

ОТЗЫВ

официального оппонента, кандидата физико-математических наук Кудрявцевой Анны Дмитриевны на диссертационную работу Кузнецова Сергея Михайловича «Исследование деградации поливинилхлорида методом спектроскопии комбинационного рассеяния света», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа Сергея Михайловича Кузнецова посвящена исследованию процессов, связанных с деградацией поливинилхлорида (ПВХ), методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР). Под действием внешних факторов, таких как УФ излучение или высокая температура, может изменяться молекулярная структура ПВХ, что приводит к ухудшению его свойств. Важную роль для мониторинга свойств материалов играет неразрушающий контроль, в частности, контроль методами спектрального анализа. Однако до сих пор такие методы для контроля свойств ПВХ не разрабатывались. Проведенное автором диссертации впервые детальное экспериментальное и теоретическое изучение с помощью методов спектроскопии комбинационного рассеяния процессов, происходящих при деградации ПВХ, вносит важный вклад в область как фундаментальных, так и прикладных исследований. В диссертационной работе также выполнены теоретические и экспериментальные исследования нормальных и разветвленных алканов, в частности, впервые получены спектры КР 5-метилундекана ($C_{12}H_{26}$) и 7-метилпентадекана ($C_{16}H_{34}$). Результаты, полученные автором для *n*-алканов, использовались им для квантово-химических расчетов структуры и спектров разветвленных алканов и ПВХ.

Диссертационная работа состоит из 206 страниц, включает в себя 29 рисунков и 26 таблиц, содержит введение, три главы, заключение, список литературы и приложение. Работа представляет собой законченное научное исследование. Новизна, достоверность и логическая обоснованность полученных автором результатов несомненны. Достоверность результатов подтверждается теоретическими расчетами и многочисленными экспериментами. Приведенные в работе рисунки и таблицы полно иллюстрируют полученные автором экспериментальные и теоретические результаты. Автореферат и опубликованные автором работы полностью отражают содержание диссертации.

Во **Введении** приводятся цели и задачи работы, обоснование ее новизны и актуальности для практических применений, описана методика исследований, приведен список публикаций и докладов по теме диссертации, а также приведены выносимые на защиту положения.

В **Главе 1** приведен обзор литературы, достаточно полно отражающий имеющиеся результаты исследования структуры и спектров КР

недеградированного и деградированного ПВХ и нормальных и разветвленных *n*-алканов.

Глава 2 посвящена экспериментальным исследованиям и квантово-химическим расчетам спектров КР нормальных алканов: *n*-гексана (C_6H_{14}) и *n*-октадекана ($C_{18}H_{38}$), а также разветвленных алканов: 5-метилундекана ($C_{12}H_{26}$) и 7-метилпентадекана ($C_{16}H_{34}$). В работе приводится достаточно подробное описание нормальных и разветвленных алканов, а также различных их модификаций. Описана методика квантово-химических расчетов, приведена общая схема экспериментальной установки.

Исследование нормальных алканов проводилось с целью подбора оптимальной комбинации функционала плотности и базиса волновых функций. Найденные оптимальные параметры были использованы для квантово-химических расчетов спектров КР молекул разветвленных алканов и ПВХ. Автором работы также было показано, что сравнение экспериментальных и теоретически рассчитанных спектров дает возможность оценить конформационный состав вещества.

Анализ спектров нормальных и разветвленных алканов *n*-додекана, 5-метилундекана и 7-метилпентадекана показал, что по положению и профилю полосы, соответствующей симметричным валентным колебаниям С–С связей, можно различать вещества, имеющие одинаковую химическую формулу, но различное строение молекул, и определять конформационный состав вещества. Важным результатом является обнаружение расщепления полосы, соответствующей валентным колебаниям С–С связей, обусловленное изгибом молекулы с образованием двух *транс*-участков разной длины.

Глава 3 посвящена экспериментальным и теоретическим исследованиям спектров КР поливинилхлорида, подвергнутого фото- и термодеструкции. Автором получена аналитическая зависимость между частотой колебания С=С связей и длиной полиена *n*. Выведенное уравнение описывает колебания цепочки атомов углерода с тремя типами связей: одинарными С–С, двойными С=С и дополнительными виртуальными вертикальными связями, моделирующими движения атомов углерода в зигзагообразной цепи. Полученная формула достаточно точно описывает зарегистрированные автором спектры деградированного ПВХ, а также спектры полиенов в каротиноидах из литературных данных.

Наряду с аналитической зависимостью автором диссертации был выполнен квантово-химический расчет структуры и спектров КР молекул *транс*-изомеров полиенов различной длины, а также различных *цис*- и *транс*-изомеров полиенов, содержащих в своей структуре концевые группы в виде олигомеров винилхлорида различной длины. На основании полученных результатов установлен ряд закономерностей. В частности, показано, что с ростом длины молекулы *транс*-изомера полиена спектральные полосы, соответствующие валентным колебаниям С–С и С=С связей, смещаются в низкочастотную область, а их интенсивность возрастает. Для всех возможных *цис*-изомеров полиенов с $n = 9, 10, 11, 15$ и 24 , содержащих одну *цис*-связь,

обнаружено, что со смещением полжения *цис*-связи в сторону центра молекулы частота колебания С–С увеличивается относительно частоты в случае *транс*-изомера. Также показано, что влияние олигомеров винилхлорида в качестве концевых групп молекул полиена на спектры КР различно для коротких и длинных полиенов.

В работе зарегистрированы спектры недеградированного ПВХ и спектры ПВХ, деградированного при различных условиях (при различной длительности воздействия УФ-излучением и при нагревании до различной температуры). На основе анализа спектров КР и теоретических расчетов были установлены диапазоны длин полиенов, колебания которых вносят вклад в спектры КР фото- и термодegradированного ПВХ в случаях резонансного возбуждения спектров при различной длине волны возбуждения.

В **Заключении** приведены основные результаты, полученные автором.

Полученные автором результаты важны не только с точки зрения фундаментальных исследований, но они также очень значимы для практических приложений. ПВХ является материалом, широко применяемым в самых разных областях промышленности, в медицине, в торговле для упаковки товаров и т.д. В то же время под действием различных внешних воздействий в структуре ПВХ могут происходить изменения, приводящие к деградации этого материала и к ухудшению его свойств. В связи с этим весьма важен контроль качества этого материала, особенно неразрушающий контроль, такой как спектральный анализ. Нормальные алканы также находят практическое применение. Так, разветвленные алканы 5-метилундекан ($C_{12}H_{26}$) и 7-метилпентадекан ($C_{16}H_{34}$), спектры которых были впервые получены в работах С.М. Кузнецова, применяются в производстве морозостойких масел.

Основные результаты, полученные автором диссертации:

1. Впервые получена функциональная зависимость частоты КР, соответствующей валентным колебаниям С–С связей, от длины полиенов, образовавшихся в ПВХ при деградации.
2. Впервые показано, что частота валентных колебаний С–С связей определяется количеством сопряженных С=С связей и положением *цис*-связи в полиеновых последовательностях.
3. Обнаружено, что частота валентных колебаний С=С связей в полиеновых последовательностях определяется, в первую очередь, количеством сопряженных С=С связей.
4. Для разветвленных алканов 5-метилундекана и 7-метилпентадекана эффект расщепления полосы, соответствующей валентным колебаниям С–С связей впервые зарегистрирован и объяснен наличием в структуре молекул алкильных цепей разной длины в *транс*-конформации.

Новизна и достоверность полученных автором результатов, обоснованность защищаемых положений основываются на применении

общепринятых физических и математических методов, а также на соответствии с литературными данными, которые широко привлекаются автором для обсуждения и интерпретации теоретических расчетов и результатов экспериментов. Экспериментальные результаты получены с применением высокоточного современного оборудования. Результаты исследований, выполненных автором, опубликованы в высокорейтинговых изданиях, входящих в перечень ВАК, и представлены на всероссийских и международных конференциях.

Однако необходимо отметить некоторые замечания к диссертационной работе Кузнецова С.М.

1. При описании методики экспериментальных измерений следовало бы привести не только принципиальную схему, но и более детальные схемы оптических измерений.
2. При описании результатов исследования спектров КР в зависимости от длины волны возбуждающего излучения для большинства источников возбуждения указана только марка лазера и длина волны излучения. Другие параметры излучения не приведены, в то время как они могли также оказывать влияние на характеристики КР.
3. На рисунке 11 неясно, какие экспериментальные результаты получены автором, а какие взяты из литературы.
4. На стр.81 сказано, что для регистрации спектров КР использовался спектрометр, описанный в пункте 2.1.2, однако в пункте 2.1.2. в качестве детекторов излучения указаны только ПЗС-камера и фотоэлектронный умножитель.
5. В разделе 2.4 не указана длина волны возбуждающего излучения при регистрации спектров разветвленных алканов.

Указанные замечания не снижают научную ценность работы и не влияют на высокую положительную оценку. Представленная диссертационная работа является законченным научным исследованием по актуальной тематике и обладает практической ценностью. Основные ее результаты были представлены в 16 докладах на всероссийских и международных конференциях, опубликованы в 5 статьях в рецензируемых научных журналах. Автореферат и опубликованные автором работы полностью отражают содержание и структуру диссертации. Результаты, полученные в работе, являются новыми и представляют большой интерес как для фундаментальных исследований в области спектроскопии, так и для практических приложений.

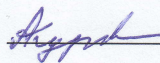
Материалы диссертации соответствуют п.1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления»

Паспорта специальности ВАК РФ 01.04.07 Физика конденсированного состояния.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Кузнецова Сергея Михайловича на тему «Исследование деградации поливинилхлорида методом спектроскопии комбинационного рассеяния света» полностью отвечает критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук в соответствии с п. 9 и п. 13 Положения, утвержденного Правительством РФ «О присуждении ученых степеней» от 24.09.2013 г. № 842, а ее автор Кузнецов Сергей Михайлович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

Высококвалифицированный ведущий научный сотрудник лаборатории «Когерентная оптика» ФИАН, кандидат физико-математических наук

 / Кудрявцева А.Д.

« 09 » сентября 2022 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (ФИАН)

Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 53с4, к. 253

Телефон: +7 (499) 132-65-51

E-mail: kudryavcevaad@lebedev.ru

Подпись Кудрявцевой А.Д. удостоверяю:

Ученый секретарь,
заместитель директора ФИАН
по научной работе
кандидат физико-математических наук



/ Колобов А.В.

« 09 » сентября 2022 г.