

Prof. dr hab. inż. Krzysztof Pielichowski  
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej  
Politechnika Krakowska

Kraków, 28.07.2017

### **Recenzja**

pracy doktorskiej Pana mgr Gökhana Demirci

pt. „Synthesis and characterization of monomers and copolymers containing halogen atoms  
for optical fiber technology”

Podstawa formalna: Pismo Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie Pani dr hab. Anny Deryło-Marczewskiej, prof. nadzw., z dnia 29.05.2017r. zlecające w imieniu Rady Wydziału opracowanie recenzji pracy doktorskiej mgr Gökhana Demirci.

Rozprawa doktorska mgr Gökhana Demirci pt. „Synthesis and characterization of monomers and copolymers containing halogen atoms for optical fiber technology” została wykonana w Zakładzie Chemii Polimerów Wydziału Chemii UMCS w Lublinie pod kierunkiem Pani prof. dr hab. Barbary Gawdzik w ramach projektu Unii Europejskiej FP7 No. 608382 pt. „Training & Research Involving Polymer Optical Devices”. Praca doktorska, napisana w języku angielskim, liczy 112 stron i składa się z trzech rozdziałów, podsumowania i spisu literatury liczącego 85 pozycji. Autor przedstawił także swój dorobek naukowy w postaci artykułów naukowych, wystąpień konferencyjnych oraz informację na temat działalności popularyzującej naukę.

Tematyka pracy dotyczy otrzymywania kopolimerów metakrylanu metylu do wykorzystania w technologiach polimerowych włókien optycznych (światłowodów włóknistych), w których, z uwagi na swe korzystne właściwości optyczne i odporność na starzenie, wykorzystywany szeroko jest homopolimer - poli(metakrylan metylu) (PMMA). Wymagania wobec technologii światłowodowych stale rosną z uwagi na szybki rozwój technologii

wymagających przysyłania coraz to większych ilości danych, m.in. w sektorze teleinformatycznym, stąd intensywne poszukiwanie nowych grup materiałów polimerowych, charakteryzujących się polepszonymi właściwościami optycznymi, termicznymi i mechanicznymi w odniesieniu do PMMA. Recenzowana rozprawa wpisuje się w aktualny nurt prac badawczych nad kopolimerami metakrylanu metylu i obejmuje opracowanie sposobu otrzymywania monomerów – pochodnych metakrylanowych fenolu – syntezowanych na drodze reakcji mono-, di- i tri-chlorofenolu z chlorkiem metakryloilu w obecności trietylenoaminy, które, po scharakteryzowaniu metodami IR i NMR, zostały następnie poddane reakcji kopolimeryzacji z metakrylanem metylu. Tak otrzymane kopolimery zostały scharakteryzowane pod kątem określenia rozkładu średniego ciężaru cząsteczkowego, właściwości termicznych, termomechanicznych i współczynnika załamania światła.

W rozdziale pierwszym (liczącym siedem stron) Doktorant przedstawił historię rozwoju technologii włókien optycznych, poczynawszy od pierwszych odkryć w XIXw., związanych z eksperymentami z wykorzystaniem strumienia wody, poprzez opracowanie pierwszych fiberoskopów w latach 50. XXw, w których zastosowano włókna szklane. Niedługo później, w latach 60 XXw. w koncernie Du Pont rozpoczęto prace nad polimerowymi włóknami optycznymi (ang. Polymer Optical Fibers – POF), stosując poli(metakrylan metylu). W toku dalszych prac nad technologią POF wykorzystywano m.in. poliwęglan, polistyren i kopolimery cykloolefinowe.

W 28-stronicowym rozdziale drugim rozprawy doktorskiej mgr Demirci zdefiniował pojęcia współczynnika załamania światła i kąta granicznego oraz zwięźle opisał zjawisko całkowitego wewnętrznego odbicia fal. Przedstawił jedno- i wielomodowe polimerowe włókna optyczne, światłowody skokowe i gradientowe oraz wskazał na zalety światłowodów polimerowych w porównaniu do tych wytworzonych z włókien szklanych, m.in. mniejszy ciężar właściwy, większa elastyczność i łatwiejsze przetwarzanie. W kolejnym podrozdziale zostały opisane materiały stosowane do wytwarzania elementów składających się na światłowód – rdzenia, płaszcza i osłony, w tym PMMA, polistyren oraz kopolimery fluoroolefin i fluoroalkilowanych pochodnych akrylanów. Doktorant przedstawił mechanizmy strat optycznych występujących w światłowodach, związanych z obecnością niejednorodności strukturalnych, zanieczyszczeń (w tym wody), mikro i makro zgięć oraz dyspersją fal świetlnych i ich rozpraszaniem. Opisano również sposoby wytwarzania POF, m.in. z

wykorzystaniem metody międzyfazowej polimeryzacji żelowej, oraz metody ich charakteryzowania technikami DTA, DSC, TGA, IR i NMR.

W części literaturowej pracy zabrakło przedstawienia opisanych w licznych publikacjach i patentach sposobów otrzymywania monomerów metakrylanowych i kopolimerów metakrylanu metylu, w tym kopolimerów z metakrylanem chlorofenyłu, jak również opisu zależności typu struktura – właściwości tego typu kopolimerów. W szczególności Autor nie odnosi się do prac „Sequence analysis and comonomer interactions in poly[(4-chlorophenyl methacrylate)-co-(methyl methacrylate)]s” [W. Hiller, H. Pasch, I.v. Lampe, Die Makromolekulare Chemie 192(10) · October 1991, DOI: 10.1002/macp.1991.021921025], „Determination of the microstructure of poly(chlorophenyl methacrylates) by  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy” [W. Hiller, H. Pasch, I.v. Lampe, Die Makromolekulare Chemie 192(6) · June 1991, DOI: 10.1002/macp.1991.021920619] i „Analysis of poly(chlorophenyl methacrylates) by ultraviolet spectroscopy” [H. Pasch, G. Maschke, I. v. Lampe, R. Gnauck, Polymer Bulletin 26(1):79-86 · July 1991, DOI: 10.1007/BF00299351], w których opisano sposób syntezy szeregu kopolimerów poli(metakrylan chlorofenyłu-*co*-metakrylan metylu) i wyniki ich badań strukturalnych.

W najbardziej obszernym, liczącym 50 stron rozdziale trzecim zatytułowanym „Wyniki i dyskusja” przedstawiono cel pracy, którym było otrzymanie nowych monomerów metakrylanowych i przeprowadzenie ich kopolimeryzacji z metakrylanem metylu w celu otrzymania nowych materiałów do zastosowań jako POF. Zakres pracy obejmował również określenie współczynnika załamania światła, sporządzenie charakterystyki termicznej i właściwości mechanicznych otrzymanych kopolimerów.

W części doświadczalnej pracy mgr Gökhan Demirci opisał stosowane w syntezie odczynniki i metody fizykochemiczne oraz procedurę syntezy metakrylanu chlorofenyłu. Otrzymane związki – metakrylan 2-chlorofenyłu, metakrylan 4-chlorofenyłu, metakrylan 2,4-dichlorofenyłu, metakrylan 2,6-dichlorofenyłu i metakrylan 2,4,6-trichlorofenyłu, zostały poddane analizie strukturalnej metodami IR,  $^1\text{H}$  NMR i  $^{13}\text{C}$  NMR. Następnie, opisano sposób kopolimeryzacji odp. metakrylanu chlorofenyłu z metakrylanem metylu w stosunku wag. 1:1, 1:5, 1:10 i 1:20 przy zastosowaniu jako inicjatora nadtlenu benzoilu. Analiza GPC otrzymanych kopolimerów wykazała, że ich średni wagowy ciężar cząsteczkowy wynosi ok. 100 -150 kDa i jest porównywalny z  $M_w$  homopolimeru PMMA. Wyniki badań metodą DSC kopolimerów poli(metakrylan 2-chlorofenyłu-*co*-metakrylan metylu) pozwoliły na wyznaczenie temperatury zeszklenia analizowanych kopolimerów w zakresie temperatury 97-

102°C. Niestety, skala rysunków 41-44 nie pozwala czytelnikowi na jednoznaczne zaobserwowanie charakterystycznej zmiany przebiegu linii bazowej w tym obszarze temperaturowym. Wyraźnie jest za to wyodrębniony pik endotermiczny związany z zachodzącymi procesami rozkładu termicznego od temperatury ok. 280°. Ta wartość temperatury początku rozkładu została potwierdzona na podstawie wyników przeprowadzonych badań termogravimetrycznych. Przeprowadzone dla pozostałych serii kopolimerów badania DSC i TG wskazują, że najwyższą wartością temperatury zeszklenia – 106°C - charakteryzował się poli(metakrylan 2,4-dichlorofenylo-co-metakrylan metylu) (1:20 w/w), który również wykazywał największą odporność termiczną, ok. 340°C, co korzystnie rokuje pod względem ew. jego zastosowań w technologii POF. Wartość współczynnika załamania światła dla kopolimerów (1:20 w/w) jest większa aniżeli dla PMMA, a zatem ew. zastosowanie wytworzonych kopolimerów dotyczy wytwarzania rdzenia światłowodu. Badania właściwości termomechanicznych otrzymanych kopolimerów przy zastosowaniu metody DMA wskazują, że moduł zachowawczy w zakresie temperatury 60-120° jest znaczący większy w odniesieniu do PMMA, co może być związane z reakcjami następczymi nieprzereagowanych monomerów - kwestia ta zasługuje na szerszy komentarz. Niewielkiemu zwiększeniu ulega także wartość współczynnika FWHM piku  $tg\delta$ , będącego miarą stopnia heterogeniczności układu, wraz ze zwiększeniem zawartości chloru w strukturze kopolimeru. Niedosyt budzi brak wyznaczenia współczynników reaktywności ( $r_1$ ,  $r_2$ ) i wnioskowania na ich podstawie o składzie otrzymanych kopolimerów oraz brak określenia składu ilościowego i taktyczności otrzymanych kopolimerów na podstawie analizy widm NMR.

Z obowiązku recenzenta wskazuję pewne niedociągnięcia zauważone w pracy, których usunięcie może pomóc przy redakcji planowanych publikacji naukowych:

1. Str. 10 – wpis „Błąd! Nie zdefiniowano zakładki”;
2. Str. 18 – „Today\, free...”;
3. Str. 23, podpis pod rys. 3 – „during the past 30 years”, jednak przedstawione dane dotyczą lat 1965-2000;
4. Str. 24 – CYTOP? TOPAS;
5. Str. 29 – metallic-based fibers?
6. Str. 31 – „The polymer was found in Germany, England and Spain...”
7. Str. 32 – „PS is usually used as a copolymer with PMMA”
8. Str. 35 – „Polyvinylchloride”, powinno być „Poly(vinyl chloride)”;  
„Perfluoraethylenepropylene”

9. Str. 69, tan. 9 – „Copolymerization rates”?
10. Str. 72 – Fig. 40 – powinno być Fig. 41; ...; Fig. 43 → Fig. 44; „Blocks of PMMA”;
11. Str. 75 - Figs. 44-47 – powinno być Figs. 45-48; „Probably degradation of small polimer fractions takes place”? Szkoda, że Autor nie przeprowadził badań metodami sprzężonym , np. TG-IR;
12. Str. 70 - Figs. 48-51 – powinno być Figs. 49-52;
13. Str. 80 - Figs. 52-55 – powinno być Figs. 53-56; itd. aż do Fig. 80. „It means that polymers with chlorine atom in position para are providedged”?
14. Badania TG powinny zostać również przeprowadzone w atmosferze powietrza (utleniającej), tak aby móc określić wpływ atmosfery gazu na przebieg procesu rozkładu termicznego;
15. Str. 99, 104 – „polydispersity index” – zalecany przez IUPAC termin to „dispersity” [Pure Appl. Chem., Vol. 81, No. 2, pp. 351–353, 2009, doi:10.1351/PAC-REC-08-05-02]; „... polymer chains are homogenous”?
16. Str. 103 – „with methacrylic chloride”; „endothermic behaviours (...) due to their heterogeneous structures”?
17. Str. 108 – „O. Hill K.”?

W podsumowaniu stwierdzam, że mgr Gökhan Demirci opracował sposób otrzymywania monomerów – pochodnych metakrylanowych fenolu – syntezowanych na drodze reakcji mono-, di- i tri-chlorofenolu z chlorkiem metakryloilu w środowisku trietylenoaminy, które, po scharakteryzowaniu metodami IR i NMR, poddał następnie reakcji kopolimeryzacji z metakrylanem metylu; otrzymane kopolimery zostały scharakteryzowane pod kątem określenia rozkładu średniego ciężaru cząsteczkowego, właściwości termicznych, termomechanicznych i współczynnika załamania światła. Otrzymane wyniki mogą być wykorzystane w praktyce w technologii POF. Recenzowana praca doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego w zakresie wytwarzania kopolimerów metakrylanowych i spełnia w wystarczającym stopniu wymagania ustawowe. Niniejszym wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie o dopuszczenie Pana mgr Gökhana Demirci do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.

