

## Raport Științific

**Obiective și activități realizate.** Toate activitățile obiectivelor propuse au fost realizate și sunt prezentate succint în acest raport.

**Obiectiv 3. Sinteza și caracterizarea unor copoliimide (CPI) solubile conținând diamine aliciclice (CHDA, DCHM)**

**Activități:** **3.1** Documentare științifică; **3.2** Purificarea monomerilor și solvenților; **3.3** Sinteza CPI solubile; **3.4** Confirmarea structurii CPI prin analiză elementală, spectroscopie IR și <sup>1</sup>H-NMR; **3.5** Caracterizarea CPI în stare solidă: stabilitate termică (ATG, DSC), proprietăți mecanice (DMA), proprietăți dielectrice, investigarea morfologiei filmelor (AFM, EDAX); **3.6** Caracterizarea CPI în soluție: comportarea la curgere și proprietăți viscoelastice.

### 3.1. Documentare științifică

**Premise științifice în baza analizei literaturii de specialitate [ referințe de literatură - RS sintetic ]:**

**Copolimerizarea** este considerată cea mai permisivă și de succes metodă pentru schimbări sistematice efective în proprietățile polimerilor. Combinarea prin *copolimerizare* de monomeri rigizi și flexibili (aromatici, aliciclici, alifatici) poate fi folosită pentru a controla proprietățile mecanice și termice ale unui polimer, conform cerințelor specifice aplicațiilor de înaltă performanță.

În general: *\*copoliimidele pe bază de diamine aliciclice* sunt dificil de obținut din cauza bazicității mari a acestora care determină formarea complexului de sare; *\*copoliimidele pe bază de dianhidride aliciclice* se obțin mai ușor, exemplu fiind dianhidrida acidului biciclo[2,2,2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxilic (BOCA), respectiv dianhidrida acidului biciclo [2,2,2]- octan -2,3,5,6-tetracarboxilic care, în combinație cu diaminele aromatice, au o reactivitate mai mare decât anhidrida piromelică (PMDA).

**Referitor la proprietățile poliimidelor,** s-a observat că:

- **introducerea de unități aliciclice în structură**

*\* crește solubilitatea* poliimidei în solvenți organici uzuali și conduce la filme fără culoare, din cauza absenței interacțiunilor intra-/inter-moleculare sau a diminuării drastice a acestora; *\* menține stabilitatea termică* a poliimidei comparabilă cu a celor aromatice (deși temperatura inițială de degradare termică *scade ușor*); *\* menține temperatura de tranziție sticloasă, T<sub>g</sub>*, fără variații sistematice în raport cu PI aromatice; *\* scade constanta dielectrică* prin creșterea caracterului alifatic, datorită hidrofobității grupărilor aliciclice, a polarității scăzute a acestora și, respectiv, inducerii unui efect de diluție al grupărilor polare; *\* îmbunătățește permeabilitatea și selectivitatea filmelor*;

- **introducerea de unități fluorurate în structură** - puntea 6F, substituienții trifluorometil, etc.

*\* îmbunătățește solubilitatea, \* crește transparența, \* scade constanta dielectrică* (reduce interacțiunile dintre lanțuri prin împiedicări sterice).

### 3.2. Purificarea monomerilor și solvenților

CPI sintetizate în această etapă sunt polimeri parțial alifatici *derivați de la perechi de dianhidride și diamine de tip aliciclic și aromatic*. Purificarea materialelor utilizate pentru sinteze s-a realizat prin diferite metode, prezentate în Tabelul 1.

**Tabelul 1.** Materiale utilizate în sinteza copoliimidelor propuse și metodele de purificare

Denumirea chimică	Firma	Acronim	Metoda de purificare
N-metil-2-pirolidona	Aldrich	NMP	uscare pe CaH <sub>2</sub> și distilare în vacuum la 10mmHg
dianhidrida acidului biciclo[2,2,2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxilic	Aldrich	BOCA	recristalizare din anhidridă acetică și uscare în vacuum la 160 °C; p.t. = 248 °C
dianhidrida (hexafluoroisopropiliden)diftalică	Aldrich	6FDA	recristalizare din anhidridă acetică și uscare în vacuum la 160 °C; p.t. = 244 °C
dianhidrida acidului 4,4'-bifeniltetracarboxilic	Aldrich	BPDA	recristalizare din anhidridă acetică și uscare în vacuum la 160 °C; p.t. = 301 °C
4,4'-oxidianilina	Aldrich	ODA	recristalizare din etanol; p.t. = 189 °C
trans-1,4-ciclohexan-diamina	Aldrich	CHDA	recristalizare din n-hexan; p.t. = 70 °C
4,4'-metilenebis(ciclohexilamina)	Aldrich	DCHM	recristalizare din n-hexan; p.t. = 45-46°C

**3.3. Sinteza CPI solubile** S-au sintetizat: patru CPI parțial aliciclice solubile și transparente conținând ca monomeri aliciclici dianhidrida BOCA și diaminele CHDA sau DCHM. Copolimerii au fost obținuți prin reacția de policondensarea a unor cantități echimoleculare de diamină și dianhidridă, în condiții anhidre, utilizând NMP ca solvent. Reacția a decurs în două trepte, cu formarea acidului poliamic (PAA) în prima etapă și imidizarea termică în soluție a PAA la forma de CPI (8h la 195 °C), în a doua etapă. Strategia de sinteză anticipează un sinergism între efectele induse de:

*\*metoda de sinteză* - *copolimerizare* de monomeri rigizi și flexibili - pentru a perturba simetria și regularitatea catenei polimere și a controla proprietățile termice și mecanice ale PI;

*\*modificările structurale ale catenei de bază* prin *încorporarea de*

- *monomeri aliciclici* - *\*BOCA* - moleculă rigidă, simetrică - crește solubilitatea (prin reducerea interacțiunilor slabe polimer-polimer) și conservă stabilitatea termică (datorită legăturii multiple din structura aliciclică); *\*CHDA*- structură izomeră - distruge liniaritatea lanțului, mărește distanța dintre lanțuri, reduce energia de rotație, micșorează temperatura de înmuiere și/sau T<sub>m</sub>/T<sub>g</sub>, crește puterea de penetrare a solventului în polimer; *\*DCHM* - moleculă mare, simetrică - induce flexibilitate;

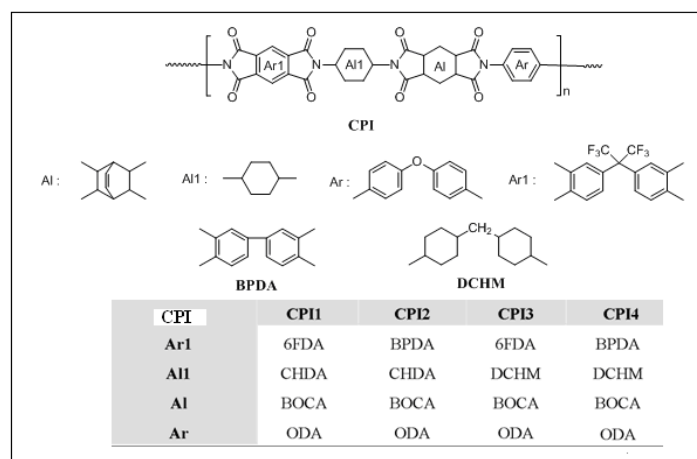
- *grupe voluminoase / legături flexibile* (-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -O-) - care introduc în lanțul polimeric "îndoituri" ce micșorează rigiditatea, inhibă împachetarea, reduc interacțiunile intermoleculare, slăbesc intensitatea culorii galbene, cresc solubilitatea.

### 3.4. Confirmarea structurii CPI prin analiză elementală, spectroscopie IR și <sup>1</sup>H-NMR.

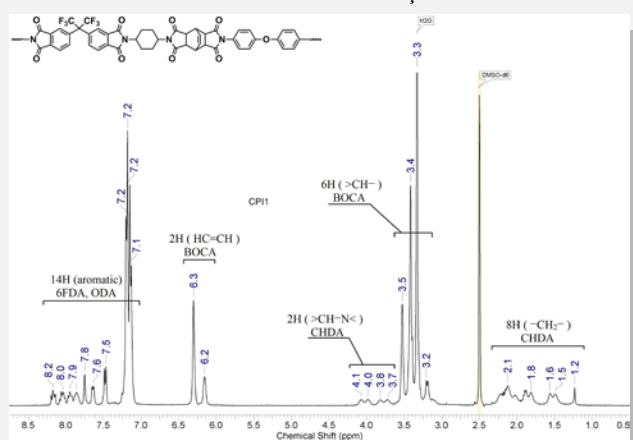
**Spectrele IR** ale CPI1-CPI4 arată:

*\* prezența picurilor de absorbție caracteristice pentru :* *structura imidică* la aprox. 1774cm<sup>-1</sup> și 1710 cm<sup>-1</sup> (vibrații de întindere simetrice și asimetrice ale C=O imidic), la aprox. 1380cm<sup>-1</sup> (vibrație de întindere ale C-N în ciclul imidic) și aprox. 740 cm<sup>-1</sup> (vibrație de deformare a ciclului imidic); *structura aromatică* la aprox. 3053cm<sup>-1</sup> respectiv 1501 cm<sup>-1</sup> (=CH din nucleul benzenic); *structura alifatică* la aprox.2925-2854 cm<sup>-1</sup> (grupări alifatică din secvențele de DODCA și BOCA); *punțile eterice* la aprox 1238 cm<sup>-1</sup> (- O- aromatic); *puntea 6F* la aprox 1185 cm<sup>-1</sup> (CPI1, CPI3);

**\*absența picurilor de la aprox. 3350–3450 cm<sup>-1</sup> (bandă largă, asociată cu gruparea NH din legătura amidică) și respectiv de la 1650–1660 cm<sup>-1</sup> (pic îngust, asociat cu gruparea C=O în legătura amidică) semnificând desăvârșirea reacției de imidizare termică a PAA în structura de PI și implicit, succesul sintezelor realizate.**



**Figura 1.** Structura chimică și acronimul CPI sintetizate și ale monomerilor utilizați



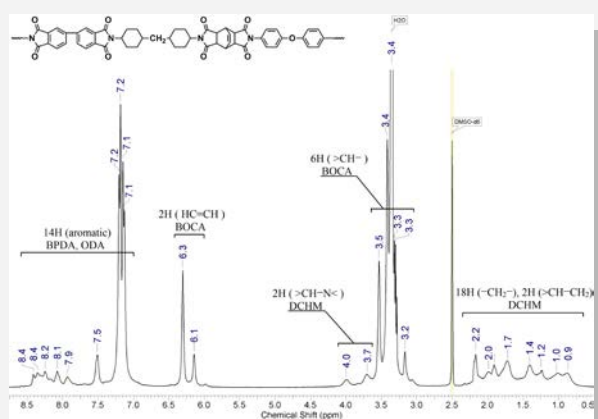
**Figura 2.** Spectrul <sup>1</sup>H-RMN al polymerului CPI1

**Spectrele <sup>1</sup>H-RMN ale CPI1-CPI4 confirmă:**

- protonii aromatici ca cel mai îndepărtat semnal față de semnalul standard din spectre;
- protonii vinilici (secvența BOCA), ca al doilea semnal mai îndepărtat față de semnalul standard în spectre;
- protonii alifatici - metilenici / metinici - (din secvențele BOCA, CHDA sau DCHM), ca deplasări chimice δ (ppm) specifice, în acord cu poziția anticipată pentru structurile propuse;

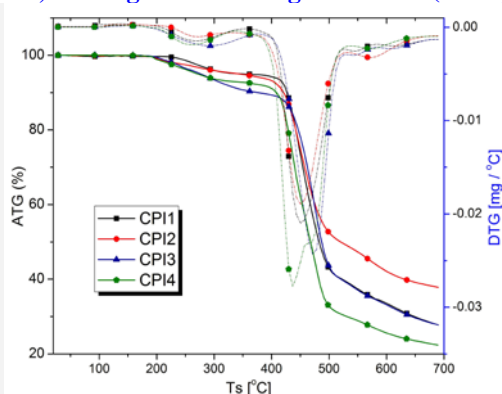
**- nu există protoni amidici / acizi - imidizare completă;**

*Polimerii obținuți prezintă: solubilitate foarte bună în solvenți aprotici dipolari și abilitatea de a forma filme. Filmele de CPI au fost preparate prin turnarea soluției polimere în NMP pe substrat de sticlă, urmată de un program special de încălzire și uscare. Grosimea filmelor obținute a fost de aproximativ 40 μm.*



**Figura 3.** Spectrul <sup>1</sup>H-RMN al polymerului CPI4

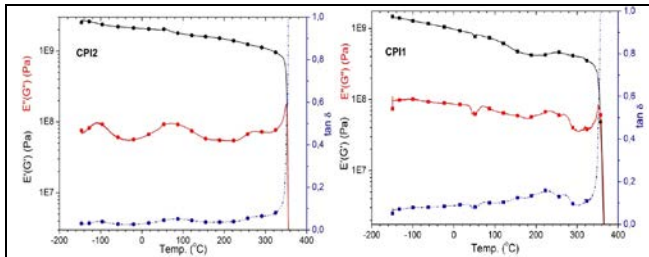
### 3.5. Caracterizarea CPI în stare solidă: stabilitate termică (ATG, DSC), proprietăți mecanice (DMA), proprietăți dielectrice, investigarea morfologiei filmelor (AFM, EDAX)



**Figura 4.** Curbele de degradare termică ale polymerilor CPI1-CPI4

**Stabilitatea termică a polymerilor** a fost evaluată prin analiza termogravimetrică (TGA) și calorimetrie diferențială (DSC). Polimerii prezintă o pierdere în greutate de 10 % în intervalul de 375 - 430°C, iar primul maxim al temperaturii de descompunere este în intervalul de 435-475°C, confirmând faptul că structurile aliciclice sunt un factor de echilibru în conservarea proprietăților superioare ale PI. Polimerii prezintă temperaturi de tranziție vitroasă între 308 ÷ 326 °C, funcție de structurile lor chimice. Rezultatele trebuie raportate la competiția dintre efectele care afectează tranziția sticloasă: \*legături flexibile, \*interacțiuni intra- și intermoleculare, punți de hidrogen, forțe electrostatice și ionice, \*împachetarea / rigiditatea lanțului macromolecular.

**Proprietăți dinamo-mecanice** ale filmelor de CPI. Figura 5 prezintă variația E', E'' și tang. δ cu temperatura pentru filmele CPI1, CPI2. Reprezentarea valorii factorului de pierdere  $\tan\delta = E''/E'$  pe întregul domeniu de temperatură pentru CPI2, arată apariția relaxărilor γ și β la temperaturi foarte scăzute (asociate cu mobilitatea mică a lanțului macromolecular). La -110 °C apare relaxarea γ, relaxare asociată cu eliberarea moleculelor de apă reținute în interiorul filmului de CPI, iar la aprox. -100 °C o altă relaxare γ, posibil datorată și oscilației grupării fenoxi provenită din structura chimică a CPI. La temperaturi mai mari decât temperatura camerei apar relaxările β, asociate cu mobilitatea segmentelor de lanț, a rotirii acestora în jurul legăturilor flexibile, la + 80 °C existând o prima relaxare β, atribuită eliberării moleculelor polare. La temperaturi mai mari, apropiate de temperatura de tranziție sticloasă, se observă o a doua relaxare β, de intensitate mai mică, posibil datorată oscilației grupării biciclo- din structura dianhidridei BOCA. La temperaturi de peste 300 °C, E' și E'' scad brusc, respectiv  $\tan\delta$  crește, începând cu 344 °C, temperatură ce corespunde tranziției sticloase. O comportare asemănătoare a fost observată și pentru CPI1.

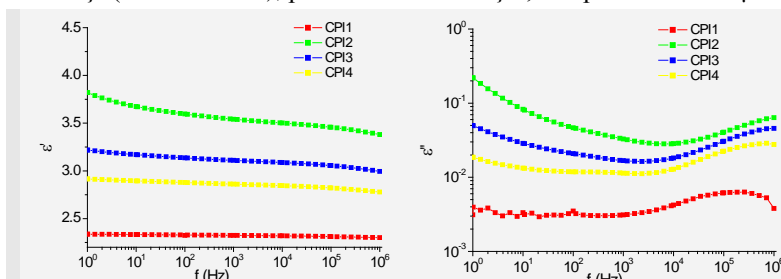


**Figura 5.** Variația  $E'$ ,  $E''$  și  $\tan \delta$  cu temperatura pentru filmele **CPI1**, **CPI2**

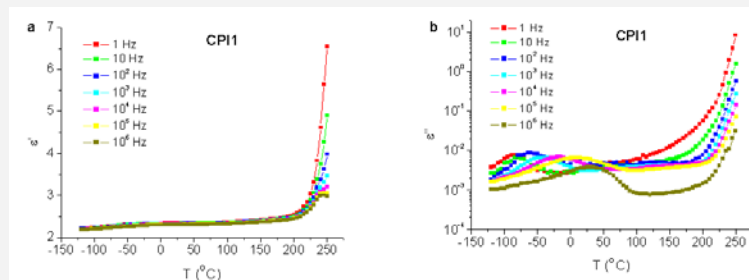
Datorită însă volumului mai mare al lanțului macromolecular și a împachetării mai slabe a acestui polimer, proprietăți induse de prezența grupelor din puntea 6F, panta modulului elastic  $E'$  este mai abruptă, valoarea acestei energii fiind mai mică. Din reprezentarea  $\tan \delta$  funcție de temperatură, se observă că tranziția  $\gamma$  din jurul temperaturii de  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  este foarte slabă, ceea ce conduce la concluzia că, în acest caz, cantitatea de apă reținută în interiorul filmului este mai mică. Relaxarea  $\gamma$  de la  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  poate fi pusă exclusiv pe seama oscilării grupărilor fenoxi provenite de la diamina cu structură aromatică.

În apropierea temperaturii de  $+80\text{ }^\circ\text{C}$  apare, similar cu **CPI2**, o primă relaxare  $\beta$ , de intensitate mică. Există și alte relaxări de tip  $\beta$  la  $155\text{ }^\circ\text{C}$  și  $225\text{ }^\circ\text{C}$  ce pot fi atribuite mișcărilor de oscilație și de rotație induse de gruparea 6F, iar cea de la  $280\text{ }^\circ\text{C}$  poate fi asociată cu mișcarea de oscilație a structurii biciclo- provenită din BOCA. Ca și în cazul **CPI2**, relaxarea  $\alpha$  apare odată cu continuarea creșterii temperaturii, la  $340\text{ }^\circ\text{C}$ , la această temperatură polimerul înnuindu-se și trecând în starea vâsco-elastică.

**Măsurătorile de permitivitate dielectrică complexă**,  $\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$ , unde  $\epsilon'$  este permitivitatea sau constanta dielectrică și partea imaginară  $\epsilon''$  reprezintă pierderea dielectrică, au fost efectuate pe domenii extinse de temperatură ( $-120 \div +250\text{ }^\circ\text{C}$ ) și frecvență ( $1\text{ Hz} \div 10^6\text{ Hz}$ ), pe filme relativ subțiri, de aproximativ  $40\text{ }\mu\text{m}$ .



**Figura 6.** Variația cu frecvența a permitivității (a) și a pierderii dielectrice (b) la  $25\text{ }^\circ\text{C}$

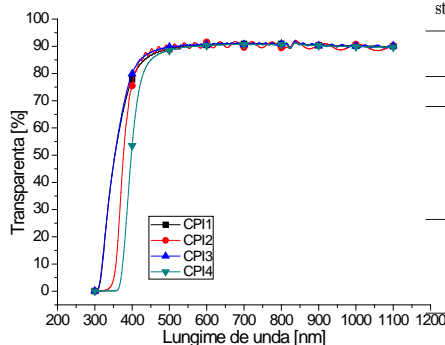


**Figura 7.** Variația permitivității și a pierderii dielectrice cu  $T^\circ$  la câteva frecvențe pentru **CPI1**

Valorile constantei dielectrice la temperatura camerei sunt, pentru toți copolimerii, mai mici de 4, fiind comparabile pentru polimerul **CPI2** și mai mici pentru ceilalți polimeri, cu ale PI comerciale Kapton ( $\epsilon'_{\text{Kapton}} = 2.69\text{--}2.90$ ), rezultat datorat prezenței grupărilor cu polarizabilitate scăzută (alicyclice și puntea 6F). Deși fluorul este cel mai electronegativ element, prezența grupelor simetrice trifluorometil conduce la anularea momentului de dipol total al grupării. Alături de grupările aliciclice, puntea 6F induce creșterea volumului liber și a efectului de diluare a numărului de grupări polarizabile din unitatea de volum. Cu creșterea frecvenței apare o ușoară scădere a permitivității, datorită polarizării dipolare, dipolii moleculari neavând suficient timp pentru a se orienta pe direcția câmpului electric aplicat. Pierderile dielectrice au valori mai mici decât  $10^{-1}$ , la  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , cu excepția **CPI2** și se mențin scăzute până la aprox.  $+150\text{ }^\circ\text{C}$  pentru **CPI2** și **CPI3**, și respectiv,  $+200\text{ }^\circ\text{C}$  pentru **CPI1** și **CPI4**. Această proprietate permite utilizarea





**CPI1-CPI4** ca dielectrici foarte buni până la temperaturi relativ mari, în acord cu premisele cercetării prezentate.

**Transparența poliimididelor** Polimerii sintetizați prezintă o transparență foarte bună, cu o transitanță mai mare decât  $85\%$  la  $400\text{ nm}$ . Lungimea de undă limită la care factorul de transmisie este mai mic decât  $1\%$  este de:  $310\text{ nm}$  pentru **CPI1**,  $338\text{ nm}$  pentru **CPI2**,  $310\text{ nm}$  pentru **CPI3** și  $364\text{ nm}$  pentru **CPI4**.



**Figura 8.** Transparența copoliimididelor **CPI1-CPI4**

Tabelul 2. Unele caracteristici optice ale filmelor de CPI obținute prin spin coating și respectiv prin turnare pe substrat de sticlă din soluțiile de CPI în NMP.

Cod	Filme obținute prin spin coating			Filme obținute prin turnare din turnare din soluția de CPI	
	Grosime film (nm)	n	$\epsilon = n^2$	Caracteristici film /Grosime $\sim 40\text{ }\mu\text{m}$	
<b>CPI1</b>	25.20	1.666	2.77	Galben deschis, foarte flexibil, transparent și rezistent la multiple îndoiri și muchieri	
<b>CPI2</b>	22.24	1.839	3.38	Ușor fumuriu spre incolor, transparent, foarte flexibil	
<b>CPI3</b>	39.90	1.673	2.78	Galben deschis, transparent, foarte flexibil și rezistent	
<b>CPI4</b>	27.02	1.800	3.24	Ușor gălbui, aproape incolor, transparent, foarte flexibil și rezistent	

**Morfologia suprafețelor filmelor de copoliimidă** a fost investigată prin microscopie de forță atomică (AFM). Investigațiile au demonstrat că filmele de copoliimidă **CPI1-CPI4** sunt de bună calitate, uniforme și foarte netede, rugozitatea lor medie pătratică având valori sub 1 nm. Pe suprafața acestora se poate observa existența unor pori, de dimensiuni nanometrice, a căror număr variază de la o probă la alta, în funcție de structura copoliimidelor (Tabel 3).

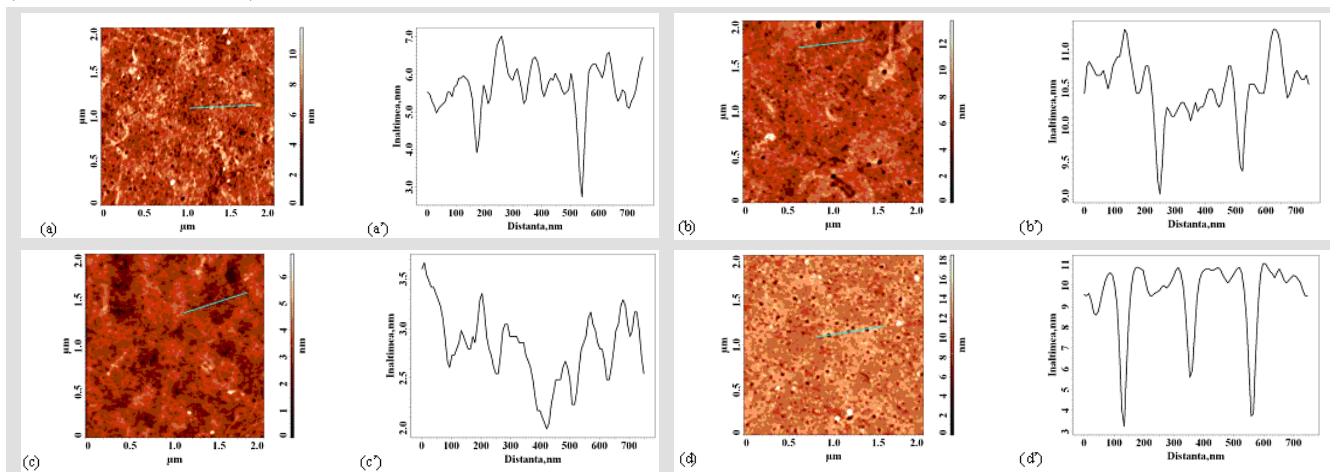
**Tabelul 3.** Parametrii de rugozitate calculați pentru imaginile AFM ale copoliimidelor **CPI1 -CPI4**

Proba	Inaltimea maximă $S_v$ (nm)	Rugozitatea medie patrică $S_q$ (nm)	Entropia morfologiei $S_{ent}$
CPI1	11,7	0,4	4,79
CPI2	13,7	0,5	4,89
CPI3	6,8	0,6	5,29
CPI4	18,5	0,7	5,32

**Tabelul 4.** Caracteristicile nanoporilor evaluate din imaginile AFM obținute pentru copoliimidele **CPI1- CPI4**

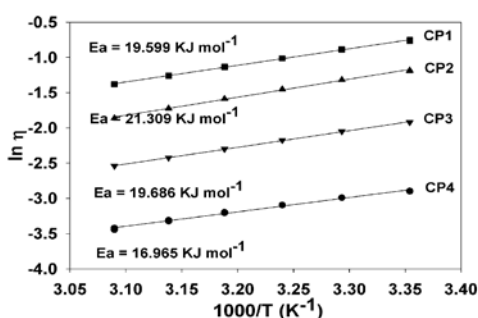
Proba	D mediu (nm)	Adancimea medie (nm)	Dens. Por (pori/ $\mu\text{m}^2$ )
CPI1	30 $\pm$ 8	6 $\pm$ 0,6	14
CPI2	47 $\pm$ 8	10 $\pm$ 2	33
CPI3	30 $\pm$ 6	5 $\pm$ 0,6	20
CPI4	39 $\pm$ 16	12 $\pm$ 3	63

Analizând imaginile topografice și profilul înălțimilor corespunzătoare celor patru probe analizate și ținând cont că BOCA-ODA este un segment comun pentru toate CPI, s-a constatat că probele ce conțin în compoziția lor BPDA au o capacitate mai mare de a forma pori bine evidențiați. Este posibil ca prin structura sa, această dianhidridă să inducă o rigiditate suplimentară catenei de bază a CPI, determinând o conformație macromoleculară capabilă de a genera porozitate intrinsecă (Tabelul 3 și Tabelul 4).



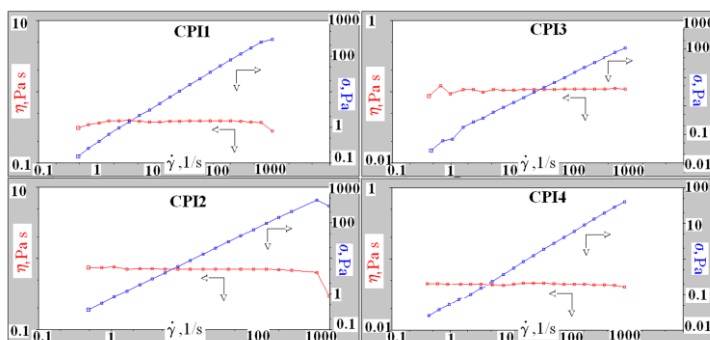
**Figura 8.** Imaginile topografice AFM și profilele secțiunilor transversale corespunzătoare: **CPI1 (a, a'), CPI2 (b, b'), CPI3 (c, c') și CPI4 (d, d')**

### 3.6. Caracterizarea CPI în soluție: comportarea la curgere și proprietăți viscoelastice



Studiile reologice au urmărit modificarea proprietăților de viscoelasticitate ale copoliimidelor **CPI1-CPI4** sub influența particularităților structurale, generate de diferitele segmente alifatic și aromatic din catena de bază, cu grade de hidrofobicitate și flexibilități specifice. S-a constatat că acești copolimeri manifestă o curgere newtoniană, în care viscozitățile dinamice, obținute în N-metil-2-pirolidonă (NMP) se modifică în funcție de rigiditatea componentelor și gradul de întrepătrundere a catenelor macromoleculare (Figura 9).

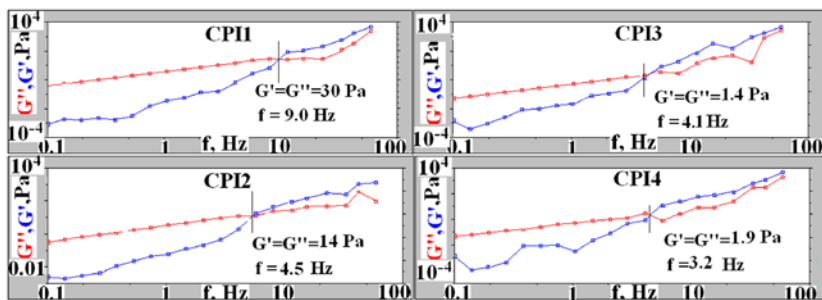
**Figura 9.** Reprezentarea Arrhenius ( $\ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{E_a}{RT}$ ) pentru obținerea energiilor de activare la curgere,  $E_a$



Deoarece copolimerii au în comun segmentele BOCA-ODA, modificările conformaționale în soluție sunt datorate în principal dianhidridelor aromatice (6FDA - mai flexibilă decât BPDA) și mai puțin diaminelor cicloalifatic corespunzătoare, CHDA sau DCHM.

**Figura 10.** Graficele dublu logaritmice între viscozitatea dinamică ( $\eta$ , ordonată stânga) sau tensiunea de forfecare ( $\sigma'$ , ordonată dreapta) și viteza de forfecare ( $\dot{\gamma}$ ), pentru **CPI1 -CP4** în NMP

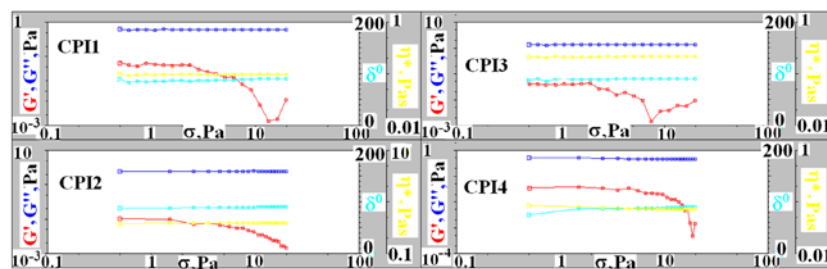
În particular, rigiditățile mai mari ale dianhidridelor și diaminelor menționate (BPDA, respectiv CHDA) induc constrângeri geometrice în catenele macromoleculare și, implicit, determină rigidități mai mari ale CPI, reflectate în proprietățile acestora. Astfel, viscozitățile dinamice (0,70; 0,38; 0,10; și respectiv, 0,04 Pa s) (Figura 10) și energiile de activare la curgere (21,31; 19,60; 19, 69 și respectiv, 16,96) respectă tendința de creșterea flexibilității globale a CPI. Pe de altă parte, dependența



modulilor viscoși,  $G''$ , și elastici,  $G'$ , de frecvență, respectă o lege de puteri în care exponenții sunt aproximativ egali cu 1 și respectiv, 2 (Figura 11).

**Figura 11.** Graficele dublu logaritmice ale modulului viscos ( $G''$ ) și elastic ( $G'$ ) funcție de frecvența de oscilație pentru copolimerii CPI1-CPI4 în NMP, concentrația de 15 g-dL, la 25°C

Pentru aceste studii viscoelastice s-a ales o tensiune de forfecare de 6Pa, conform testelor de amplitudine din Fig.ura 12.



**Figura 12.** Graficul dublu logaritmice al modulului viscos,  $G''$ , și elastic,  $G'$ , funcție de tensiunea de forfecare, pentru copolimerii CPI1-CPI4 în NMP, concentrația de 15 g-dL, la 25°C

Trecerea de la domeniul viscos la cel elastic, definită prin  $G' = G''$ , are loc la frecvențe cu atât mai mici cu cât rigiditatea copolimerului crește.

Pentru toate copoliimidele studiate, aceste proprietăți reologice sunt influențate de caracteristicile de hidrofobicitate. Polarizarea mică, corelată cu o rigiditate mai ridicată, este datorată orientării dipolare și purtătorilor de sarcină, responsabili de interacțiunile electrono-donoare mai mari decât cele electrono-acceptoare.

Depinzând de compoziția CPI, factorii care contribuie la modificarea interacțiunilor implicate în reologia acestor polimeri pot fi optimizați pentru obținerea unor proprietăți cerute în diferite domenii de aplicabilitate.

#### Lucrari aparute in reviste cu factor de impact:

1. Surface Properties and Blood Compatibility of Some Aliphatic/Aromatic Polyimide Blends, Simona-Luminita Nica, Camelia Hulubei, Iuliana Stoica, Ghiocel Emil Ioanid, Silvia Ioan, *Polym. Eng. Sci.*, **53** (2), 263–272, **Feb. 2013**, (Articol aparut online: 17 Iulie 2012).
2. An insight on the effect of rubbing textile fiber on morphology of some semi-alicyclic polyimides for liquid crystal orientation, Andreea Irina Barzic, Iuliana Stoica, Dumitru Popovici, Stelian Vlad, Vasile Cozan, Camelia Hulubei, *Polym. Bull.*, **70** (5), 1553-1574, **May 2013**, (Articol aparut online: 26 Septembrie 2012).
3. Origin of dielectric response and conductivity of some alicyclic polyimides, Silvia Ioan, Camelia Hulubei, Dumitru Popovici, Valentina Elena Musteata, *Polym Eng. Sci.*, **53** (7), 1430 - 1447, **July 2013**, DOI 10.1002/pen.23409 (Articol aparut online: 28 Noiembrie 2012).
4. Origin of rheological behavior and surface/interfacial properties of some semi-alicyclic polyimides for biomedical applications, Silvia Ioan, Anca Filimon, Camelia Hulubei, Iuliana Stoica, Simona Dunca, *Polym. Bull.*, **70** (10), 2873 - 2893, **Oct. 2013**.

#### Participari la manifestari stiintifice:

##### Conferinte, comunicari:

1. Crosslinkable aromatic/alicyclic copolyimides, Cristina Vlad, Iuliana Stoica, Dumitru Popovici, Cristina Zgardan, *Camelia Hulubei*, *11th Conference on Colloid and Surface Chemistry*, Iasi, Romania, **9-11 Mai 2013**, p. 3.
2. New processable polyimides containing alicyclic units for advanced technology, Dumitru Popovici, Camelia Hulubei, Silvia Ioan, Maria Bruma, *Interacademic Romania – Poland Exchange*, Zabrze, Poland, **30 Iulie 2013**.
3. Synergistic effects of some semi-alicyclic polyimide on the work of liquid adhesion/cohesion, Silvia Ioan, Anca Filimon, Camelia Hulubei, Emil Ghiocel Ioanid, *18th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, RICCE XVIII*, Sinaia, Romania, **4-7 Septembrie 2013**, p. 13.

##### Posters:

1. New partially aliphatic copolyimides films modified by plasma treatment for high performance applications, Dumitru Popovici, Irina Andreea Barzic, Maria Butnaru, Iuliana Stoica, Camelia Hulubei, *5th European Exhibition of Creativity and Innovation - EUROINVENT*, Iasi, Romania, **9-11 Mai 2013**, p. 209 - Silver Medal.
2. Influence of casting solution properties on the morphological characteristics of some alicyclic polyimides films, Silvia Ioan, Anca Filimon, Camelia Hulubei, Iulia Stoica, *International Conference of Physical Chemistry, RomPhysChem 15*, Bucuresti, Romania, **11-13 Septembrie 2013**, p. 17.
3. Physical characterization of some partial aliphatic copolyimides based films, Camelia Hulubei, Silvia Ioan, Dumitru Popovici, Jan Weszka, Iuliana Stoica, Valentina Elena Musteata, Gabriela Lisa, *XXIV-a Sesiune de comunicari stiintifice a Institutului de Chimie Macromoleculara „Petru Poni” Iasi “PROGRESSE IN STIINTA COMPUSILOR ORGANICI SI MACROMOLECULARI”*, Iasi, Romania, **3-5 Octombrie 2013**, p. 13.
4. Originea configurationala a modificarilor viscoelastice ale unor copoliimide partial aliciclice, Silvia Ioan, Anca Filimon, Camelia Hulubei, *XXIV-a Sesiune de comunicari stiintifice a Institutului de Chimie Macromoleculara „Petru Poni” Iasi “PROGRESSE IN STIINTA COMPUSILOR ORGANICI SI MACROMOLECULARI”*, Iasi, Romania, **3-5 Octombrie 2013**, p. 16.

Director proiect,

S. Ioan