



ACADEMIA ROMANA
Institutul de Chimie Macromoleculara
"PETRU PONI"

Aleea Grigore Ghica Voda, nr. 41A
700487 Iasi, Romania
Tel.: 0232-217454; *260332, *260334

“Materiale inteligente dezvoltate prin inginerie macromoleculara cu raspuns cromatic variat la stimuli externi”

Etapa 3 (anul 2019)

R E Z U M A T

Contract de finantare pentru executie proiecte

nr. **66 /2017**, cod **PN-III-P4-ID-PCE-2016-0708**, acronim **SMARTCrom**
incheiat intre

Institutul de Chimie Macromoleculara “Petru Poni” (ICMPP) Iasi
si
**Unitatea Executivă pentru Finanțarea Învățământului Superior, a Cercetării,
Dezvoltării și Inovării (UEFISCDI) - Bucuresti**

GRUP DE LUCRU:

Dr. habil Mariana-Dana Damaceanu – **Director de proiect**
Dr. Maria Bruma - **Cercetator cu experienta**
Dr. Ion Sava - **Cercetator cu experienta**
Dr. Irina Butnaru, **Cercetator PostDoc**
Dr. Catalin-Paul Constantin, **Cercetator PostDoc**
Dr. Mihai Asandulesa - **Cercetator PostDoc**
Andra-Elena Bejan - **Doctorand**
Adriana-Petronela Chiriac – **Doctorand**

Responsabil proiect,
Dr. habil Mariana-Dana DAMACEANU

REZUMAT

Etapa III, anul 2019 a proiectului *SMARTCrom* a avut drept **obiectiv** dezvoltarea prin inginerie macromoleculara de materiale inalt performante cu raspuns cromatic la ionii metalici sau potentialul electric. Pentru indeplinirea acestui obiectiv s-a recurs la sinteza a noua polimeri cu proprietati electrocrome, a patru polimeri cu proprietati ionocrome si a trei polimeri care contin doi sau chiar trei dintre receptorii ionocromi, fotocromi sau electrocromi, in scopul obtinerii de materiale inteligente cu raspuns cromatic la doi sau chiar trei stimuli externi. De asemenea, s-a recurs la investigarea caracteristicilor polimerilor sintetizati, cu accent pe stabilirea relatiei structura-proprietate si a performantelor electrocrome/ionocrome. Polimerii au fost obtinuti plecand de la monomeri noi, pe care s-a grefat un receptor electrocrom de tip trifenilamina sau heterociclic - carbazol sau fenoxazina, sau un receptor ionocrom de tipul bipyridilaminei. Monomerii sintetizati au fost caracterizati din punct de vedere structural prin tehnici spectrale ca RMN si FTIR, care au confirmat structura acestora. Plecand de la monomerii care contin receptorul electrocrom/ionocrom s-au obtinut 3 serii de polimeri electrocromi si 1 serie de polimeri ionocromi. Sinteza lor s-a realizat prin reactia de policondesare dintre o diamina continand receptorul electrocrom/ionocrom cu diferite dianhidride aromatice comerciale, ca ODPA, BTDA, 6FDA, BPDA sau PMDA. Reactia de policondensare a fost condusa in solutie, in doua trepte, prima la temperatura camerei cu formarea de acid poliamidic intermediar, iar a doua la temperatura ridicata, cand are loc procesul de ciclodeshidratare la structura poliimidica. Caracterizarea structurala a polimerilor electrocromi/ionocromi astfel obtinuti s-a realizat prin tehnici specifice, ca FTIR si RMN. Toti polimerii sintetizati au fost prelucrati in filme foarte subtiri (acoperiri) pe diferite suporturi folosind solutii diluate de polimeri. S-a folosit atat tehnica turnarii directe, cat si tehnica spin-coating, la o viteza de rotatie de 1000 rpm. Filmele obtinute au fost utilizate pentru diferite studii, cum ar fi cele de microscopie optica pentru evaluarea morfologiei, voltametrie ciclica sau spectroscopie UV-Vis si de fluorescenta, pentru evaluarea proprietatilor electronice, optice, etc. Stabilitatea termica a polimerilor electrocromi/ionocromi este ridicata, valorile temperaturilor initiale de descompunere si de tranzitie sticloasa fiind comparabile cu cele gasite pentru polimerii suport corespunzatori raportati in Etapa I. Descompunerea lor are loc intr-o singura treapta, valorile temperaturii initiale de descompunere fiind gasite in intervalul 340-502°C. Temperatura de tranzitie sticloasa (T_g) inregistrata din curbele DSC a fost gasita in domeniul 260-340°C, fiind semnificativ mai ridicata comparativ cu a polimerilor suport. Spectrele de absorbtie UV-Vis ale polimerilor electrocromi sunt caracterizate de prezenta a doua benzi, una datorata tranzitiilor $\pi-\pi^*$ din ciclurile benzenice, imidice si unitatile cromofore si una provenita din absorbtia segmentelor conjugate de lant ce contin unitatea cromofora. Polimerii pe baza de trifenilamina au prezentat o fluorescenta complet stinsa in solutie, in timp ce polimerii continand receptorii electrocromi de tip fenoxazina sau carbazol au prezentat o fluorescenta foarte slaba. Efectul ionocrom a fost investigat prin spectroscopie de

absorbție UV-Vis și voltametrie ciclică pentru diferiți ioni metalici, ca Zn^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} , Hg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} sau Fe^{3+} . Polimerii ionocromi și-au modificat selectiv spectrele de absorbție UV-Vis în funcție de natura ionului metalic și arhitectura macromoleculară. Prezența ionilor metalici a influențat capacitatea de oxidare a receptorului ionocrom, constând în deplasări la potențiale mai mari a maximumului corespunzător procesului de oxidare a unității de bipiridilamină, concomitent cu creșterea curenților. S-a tras concluzia că influența naturii catenei polimerice asupra răspunsului ionocrom este determinanta în termeni de selectivitate. Efectul electrocrom a fost pus în evidență atât prin voltametrie ciclică, cât și prin înregistrarea diagramelor spectro-electrochimice. S-a constatat că fiecare dintre receptorii pentru potențialul electric greșii pe catena polimerică induce un comportament electrocrom specific. Pentru polimerul fenoxazinic, efectul electrocrom a fost obținut la 0,8 V, pentru cel pe baza de trifenilamină la 1 V, în timp ce polimerul pe baza de carbazol a necesitat o tensiune de 1,2 V pentru a da un răspuns electrocrom. Contrastul de culoare cel mai bun s-a obținut în cazul polimerului conținând trifenilamină ca receptor electrocrom, când a avut loc tranziția reversibilă de culoare de la incolor la albastru. Ca atare, acesta este cel mai bun candidat pentru utilizare în construcția de ferestre inteligente menite să salveze consumul de energie și să sporească confortul nostru de zi cu zi. În dorința de a obține materiale inteligente cu răspuns cromatic la doi sau chiar trei stimuli externi, s-a recurs la sinteza a trei copolimeri care conțin doi receptori, respectiv fotocrom și ionocrom sau ionocrom și electrocrom, sau trei receptori, respectiv fotocrom, ionocrom și electrocrom. S-a constatat că răspunsul ionocrom al copolimerilor este mai bun decât cel al polimerilor care conțin același receptor ionocrom. Și efectul electrocrom a fost mai bun, mai clar și mai stabil în cazul copolimerului conținând receptorul de tip carbazol comparativ cu polimerul corespunzător. În schimb, performanța procesului de fotoizomerizare *trans-cis* a copolimerilor conținând receptorul fotocrom de tip azobenzen a scăzut semnificativ comparativ cu a polimerilor corespunzători. Izomerizarea fotoindusă a azobenzenului conduce la modificări conformaționale ce generează un comportament unic de mișcare a lanțului polimeric, făcând posibilă producerea unor suprafețe micro- sau nanostructurate. De aceea, capacitatea de nanostructurare a suprafețelor filmelor unor polimeri cu răspuns fotocrom raportați în Etapa II a fost studiată la acțiunea radiației laser. S-au utilizat două densități de energie, 45 și respectiv, 10 mJ/cm², suprafața fiind iradiată cu 10 și respectiv, 100 de pulsuri. Măsurătorile AFM au indicat că structura polimerilor și condițiile de iradiere influențează în mod considerabil geometria suprafețelor.

O parte din rezultatele obținute pe parcursul derulării Etapei 3 a proiectului *SMARTCrom* au fost diseminate la 4 manifestări științifice, sub formă de 2 conferințe și 7 comunicări, a 7 lucrări publicate în reviste ISI sau BDI, precum și a 1 lucrare și 1 capitol de carte trimise la publicat. Mai mult, o parte din rezultate au fost incluse într-o teză de doctorat care a fost susținută de una dintre doctorandele echipei proiectului în octombrie 2019.