epsilon_1 = 2,67$.

În continuare, filmul de polimer a fost supus polarizării prin efect corona într-o celulă de măsură prevăzută cu sistem de încălzire. Pentru obținerea efectului corona s-a utilizat un electrod din nichelină în formă de ac și o sursă de înaltă tensiune de 8kV. Prin dispunerea electrodului de polarizare la 1,5 cm de suprafața filmului de polimer, s-a obținut o valoare a câmpului polarizant de 5,3 kV/cm. S-au efectuat experimente de polarizare pentru valori ale temperaturii cuprinse în intervalul 50-100 °C. Probele au fost menținute la temperatura prescrisă în câmpul de polarizare timp de o oră, după care s-au răcit la temperatura camerei menținându-se câmpul de polarizare. În final s-a procedat la măsurarea constantelor dielectrice.

Rezultatele obținute sunt prezentate în **Fig. 84**.

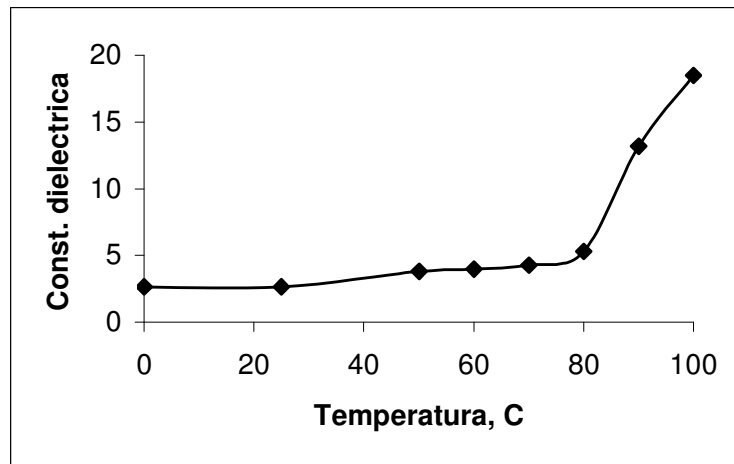


Fig 84. Determinarea constantelor dielectrice la filme de polimer polarizate

VI.2.3. Variația constantei dielectrice cu temperatura

Din graficul prezentat se poate remarca o creștere importantă a valorii constantei dielectrice pentru temperaturi mai mari decât temperatura de tranziție. Astfel, la 90 °C s-au înregistrat valori ale constantei dielectrice, $\epsilon = 13,2$ și $\Delta\epsilon = 10,53$.

Acest rezultat confirmă prezența efectului de polarizare remanentă. Valoarea obținută pentru $\Delta\epsilon$ este superioară celei corespunzătoare polimerului APB/ODPA ($\Delta\epsilon = 4,2$) și se apropie de cea a unui nou tip de polimer cu proprietăți piezoelectrice aflat în prezent în atenția cercetătorilor din domeniu (β -CN)-APB/ODPA ($\Delta\epsilon = 11,5$).

Analiza teoretică și posibilitățile de derivare a structurii chimice atât pentru segmentul siloxanic cât și pentru cel imidic deschid perspective noi pentru utilizarea poliimidelor siloxanice în domeniul senzorilor piezoelectrice.

Marea majoritate a acestora vizează aplicații din domeniul dispozitivelor și instrumentelor medicale, robotică, optoelectronică și nu în ultimul rând aplicații din domeniul biomedical. Astfel, în prezent se studiază posibilitățile de stimulare artificială a sistemului muscular, de stimulare a creșterii țesutului osos precum și de monitorizare a sistemului circulator și cardiovascular. Proiectarea și obținerea unor polimeri electroactivi pe schelet siloxanic prezintă avantajul biocompatibilității cu organismul uman fără a deteriora proprietățile dielectrice și de rezistență termică ale poliimidei. Din aceste motive cercetările ulterioare în domeniul polisiloxan-imidelor pot fi dirijate către noi procedee de sinteză care să conducă la creșterea concentrației dipolilor sau la formarea unor dipoli asociați concomitent cu modificarea morfologiei de fază.

Cap. VII. Bibliografie

1. Lieberman, D.S., Schmerling, M.A. and Karz, R.W. – Ferroelastic "memory" and mechanical properties in gold-cadmium, Shape Memory Effects in Alloys, (Perkins, J., editor), Plenum Press, New York-London, 1975, ISBN 0-306-30891-6, 203-244
2. Frémond, M. and Miyazaki, S. – Shape Memory Alloys. CISM Courses and Lectures, Springer, Wien-New York, 1996, ISBN 3-211-82804-4
3. Wayman, C.M. and Duerig, T.W. – An introduction to martensite and shape memory, Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, (Duerig, T.W., Melton, K.N., Stöckel, D. and Wayman, C.M., editors), Butterworth-Heinemann, London-Boston-Singapore-Sydney-Toronto-Wellington, 1990, ISBN 0-750-61009-3, 3-20
4. Sato, A., Chishima, E., Yamaji, Y. and Mori, T. – Orientation and composition dependencies of shape memory effect in Fe-Mn-Si alloys, Acta Metallurgica, 32, 1984, ISSN 0001-6160, 539-547
5. Kajiwara, S. and Kikuchi, T. – Shape memory effect and related transformation behavior in Fe-Ni-C alloys, Acta metall., 38, 1990, 847-855
6. Melton, K.N. – Ni-Ti based shape memory alloys, Eng.Asp.Shape Mem.All. (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, 21-35
7. Patoor, E., Eberhardt, A. et Berveiller, M. – Comportement pseudoélastique et effet de mémoire de forme double sens. Application à la torsion du barreau cylindrique, Traitement thermique, 234, 1990, ISSN 0041-0950, 43-48
8. Van Humbeeck, J. – Les alliages à mémoire de forme: le phénomène, les matériaux et les applications, Trait.therm.,234, 1990, 20
9. Patoor, E. et Berveiller, M. (coordonnateurs) – Technologie des alliages à mémoire de forme. Comportement mécanique et mise en oeuvre, Hermès, Paris, 1994, ISBN 2-86601-426-X, 228
10. Hornbogen, E. – Alloys with shape memory-New materials for the technology of the future?, Progress in Shape Memory Alloys, (Eucken, S., editor), DGM Informationsgesellschaft Verlag, Bochum, 1992, ISBN 3-88355-178-3, 3-22

11. Călugaru, G., Bujoreanu, L.G., Stanciu, S., Hopulele, I., Căliman, R., Turcu, O.L. și Apachiței, I. – Memoria formei. Fenomene și aplicații în știința materialelor, Editura „Plumb”, Bacău, 1995, ISBN 973-9150-50-0.
12. Bujoreanu, L.G., Dia, V. și Mărginean S. – Tehnologie și utilaje de obținere a unor aliaje cu memoria formei. Vol.I, Editura Științifică “Fundația Metalurgia Română”, București, 1998, ISBN 973-98314-2-7
13. Schumann, H. – Metalurgie fizică (traducere din limba germană), Editura Tehnică, București, 1962
14. Henderson, J.G. and Bates, J.M. – Metallurgical Dictionary, Reinhold Publishing Corporation, S.U.A., 1953
15. Gâdea, Suzana și Petrescu, Maria, - “7. Transformarea martensitică și bainitică” în Metalurgie fizică și studiul metalelor, Vol. III, Editura didactică și pedagogică, București, 1983, 254-303
16. Hătărăscu, O., Iordănescu, P., Rozolino, P. și Tripșa, I. – Mică enciclopedie de metalurgie, Editura științifică și enciclopedică, București, 1980
17. Colan, H., Tudoran, P., Ailincăi, G., Marcu, M. și Drugescu, Elena – “6.3.3. Transformarea fără difuzie a austenitei (transformarea martensitică)” în Studiul metalelor, Editura didactică și pedagogică, București, 1983, 201-206
18. Geru, N. – Metalurgie fizică, Editura didactică și pedagogică, București 1981
19. Hopulele, I., Alexandru, I. și Găluscă, D.G. – Tratamente termice și termochimice, Institutul Politehnic Iași, 1983
20. Reed-Hill, R.E. – “16. Deformation twinning and martensite reactions”, in Physical Metallurgy Principles, Brooks/Cole Engineering Division, Monterey, California, S.U.A., 1973, 611-660
21. Sinha, A.K. – “6. Martensite”, Ferrous Physical Metallurgy, Butterworth, Boston, 1989, ISBN 0-409-90139-3, 227-279
22. Crocker, A.G. – Twinned martensite, Acta metall., 10, 1962, 113-122
23. Wayman, C.M. – Deformation, mechanisms and other characteristics of shape memory alloys, Shape Mem. Eff. All., (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, 1-27
24. John, V. – Testing of Materials, McMillan Education Ltd., London, 1992

25. Duerig, T.W., Zadno, R. – An engineer's perspective of pseudoelasticity, Eng.Asp.Shape Mem.All. (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, 369-393
26. Schroeder, T.A. and Wayman, C.M. – Martensite-to-martensite transformations in Cu-Zn alloys, Acta metall., 26, 1978, 1745-1757
27. Delaey, L., Van de Voorde, F. and Krishnan, R.V. - Martensite formation as a deformation process in polycrystalline copper-zinc based alloys, Shape Mem. Eff. All., (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, 351-364
28. Bujoreanu, L.G. și Craus, M.L. – Efectele metodei de deformare plastică la cald asupra echilibrului dintre memoria termică și cea mecanică, în curs de publicare în Cerc.Metal.Noi Mater., X, 2002
29. Bujoreanu, L.G., Stanciu, S., Hopulele, I. și Dia, V. – The balance between thermal expansion and shape memory effect in tensioned Cu-Al-Ni –type alloy subjected to constrained recovery, Metal '96, The 5th International Metallurgical Symposium, 14-16 May, 1996, Ostrava, Czech Republic, 152-158
30. Bujoreanu, L.G., Stanciu, S. și Stoica, M. – Analysis of the shape memory behaviour for a Cu-Zn-Al experimental alloy, Bull.Inst.Polit Iași, XL(XLIV), fasc. 1-2, sect. IX, 1994, 74-82
31. Bujoreanu, L.G. și Stanciu, S. – Materiale cu memoria formei. Metode practice de analiză, Editura CERMI, Iași, 1998, ISBN 973-9378-28-5
32. Perkins, J. and Hodgson, D. – The two-way shape memory effect, Eng.Asp.Shape Mem.All. (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, 195-206
33. Guenin, G. – Mémoire de forme et alliages cuivreux, Trait. therm., 234, 1990, 21-26
34. Yinong, Liu and McCormick, P.G. – Factors influencing the development of two-way shape memory in NiTi, Acta metall., 38, 1990, 1321-1326
35. Madangopal, K., Banerjee, S. and Lele, S. – Thermal arrest memory effect, Acta metall. mater., 42, 1994, 1875-1885
36. Saburi, T. and Wayman, C.M., – The shape memory mechanism and related phenomena in Ag-45at.%Cd, Acta metall., 28, 1980, 1-14
37. Delaey, L. and Thienel, J. – Microstructural changes during SME behavior, Shape Mem. Eff. All., (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, 341-350

38. Kajiwara, S. and Kikuchi, T. – Dislocations structures produced by reverse martensitic transformations in Cu-Zn alloys, *Acta metall.*, 30, 1982, 589-598
39. Zhang, Yi and Hornbogen, E. – Plastic deformation of CuZn-base shape memory alloys in the martensitic state, *Progr.Shape Mem.All.*, (Eucken, S. ed.), DGM-Informationsgesellschaft Verlag, Bochum, 1992, 155-170
40. Nakanishi, N. – Lattice softening and the origin of SME, *Shape Mem. Eff. All.*, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, 147-175
41. Anderson, J.C., Leaver, K.D., Rawlings, R.D. and Alexander, J.M. – *Materials Science*, Fourth edition, Chapman and Hall, London, ISBN 0-412-34150-6, 1990
42. Murray, G.T. – *Introduction to Engineering Materials. Behavior, properties and Selection*, Marcel Dekker, New York, ISBN 0-8247-8965-2, 1993
43. Uchino, K. – *Shape memory ceramics*, *Shape Memory Materials*, (Otsuka, K. and Wayman, C.M., editors), Cambridge University Press, ISBN 0-521-44487-X, 1998, 182-202
44. Calas R., Pascal P., Wyart J., *Nouveau Traite de Chimie Minerale*, Masson Ed., Brodard-Taupin, Paris, vol 8, 1963.
45. Walsh R., “The Chemistry of Organosilicon Compunds”, Patai S., Rappoport Z., John Wiley Ed., N.Y., vol. 1, cap.5, 371, 1989.
46. Birot M., Pillot J-P., Dunogues J., *Chem. Rev.*, 95, 1443, 1995
47. Seyferth D., “Silicon-Basic Polymer Science. A. Comprehensive Resource.”, Ziegler J. M., Fearon F.W.G., *ACS Advances in Chemistry Series 224*, Washington DC, p.565, 1990.
48. West R., *J. Organomet. Chem.*, 300, 327, 1986.
49. Ziegler G., Heinrich J., Wotting G., *J. Mater. Sci.*, 22, 3041, 1987.
50. Kumada H., *J. Organomet. Chem.*, 100, 127, 1975.
51. Wynne K.J., Rice R.W., *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 14, 297, 1984.
52. Seyferth D., “Inorganic and Organometallic Polymers”, Zeldin M., Wynne K. J., Allcock H. R., *ACS Symposion Series 360*, Washington DC, p.21, 1988.
53. Yajima S., Hayashi J., Omori M., *J. Chem.Lett.*, 931, 1975.
54. Hiyashi J., Omori M., Yajima S., *U.S.Pat.*, 4159259, 1979.
55. Yajima S., Okamura K., Hayashi J., Omori M., *J. Am. Ceram. Soc.*, 59, 324, 1976.

56. Yajima S., Liaw C.F., Omori M., Hayashi J., *J. Chem. Lett.*, 435, 1976.
57. Miller R.D., *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 1, 505, 1991.
58. Hasegawa Y., Kobori T., Fukuda K., *US. Pat. 4 590 253/1986*; *Chem. Abstr.*, 105, 227595, 1986.
59. Martin H.P., Kurtenbach D., Muller E., Roewer G., *Key Engineering Materials Vols. 132-136*, Trans Tech Publications, Switzerland, 1958, 1997.
60. G. Bourgeois, J. P. Pillot, E. Bacque, J. Dunogues, *Adv. Mass Spectrometry*, 11, 1108, 1989.
61. Miller R. D., Michl J., *Chem. Rev.*, 89, 1359, 1989
62. Levin G., Carmichael J.B., *J. Polym. Sci.*, 6, 1, 1967.
63. Montgomery F.C., Streckert H.H., *Polymer Preprints*, 28(2), 258, 1981.
64. Jones R.G., Benfield R.E., Cragg R.H., Evans P.J., Swain A.C., *Polymer*, 35, 22, 1994.
65. Pedersen C.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 7017, 1967
66. Pedersen C.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 386, 1970.
67. Jedlinski Z., Kurcok P., Kowalczyk M., *Polymer International*, 37, 187, 1995.
68. Jedlinski Z., Stolarzewicz Z., Grobelny Z., Szwarz M., *J. Phys. Chem.*, 66, 6094, 1984.
69. Edwards P.P., Ellaboudy A.S., Holton D.M., Pyper N.C., *Mol. Phys.*, 69, 209, 1990.
- 70.
71. Phillips R.C., Khazaeli S., Dye J.L., *J. Phys.Chem.*, 89, 600, 606, 1985.
72. Jedlinski Z., *Pure Appl. Chem.*, 65, 3, 483, 1993
73. Jedlinski Z., Kurcok P., Nozirow F., *Macromol. Rapid Commun.*, 18, 483, 1997.
74. Ardeleanu R., *Teza de doctorat*, 1998.
75. Ardeleanu R., Voiculescu N., Marcu M., Săcărescu L., Săcărescu G., *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, A34, 3, 1997.
76. Ardeleanu R., Voiculescu N., Marcu M., Roman Gh., Buchidău C., Săcărescu L., Săcărescu G., *Macromol. Rapid Commun.*, 18, 1, 1997.
77. Ardeleanu R., Voiculescu N., Marcu M., Săcărescu L., Săcărescu G., Buchidău C., *XI International Symposium on Organosilicon Chemistry*, Univ. Montpellier II, France, 1996.

78. Ardeleanu R., Airinei A., Sacarescu L., Sacarescu G., Voiculescu N., Roman Gh., International Conference on Materials Science & Engineering - BRAMAT'99, Brasov, Romania
79. Săcărescu G., Voiculescu N., Marcu M., Săcărescu L., Ardeleanu R., Simionescu M., XI International Symposium on Organosilicon Chemistry, Univ. Montpellier II, France, 1996.
80. Săcărescu G., Săcărescu L., Voiculescu N., Marcu M., Ardeleanu R., Zilele Academice Iașene, Ed. XIII, 1997.
81. Ardeleanu R., Airinei A., Săcărescu L., Săcărescu G., Voiculescu N.,
82. Jones R.G., Benfield R.E., Cragg R.H., Swain A.C., Webb S.J., *Macromolecules*, 26, 18, 1993.
83. Jones R.G., Benfield R.E., Swain A.C., *Macromolecular Reports*, A31, 1045, 1994.
84. Becker B., Corriu R., Guerin C., Henner B., *Polymer Preprints*, 1987, 28, 387.
85. Săcărescu G., Săcărescu L., Ardeleanu R., Jedliński Z., Kurcok P., *Macromol. Rapid Commun.*, 22, 405, 2001.
86. Schilling C.L., Wesson J.P., Williams C., *Ceram. Bulletin*, 62, 912, 1983.
87. McGrath J.E., Yilgor I., *Advances in Polymer Science*, 86, 1, 1988.
88. Madec P.J., Marechal E., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 16, 3165, 1978.
89. Brook M. A., Kremers C. H., Sebastian T., Yu W., *J. Polym. Sci., Polym. Letters*, 27, 229, 1989.
90. Dvornic P.R., Lenz R. W., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 20, 951, 1982.
91. Douglas A.L., Kenneth J.S., *Chem. Rev.*, 95, 1431, 1995.
92. HyperChem software, Hypercube, 1993.
93. West R., Whatley L.S., Lake K.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 761, 1961.
94. Bazant V., Chvalovsky V., Rathousky J., "Organosilicon Compounds", *Publ. House of Czechoslovak Acad. of Sci.*, 1, 40, 1965.
95. Andrianov K.A., Yakushkina S.E., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1396, 1962.
96. Andrianov K.A., Delazari N.V., Volkova L.M., Rosinskaya T.Y., Alyavdin N.A., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1269, 1969.
97. Nametkin N.S., Islamov T.K., Guselnikov L.E., Vdovin V.M., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 188, 372, 1969.
98. Dunnivant W.R., *Inorg. Macromol. Rev.*, 1, 165, 1971.

99. Mazurek M., Scibiorec M., Chojnowski J., Zavin B.G., Zhdanov A.A., *Eur. Polym. J.*, 16, 57, 1980.
100. Chojnowski J., Mazurek M., *Makromol. Chem.*, 176, 2999, 1975.
101. Chojnowski J., Scibiorek M., Kowalski J., *Makromol. Chem.*, 178, 1351, 1977.
102. Morantz D.J., Warhurst E., *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1375, 1955.
103. Cazacu M., Săcărescu L., Caraiman D., Marcu M., Racles C., *Rev. Roum. Chim.*, 40(5), 1996.
- Săcărescu L., Ardeleanu R., Săcărescu G., Marcu M., Hamciuc V., *Journal of Macromolecular Science-Pure & Applied Chemistry*, A36, 10, 1415, 1999.
104. Ardeleanu R., Voiculescu N., Marcu M., Săcărescu L., Săcărescu G., *J. Macromol. Sci.-Pure and Applied Chem.*, A34, 2, 1997.
105. Ardeleanu R., Voiculescu N., Marcu M., Roma Gh., Buchidău C., Săcărescu L., Săcărescu G., *Macromol. Rapid Commun.*, 18(00), 1, 1997.
- Săcărescu L., Săcărescu G., Ardeleanu R., *Journal of Macromolecular Science-Pure & Applied Chemistry*, A39, 1&2, 103, 2002.
106. Săcărescu L., Luchian N., Marcu M., Săcărescu G., Ardeleanu R., *J. Macromol. Sci., Pure and Appl. Chem.*, A34, 4, 1997.
107. Săcărescu L., Luchian N., Marcu M., Ardeleanu R., Săcărescu G., *Iranian J. Polym. Sci. Technol.*, 4, 4, 1995.
- Săcărescu L., Ardeleanu R., Săcărescu G., Marcu M., Hamciuc V., *Journal of Macromolecular Science-Pure & Applied Chemistry*, A36, 10, 1415, 1999.
108. Săcărescu L., Ardeleanu R., Săcărescu G., Marcu M., Hamciuc V., *Journal of Macromolecular Science-Pure & Applied Chemistry*, A36, 10, 1415, 1999.
- L. Săcărescu, E. Capmare, R. Ardeleanu, G. Săcărescu, *Eur. Polym. J.*, 38, 983, 2002.
109. C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11, 16 (1972).
110. A. Warshawsky, N. Kahana, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 2663 (1982).
111. E. P. Kyba, K. Kogan, L. Sousa, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 2692 (1973).
112. G. Dotsevi, Y. Sogah, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 1259 (1975).
113. L. Sousa, Y. Sogah, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 4569 (1978).
114. E. Blasius, K. P. Janzen, *Pure Appl. Chem.*, 54, 2115 (1982).
115. E. Blasius, K. P. Janzen, *J. Chromatogr.*, 201, 147 (1980).
116. M. Nakajima, K. Kimura, T. Shono, *Anal. Chem.*, 55, 463 (1983).

117. K. Kimura, M. Nakajima, T. Shono, *J. Polym. Sci.-Polym. Chem. Ed.*, 23, 2237 (1985).
118. T. G. Waddell, D. E. Leyden, *J. Org. Chem.*, 46, 2406 (1981).
119. M. Lauth, P. H. Gramain, *J. Liq. Chromatogr.*, 8, 2403 (1985).
120. Y. Chen, G. You, *Chem. J. Chin. Univ.*, 4, 458 (1983).
121. K-H. Lin, C-S. Hsu, G-H. Hsiue, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 59, 1167 (1988).
122. J. S. Bradshaw, R. L. Brueling, K. E. Krakoviak, *J. Chem. Soc.*, 812 (1988).
123. J. S. Bradshaw, K. E. Krakoviak, R. L. Brueling, *J. Org. Chem.*, 53, 3190 (1988).
124. C. W. McDaniel, J. S. Bradshaw, K. E. Krakoviak, *J. Heterocyclic. Chem.*, 26, 413 (1989).
125. J. S. Bradshaw, K. E. Krakoviak, B. J. Tarbet, *Pure Appl. Chem.*, 61, 1619 (1989).
126. J. S. Bradshaw, K. E. Krakoviak, R. M. Izatt, *J. Heterocyclic. Chem.*, 26, 565 (1989).
127. J. D. Lamb, J. J. Christensen, S. R. Izatt, R. M. Izatt, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 3399 (1980).
128. E. P. Kuba, R. C. Helgenson, K. Madan, G. M. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 2564 (1977).
129. R. Ardeleanu, N. Voiculescu, M. Marcu, R. Oghină, D. Călimente, *Rev. Roum. Chim.*, 40, 471 (1995).
130. J. S. Wen, G-H. Hsiue, *Makromol. Chem.-Rapid. Commun.*, 11, 152 (1990).
131. S. Gong, H. Duan, J. Xing, Y. Chen, *J. Wuhan Univ.*, (Natural Science Edition), 41(6), 677 (1995).
132. M. M. Wienk, T. B. Stolwijk, E. J. Sudholter, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 797 (1990).
133. J. Kahovec, F. Syec, *Chem. Listy*, 75, 33 (1981).
134. U. Tunca, Y. Yagci, *Prog. Polym. Sci.*, 19, 233 (1994).
135. I. Yilgor, J. E. McGrath, *Adv. Polym. Sci.*, 86, 1 (1988).
136. R. Ardeleanu, N. Voiculescu, M. Marcu, Gh. Roman, C. Buchidău, L. Săcărescu, G. Săcărescu, *Macromol. Rapid Commun.*, 18, 739 (1997).
137. M. Nakajima, K. Kimura, T. Shono, *Anal. Chem.*, 55, 463 (1983).
138. K. Kimura, M. Nakajima, T. Shono, *J. Polym. Sci.-Polym. Chem. Ed.*, 23, 2237 (1985).
139. T. G. Waddell, D. E. Leyden, *J. Org. Chem.*, 46, 2406 (1981).

140. H. H. Jaffe, M. Orchin, *Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy*, J. Wiley, New York (1962).
141. I. Mita, K. Horie, K. Hirao, *Macromolecules*, 22, 558 (1989).
142. H. Tokuhisa, M. Yokoyama, K. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 69, 2123 (1996).
143. T. Sasaki, T. Ikeda, K. Ichimura, *Macromolecules*, 26, 151 (1993).
144. C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 7017 (1967).
145. C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11, 16 (1972).
146. F. Wada, H. Hirayama, H. Namiki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53, 1473 (1980).
147. G. W. Gokel, S. H. Korzeniowski, *Macrocyclic Polyether Syntheses*, Springer-Verlag, Berlin (1982).
148. E. Weber, J. L. Toner, I. Goldberg, F. Vöegtle, *Crown Ethers and Analogs*, Wiley, Chichester, U.K. (1989).
149. R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening, *Chem. Rev.*, 91, 1721 (1991).
150. B. G. Cox, J. Garcia-Rosas, H. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 1054 (1981).
151. C. Luca, I. Tănase, A-M. Joșceanu, *Aplicații ale chimiei supramoleculare*, Ed. Tehnică, Buc. (1996).
152. A. Popa, C. Luca, Gh. Mihăilă, *Compuși de incluziune*, Ed. Șt., Buc. (1992).
153. Tamai S., Oikawa H., Ohta M., Yamaguchi A., *Polymer*, 39(10), 1945, 1998.
154. Plumb J.B., Atherthon J.H., "Block Copolymers", Halstead Press, New York, cap.6, 1972.
155. Juliano P.C., "New Silicone Elastoplastics", *Tech. Information Ser.*, no. 74CRD172, General Electric Co., Schenectady, N.Y., 1974.
156. Noshay A., McGrath J.E., "Block Copolymers: Overview and Critical Survey", Academic Press, New York, 1977.
157. "Silicon-Based Polymer Science. A Comprehensive Resource.", ed. Ziegler J.M., Fearon F.W.G., *ACS Adv. Chem. Ser.* 224, Washington DC, 1990.
158. Yilgor I., McGrath J.E., Krukoni V., *Polymer Bulletin*, 12, 499, 1984.
159. Yilgor I., McGrath J.E., *Adv. Polym. Sci.*, 86, 1, 1988.
160. Szesztay M., Ghadir M., *Angew. Makromol. Chem.*, 209, 111, 1993.
161. Babu J.R., Sinai-Zingde G., Riffle J.S., *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, 31(7), 1645, 1993.

162. Arnold C.A., Summers J.D., Bott R.H., Taylor L.T., Ward T.C., McGrath J.E., SAMPE Proc., 32, 586, 1987.
163. Arnold C.A., Summers J.D., Bott R.H., Taylor L.T., Ward T.C., McGrath J.E., Polym. Prepr., ACS National Meeting, 28(2), 217, 1987.
164. Arnold C.A., Summers J.D., Chen Y.P., Chen D.H., Graybeal J.D., McGrath J.E., SAMPE Proc., 33, 960, 1988.
165. Arnold C.A., Summers J.D., Chen Y.P., Bott R., Chen D., McGrath J.E., Polymer, 30(6), 986, 1989.
166. Arnold C.A., Summers J.D., McGrath J.E., Polym. Eng. Sci., 29(20), 1413, 1989.
167. Konas M., Moy T.M., Rogers M.E., Shultz A.R., Ward T.C., McGrath J.E., J. Polym. Sci., Polym. Phys., 33, 1429, 1995.
168. Konas M., Moy T.M., Rogers M.E., Shultz A.R., Ward T.C., McGrath J.E., J. Polym. Sci., Polym. Phys., 33, 1441, 1995.
169. Lee H.R., Lee Y.D., J. Appl. Polym. Sci., 40, 2087, 1990.
170. Lai J.Y., Lee M.H., Chen S.H., Shyu S.S., Polymer J. (Tokyo), 26(12), 1360, 1994.
171. Tsutsumi N., Tsuji A., Horie C., Kiyotsukuri T., Eur. Polym. J., 24(9), 837, 1988.
172. Bott R.H., Summers J.D., Arnold C.A., Taylor L.T., Ward T.C., McGrath J.E., J. Adhesion, 23, 67, 1987.
173. Okui N., Magill H.J., Polymer, 18, 1152, 1977.
174. Li H.M., Magill H.J., Polymer, 19, 829, 1978.
175. Li H.M., Magill H.J., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 16, 1059, 1978.
176. "Rubber Modified Thermoset Resins", (ed.) Riew C.K., Gillham J.K., Adv. Chem. Ser., no. 208, ACS, Washington D.C., 1984.
177. Huang H.H., Orlor B., Wilkes G.L., Polymer Bulletin, 14, 557, 1985.
178. Xue-Hai Y., Nagarajan M.R., Grasel T.G., Gibson P.E., Cooper S.L., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 23, 2319, 1985.
179. Tyagi D., McGrath J.E., Wilkes G.L., Polym. Eng. Sci., 26(20), 1371, 1986.
180. Shi L.T., Thermochimica Acta, 166, 127, 1990.
181. Koton M.M., Arteniyeva V.H., Kuznetov Yu. P., Vysokomol. Soedin., 24(8), 589, 1987.

182. Wescott J.M., Yoon T.H., Kiefer I., Rodrigues D., Konas M., Polym. Prepr., 34, 1, 1993.
183. Lescanec R.L., Hajduk, D.A., Kim G.Y., Gan Y., Yin R., Gruner S.M., Hogen-Esch T.E., Thomas E.L., Macromolecules, 28, 3485, 1995.
184. Flory P.J., Crescenzi V., Mark J.E., J. Am. Chem. Soc., 86, 141, 1964.
185. Hasegawa H., Hashimoto T., Macromolecules, 18, 589, 1985.
186. Furuzono T., Senshu K., Kishida A., Matsumoto T., Akashi M., Polymer J. (Tokyo), 29(2), 201, 1997.
187. Chen X., Lee H.F., Gardella J.A., Macromolecules, 24, 4601, 1993.
188. Mittlfehldt E.R., Gardella J.A., Appl. Spectrosc., 43, 1172, 1999.
189. Castner D.G., Ratner B.D., Grainger D.W., Kim S.W., Okano T., Suzuki K., Briggs D., Nakahama S., J. Biomater. Sci., Polym. Ed., 3, 463, 1992.
190. Annis B.K., Schwark D.W., Reffner J.R., Thomas E.L., Wunderlich B., Makromol. Chem., 193, 2589, 1992.
191. Jinnai H., Nishikawa Y., Koga T., Hashimoto T., Macromolecules, 28, 4782, 1995.
192. Furukawa N., Yamada Y., Furukawa M., Yuasa M., Kimura Y., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 35(11), 2239, 1997.
193. Yamada Y., Furukawa N., Polymer J. (Tokyo), 29(11), 923, 1997.
194. McGrath J.E., Dunson D.L., Mecham S.J., Hedrick J.L., Adv. Polym. Sci., 140, 61, 1999.
195. Lee H.J., Andrade J.D., in "Polymer Surface Dynamics", (ed.) Andrade J.D., Plenum Press, New York, 1987.
196. Lai J.Y., Lee M.H., Chen S.H., Shyu S.S., Polymer J. (Tokyo), 26(12), 1360, 1994.
197. Stern S.A., Vaidyanathan R., Pratt J.R., J. Membr. Sci., 49(1), 1, 1990.
198. Mecham S.J., Rogers M.E., Kim Y., McGrath J.E., Polym. Prepr., 34(2), 628, 1993.
199. Tsujita Y., Yoshimura K., Yoshimizu H., Takizawa A., Kinoshita T., Furukawa M., Yamada Y., Wada K., Polymer, 34(12), 2597, 1993.
200. Yamada Y., Furukawa N., Tujita Y., High Perform. Polym., 9(2), 145, 1997.
201. Svetlichnyi V.M., Denisov V.M., Kudryavstev V.V., Polotskaya G.A., Kuznetsov Y.P., Proc. Eur. Tech. Symp. 2nd, (ed.) Abadie M.J., Sillion B., Elsevier, Amsterdam, 525, 1991.

202. Kawakami Y., Yu S.P., Abe T., *Polymer J. (Tokyo)*, 24(10), 1129, 1992.
203. Mecham S.J., Sekharipuram V.N., Rogers M.E., Meyer G.W., Kim Y., McGrath J.E., *Polym. Prepr.*, 35(2), 803, 1994.
204. Lai Y.J., Lee M.H., Chen S.H., Shyu S.S., *Polymer J. (Tokyo)*, 26(12), 1360, 1994.
205. Lai Y.J., Li S.H., Lee K.R., *J. Membr. Sci.*, 93(3), 273, 1994.
206. Li Y., Wang X., Ding M., Xu J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 61(5), 741, 1996.
207. Chen S.H., Lee M.H., Lai Y.J., *Eur. Polym. J.*, 32(12), 1403, 1996.
208. Schauer J., Sysel P., Marousek V., Pientka Z., Pokorny J., Bleha M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 61(8), 1333, 1996.
209. Kononova S.V., Kuznetsov Y.P., Apostel R., Paul D., Schwarz H.H., *Angew. Makromol. Chem.*, 237, 45, 1996.
210. Langsam M., in "Polyimides: Fundamentals and Applications", (ed.) Ghosh M.K., Mittal K.L., Marcel Dekker, 697, 1996.
211. Cassidy P.C., Fawcett N.C., in "Encyclopedia of Chemical Technology", (ed.) Grayson M.E., Wiley, New York, 18, 704, 1982.
212. Verbicky J.W. Jr., in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", (ed.) Mark H.F., Bikales N.M., Overberger C.G., Menges G., Wiley, New York, 12, 364, 1988.
213. Arnold C.A., Summers J.D., Chen D., Chen Y.P., McGrath J.E., *Polym. Prepr.*, 29(1), 349, 1988.
214. Wescott J.M., Yoon T.H., Rodrigues D., Kiefer L.A., Wilkes G.L., McGrath J.E., *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, A31(8), 1071, 1994.
215. Nelson G.L., *Fire and Polymer II ACS Symp. no. 599*, 1995.
216. Sysel P., Hynek V., Sipek M., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 63, 53, 1998.
217. Hurd C.B., *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 364, 1946.
218. Harris F.W., Norris S.O., Lanier L.H., Reinhardt B.A., Case R.D., Varaprath S., Padaki S.M., Torres M., Feld W.A., "Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications", vol. 1, Plenum N.Y., 1984.
219. Hurd C.B., *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 364, 1946.
220. Zhang R., Pinhas A.R., Mark J.E., *Polym. Prepr.*, 39(1), 575, 1998.
221. Wilson A.M., "Thin Solid Films", 83, 145, 1981.

222. Chen S. H., Lee M.H., Yuin Y., *Eur. Polym. J.*, 32(12), 1403, 1996.
223. Hedrick J.L., Brown H.R., Volksen W., Sanchez M., Plummer C.J.G., Hilbern J.B., *Polymer*, 38(3), 605, 1997.
224. Bowens A.D., Robertson M.A.F., Riffle J.S., *Polym. Prepr.*, 39(1), 569, 1998.
225. Juliano P.C., " New Silicone Elastoplastics", *Tech. Information Ser.*, no. 74CRD172, General Electric Co., Schenectady, N.Y., 1974.
226. Mulvaney J.E., Marvel C.S., *J. Polym. Sci.*, 50, 541, 1961.
227. Mulvaney J.E., Marvel C.S., *J. Polym. Sci.*, 50, 541, 1961.
228. Bowens A.D., Robertson M.A.F., Riffle J.S., *Polym. Prepr.*, 39(1), 569, 1998.
229. Mopsik F. I., Broadhurst M.G., *J. Appl. Phys.*, 46, 4204, 1975.
230. Miyazaki, S. – Thermal and stress cycling effects and fatigue properties of Ni-Ti alloys, in *Eng.Asp.Shape Mem.All.* (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, 394-413.
231. Yinong Liu, Galvin, S.P. – Criteria for pseudoelasticity in near-equiatomic NiTi shape memory alloys, *Acta mater.*, 45, 1997, 4431-4439.
232. Wang, F.E., DeSavage, B.F., Buehler, W.F. and Hosler, W.R. – The irreversible critical range in the TiNi transition, *Journal of Applied physics*, 39, 1968, 2166-2175.
233. Wu, S.K., Khachaturian, A.G. and Wayman, C.M. – Superstructure of interstitial ordering of oxygen in TiNi alloys, *Acta metall.*, 36, 1988, 2065-2070.
234. Wu, S.K. and Wayman, C.M. – Interstitial ordering of hydrogen and oxygen in TiNi alloys, *Acta metall.*, 36, 1988, 1005-1013.
235. Michal, G.M., Moine, P. and Sinclair, R. – Characterization of the lattice displacement waves in premartensitic TiNi, *Acta metall.*, 30, 1982, 125-138.
236. Kudoh, Y., Tokonami, M., Myiazaki, S. and Otsuka, K. – Crystal structure of the martensite in Ti-49.2 at.% Ni alloy analyzed by the single crystal X-ray diffraction method, *Acta metall.*, 33, 1985, 2049-2056.
237. Golestaneh, A.A. and Carpenter, J.M. – Study of martensitic transformation in shape-memory Nitinol alloy by time-of-flight neutron diffraction techniques, *Acta metall.*, 38, 1990, 1291-1305.
238. Moberley, W.J. and Melton, K.N. – Ni-Ti-Cu shape memory alloys, *Eng.Asp.Shape Mem.All.* (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, 46-57.

239. Lindquist, P.G. and Wayman, C.M. – Shape memory transformation and transformation behavior of martensitic Ti-Pd-Ni and Ti-Pt-Ni alloys, *Eng.Asp.Shape Mem.All.* (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, 58-68.
240. Otsuka, K., Oda, K., Ueno, Y., Piao, M., Ueki, T. and Horikawa, H. – The shape memory effect in a Ti₅₀Pd₅₀ alloy, *Scripta metall. mater.*, 29, 1993, 1355-1358.
241. Moine, P., Michal, G.M. and Sinclair, R. – A morphological study of “premartensitic” effects in TiNi, *Acta metall.*, 30, 1982, 109-123.
242. Easton, D.S. and Koch, C.C. – Tensile properties of superconducting composite conductors and Nb-Ti alloys at 4.2⁰K, *Shape Mem. Eff. All.*, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, 431-444.
243. Duerig, T.W., Albrecht, J., Richter, D. and Fisher, P. – Formation and reversion of stress-induced martensite in Ti-10V-2Fe-3Al, *Acta metall.*, 30, 1982, 2161-2172.
244. Wu, M.H. – Cu-based shape memory alloys, *Eng.Asp.Shape Mem.All.* (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, 69-88.
245. Guenin, G. – Mémoire de forme et alliages cuivreux, *Trait. therm.*, 234, 1990, 21-26.
246. Pearson, W.B. – A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Vol.4, (Raynor, G.V., editor), International Series of Monographs on Metal Physics and Physical Metallurgy, Pergamon Press, New York, 1958, 327-331.
247. Swann, P.R. and Warlimont, H. – The electron metallography of copper-aluminium martensite, *Acta metall.*, 11, 1963, 511-527.
248. Trieb, L. and Veith, G. – Kinetics of short range order in α -CuAl alloys, *Acta metall.*, 26, 1978, 185-196.
249. Lefeber, I. and Delaey, L. – The long period superlattice phases in tempered copper-aluminium martensite, *Acta metall.*, 20, 1972, 797-802.
250. Wu, S.K. and Wayman, C.M. – Interstitial ordering of hydrogen and oxygen in TiNi alloys, *Acta metall.*, 36, 1988, 1005-1013.
251. Otsuka, K., Wayman, C.M., Nakai, K., Sakamoto, H. and Shimizu, K. – Superelasticity effects and stress-induced martensitic transformations in Cu-Al-Ni alloys, *Acta metall.*, 24, 1976, 207-226.

252. Lindquist, P.G. and Wayman, C.M. – Shape memory transformation and transformation behavior of martensitic Ti-Pd-Ni and Ti-Pt-Ni alloys, Eng.Asp.Shape Mem.All. (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, 58-68.
253. Okamoto, K., Ichinose, S., Morii, K., Otsuka, K. and Shimizu, K. – Crystallography of $\beta_1' \rightarrow \gamma_1'$ stress-induced martensitic transformations in a Cu-Al-Ni alloy, Acta metall., 34, 1986, 2065-2073.
254. Ichinose, S., Funatsu, Y. and Otsuka, K. – Type II deformation twinning in γ_1' martensite in a Cu-Al-Ni alloy, Acta metall., 33, 1985, 1613-1620.
255. Xu, H.M., Tan, S., Roy, S.N., Kim, K.H. and Müller, I. – The thermomechanical behaviour of Cu-Al-Ni single crystals with shape memory, Advanced Materials and Processes, (Exner, H. and Schumacher, V., eds.), Informationsgesellschaft Verlag, 1990, 1357-1362.
256. Kato, H., Dutkiewicz, J. and Miura, S. – Superelasticity and shape memory effect in Cu-23 at.%Mn alloy single crystals, Acta metall.mater., 42, 1994, 1359-1365.
257. Sugimoto, K., Kamei, K. and Nakaniwa, M. – Cu-Al-Ni-Mn: a new shape memory alloy for high temperature applications, Eng.Asp.Shape Mem.All. (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, 89-95.
258. Morris, M.A. and Lipe, T. – Microstructural influence of Mn additions on thermoelastic and pseudoelastic properties of Cu-Al-Ni alloys, Acta metall.mater., 42, 1994, 1583-1594.
259. Huang, Yuan-Ti and Ho Ming-Ko – A study of preferred orientation of martensite and shape change during phase transformation in Cu-Al-Ni-Mn alloy, Acta metall.mater., 40, 1992, 495-499.
260. Eucken, S., Kobus, E. and Hornbogen, E. – Tensile and shape memory behaviour of a high temperature Cu-Al-Ni-Mn-Ti alloy, Progr.Shape Mem.All., (Eucken, S. ed.), DGM-Informationsgesellschaft Verlag, Bochum, 1992, 47-62.
261. Kennon, N.F. and Dunne, D.P. – Shape strains associated with thermally-induced and stress-induced martensite in a Cu-Al-Ni shape memory alloy, Acta metall., 30, 1982, 429-435.
262. Donovan, D.W., Barsch, G.R., Parigborn, R.N. and Finlayson, T.R. – X-ray of the martensite transformation in an indium-thallium alloy, Acta metall., 42, 1994, 1985-1996.

263. Kraus, G. jr. – Structure of austenite produced by reverse transformation, *Acta metall.*, 11, 1963, 499-509.
264. Lovey, F.C. and Torra, V. – Shape memory in Cu-based alloys: phenomenological behavior at the mesoscale level and interaction of martensite transformation with structural defects in Cu-Zn-Al, *Progress in Materials Science*, 44, 1999, 189-289.
265. Morton, A.J. – The γ -phase regions of the Cu-Zn, Ni-Zn and Pd-Zn binary systems, *Acta metall.*, 27, 1979, 863-867.
266. Chakravorty, S. and Wayman, C.M. – Electron microscopy of internally faulted Cu-Zn-Al martensite, *Acta metall.*, 25, 1977, 989-1000.
267. Rios-Jara, D. and Guenin, G. – On the characterization and origin of the dislocations associated with the two way memory effect in Cu-Zn-Al thermoelastic alloys – II. The model of the formation of dislocations, *Acta metall.*, 35, 1987, 121-126.
268. Adachi, K., Perkins, J. and Wayman, C.M. – Type II twins in self-accommodating martensite plate variants in a Cu-Zn-Al shape memory alloy, *Acta metall.*, 34, 1986, 2471-2485.
269. Stobbs, W.M. and Wood, J.V. - A rapidly solidified marmem alloy, *Acta metall.*, 27, 1979, 575-584.
270. Adachi, K., Perkins, J. and Wayman, C.M. – The crystallography and boundary structure of interplate-group combinations of 18R martensite variants in Cu-Zn-Al shape memory alloys, *Acta metall.*, 36, 1988, 1343-1364.
271. Rios-Jara, D. and Guenin, G. – On the characterization and origin of the dislocations associated with the two way memory effect in Cu-Zn-Al thermoelastic alloys – I. Quantitative analysis of the dislocations, *Acta metall.*, 35, 1987, 109-119.
272. Velten, B. – Methods for characterization of transformation–and shape memory properties, *Progr.Shape Mem.All.*, (Eucken, S. ed.), DGM-Informationsgesellschaft Verlag, Bochum, 1992, 23-46.
273. Amengual, A., Garcias, F., Marco, F. Segui, C. and Torra, V. – Acoustic emission of the interface motion in the martensitic transformation of Cu-Zn-Al shape memory alloy, *Acta metall.*, 36, 1988, 2329-2334.
274. Bujoreanu, L.G., Stanciu, S., Craus, M.L. și Dia, V. – Studiul unui AMF experimental de tip Cu-Zn-Al. Analiza metalografică optică, difractometrică și la

tracțiune a efectelor produse de tratamentul termic secundar (II), *Metalurgia*, 49, 1997, nr. 1, 99-107.

275. Stoiber, J., Gotthardt, R. and Van Humbeeck, J. – Interface reactions during martensitic transformation in Cu-Zn-Al shape memory alloys, *Adv.Mater.Proc.*, (Exner, H. and Schumacher, V., eds.), Informationsgesellschaft Verlag, 1990, 1369-1374.

276. Xu, H. and Müller, I. – Three different ways to influence the hysteresis in shape memory alloys, *Adv.Mater.Proc.*, (Exner, H. and Schumacher, V., eds.), Informationsgesellschaft Verlag, 1990, 1363-1368.

277. Miura, S., Morita, Y. and Nakanishi, N. – Superelasticity and shape memory effect in Cu-Sn alloys, *Shape Mem. Eff. All.*, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, 389-405.

278. Stoiber, J., Gotthardt, R. and Van Humbeeck, J. – Interface reactions during martensitic transformation in Cu-Zn-Al shape memory alloys, *Adv.Mater.Proc.*, (Exner, H. and Schumacher, V., eds.), Informationsgesellschaft Verlag, 1990, 1369-1374.

279. Wield, D.W. and Gillan, E. – Deformation behaviour of Cu-Zn-Si alloys close to their martensitic transformation temperature, *Acta metall.*, 25, 1977, 725-733.

280. Rodriguez, C. and Brown, L.C. – The mechanical properties of SME alloys, *Shape Mem. Eff. All.*, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, 29-58.

281. Ortin, J. and Planes, A. – Overview No. 68. Thermodynamic analysis of thermal measurements in thermoelastic martensitic transformations, *Acta metall.*, 36, 1988, 1873-1889.

282. Scarsbrook, K. and Stobbs, W.M. – The martensitic transformation behaviour and stabilization of rapidly quenched Cu-Zn-Al ribbons, *Acta metall.*, 37, 1987, 47-56.

283. Bujoreanu, L.G., Craus, M.L., Rusu, I., Stanciu, S. and Sutiman, D. – On the β_2 to α phase transformation in a Cu-Zn-Al-based shape memory alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 278, 1998, ISSN 0925-8388, 190-193.

284. Bujoreanu, L.G., Craus, M.L., Stanciu, S. and Dia, V. – Thermally and stress induced changes in three phase structure of Cu-Zn-Al-Fe shape memory alloy, *Materials Science and Technology*, 16, 2000, ISSN 0267-0826, June, 612-616.

285. Meyerhoff, R.W. and Smith, J.F. – The thallium-indium phase diagram as a function of composition, temperature and pressure, *Acta metall.*, 11, 1963, 529-536.

286. Bujoreanu, L.G., Dia, V., Drăgulănescu, Elena și Roșescu, G. – Tehnologie și utilaje de obținere a unor aliaje cu memoria formei. Vol.II, Editura Științifică “Fundatia Metalurgia Română”, București, 1999, ISBN 973-98314-8-6.
287. Bujoreanu, L.G., Stanciu, S., Craus, M.L. și Dia, V. – Studiul unui AMF experimental de tip Cu-Zn-Al. Analiza metalografică optică, difractometrică și la tracțiune a efectelor produse de tratamentul termic secundar (II), *Metalurgia*, 49, 1997, nr. 1, 99-107.
288. Miura, S., Morita, Y. and Nakanishi, N. – Superelasticity and shape memory effect in Cu-Sn alloys, *Shape Mem. Eff. All.*, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, 389-405.
289. Velten, B. – Methods for characterization of transformation–and shape memory properties, *Progr.Shape Mem.All.*, (Eucken, S. ed.), DGM-Informationsgesellschaft Verlag, Bochum, 1992, 23-46.
290. Melton, K.N. – General applications of SMA’s and smart materials, *Shape Mem.Mater.*, (Otsuka, K. and Wayman, C.M., eds.), Cambridge University Press, 1998, 220-239.
291. Cydzik, E. – The design of electrical interconnection systems with shape memory, *Eng.Asp.Shape Mem.All.* (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, 149-157.
292. Harrison, J.D. and Hodgson, D.E. – Use of Ti-Ni in mechanical and electrical connectors, *Shape Mem. Eff. All.*, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, 517-523.
293. Pops, H. – Manufacture of integrated circuit package, *Shape Mem. Eff. All.*, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, 525-536.
294. Borden, T. – Shape memory alloy fastener rings, *Eng.Asp.Shape Mem.All.* (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, 158-169.
295. McDonald Schetky, L. - Shape memory alloy applications in space systems, *Eng.Asp.Shape Mem.All.* (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, 170-177.
296. Duerig, T.W., Stöckel, D. and Keeley, A. – Actuator and work production devices, *Eng.Asp.Shape Mem.All.* (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, 181-194.

297. Tautzenberger, P. – Thermal actuators: a comparison of shape memory alloys with thermostatic bimetals and wax actuators, Eng.Asp.Shape Mem.All. (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, 207-218.
298. Van Humbeeck, J. and Stalmans, R. – Characteristics of shape memory alloys, Shape Mem.Mater., (Otsuka, K. and Wayman, C.M., eds.), Cambridge University Press, 1998, 149-183.
299. Van Moorleghe, W. and Otte, D. – The use of shape memory alloys for fire protection, Eng.Asp.Shape Mem.All. (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, 295-302.
300. Weynant, E. et Barreau G. – Nouvelles applications industrielles d’alliages à mémoire de forme (Cu-Zn-Al), Trait.therm., 57-62.
301. Fisher, S.M. – In line anti-scald safety valve, Eng.Asp.Shape Mem.All. (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, 303-314.
302. Todoroki, T. – Shape memory sensor and actuator for air conditioning, Eng.Asp.Shape Mem.All. (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, 315-329.
303. Ohkata, I. and Suzuki, Y. – The design of shape memory alloy actuators and their applications, Shape Mem.Mater., (Otsuka, K. and Wayman, C.M., eds.), Cambridge University Press, 1998, 240-266.
304. Eucken, S. and Otto, G. – Rapid solidification of NiTi shape memory alloys, Progr.Shape Mem.All., (Eucken, S. ed.), DGM-Informationsgesellschaft Verlag, Bochum, 1992, 277-289.
305. Stanciu, S., Bujoreanu, L.G. ;I Dia, V. – Cercetări experimentale privind elaborarea și comportamentul de memoria formei ale unei alame aliate, Simpozionul științific TEHNOMUS, Ediția a-VIII-a, Universitatea „Ștefan cel Mare”, Suceava, Volumul „Ingineria materialelor și tehnologii neconvenționale”, 1995, 85-91.
306. Eucken, S. and Hornbogen, E. –Titanium additions in β -CuZn shape memory alloys, Progr.Shape Mem.All., (Eucken, S. ed.), DGM-Informationsgesellschaft Verlag, Bochum, 1992, 213-224.

307. Ienciu, M., Chircă D., Moldovan, P., Cristea, Lidia și Cincă, L. – Cercetări experimentale asupra aliajelor cu efect de memorie a formei, *Metalurgia*, 37, 1985, Nr. 10, 533-536.
308. Rapaciolli, R., Chandrasekaran, M., Ahlers, M. and Delaey, L. – The rubberlike behavior in Cu-Zn-Al martensite single crystals, *Shape Mem. Eff. All.*, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, 385-388.
309. Rapaciolli, R. and Ahlers, M. – The influence of short-range disorder on the martensitic transformation in Cu-Zn and Cu-Zn-Al alloys, *Acta metall.*, 27, 1979, 777-784.
310. Zhang, Y. and Hornbogen, E. – Effects of plastic deformation of β -CuZnAl shape memory alloys in martensitic transformation cycles $\beta \rightarrow \alpha$, *Progr. Shape Mem. All.*, (Eucken, S. ed.), DGM-Informationsgesellschaft Verlag, Bochum, 1992, 141-154.
311. Stöckel, D. – Shape memory actuators for automotive applications, *Eng. Asp. Shape Mem. All.* (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, 283-294.
312. Hodgson, D.E. – Using shape memory for proportional control, *Eng. Asp. Shape Mem. All.* (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, 362-366.
313. Goldstein, D. and Weiner, E.A. – A shape memory arming device, *Eng. Asp. Shape Mem. All.* (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, 356-361.
314. Yaeger, J.R. – Electrical actuators: alloy selection, processing and evaluation, *Eng. Asp. Shape Mem. All.* (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, 219-233.
315. Waram, T. – Design principles for Ni-Ti actuators, *Eng. Asp. Shape Mem. All.* (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, 234-244.