

## Raport Stiintific

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

**Obiectiv 1. Modificarea morfologică a copoliimidelor în micro- și nano-particule poroase pentru obținerea de materiale utilizate în aplicații de înaltă performanță**

**Activități:**

**1.1** Copoliimide micro- și nano-structurate prin copolimerizare reticulantă în suspensie și selectarea corectă a agentului porogen

**1.2.** Caracterizarea copoliimidelor micro- și nano-structurate: stabilitatea termică (ATG, DSC), aria suprafeței specifice, investigarea morfologiei (SEM, AFM, EDAX) și dimensiunile nanoparticulelor

**1.1 Copoliimide micro- și nano-structurate prin copolimerizare reticulantă în suspensie și selectarea corectă a agentului porogen**

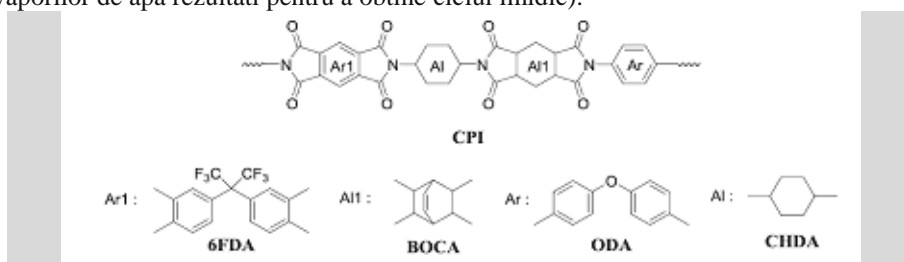
Utilizarea unei copoliimide (CPI) în scopul obținerii perlelor poroase reticulate nu este menționată în literatura științifică. Abordarea propusă în acest studiu constă în obținerea microsferelor reticulate plecând de la un lant polimeric, având potențial reactiv datorită dublei legături C=C din lantul principal.

**Sinteza și caracterizarea structurală a copolimerilor**

**Tabelul 1. Materiale utilizate în sinteza copolimerilor**

Denumirea chimică	Firma	Acronim	Metoda de purificare
N-metil-2-pirolidona	Aldrich	NMP	uscarea 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 anh. Acetică; uscarea în vacuum la 160 °C; p.t. = 248 °C
dianhidrida (hexafluoroisopropiliden)diftalică	Aldrich	6FDA	recristalizare din anh. Acetică; uscarea în vacuum la 160 °C; p.t. = 244 °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
1,4 Dioxan	Aldrich	Dx	Utilizat ca atare
Alcool benzilic	Aldrich	BzOH	Utilizat ca atare

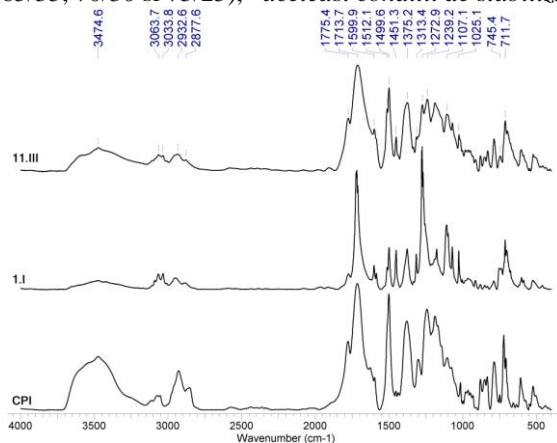
**Copolimida statistica lineara CPI** a fost sintetizată prin reacția de copolicondensare dintre un amestec de dianhidride (BOCA și 6FDA) cu două diamine (ODA și CHDA) în NMP, sub atmosfera inertă. Procesul a decurs în două etape: obținerea acidului poli(amidic), PAA, ca polimer precursor (cantități echimolare dianhidrida/diamina reactionate 24 ore la temperatura camerei) și obținerea poliimidei, prin imidizarea termică a PAA (6 ore la 190 °C în scopul eliminării sub curent de azot a vaporilor de apă rezultati pentru a obține ciclul imidic).



**Schema 1. Structura copoliimidei CPI și a monomerilor utilizați**

CPI: Mn= 70000 g/mol. ; Ti > 400 °C; solubil: NMP, DMAc, DMF, DMSO la temperatura camerei/Dx la încălzire. Solubilitatea= rezultatul sinergismului indus de natura statistică a structurii lantului polimer și natura chimică a secvențelor monomere (grupări aliciclice coplanare și necoplanare, legături flexibile, etc.) care, prin efect cumulativ, reduc simetria, rigiditatea, interacțiunile intercatenare și împachetarea, favorizând solubilitatea.

**(Co) polimerii reticulați sub forma de "perle"** au fost obținuți prin copolimerizarea în suspensie a copoliimidei CPI cu un reticulant, respectiv N,N'-4,4'-difenilmetanbismaleimida (BMI), utilizând: \*diferite rapoarte CPI/BMI (50/50, 60/40, 65/35, 70/30 și 75/25), \*aceleași condiții de stabilizare și \*două perechi de porogeni: NMP/BzOH, și Dx/BzOH.

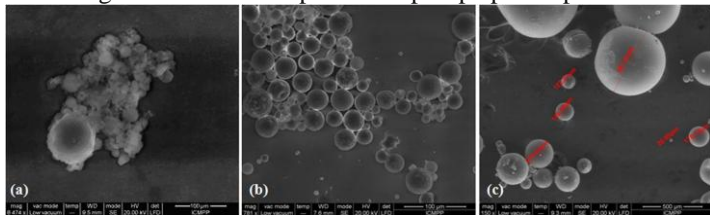


**Fig.1. Spectrele FTIR pentru CPI și probele 1.I, 1.III**

Se remarcă caracteristici ale structurii imidice: picurile de la aproximativ 1775 și respectiv 1713 cm<sup>-1</sup> (vibrații de întindere simetrice și asimetrice ale legăturii C=O în inelul imidic), 1378 și 723 cm<sup>-1</sup> (întinderea C-N-C și deformarea inelului imidic). Structura aromatică este confirmată prin picurile de la 1512 cm<sup>-1</sup> (=CH) și respectiv 3063-3033 cm<sup>-1</sup> (C-H) asociate inelului benzenic. Absorbțiile de la 2932 și 2877 cm<sup>-1</sup> sugerează prezența legăturii CH<sub>2</sub> în unitatea alifatică (vibrații la întindere asimetrice și simetrice CH<sub>2</sub>). Picul de la 711 cm<sup>-1</sup> este atribuit legăturii C=C din biciclul aparținând dianhidridei BOCA, în timp ce banda de absorbție de la 1239 cm<sup>-1</sup> și 13375 cm<sup>-1</sup> este asociată legăturii eterice și grupurilor hexafluoroisopropiliden (6F) din lantul polimeric.

## Factori care afecteaza polimerizarea in suspensie

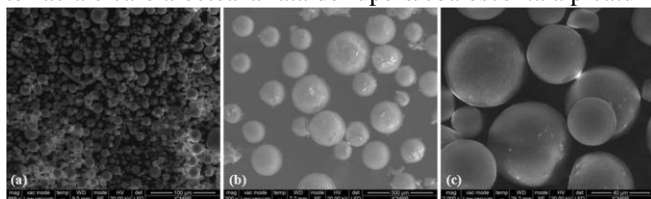
**Efectul vitezei de agitare.** Este cunoscut faptul ca dimensiunea particulelor finale si distributia lor dupa dimensiuni sunt influentate in mod decisiv de distributia particulei initiale a monomerului dispersat in apa, respective de procesele controlate de rupere/coalescenta in etapele initiale ale polimerizarii. In prezentul experiment, pe durata intregului proces, s-a utilizat o agitare mecanica in scopul mentinerii unei mai bune dispersari a picaturilor de monomeri. Rezultatele obtinute au aratat ca particule de dimensiuni mari se formeaza la o viteza de agitare intre 200÷300 rpm si respectiv 900 rpm in timp ce particule de dimensiuni mici se obtin la o agitare moderata de 400 rpm. Se pare ca la viteze mici de agitare exista o divizare mica a picaturilor de monomer, in timp ce la viteze ridicate de agitare exista o probabilitate foarte mare ca multe coliziuni sa se termine in coalescenta, deoarece, picaturile mici de monomeri initiali pot aglomera datorita procesului inadecvat de stabilizare. Rezultatele obtinute sunt in concordanta cu datele din literatura, care raporteaza o dependenta in forma de "U" a dimensiunii medii a unei picaturi in timpul vitezei de agitare, tipic pentru natura complexa a procesului de rupere/coalescenta care au loc in sisteme de suspensie. Figura 2 prezinta procesul in care nu poate fi prevenita coliziunea unei picaturi si nici ruperea sa. Se mai poate observa ca la diferite viteze de agitare s-au obtinut particule aproape polidisperse avand dimensiuni diferite.



**Fig. 2. Efectul vitezei de agitare asupra dimensiunii particulelor: (a) 210 rpm, (b) 420 rpm si (c) 900 rpm.**

**Efectul stabilizatorului de suspensie** Morfologia (co) polimerilor reticulati rezultati este determinata de tipul agentului de suspensie folosit, deoarece el protejeaza picaturile impotriva coliziunii in timpul polimerizarii. De-a lungul intregului proces de polimerizare cele doua faze, organica si apa, raman separate. Polimerizarea are loc in picaturile suspendate care actioneaza ca niste micro reactori izolati. Ca stabilizator s-a folosit alcoolul polivinilic (PVA) cu doua grade de hidrolizare, 98 si 88 %, si un grad mediu de polimerizare de 14650 ( pentru 98 % ) si 50000 si 88000 pentru PVA 88 % .

Rezultatele evidentiaza ca PVA cu cea mai mare masa moleculara si hidrolizata partial ( $M_w=88000$ , 88%) este cel mai bun agent de suspensie, in timp ce PVA cu cea mai mica masa moleculara si cel mai ridicat grad de hidroliza ( $M_w=14650$ , 98%) conduce la sisteme instabile. Doua aspecte pot fi mentionate: (1) CPI are un pronuntat caracter hidrofob datorita sectenelor aliciclice nepolare si a legaturilor 6F din structura lantului polimeric, si (2) PVA, prin caracterul sau hidrofilic ajusteaza dimensiunea particulelor de polimer prin pozitionarea sa la suprafata, in afara picaturilor de monomer rezultate. Variind gradul de hidroliza se poate altera hidrofobicitatea PVA si, implicit, conformatia si activitatea de suprafata la interfata monomer/apa. Un grad ridicat de hidroliza implica o crestere a fenomenului hidrofilic, moleculele de PVA nu se adsorb suficient de puternic la interfata monomer-apa pentru a forma un film legat si a inhiba coalescenta picaturilor. Apare o descrestere a stabilitatii suspensiei si tendinta de crestere a dimensiunii medii a picaturilor. In contrast, PVA moderat hidrolizat, cu o suprafata mult mai activa la interfata picaturii, creste stabilitatea sistemului, modifica dimensiunea picaturii la o valoare cat mai mica prin schimbarea tensiunii interfaciale care afecteaza rata de rupere/coalescenta a picaturii (Fig. 3).



**Fig. 3. Efectele masei moleculare a PVA si a gradului de hidroliza asupra dimensiunii particulelor PVA**

Experimentele demonstreaza ca pentru un raport apa/ faza organica de 10/1 si o cantitate de solvent slab in amestecul de diluanti intre 40÷50 wt% s-au obtinut *perle sferice regulate*.

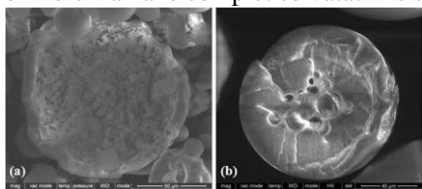
Ca o concluzie, chiar daca speciile de PVA cu masa moleculara mica sunt agenti cu suprafata mai activa (fiind predispuși la o actiune mult mai puternica in comparatie cu cele cu masa moleculara mare) gradul de hidroliza pare a fi un factor important pentru balanta de absorbtie a PVA la interfata monomer-apa si, implicit, pentru stabilizarea sistemului discutat. O parte din solvent "rau" in exteriorul acestui domeniu determina aglomerarea particulelor. Insa aglomeratele s-au format si pentru concentratii mici de  $CaCl_2$  (4 wt.%) in faza apoasa, in timp ce deasupra acestei valori a fost inregistrata o descrestere graduala a dimensiunii particulelor. Valorilor dimensiunii minime pentru o concentratie de 12 wt% a fost observata.

## Factori care influenteaza morfologia perlelor de polimer rezultati

**Efectul diluantilor si a agentului de reticulare** Structurile poroase incep sa se formeze atunci cand cantitatea de diluant si agentul de reticulare depasesc o valoare critica. Morfologia polimerului rezultat (studiată pe probe cu rezistenta mecanica, spalate si uscate), a fost investigata in functie de: \* *calitatea diluantului ce formeaza pori* (BzOH/NMP si BzOH/Dx) si de \* *rapoartele molare ale agentilor de reticulare constituinti in amestecul de reactie* (CPI/BMI: 50/50, 60/40, 65/35, 70/30 si 75/25).

Raportul dintre diluant (D) si monomeri (M) a fost in mod constant egal cu 10:1 (ml/g), iar ceilalti parametri au fost mentinuti neschimbati. In timpul polimerizarii in suspensie formarea porilor s-a facut in prezenta unui porogen adecvat (in mod obisnuit numit diluant, in mediu inert, etc) care produce separare de faza in timpul procesului de polimerizare. Calitatea solventului utilizat ca porogen depinde de calitatea termodinamica (afinitatea), exprimata ca relatie intre solvent si solute (parametru de solubilitate). Structura de retea poroasa este determinata de cantitatea de coreactanti si

interactiunea polimer-solvent in reactia de amestec. Formarea structurii poate fi explicata prin diferentele dintre parametrii de interactiune intre solvent si polimer. Teoria parametrului de solubilitate Hildebrand este extrem de utila in prezicerea caracteristicile fizice ale polimerilor reticulati. Functie de valorile parametrului de solubilitate ( $\delta$ ) pentru diluanti si componentii de reactie si in concordanta cu aceasta teorie, BzOH poate actiona ca un solvent bun datorita proprietatilor termodinamice aproape similare cu a compusilor reticulati, spre deosebire de ceilalti doi solventi, NMP si Dx, care se comporta ca solventi slabi. Rezultatele arata ca numai amestecurile diluantilor care contin BzOH asigura formarea perlelor polimerice poroase cu rezistenta mecanica. Atat, NMP si respectiv Dx, utilizati singuri ca porogeni au generat structuri poroase incoerente, separarea de faza fiind mult prea devreme; BzOH folosit singur ca porogen conduce la retele poroase fara rezistenta mecanica (posibil datorita unui foarte mare numar de pori interconectati). **Figura 4** prezinta imagini SEM detaliu in fractura pentru structura interna a doua probe cu aceeasi compozitie chimica sintetizate cu medii porogene diferite. Se remarca efectul porogen a solventului termo-dinamic bun care genereaza structuri fine, cu o arie mare a suprafetei specifice si dimensiuni mici ale porilor (**Fig 4a**), ca urmare a faptului ca polimerul ramane complet solvatat in sistemul de reactie pana la un grad de conversie ridicat.



**Fig 4. SEM a unei perle in fractura continand 50% BMI: a in BzOH/NMP: 60/40; b in BzOH/Dx: 60/40**

Fig. 4b prezinta o structura poroasa mai aspra, cu o arie a suprafetei mai mica si un volum mare al porilor, care reprezinta de fapt efectul de porogen al solventului slab, reflectand incompatibilitatea dintre moleculele sale si segmentele de retea ale polimerului rezultat.

## 1.2. Caracterizarea copoliimididelor micro- si nano-structurate: dimensiunile nanoparticulelor, stabilitatea termică (ATG, DSC), aria suprafetei specifice, investigarea morfologiei (SEM, AFM, EDAX)

Cu scopul de a investiga influenta variatiei valorii parametrului  $\delta$  asupra morfologiei, au fost sintetizate trei serii de polimeri porosi folosind doua perechi de diluanti. S-au obtinut matrici cu diferite caracteristici morfologice, prin schimbarea calitatii si a raportului componentilor in amestecul de solventi (vezi **Tabelul 2**, urmator).

**Tabelul 2, Reteta folosita in sistemele de reactie pentru a prepara probele**

Cod proba	Seria	BMI (%)					BzOH (X <sub>1</sub> )	NMP (X <sub>2</sub> )	Dx. (X <sub>2</sub> )	$\delta_{mix}^*$ (MPa <sup>1/2</sup> )
		5	30	35	40	50				
I	I	1	2	3	4	5	0.6	0.4	-	23.45
	II	6	7	8	9	10	0.5	0.5	-	23.37
	III	11	12	13	14	15	0.6	-	0.4	22.64

**Dimensiunea particulelor.** Considerand natura polinesaturata a CPI si accesibilitatea sterica a legaturilor duble in interiorul lantului macromolecular in raport cu moleculele mici, a fost folosita o cantitate considerabila de peroxid de benzoil (BOP) in comparatie cu polimerizarea radicalica conventionala, fapt care a permis crearea mai multor centri de reactie si o rata crescuta de polimerizare. Reactiile au avut loc in regim izotermic la 90 °C, 20 h.

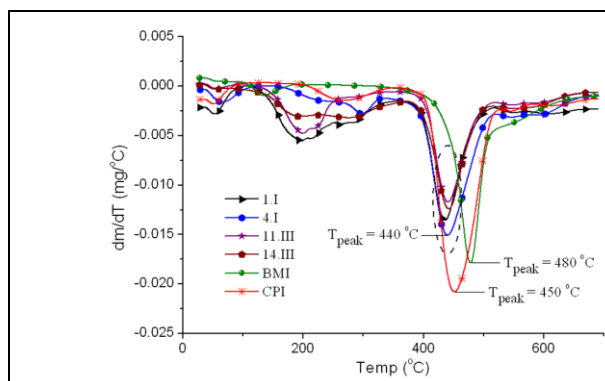
Valoarea temperaturii a fost selectata pentru a asigura o rata mare de descompunere a initiatorului si o putere de solvatare ridicata a diluantilor, efecte care au afectat dimensiunea part. ca rezultat al cresterii ratei de polimerizare.

**Tabelul 3. Efectul stabilizatorului si a initiatorului asupra randamentului si a dimensiunii perlelor reticulate**

Factor	Stabilizator <sup>a)</sup>			Initiator <sup>b)</sup>				
	M <sub>w</sub> PAV			BOP				
Calitate	14650	50000	88000					
Cantitate (%)	1.5 % PAV + 12 % CaCl <sub>2</sub>			1.4	2	3	4	5
Randament (%)	66	73	78	52	57	64	69	73
*Dimens. part. $\mu$ m	5-60	35-500	20-200	30 – 700				

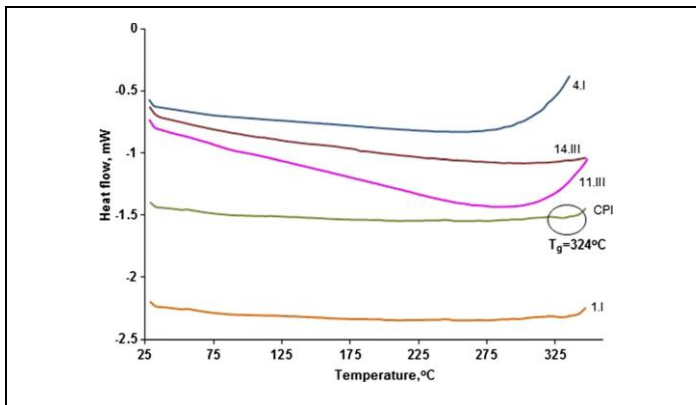
<sup>a)</sup> Sistem de polimerizare : reticulant (BMI) 30%, initiator (BOP) 5%; <sup>b)</sup> Sistem de polimerizare: reticulant (BMI) 30%, sistem de stabilizare (1.5%PAV + 12%CaCl<sub>2</sub>) ; PAV: M<sub>w</sub> 50000, 88% grad de hidroliza

**Comportamentul termic.** Cu scopul de a evidentia modificarile structurale care au loc in procesul de incalzire s-a studiat prin analize termogravimetrice (TGA) si calorimetrie diferentia (DSC) comportamentul termic al microperlelor reticulate CPI/BMI sintetizate.



**Fig. 5. Curbele termogravimetrice**

Curbele termogravimetrice (TG) si curbele termogravimetrice derivate (DTG)- masurate prin TGA- releva un mecanism complex de degradare atat pentru componentii reticulate (CPI si BMI) cat si pentru perlele reticulate obtinute. Stabilitatea termica ale acestor materiale este foarte buna, cu temperature de descompunere peste 400 °C. Figura 8 expune o comparatie intre curbele DTG ale CPI, BMI.

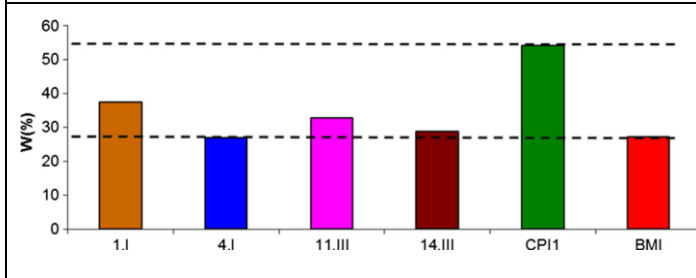


**Fig. 6. Curbele DSC**

(pentru un ciclu de doua incalziri si o racire citite pentru CPI si cateva probe de perle reticulate in domeniul 25÷350 °C).

Considerand ca primul ciclu de incalzire este influentat de istoricul probei, Fig. 6. prezinta o comparatie intere curbele corespunzatoare celui de-al doilea ciclu de incalzire.

Faptul ca doar CPI prezinta temperatura de vitrifiere ( $T_g=324$  °C), iar valoarea energiei de activare (a primei etape de descompunere termica) pentru polimerii investigati sunt mai mari decat CPI (cu 40 kJ/mol) confirma procesul de reticulare.



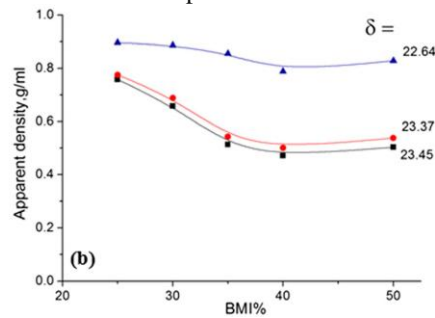
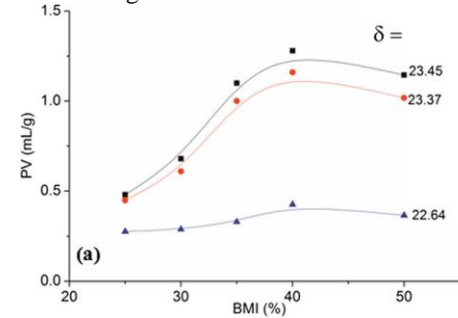
**Fig. 7. Pierderea de masa**

Etapa de descompunere termica principala a perlelor prezinta o temperatura la care rata de degradare isi atinge maximul intr-un domeniu de temperaturi foarte apropiat de cea a etapei principale de descompunere termica a componentilor reticulati, implicand schimbari in procentajul pierderii de masa in comparatie cu CPI si BMI

(Co) polimerii reticulati rezultati prezinta diferite morfologii functie de porogenul folosit (implicit de puterea sa de solvatare) si de continutul de reticularnt in amestecul de reactie. Luand in considerare parametrul de solubilitate  $\delta$  ca factor de baza in formarea morfologiei poroase, exprimarea grafica a rezultatelor experimentale pentru diferite grade de reticulare arata dependenta dintre acesti parametri de sintetiza si caracteristicile morfologice ale polimerilor obtinuti.

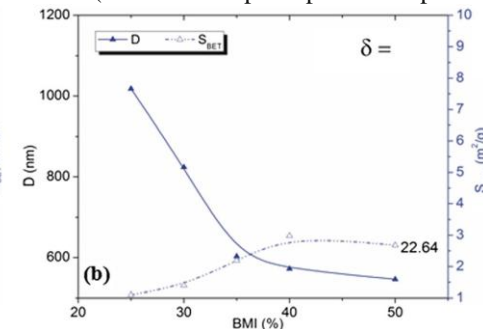
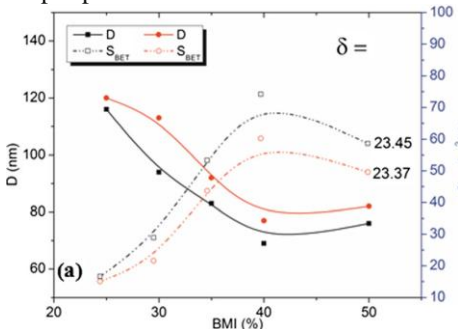
**Aria suprafetei specifice si dimensiunea medie a porilor.**

**Variatia ariei suprafetei specifice** pentru acelasi grad de reticulare indica valori maxime ale (co) polimerilor din seria I, sistem cu cea mai buna valoare a parametrului de solubilitate. Pentru concentratii de reticulant variate, acelasi grad de dilutiei al monomerilor si aceeasi calitate a diluantului, datele experimentale arata ca volumul porilor si aria de suprafatei specifice cresc cu cresterea cantitatii de reticulant (BMI) catre un anumit prag, de aproape 40% (dupa care, aceste caracteristici descresc). Densitatea aparenta scade simultan pana la aceeaasi concentratie de 40% BMI (Fig. 8). Rezultatele obtinute sunt in concordanta cu datele din literatura care confirma prezenta unui prag asociat continutului de solvent si agentului de reticulare in sinteza structurilor macroporoase.



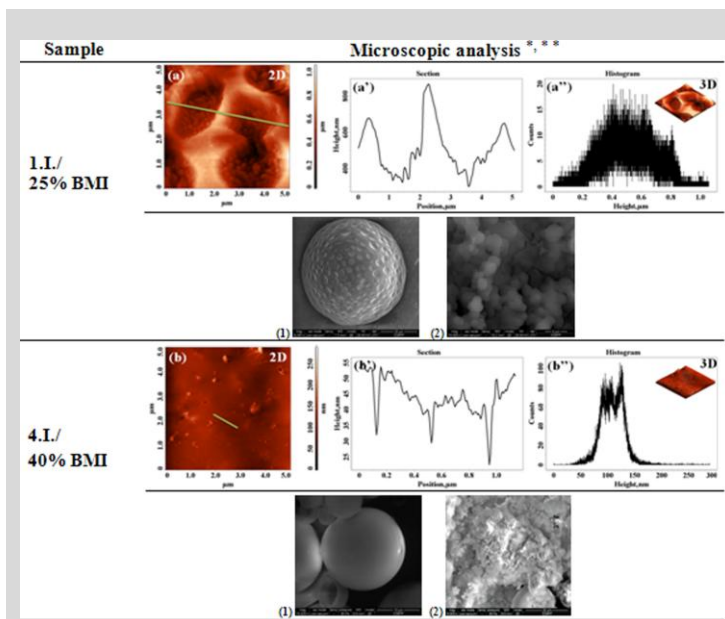
**Fig. 8. Influenta concentratiei agentului de reticulare asupra: (a) volumului porilor (b) densitatii aparente a perlei in sisteme cu valori diferite ale parametrului de solubilitate**

**Dimensiunea medie a porilor** se schimba de la pori mici la pori mari functie de valoarea parametrului de solubilitate (i.e. variatia calitatii si/sau cantitatii diluantilor in amestec, seria I-III) asa cum arata forma curbelor din Fig. 9a,b. (Co) polimeri macroporosi cu pori relativ mici, ai caror dimensiuni medii se incadreaza intre 0.069÷0.120  $\mu\text{m}$  au fost obtinuti pentru amestecul BzOH/NMP utilizat ca mediu inert (seriile I si II). Diferente remarcabile referitoare la caracteristicile morfologice ale perlelor din seria III in contrast cu seriile I si II ar putea fi asociate cu influenta calitatii solventului slab asupra puterii de solvatare a amestecului de diluanti (Dx fiind mai putin polar comparativ cu NMP).



**Fig. 9. Influenta concentratiei agentului de reticulare asupra diametrului mediu al porilor in sisteme cu valori diferite ale parametrului de solubilitate: (a) seria I si II; (b) seria III.**

**Investigarea morfologiei (SEM, AFM, EDAX)** Schimbarile morfologice ale microperlelor au fost evidentiata prin AFM si SEM. Imaginile AFM au fost procesate de corectie in plan pentru a obtine o acuratete mai buna. Pentru o comparatie corecta a rugozitatii suprafetei, parametrul de rugozitate a fost determinat ca raportul dintre aria de suprafata reala si aria de suprafata geometrica. SEM. Analizand rezultatele, se observa foarte clar structurile poroase ale acestor materiale.



**Figura 10.** Imagini topografice AFM 2D (a,b), profilul in sectiune luat de-a lungul liniei din imaginile 2D (a', b') si histogramele topografice cu imaginile 3D (a'',b'') ca figura a suprafetelor de microperle reticulate a probelor nr.1.I si 4.I; imagini SEM : (1) suprafata externa a perlei; (2) structura interna.

Analizele AFM confirma mecanismul de formare a copolimerilor reticulati, propus pentru prima data de Kun si Kunin fiind dezvoltat de Dusek ca (1) producerea si aglomerarea microsferelor de gel foarte reticulate, (2) legarea impreuna cu aglomeratele si fixarea structurii matricei. In contextul actual, porozitatea perlelor este rezultatul separarii de faza care are loc in timpul polimerizarii in prezenta porogenului.

**Concluzie.** Prezenta cercetare deschide perspective pentru studii privind modificarea chimica a ariei suprafetei *microparticulelor* (suprafata interna si externa) astfel incat, un numar mare de grupari imidice sa fie active si sa devina locuri de prindere pentru diferite molecule functionale.

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

1. **New polyimide-based porous crosslinked beads by suspension polymerization: physical and chemical factors affecting their morphology;** C. Hulubei, C D Vlad, I Stoica, D Popovici, G Lisa, S L Nica, I A Barzic, [J Polym Res, 21\(9\), 2014](#), DOI:10.1007/s10965-014-0514-4

#### Participari la manifestari stiintifice:

##### Conferinte, comunicari:

**New materials based on polyimides containing alicyclic units;** C.Hulubei, D.Popovici, C. D. Vlad,I. Stoica, M. Bruma, S. Ioan; THE 2nd CEEPN WORKSHOP ON POLYMER SCIENCE : Iasi, , ICMPP; 24-25.10.2014;<http://www.icmpp.ro/events/conferences/ps2014.html>

**Biomaterials based on partial cycloaliphatic polyimides with enhanced antimicrobial properties;** D Popovici, C Hulubei, M Aflori, S Ioan, D S Vasilescu, S Dunca; Conferinta Nationala de Chimie, Calimanesti Caciulata 01 – 03.10.2014

##### Postere

**Morphological surface features impact on cytocompatibility of an epichlorohydrin-based polyimide film;** I Stoica, A I Barzic, M Butnaru, C Hulubei; 6<sup>th</sup> International Conference “Biomaterials, Tissue Engineering & Medical Devices” BiomMedD’2014, on September 17-20, 2014.

**Structural, magnetic, electrical and humidity sensing characteristics of polyimide/iron oxide composites;** S L Nica, V Nica, D Popovici, C V Grigoras, C D Varganici, C Hulubei, S Ioan; Conferinta Nationala de Chimie, Calimanesti Caciulata 01 – 03.10.2014

**Improve the antimicrobial activity of partially cycloaliphatic co-polyimide films by plasma treatment;** D Popovici, C Hulubei, A I Barzic, S Ioan, D S Vasilescu, S Dunca; THE 2nd CEEPN WORKSHOP ON POLYMER SCIENCE : Iasi, ICMPP; 24-25.10.2014 :<http://www.icmpp.ro/events/conferences/ps2014.html>

**Thermal behavior of semiaromatic polyimides;** C D Varganici, D Rosu, C Barbu-Mic, L Rosu, D Popovici, C Hulubei, B C Simionescu; THE 2nd CEEPN WORKSHOP ON POLYMER SCIENCE : Iasi, ICMPP; 24-25.10.2014:

**The synthesis and characterization of hybrid organic/inorganic composites polyimide/iron oxide (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);** S L Nica, V. Nica, C Hulubei, S Ioan; Innovative Materials and Processes 2nd International Conference on Chemical Engineering, România, Iași, 05-08 November 2014

**Porous microspheres and transparent materials based on partially alicyclic copolyimides;** C Hulubei, C D Vlad, I Stoica, D Popovici, G Lisa, S L Nica, A I Barzic, S Ioan; Innovative Materials and Processes 2nd International Conference on Chemical Engineering, România, Iași, 05-08 November 2014 <http://www.icmpp.ro/events/conferences/ps2014.html>

**Brevet OSIM: Procedeu de sinteză a unor materiale poliimidice transparente și flexibile;** C Hulubei, D Popovici, M Bruma. Cerere de Brevet Nr. A/00864/17.11.2014

Director proiect,

*S. Ioan*