

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ФГБУН ИСАН,  
доктор физико-математических наук

/ Задков Виктор Николаевич

« 8 » сентябрь 2022 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Кузнецова Сергея Михайловича  
«Исследование деградации поливинилхлорида методом  
спектроскопии комбинационного рассеяния света»,  
представленную к защите на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук по специальности  
01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа Кузнецова С.М. посвящена развитию методов спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) по изучению структурных особенностей недеградированного и деградированного поливинилхлорида (ПВХ), нормальных и разветвлённых алканов. Исследованные в работе материалы и вещества играют важную роль для практической деятельности человека. ПВХ широко применяется во всём мире не только при изготовлении бытовой техники, но и в авиационной, космической и медицинской промышленностях. Алканы имеют важное значение для нефтехимической промышленности и сельского хозяйства, являются модельными объектами для изучения строения биомембран. А разветвлённые алканы, исследованные в данной работе, являются перспективными веществами для создания морозостойких машинных масел.

Работа проделана с использованием двух взаимодополняющих подходов. Основным методом для проведения экспериментальных исследований была выбрана спектроскопия КРС как информативный, быстрый и не требующий подготовки образцов метод. Также в работе выполнен большой объём квантово-химических расчётов и моделирование структур и спектров КРС изучаемых соединений. Расчёты основаны на теории функционала плотности и проводилось при помощи программы «Природа».

Автор диссертации получил ряд новых результатов, таких как: (1) при анализе спектров КРС деградированного ПВХ впервые проведено

экспериментальное исследование профиля полосы, относящейся к валентным колебаниям двойных углерод-углеродных связей, определены длины полиеновых последовательностей, колебания которых дают вклад в эту полосу; (2) для разветвлённых алканов 5-метилундекана и 7-метилпентадекана зарегистрирован и впервые объяснён эффект расщепления полосы, относящейся к валентным колебаниям одинарных углерод-углеродных связей. Квантово-химические расчёты показали, что в спектрах КРС это расщепление наблюдается для молекул, имеющих в своей структуре алкильные цепи разной длины в транс-конформации; и (3) впервые на основании анализа экспериментальных спектров КРС деградированного ПВХ предложена функциональная зависимость, связывающая длину полиенов и положение максимума полосы КРС, относящейся к валентным колебаниям одинарных углерод-углеродных связей.

Диссертационная работа состоит из 206 страниц, включает в себя 29 рисунков и 26 таблиц, содержит введение, три главы, заключение, список литературы и приложение. Работа написана логически последовательно, грамотно, иллюстративного материала достаточно для обоснования и понимания полученных результатов.

Во **Введении** диссертационной работы обоснована её актуальность, сформулированы цели и задачи работы, описаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также методы исследования и структура диссертации. Помимо этого, во Введении содержатся положения, выносимые на защиту, апробация работы и личный вклад автора.

**Глава 1** содержит подробный обзор литературы, опубликованной по теме исследования, кратко описаны особенности структуры и спектров КРС нормальных и разветвлённых алканов и ПВХ. Обзор литературы также затрагивает существующие на данный момент методики определения длин полиенов, образующихся в образцах ПВХ в результате деградации, по их спектрам КРС.

**Глава 2** посвящена описанию исследований нормальных и разветвлённых алканов, проведённых автором. В этой главе приведено описание экспериментальных установок и программы квантово-химических расчётов, в которой проводилось теоретическое моделирование структур и спектров КРС исследуемых в работе соединений, основанное на теории функционала плотности. В частности, показано, что алканы являются удачными модельными молекулами, подходящими для подбора начальных параметров расчётов, среди которых наибольшее влияние на результаты оказывают функционал плотности и базис волновых функций. Расчёты с разными начальными параметрами для молекул нормальных алканов *n*-гексана ( $C_6H_{14}$ ) и *n*-октадекана ( $C_{18}H_{38}$ ), находящихся в полностью *транс*-конформации,

позволили определить ту комбинацию функционала и базиса, расчёты с которой наилучшим образом соответствуют экспериментальным и литературным данным. Эта комбинация использовалась во всей диссертационной работе при расчётах структур и спектров КРС более сложных молекул разветвлённых алканов, полиенов и деградированного ПВХ.

Кроме того, в Главе 2 проведён анализ спектров КРС *n*-гексана, разветвлённых алканов 5-метилундекана ( $C_{12}H_{26}$ ) и 7-метилпентадекана ( $C_{16}H_{34}$ ) с точки зрения конформационного и изомерного состава. Определены конформации, колебания молекул в которых дают наибольший вклад в характеристические спектральные полосы, по которым возможно различить нормальные алканы от разветвлённых. Также впервые зарегистрирован и объяснён эффект расщепления характеристической спектральной полосы, которая отвечает валентным колебаниям одинарных углерод-углеродных связей в алканах.

В Главе 3 описано экспериментальное оборудование, применявшееся для регистрации спектров КРС деградированного ПВХ, детали моделирования молекул полиенов и деградированного ПВХ, а также представлены результаты экспериментальных исследований изменений в структуре и спектрах КРС ПВХ, происходящих при нагреве образцов до различных температур и при облучении их ультрафиолетовым (УФ) излучением в течение разного времени. Показано, что при деградации образцов в таких условиях в структуре ПВХ образуются дефекты в виде полиеновых последовательностей различной длины. Колебания таких последовательностей вносят вклад в характеристические спектральные полосы валентных колебаний одинарных и двойных углерод-углеродных связей. Анализ этих полос позволяет оценить степень деградации материала. Показано, что по форме этих спектральных полос с использованием различных эмпирических и аналитических формул можно определить длины полиенов, образовавшихся в образцах ПВХ. Как один из результатов, в диссертации проведена оценка длин полиенов в образцах термо- и УФ-деградированного ПВХ по спектрам КРС, зарегистрированным при использовании возбуждающих лазеров с различными длинами волн.

В дополнение к экспериментальному исследованию было проведено обширное квантово-химическое моделирование спектров КРС различных структур, содержащих полиеновые последовательности. В том числе, предложен способ моделирования цепочки атактического деградированного ПВХ со случайным расположением атомов хлора относительно углеродного скелета молекулы. В Главе 3 на основе моделирования также установлено поведение характеристических полос спектров КРС в зависимости от длины

полиенов, типа изомера и наличия различных боковых и концевых групп. В частности, показано, что при определении длины полиеновых последовательностей по положению полосы валентных колебаний двойных углерод-углеродных связей в спектрах КРС деградированного атактического ПВХ можно ограничиться рассмотрением *транс*-изомера полиена подходящей длины. Это значительно упрощает оценку распределения полиенов по длинам в деградированном ПВХ.

В **Заключении** приведены основные результаты диссертационной работы.

**Приложение** содержит таблицы с рассчитанными структурными и спектральными данными молекул исследованных соединений.

**Основными результатами** диссертационной работы Кузнецова С.М. можно считать следующие:

1. При анализе полосы валентных колебаний двойных углерод-углеродных связей в спектрах КРС образцов термо- и УФ-деградированного ПВХ, зарегистрированных при разных длинах волн возбуждающего излучения, была проведена оценка длин полиенов, образованных в ПВХ. Предложен метод оценки длин полиенов по положению полосы валентных колебаний одинарных углерод-углеродных связей.
2. При помощи квантово-химического моделирования структур и спектров КРС соединений, содержащих полиеновые последовательности, установлено, как на положение спектральных полос валентных колебаний одинарных и двойных углерод-углеродных связей влияют длина полиенов, наличие концевых групп, наличие и положение *цис*-связи. Показано, что при анализе спектральной полосы валентного колебания двойных углерод-углеродных связей моделирование спектра КРС бесконечной молекулы деградированного ПВХ, содержащей полиены разной длины, можно свести к моделированию спектров отдельных *транс*-изомеров полиенов подходящих длин.
3. При анализе спектров КРС разветвлённых алканов 5-метилундекана и 7-метилпентадекана объяснён эффект расщепления полосы, относящейся к валентным колебаниям одинарных углерод-углеродных связей. Также для этих соединений установлено, что их молекулы могут находиться в трёх наиболее энергетически выгодных конформациях, структура которых включает в себя участки цепочки разной длины в *транс*-конформации. Длина этих цепочек может быть определена при анализе дублета полос КРС, соответствующих валентным колебаниям одинарных углерод-углеродных связей.

По диссертации Кузнецова С.М. имеются следующие замечания.

1. Формула (2) выведена без учета влияния резонансных эффектов. В то же время, согласно Табл.2, положение полосы вблизи  $1500\text{ см}^{-1}$ , относящейся к колебаниям двойной углеродной связи, зависит от длины волны возбуждающего света, что обусловлено сильной зависимостью положения резонанса для разной длины полиенов.
2. На стр. 41 указана мощность возбуждающего излучения на поверхности образца 80 мВт. Это достаточно большая мощность, которая может существенно нагревать образец, особенно в условиях существования электронных резонансов. Обсуждение данного обстоятельства не нашло место в диссертационной работе.
3. Экспериментальный метод, используемый диссидентом, называется комбинационное рассеяние света. Общепринятое сокращение КРС. Сокращение КР, принятое автором, нужно рассматривать как сленг.
4. В работе изредка встречаются выражения, полученные переводом онлайн, так на стр. 41 написано «...декомпозириуя спектр». В русской терминологии используется выражение «раскладывая на контура».

Указанные замечания не снижают научную ценность работы и не влияют на высокую положительную оценку. Все результаты, представленные автором, являются новыми. Достоверность и обоснованность научных положений и выводов базируется на использовании общепринятых физических и математических методов и соответствии литературным данным. Достоверность представленных в работе экспериментальных результатов обеспечена применением высокоточного оборудования, а также подтверждается публикациями в 5 высокорейтинговых изданиях, входящих в перечень ВАК, и апробацией в 16 докладах на всероссийских и международных конференциях.

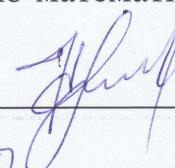
Представленная диссертационная работа является законченным научным исследованием по актуальной тематике и обладает практической ценностью. Автореферат соответствует тексту диссертации и в полной мере отражает её содержание и структуру. Материалы диссертации соответствуют п. 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твёрдом, 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 учёной степени кандидата физико-математических наук в соответствии с п.9 и п.13 Положения, утвержденного Правительством РФ «О присуждении учёных степеней» от 24.09.2013 г. № 842, а её автор Кузнецов Сергей Михайлович заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Отзыв на диссертацию обсужден и одобрен на заседании отдела спектроскопии конденсированных сред Института спектроскопии РАН, протокол № 1 от 25 мая 2022 г.

### **Отзыв составил**

Ведущий научный сотрудник,  
и.о. зав. лабораторией спектроскопии конденсированных сред отдела спектроскопии конденсированных сред ИСАН,  
кандидат физико-математических наук

 / Климин Сергей Анатольевич

27 сентября 2022 года

Подпись в.н.с. ИСАН Климина С.А. подтверждаю.



Ученый секретарь ИСАН  / Кильдиярова Р.С.

### **Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт спектроскопии Российской академии наук (ИСАН)

Почтовый адрес: 108840, г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая, дом 5

Телефон: +7 (495) 851-05-79

Адрес электронной почты: [isan@isan.troitsk.ru](mailto:isan@isan.troitsk.ru)

Web-сайт организации: <https://isan.troitsk.ru/>