

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Кузнецова Сергея Михайловича
«Исследование деградации поливинилхлорида методом
спектроскопии комбинационного рассеяния света»,
представленной на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук по специальности
01.04.07 Физика конденсированного состояния

Основной целью диссертационной работы Кузнецова С.М. было развитие высокочувствительных количественных методов спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света для анализа структурных изменений в поливинилхлориде (ПВХ), подвергнутом двум принципиально разным видам воздействий: нагреву и ультрафиолетовому облучению. Это два основных вида воздействий, которым подвергаются изделия из ПВХ в процессе эксплуатации и которые могут приводить к ухудшению их свойств.

Выбор объекта исследования прежде основан на высокой практической важности ПВХ, который занимает по объему производства третье место среди всех пластиков. ПВХ обладает хорошими физико-химическими свойствами и относительно низкой себестоимостью. Сочетание этих двух факторов является основой широкого использования ПВХ для производства различных изделий для авиастроения, автомобилестроения, медицины, сельского хозяйства, в производстве бытовых товаров и изоляции электрических кабелей. Несмотря на то, что ПВХ используется в хозяйственной деятельности человека уже много десятилетий, интерес к разработке новых материалов на основе ПВХ и в настоящее время остается очень высоким.

Однако ПВХ обладает способностью к деструкции под воздействием факторов окружающей среды, которая в основном связана с процессами дегидрохлорирования и образования полиеновых последовательностей. Эти процессы могут приводить к значительным изменениям в свойствах ПВХ, например, к изменению электрических свойств изоляционных материалов из ПВХ. Поэтому определение содержания и распределения по длинам полиенов в ПВХ является очень важной и актуальной задачей.

Выбор метода исследования в данной диссертационной работе полностью отвечает поставленным целям и задачам. Наиболее важным преимуществом спектроскопии КР при решении задач диссертационной работы является селективное и резонансное усиление линий КР полиенов различной длины при возбуждении спектров излучением с длинами волн из оптического диапазона, что позволяет при использовании нескольких длин волн возбуждающего излучения зарегистрировать присутствие полиенов различной длины в малых концентрациях (до 0,0001 %). Однако для быстрой оценки степени деградации изделий из ПВХ может быть использован один лазерный источник. Ввиду этого, исследования методом спектроскопии КР изделий из ПВХ могут производиться как в условиях стационарных лабораторий для определения

содержания и распределения полиенов по длинам, так и в мобильных лабораториях для оценки степени деградации изделий из ПВХ.

Таким образом, тема диссертационной работы является актуальной и имеет совершенно ясное практическое значение.

В диссертации наряду с экспериментальными исследованиями проводится квантово-химическое моделирование структуры молекул, содержащих углеводородные цепи, и их спектров КР. Необходимость моделирования в данной работе прежде всего связана с тем, что деградированный ПВХ всегда содержит в своей структуре полиеновые последовательности различной длины, которые нельзя приготовить и исследовать в виде отдельных образцов. Кроме того, невозможно изготовить образцы ПВХ с заранее заданным или известным содержанием и распределением по длинам полиеновых последовательностей. В связи с этим, теоретические расчеты структуры и колебательных спектров полиенов очень полезны для определения основных закономерностей, связывающих характеристики спектров КР и параметры структуры полиеновых последовательностей.

Как известно, точность квантово-химических вычислений в первую очередь зависит от выбора функционала плотности и базиса волновых функций, используемых при расчетах. С точки зрения решения задач этой диссертационной работы, очень удачным является привлечение данных о спектрах КР алканов, в том числе нормальных, поскольку их структура и колебательные спектры достаточно хорошо изучены, и эти соединения могут быть использованы для подбора функционала плотности и базиса волновых функций, которые в свою очередь могут быть использованы при расчетах спектров КР полиенов. Помимо этого, разветвленные алканы 5-метилундекан и 7-метилпентадекан имеют большой потенциал практических применений, например, при производстве морозостойких машинных масел. В частности, изучение их структуры и спектров КР является актуальным для контроля качества масел, однако данные о спектрах КР этих новых соединений в настоящее время отсутствуют.

В диссертационной работе получен ряд новых результатов:

1. Проведена оценка количества двойных углерод-углеродных связей в полиеновых последовательностях, образовавшихся в ПВХ при двух различных видах деструкции: термо- и фотодеструкции;
2. Предложена функциональная зависимость, которая позволяет оценить количество двойных углерод-углеродных связей в полиеновых последовательностях по положению максимума полосы КР, относящейся к валентным колебаниям одинарных углерод-углеродных связей;
3. Для разветвленных алканов (5-метилундекана и 7-метилпентадекана) найдены полосы КР, которые позволяют отличать по спектрам КР эти вещества от их изомеров.

Необходимо отметить, что к автореферату имеется ряд замечаний:

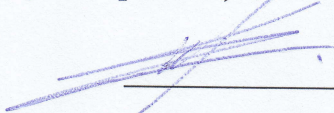
1. не приведены спектры КР ПВХ, зарегистрированные при длинах волн возбуждения, отвечающих нерезонансным условиям возбуждения спектра;
2. не приведены спектры поглощения ПВХ;
3. автор исследует только коммерческие образцы чистого ПВХ, в которых нет таких добавок, как стабилизаторы и антиокислители. Стабилизаторы и антиокислители всегда присутствуют в изделиях из ПВХ, и в дальнейшей научной работе автору следует исследовать влияние таких добавок на процесс образования полиенов в ПВХ.

Указанные замечания никоим образом не влияют на общую положительную оценку работы. Хорошее соответствие экспериментальных и теоретических результатов и согласованность экспериментальных результатов для различных образцов свидетельствуют о достоверности выводов диссертационной работы. Результаты данного исследования имеют важное фундаментальное и прикладное значение, могут быть использованы для определения степени деградации изделий из ПВХ и контроля качества нефтепродуктов.

Полученные Кузнецовым С.М. результаты опубликованы в 5 статьях в высокорейтинговых научных журналах, многократно докладывались на российских и международных конференциях.

Считаю, что Кузнецов С.М. заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 Физика конденсированного состояния.

Профессор федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», доктор технических наук

 / Крит Борис Львович

«08» сентября 2022 г.

Подпись Крита Б.Л. заверяю

Заш. директора Института №12
