

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»
(ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

На правах рукописи



БАЛДИНОВ АНДРЕЙ АНДРЕЕВИЧ

**АДГЕЗИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ
ПОЛИМЕРОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ АЛЮМИНИЯ: ИНТЕРПРЕТАЦИЯ
С ПОЗИЦИЙ КВАНТОВОЙ ХИМИИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ**

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Н.В. Улитин

Казань-2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР.....	14
1.1 Роль адгезионного взаимодействия в промышленности.....	14
1.2 Теории механизма адгезионного взаимодействия между адгезивом и субстратом.....	16
1.3 Методы экспериментального исследования адгезионного взаимодействия между адгезивом и субстратом.....	18
1.4 Теоретические методы исследования адгезионного взаимодействия между адгезивом и субстратом: методы квантовой химии и молекулярной динамики.....	20
ГЛАВА 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	26
2.1 Кислотно-основные свойства поверхностей адгезивов и субстрата.....	26
2.1.1 Материалы.....	26
2.1.2 Подготовка образцов.....	28
2.1.3 Экспериментальные методы.....	28
2.2 Квантово-химическое моделирование.....	29
2.3 Молекулярное динамическое моделирование.....	38
ГЛАВА 3 АДГЕЗИОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АДГЕЗИВОВ С АЛЮМИНИЕМ С ПОЗИЦИЙ КВАНТОВОЙ ХИМИИ.....	48
3.1 Адгезионные взаимодействия между адгезивом и атомом алюминия.....	51
3.2 Адгезионные взаимодействия между адгезивом и поверхностью алюминия.....	71
3.3 Адгезионные взаимодействия между адгезивом и поверхностью окисленного и гидроксильированного алюминия.....	73
3.3.1 Механизм адгезионного взаимодействия между адгезивом и поверхностью окисленного и гидроксильированного алюминия.....	73

3.3.2 Расчет силы адгезионного взаимодействия между адгезивом и поверхностью окисленного и гидроксидированного алюминия.....	85
3.3.3 Анализ PIEDA в системах адгезив-оксид алюминия и адгезив-гидроксидированный оксид алюминия.....	88
ГЛАВА 4 АДГЕЗИОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АДГЕЗИВОВ С АЛЮМИНИЕМ С ПОЗИЦИЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ.....	93
4.1 Построение моделей адгезивов.....	94
4.2 Моделирование адгезионного взаимодействия адгезивов с поверхностями окисленного и гидроксидированного алюминия.....	106
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	126
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	128

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Современные направления развития авиационной, автомобильной и химической промышленности характеризуются возрастающими требованиями к созданию конструкционных материалов, обладающих одновременно низкой плотностью, высокой механической прочностью и устойчивостью к коррозионному воздействию агрессивных сред. Одним из способов решения данной задачи является разработка и внедрение систем полимер-металл, позволяющих сочетать высокую механическую прочность металлов с низкой плотностью, химической и коррозионной стойкостью полимеров. Среди металлических конструкционных материалов широкое распространение получил алюминий и сплавы на его основе, что обусловлено их высокой удельной прочностью. При контакте с воздухом алюминий практически мгновенно покрывается тонкой оксидной пленкой, которая играет ключевую роль в формировании его поверхностных свойств и взаимодействии с полимерными покрытиями.

Ключевым фактором, определяющим долговечность систем полимер-металл, является прочность адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз, которая зависит от механизма взаимодействия между полимером и металлом. Наиболее известная систематизация механизма адгезионного взаимодействия между полимером и металлом предложена А.Дж. Кинлоком. Он выделил четыре основных теоретических подхода (теории), описывающих механизм адгезионного взаимодействия между полимером и металлом. Наиболее распространенной среди них является адсорбционная теория, согласно которой адгезионное взаимодействие обусловлено действием межатомных и межмолекулярных сил. Кислотно-основный подход развивает адсорбционную теорию адгезии. Параметр кислотности D (метод Э. Бергер, уравнение Оуэнса-Вэндта) характеризует кислотно-основные свойства поверхности: $D > 0$ – поверхность характеризуется кислотными свойствами, $D < 0$ – основными. О.В. Стоянов и И.А. Старостина развили кислотно-основный подход,

введя понятие приведенного параметра ΔD . Этот параметр представляет собой абсолютную разность параметров кислотности адгезива (полимера) и субстрата (металла) и служит мерой кислотно-основного взаимодействия. Чем выше значение ΔD , тем выше прочность адгезионного взаимодействия между адгезивом и субстратом.

Однако такие параметры дают лишь общую информацию о механизме адгезионного взаимодействия между адгезивом и субстратом. Экспериментальные исследования адгезионного взаимодействия (испытания на отрыв, сдвиг, расслоение) носят макроскопический и разрушающий характер и не позволяют детально описать процессы, происходящие на молекулярном уровне. Поэтому **актуальной задачей** является разработка теоретических подходов, позволяющих осуществлять интерпретацию механизма адгезионного взаимодействия на атомном и молекулярном уровнях.

В связи с этим для исследования механизма адгезионного взаимодействия все шире применяются методы квантовой химии и молекулярной динамики, которые позволяют количественно охарактеризовать энергетические параметры взаимодействия, выявить активные центры и установить вклады различных типов взаимодействий в общую энергию адгезионного взаимодействия.

Несмотря на значительное число теоретических работ, остаются следующие проблемы:

- 1) отсутствуют систематические исследования влияния функциональных групп адгезивов на прочность и механизм адгезионного взаимодействия;
- 2) отсутствуют комплексные исследования адгезионного взаимодействия методами квантовой химии и молекулярной динамики;
- 3) отсутствуют данные о взаимосвязи кислотно-основных параметров адгезива и субстрата с энергетическими характеристиками адгезионного взаимодействия в системах адгезив-субстрат, полученных методами квантовой химии и молекулярной динамики.

Для выявления влияния химического строения адгезива на прочность адгезионного взаимодействия в системах адгезив-субстрат объекты исследования

выбрали так, чтобы выявить влияние различных функциональных групп адгезива на прочность адгезионного взаимодействия. Поэтому объектами исследования являются системы полимер-металлический субстрат, в которых в качестве полимеров выбраны термопластичные полимеры, различающиеся по наличию и типу функциональных и характеристических групп: полиэтилентерефталат сочетает в своей структуре сложноэфирные группы и ароматический фрагмент; полипропиленкарбонат содержит карбонатную группу; полиметилметакрилат – сложноэфирную группу; полистирол – бензольное кольцо; полипропилен выбран в качестве референтного полимера, который не содержит функциональных групп, – а в качестве металлического субстрата – окисленная и гидроксильная поверхность алюминия.

Цель работы – выявление закономерностей адгезионного взаимодействия между термопластичными полимерами (полиэтилентерефталатом, полипропиленкарбонатом, полиметилметакрилатом, полистиролом, полипропиленом), имеющими в своем составе различные функциональные и характеристические группы, и поверхностью алюминия с позиций квантовой химии и молекулярной динамики.

Для достижения поставленной цели в диссертации были решены следующие **задачи**.

1. Определение активных центров адгезионного взаимодействия термопластичных полимеров при взаимодействии с атомом алюминия методом теории функционала плотности.

2. Определение механизма и энергетических характеристик адгезионного взаимодействия термопластичных полимеров с окисленной и гидроксильной поверхностями алюминия методом теории функционала плотности.

3. Моделирование методами молекулярной динамики адгезионного взаимодействия термопластичных полимеров с окисленной и гидроксильной поверхностями алюминия для определения адгезионной прочности и механизма адгезионного взаимодействия.

Методология и методы исследования

Для определения активных центров на поверхностях адгезивов (полиэтилентерефталата, полипропиленкарбоната, полиметилметакрилата, полистирола и полипропилена) использовали обобщенный корреляционный функционал Беке, Ли-Янга-Парра (B3LYP) в сочетании с базисным набором Попла валентного расщепления 6-31G(d,p) в программном пакете Gaussian 16, Revision C.01. Для коррекции дальнедействующей дисперсии использовали метод Гримме (GD3). Для анализа распределения зарядов на атомах использовали метод орбиталей естественных связей NBO 3.0. Для характеристики взаимодействий между адгезивом и атомом алюминия применяли теорию Р. Бадера «Атомы в молекулах» (AIM), реализованную в программе Multiwfn. Для анализа распределения электронов по молекулярным орбиталям при взаимодействии адгезивов с атомом алюминия использовали анализ плотности состояний (DOS) и парциальную плотность состояний (PDOS) с шириной пика $fwhm = 0.5$ эВ.

Для моделирования адгезионного взаимодействия адгезивов с окисленной и гидроксильной поверхностями алюминия использовали программный пакет CP2K 2025.2 с применением обобщенного градиентного приближения PBE с дисперсионной коррекцией GD3 методом Gaussian and Plane Waves (GPW). Для описания валентных электронов применяли гауссовы базисные наборы семейства MOLOPT: TZVP-MOLOPT-GTH для атомов C, H и O, и DZVP-MOLOPT-SR-GTH для атомов Al. Влияние внутренних электронных оболочек учитывали с помощью псевдопотенциалов Гудеккера-Тетера-Хуттера (GTH). Для анализа перераспределения электронной плотности при адгезионном взаимодействии использовали DOS и PDOS с использованием программы Multiwfn. Для определения вкладов различных типов взаимодействий (электростатического, обменного, переноса заряда, дисперсионного) в общую энергию адгезионного взаимодействия выполняли анализ разложения энергии парного взаимодействия PIEDA в программном пакете GAMESS-US 2023.R1 с использованием метода B3LYP-GD3/6-31G(d,p). Для оценки силы адгезионного взаимодействия,

необходимой для отрыва адгезива от поверхности субстрата, использовали аппроксимацию зависимости энергии от расстояния межфазного раздела потенциалом Морзе с применением метода наименьших квадратов.

Для построения моделей адгезивов, обеспечивающих сопоставление рассчитанных значений плотности и температуры стеклования с экспериментальными данными, использовали метод Монте-Карло в программном пакете EMC: Monte Carlo Simulations с силовым полем PCFF. Для моделирования методами молекулярной динамики систем адгезив-субстрат и определения прочности и механизма адгезионного взаимодействия использовали программный пакет LAMMPS с шагом по времени 1 фс. Для описания поверхностей окисленного и гидроксильированного алюминия применяли силовое поле IFF. Для определения механизма адгезионного взаимодействия и количественной оценки вероятности нахождения атомов одного типа на определенном расстоянии от атомов другого типа применяли анализ функций радиального распределения (RDF). Для количественной оценки межатомного взаимодействия между адгезивом и субстратом рассчитывали координационные числа (CN) путем интегрирования соответствующих функций радиального распределения.

Научная новизна

1. Энергетические и топологические параметры адгезионного взаимодействия, полученные методом B3LYP-GD3/6-31G(d,p), систем адгезив-атом алюминия позволили установить, что кислородосодержащие адгезивы (полиэтилентерефталат, полипропиленкарбонат, полиметилметакрилат) обладают наибольшей прочностью адгезионного взаимодействия в отличие от полистирола, в котором есть только бензольное кольцо. Для полипропилена активных центров не выявлено ввиду отсутствия функциональных групп в его структуре.

2. Систематическое сравнительное исследование адгезионного взаимодействия полиэтилентерефталата, полипропиленкарбоната, полиметилметакрилата, полистирола и полипропилена с окисленной и гидроксильированной поверхностями алюминия методом квантовой химии PBE-GD3/MOLOPT выявило механизмы адгезионного взаимодействия исследуемых

полимеров с окисленной и гидроксильной поверхностями алюминия. С применением анализа PIEDA количественно охарактеризованы вклады различных типов взаимодействий (электростатических ΔE_{es} , обменного отталкивания ΔE_{ex} , переноса заряда ΔE_{ct} и дисперсионных ΔE_{disp}) в общую энергию адгезионного взаимодействия в системах адгезив-окисленная поверхность алюминия и адгезив-гидроксильная поверхность алюминия. С использованием уравнения потенциала Морзе установлено, что рассчитанные силы адгезионного взаимодействия в системах адгезив-окисленная поверхность алюминия и адгезив-гидроксильная поверхность алюминия хорошо согласуются со значением приведенного параметра кислотности ΔD , определенным экспериментально.

3. Методами молекулярной динамики установлено, что прочность адгезионного взаимодействия адгезивов с окисленной поверхностью алюминия определяется типом и количеством функциональных групп в структуре адгезива: уменьшение прочности адгезионного взаимодействия в ряду полиэтилентерефталат > полипропиленкарбонат > полиметилметакрилат > полистирол > полипропилен обусловлено изменением типа и количества типов активных центров в адгезивах. Выявлено, что гидроксильное покрытие поверхности алюминия изменяет механизм адгезионного взаимодействия в системах адгезив-гидроксильная поверхность алюминия, что приводит к снижению работы адгезии за счет образования более слабых водородных связей. Методами молекулярной динамики установлено, что наличие гидроксильных групп на поверхности окисленного алюминия приводит к изменению ряда прочности адгезионного взаимодействия. Прочность адгезионного взаимодействия адгезивов с гидроксильной поверхностью алюминия уменьшается в ряду: полипропиленкарбонат > полиэтилентерефталат > полиметилметакрилат > полипропилен. Тенденция изменения прочности адгезионного взаимодействия с гидроксильной поверхностью алюминия согласуется с экспериментальными данными.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Механизм и энергетические характеристики адгезионного взаимодействия полиэтилентерефталата, полипропиленкарбоната, полиметилметакрилата, полистирола и полипропилена с окисленной и гидроксильной поверхностями алюминия, установленные с использованием методов квантовой химии и молекулярной динамики.

2. Электронные структуры системы адгезив-атом алюминия, системы адгезив-окисленная поверхность алюминия, адгезив-гидроксильная поверхность алюминия, установленные с использованием методов квантовой химии и молекулярной динамики.

Теоретическая значимость работы

Результаты диссертации формируют представления о механизме адгезионного взаимодействия адгезивов: полиэтилентерефталата, полипропиленкарбоната, полиметилметакрилата, полистирола и полипропилена, – с окисленной и гидроксильной поверхностями алюминия с позиций квантовой химии и молекулярной динамики. Установленные закономерности влияния химического строения адгезивов (тип и количество функциональных и характеристических групп) и поверхности субстрата (окисленная или гидроксильная) на энергетические характеристики адгезионного взаимодействия в системах адгезив-субстрат развивают фундаментальные представления о его природе.

Выявленные активные центры адгезивов и установленные механизмы адгезионного взаимодействия (донорно-акцепторный, электростатический, дисперсионный, водородные связи) позволяют количественно оценить вклад каждого типа взаимодействия в общую прочность адгезионного взаимодействия. Предложенный комплексный подход, объединяющий расчеты методами квантовой химии (AIM, NBO, PDOS, PIEPA) и молекулярной динамики (анализ RDF и CN), может быть распространен на системы с участием других полимеров и поверхностей металлов.

Разработанная методика построения и верификации моделей адгезивов путем сопоставления рассчитанных значений плотности и температуры стеклования с

экспериментальными данными может служить основой для моделирования адгезионных взаимодействий с другими системами полимер-металл. Определенные механизмы адгезионного взаимодействия в системах адгезив-окисленная поверхность алюминия и адгезив-гидроксильная поверхность алюминия вносят вклад в понимание влияния поверхностных гидроксильных групп на прочность адгезионного взаимодействия в реальных условиях эксплуатации.

Практическая значимость работы

1. Практическая значимость работы определяется возможностью использования полученных результатов для целенаправленного проектирования систем полимер-алюминий. Установленные ряды прочности адгезионного взаимодействия адгезивов с поверхностью алюминия могут служить основой при выборе полимеров в качестве защитных покрытий, клеевых соединений и многослойных конструкций, контактирующих с алюминием.

2. Разработанный комплексный подход, объединяющий расчеты методами квантовой химии и молекулярной динамики, может быть использован как методологическая основа для проектирования новых систем полимер-металл. Установленная взаимосвязь между экспериментальными кислотно-основными характеристиками систем полимер-металл и расчетными параметрами прочности адгезионного взаимодействия в этих системах показывает возможность использования параметр кислотности D для предварительной оценки прочности адгезионного взаимодействия в системах полимер-металл.

3. Полученные данные о механизме и энергетических характеристиках адгезионного взаимодействия полимеров с поверхностью алюминия позволяют проводить целенаправленный подбор структуры полимера, содержащего различные типы функциональных групп, для достижения высокой прочности адгезионного взаимодействия между полимером и конкретной металлической поверхностью. Также данные результаты могут быть использованы в качестве квантово-химических дескрипторов для прогнозирования прочности адгезионного

взаимодействия в системах полимер-металл с применением методов машинного обучения.

Достоверность полученных результатов и обоснованность положений, выносимых на защиту, обеспечивается комплексным подходом к исследованию, включающим использование современных и надежных методов компьютерного моделирования, а также сопоставлением расчетных данных с экспериментальными результатами.

Личный вклад автора заключается в сборе и анализе литературных данных, реализации решения задач исследования, анализе результатов, формулировании заключения и участии в написании и подготовке публикаций. Работа выполнена на кафедре общей химической технологии ФГБОУ ВО «КНИТУ»

Соответствие специальности

Содержание диссертации соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия:

п. 1 «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик»;

п. 11 «Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных сред и белковом окружении».

Апробация результатов работы

Результаты обсуждались на всероссийских и международных конференциях: I Всероссийская научная конференция с международным участием «Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии» (Казань, 2023), IV Всероссийская научная конференция (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Казань, 2024), IX Всероссийская (заочная) научная конференция

«Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (Уфа, 2024), Международная научная конференция посвященная 125-летию профессора Кудайбергена Жубанова «Актуальные вопросы естествознания и функциональные полимеры для фармацевтики, нефтяной промышленности, экологии, био- и нанотехнологии» (Актобе, 2024), II Всероссийская конференция с международным участием «Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий (Материаловедение-2025)» (Казань, 2025).

Публикации

Результаты работы представлены в 3 статьях в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для размещения материалов диссертаций, и в 9 публикациях в сборниках материалов конференций.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 145 страницах, содержит 46 рисунков и 12 таблиц, состоит из введения, четырех глав, заключения и списка источников, насчитывающего 127 наименований.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Глава 1 состоит из четырех частей. В первой части рассмотрена роль адгезионного взаимодействия в промышленности и обоснована актуальность исследования адгезионного взаимодействия полимеров с алюминием. Во второй части проанализированы основные теории адгезии: механическая, электронная, диффузионная, адсорбционная. В третьей части систематизированы экспериментальные методы определения кислотно-основных свойств поверхностей (метод Э. Бергер, теория ван Осса-Чодери-Гуда). В четвертой части рассмотрены теоретические методы исследования адгезионного взаимодействия – квантовая химия (PIEDA, потенциал Морзе, DOS, PDOS) и молекулярная динамика. На основе литературно-аналитического обзора сформулированы цель и задачи диссертации с обоснованием выбора объектов исследования.

1.1 Роль адгезионного взаимодействия в промышленности

Современные направления развития авиационной, автомобильной и химической промышленности характеризуются возрастающими требованиями к созданию конструкционных материалов, обладающих одновременно низкой плотностью, высокой механической прочностью и устойчивостью к коррозионному воздействию агрессивных сред [1-4]. Одним из наиболее перспективных подходов к решению данной задачи является разработка и внедрение систем полимер-металл, позволяющих сочетать высокие механические характеристики металлов с низкой плотностью, химической и коррозионной стойкостью полимеров [1-4].

Использование таких систем обеспечивает существенное снижение массы конструкций при сохранении или повышении их эксплуатационной надежности, а также расширяет функциональные возможности изделий в промышленности – от

силовых элементов авиационных конструкций и кузовных деталей транспортных средств до защитных покрытий и функциональных компонентов электронной техники [1-4].

Долговечность систем полимер-металл в значительной степени определяется адгезионным взаимодействием между полимером (далее адгезив) и металлом (далее субстрат) [3, 4]. Адгезионное взаимодействие на границе раздела адгезив-субстрат является ключевым фактором, обеспечивающим целостность конструкционных материалов при действии статических и циклических нагрузок, высоких температур и воздействии агрессивных сред [3, 4]. Ослабление адгезионного взаимодействия приводит к преждевременному выходу из строя изделий на основе систем адгезив-субстрат [3, 4].

В авиационной, автомобильной и химической промышленности среди металлических конструкционных материалов широко распространен алюминий и сплавы на его основе. Ключевым преимуществом, определяющим их применение, является высокая удельная прочность – отношение предела прочности при растяжении к плотности материала. Значение этого параметра существенно зависит от марки сплава, варьируясь от 15 для алюминиевой фольги до 200 для высоконагруженных деталей авиационной техники [5, 6]. При контакте с воздухом алюминий практически мгновенно покрывается тонкой оксидной пленкой (Al_2O_3), которая играет ключевую роль в формировании его поверхностных свойств [7]. Оксидная пленка, несмотря на высокую прочность [7], способна разрушаться в агрессивных средах, что приводит к снижению коррозионной стойкости алюминия. В этой связи нанесение полимеров в качестве покрытий на поверхность алюминия является одним из способов защиты металла от воздействия агрессивных сред [8]. Эффективность применения полимерных покрытий непосредственно определяется механизмом и прочностью адгезионного взаимодействия, формирующегося на границе раздела адгезива и субстрата [9].

1.2 Теории механизма адгезионного взаимодействия между полимером и металлом

Среди множества попыток систематизировать различные механизмы адгезионного взаимодействия между полимером и металлом, наиболее успешная принадлежит А.Дж. Кинлоку [10]. В своей основополагающей работе он обобщил существующие на тот момент представления и выделил четыре основных теоретических подхода, описывающих механизм адгезионного взаимодействия между полимером и металлом [10]. Эти теории не являются взаимоисключающими; скорее, они описывают различные физико-химические процессы, которые могут вносить вклад в общую прочность адгезионного взаимодействия в зависимости от природы контактирующих материалов и условий формирования системы полимер-металл [10].

Одной из первых попыток объяснить природу адгезионного взаимодействия стала механическая теория, согласно которой взаимодействие между адгезивом и субстратом имеет чисто физическую природу [10]. Согласно этой теории, жидкий адгезив заполняет поры, микротрещины и другие неровности рельефа поверхности субстрата [10]. При последующем отверждении адгезива в объеме полости субстрата формируются внутренние связи, которые и обеспечивают прочное адгезионное взаимодействие между адгезивом и субстратом [10]. Данная теория хорошо объясняет высокую прочность соединения с пористыми или специально структурированными субстратами, однако она сталкивается с существенным ограничением [10]. Механическая теория не позволяет объяснить столь же прочное адгезионное взаимодействие на идеально гладких поверхностях, где образование внутренних связей между адгезивом и субстратом, невозможно [10].

Электронная (или электрическая) теория, развитая Б.В. Дерягиным и его школой [10], рассматривает систему адгезив-субстрат как подобие конденсатора, который образуется при контакте двух разнородных материалов. Согласно этой теории, разность электронных потенциалов на границе раздела приводит к

возникновению двойного электрического слоя, а силы электростатического притяжения между разноименными зарядами этого слоя вносят существенный вклад в прочность адгезионного взаимодействия [10]. Разрушение такой системы сопровождается разрядом и эмиссией электронов. Несмотря на экспериментальное подтверждение существования электрических явлений при отслаивании, вклад электростатических сил в общую прочность адгезионного взаимодействия для большинства систем адгезив-субстрат признается второстепенным по сравнению с другими факторами [10].

Диффузионная теория, предложенная С.С. Воюцким [10], применима в первую очередь для систем, состоящих из двух полимеров. Ее основная идея заключается в том, что адгезионное взаимодействие возникает вследствие взаимной диффузии макромолекул или их сегментов через межфазную границу [10]. Для реализации этого механизма необходима термодинамическая совместимость полимеров и достаточная подвижность их макромолекул, что достигается при повышенных температурах или в присутствии растворителя [10]. В результате диффузии межфазная граница размывается, а прочность адгезионного взаимодействия определяется прочностью образовавшегося объемного слоя из переплетенных макромолекул [10].

Наиболее широкое распространение для описания адгезионного взаимодействия в системах полимер-металл получила адсорбционная теория [10]. Согласно данной теории, при обеспечении достаточно тесного межмолекулярного контакта между поверхностями адгезива и субстрата адгезионное взаимодействие обусловлено действием межатомных и межмолекулярных сил различной природы [10]. К ним относятся универсальные дисперсионные силы Лондона (силы Ван-дер-Ваальса), а также взаимодействия, связанные с наличием постоянных или индуцированных диполей. Адсорбционная теория подчеркивает важность полноты смачивания субстрата адгезивом, поскольку именно хорошее смачивание обеспечивает необходимую площадь межмолекулярного взаимодействия [10].

Дальнейшим развитием адсорбционной теории, учитывающим специфику химического строения контактирующих фаз, стал кислотно-основной подход [11,

12]. Он рассматривает адгезионное взаимодействие как донорно-акцепторное взаимодействие между функциональными группами адгезива и активными центрами на поверхности субстрата [11, 12]. В рамках этого подхода прочное адгезионное взаимодействие в системе адгезив-субстрат достигается в том случае, когда одна из фаз выступает донором, а другая – акцептором электронной пары, что позволяет говорить об образовании водородных или координационных связей на границе раздела фаз [11, 12].

1.3 Методы экспериментального исследования адгезионного взаимодействия между полимером и металлом

Существует большое количество методов, позволяющих оценить адгезионные характеристики соединений полимеров с металлами: испытания в различных климатических камерах, отслаивание в условиях катодной поляризации, анализ водостойкости, испытания на сдвиг внахлестку, на крутящий момент, на царапание и на отрыв под углами 90° и 180° [13]. Все эти методы относятся к разрушающим, занимают значительное время и не позволяют получить информацию о механизме адгезионного взаимодействия на атомном и молекулярном уровнях [14]. Кроме этого, как отмечал А.Дж. Кинлок [10], получаемые характеристики не отражают непосредственно величину адгезионного взаимодействия, поскольку содержат в разной степени деформационную составляющую энергии разрушения соединения.

Проведенные экспериментальные исследования по определению кислотно-основных свойств поверхности взаимодействующих материалов продемонстрировали возможность прогнозирования прочности адгезионного взаимодействия в системах адгезив-субстрат [11-18]. Мерой прогноза выступал параметр кислотности (D), который определялся по методу Э. Бергер [12], в основе которого лежит уравнение Оуэнса-Вэндта [18]:

$$W_a^{\text{эксп}} = \gamma_\ell (1 + \cos\theta) = 2(\gamma_s^d \cdot \gamma_\ell^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^{ab} \cdot \gamma_\ell^{ab})^{1/2}, \quad (1)$$

где $W_a^{\text{экср}}$ – термодинамическая работа адгезии; индекс ℓ относится к жидкости, индекс s – к твердому телу; γ_l – свободная поверхностная энергия жидкости; θ – угол смачивания жидкостью исследуемой поверхности; γ^d и γ^{ab} – дисперсионный и кислотно-основной компоненты свободной поверхностной энергии.

Параметр кислотности D представляет собой различие в значениях кислотно-основного компонента исследуемой поверхности γ^{ab} , определенное посредством тестовых кислот и оснований с близкими значениями компонентов свободной поверхностной энергии:

$$D=2\left[(\gamma_s^{ab}(\text{aniline}))^{1/2} + (\gamma_s^{ab}(\text{formamide}))^{1/2}\right]-2\left[(\gamma_s^{ab}(\text{phenol}))^{1/2} + (\gamma_s^{ab}(\text{glycerin}))^{1/2}\right]. \quad (2)$$

где γ_s^{ab} (aniline), γ_s^{ab} (formamide), γ_s^{ab} (phenol), γ_s^{ab} (glycerin) соответствуют кислотно-основным компонентам твердой поверхности, определенные посредством анилина, формамида, фенола и глицерина.

Если значение $D > 0$, то поверхность обладает преимущественно кислотными свойствами, если $D < 0$ – преимущественно основными [16].

Абсолютная разность параметров кислотности адгезива и субстрата ΔD (приведенный параметр кислотности) является мерой кислотно-основного взаимодействия [15]. При увеличении ΔD кислотно-основное взаимодействие усиливается, что, согласно адсорбционной теории адгезии [15], способствует возрастанию прочности адгезионного взаимодействия в системах адгезив-субстрат. Однако параметр кислотности может дать лишь общую информацию об адгезионном взаимодействии в таких системах [16].

Более детальное толкование межмолекулярного взаимодействия было дано в конце 1980-х гг. ван Оссом с коллегами [17-20]. Смысл их идеи заключался в следующем: практически каждое вещество содержит на своей поверхности как кислотные, так и основные центры. Поэтому для каждой поверхности кислотный и основной вклады следует разделить и считать по отдельности. При этом в силу очевидного взаимодействия кислотных и основных центров внутри каждого материала, они вносят неаддитивный вклад в величину свободной поверхностной энергии. Неаддитивные части – это электроноакцепторный (кислотный) γ^+ и

электронодонорный (основной) γ^- параметры свободной поверхностной энергии. Тогда работа адгезии, рассчитываемая по уравнению (1), выглядит следующим образом:

$$W_a^{\text{эксп}} = \gamma_\ell (1 + \cos\theta) = 2(\gamma_s^d \cdot \gamma_\ell^d)^{1/2} + 2(\gamma_\ell^+ \cdot \gamma_s^-)^{1/2} + 2(\gamma_s^+ \cdot \gamma_\ell^-)^{1/2}. \quad (3)$$

Таким образом, характеристика и специфика процессов адгезионного взаимодействия на границе раздела полимер-металл в значительной степени определяются структурными особенностями этих соединений [21]. Поэтому важным является выявление механизма адгезии на атомном и молекулярном уровнях [21].

1.4 Теоретические методы исследования адгезионного взаимодействия между полимером и металлом: методы квантовой химии и молекулярной динамики

Для определения механизма адгезионного взаимодействия все более широкое применение получают теоретические методы – квантовая химия и молекулярная динамика. Методы квантовой химии, основанные на решении уравнения Шредингера [22], позволяют количественно определить энергию адгезионного взаимодействия и выявить роль функциональных групп в формировании системы адгезив-субстрат [23-27]. С. Каин [23] одним из первых использовал квантово-химический подход к пониманию кислотно-основных взаимодействий на границе раздела полимер-металл. Он показал возможность использования методов квантовой химии для понимания адгезионного взаимодействия на примере систем полиимид-хром и полиимид-оксид хрома [23].

Для определения активных центров на поверхностях полибутилентерефталата [24], полиэтилентерефталата, поликапролактона и полистирола [25], эпоксидной смолы [26, 27] исследовалось их взаимодействие с атомами алюминия [24-26] и меди [27]. Выявление предпочтительных мест взаимодействия атома металла с поверхностью полимера показало, что активными центрами являются функциональные группы полимеров [24-27].

Со временем развивались новые подходы к пониманию механизма адгезионного взаимодействия и нахождению адгезионных характеристик на молекулярном уровне [28-38].

Анализ разложения энергии парного взаимодействия (pair interaction energy decomposition analysis PIEDA) позволил выявить, какой тип энергии вносит наибольший вклад в энергию адгезионного взаимодействия [28, 29]. Исследования адгезионного взаимодействия между эпоксидной смолой и поверхностями кремнезема [28], углеродного волокна [29] с использованием PIEDA показали, что основной вклад в адгезионное взаимодействие вносят электростатический и дисперсионный компоненты энергии взаимодействия. Анализ PIEDA [38] представляет собой симбиоз между разложением Китауры-Моракумы (energy decomposition analysis EDA) [39] и методом фрагментарных молекулярных орбиталей (fragment molecular orbital method FMO) [40], реализованным в программном пакете GAMESS (General atomic and molecular electronic structure system) [41]. PIEDA – квантово-химический метод разложения энергии адгезионного взаимодействия $\Delta E_{\text{адг(int)}}$ на электростатические (ΔE_{es}), обменного отталкивания (ΔE_{ex}), переноса заряда (ΔE_{ct}) и дисперсионные (ΔE_{disp}) компоненты [27]:

$$\Delta E_{\text{адг(int)}} = \Delta E_{\text{es}} + \Delta E_{\text{ex}} + \Delta E_{\text{ct}} + \Delta E_{\text{disp}}.$$

Определение параметров уравнения потенциала Морзе [30] позволило найти силу адгезионного взаимодействия при исследовании образования систем эпоксидной смолы различного строения с поверхностями оксида алюминия [32, 33, 34], меди [35] и золота [36]. В данных системах выявлено, что наличие водородных связей играет важную роль в адгезионной прочности между поверхностями полимера и металла [32-36]. При этом увеличение количества адсорбированных молекул воды на поверхности металла снижает силу адгезионного взаимодействия [33, 36].

Анализ общей и парциальной плотности орбитальных состояний DOS (density of states) [37], PDOS (partial density of states) использовали для определения

характеристик молекулярных орбиталей и их вклада в адгезионное взаимодействие эпоксидной смолы с поверхностями гидроксилированного диоксида кремния и γ - Al_2O_3 [37]. В данной работе показано [37], что бензольное кольцо в структуре эпоксидной смолы способствует лучшему адгезионному взаимодействию эпоксидной смолы и γ - Al_2O_3 по сравнению с адгезией эпоксидной смолы и гидроксилированного диоксида кремния.

В то же время, методы молекулярной динамики, основанные на численном решении уравнений движения Ньютона, позволяют моделировать крупномасштабные молекулярные системы и отслеживать их изменение во времени [42]. Для исследования адгезионного взаимодействия в системе адгезив-субстрат методы молекулярной динамики применяются для оценки влияния температуры и структуры макромолекул на адгезионные характеристики [43, 44, 45].

В работе [43] с использованием методов молекулярной динамики было исследовано взаимодействие сополимеров поли(винилхлорид-со-винилацетат) и терполимеров поли(винилхлорид-со-винилацетат-со-малеиновая кислота) с поверхностью оксида алюминия. Установлено, что за образование системы полимер-металл отвечают атомы кислорода винилацетатных звеньев и карбонильных атомов кислорода в винилацетате и малеиновой кислоте [43]. Атомы кислорода гидроксильных групп способствуют образованию системы полимер-металл [43]. Также было установлено, что увеличение содержания винилацетатных звеньев в сополимерах снижает взаимодействие с поверхностью оксида алюминия, в то время как присутствие малеиновой кислоты, наоборот, увеличивает энергию взаимодействия с поверхностью оксида алюминия [43].

В исследовании [44] было установлено, что наличие водного слоя на поверхности диоксида кремния уменьшает энергию адгезионного взаимодействия диглицидилового эфира бисфенола А с ним. При температуре 298 К и толщине водного слоя 20 Å молекулы диглицидилового эфира бисфенола А не проникают через толстый водный слой, и прямое взаимодействие с поверхностью диоксида кремния подавляется [44]. При тонких водных слоях (7.5 и 10 Å) диглицидиловый

эфира бисфенола А способен частично вытеснять воду и взаимодействовать с поверхностью диоксида кремния даже при 298 К [44].

В работе [45] исследовалось влияние температуры системы при взаимодействии поливинилхлорида (ПВХ) с поверхностью оксида алюминия (Al_2O_3) с использованием метода молекулярной динамики. Установлено [45], что энергия адгезионного взаимодействия между Al_2O_3 и ПВХ была наименьшей при 273.15 К и увеличивалась при повышении температуры до 298 К и 548 К. Это указывает на то, что с ростом температуры прочность связи полимера с металлом улучшается [45].

Таким образом, несмотря на большое количество исследований, механизм адгезионного взаимодействия в системе адгезив-субстрат полностью не раскрыт. Однако можно сделать вывод, что при образовании таких систем большую роль играют кислотно-основные (донорно-акцепторные) и дисперсионные взаимодействия, которые зависят от наличия поверхностных функциональных групп и их структуры в составе адгезива. Проведение моделирования методами квантовой химии и молекулярной динамики позволит установить взаимосвязь между экспериментально определенными кислотно-основными свойствами поверхностей адгезивов и алюминия (такими как параметр кислотности D , приведенный параметр кислотности ΔD) и экспериментальной работой адгезии ($W_a^{эксп}$) и рассчитанными значениями энергии, силы адгезионного взаимодействия и работы адгезии ($W_a^{расч}$), характеризующими прочность адгезионного взаимодействия.

Для оценки реакционной способности различных функциональных групп в адгезивах по отношению к поверхности алюминия были выбраны адгезивы, содержащие сложноэфирные группы и ароматические фрагменты (полиэтилентерефталат), карбонатную (полипропиленкарбонат), сложноэфирную (полиметилметакрилат) группы, бензольное кольцо (полистирол). Также в исследование был включен адгезив, не содержащий в своей структуре функциональных групп (полипропилен).

В связи со всем вышесказанным следует отметить, что, несмотря на значительное количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных адгезионному взаимодействию в системах адгезив-субстрат, до настоящего времени отсутствует единое представление о механизме адгезионного взаимодействия на границе раздела адгезив- Al_2O_3 . Существующие экспериментальные методы являются разрушающими и не дают прямой информации о природе межатомных и межмолекулярных взаимодействий. Кислотно-основные подходы и параметры свободной поверхностной энергии обеспечивают лишь обобщенную интерпретацию и не раскрывают вклад отдельных типов взаимодействий.

В то же время квантово-химические методы, включая анализ разложения энергии взаимодействия (PIEDA), расчет плотности орбитальных состояний (DOS, PDOS) и определение параметров потенциала Морзе, позволяют количественно охарактеризовать энергию адгезионного взаимодействия, выявить роль функциональных групп адгезива и установить вклад электростатических, дисперсионных и донорно-акцепторных взаимодействий в формирование межфазной связи. Однако для систем адгезив- Al_2O_3 влияние степени гидроксирования поверхности, а также корреляция квантово-химических данных с макроскопическими адгезионными характеристиками исследованы недостаточно.

Методы молекулярной динамики, основанные на моделировании эволюции системы во времени, позволяют учитывать температурные эффекты, структуру макромолекул, наличие адсорбированной воды на поверхности металла и реальную границу раздела фаз. Тем не менее комплексный подход, объединяющий квантовую химию и молекулярную динамику для интерпретации механизма адгезии адгезивов к окисленной и гидроксированной поверхности алюминия, в литературе представлен фрагментарно.

Таким образом, выявляется научный пробел, заключающийся в отсутствии системного молекулярного описания механизма адгезионного взаимодействия в системе адгезив- Al_2O_3 с учетом природы активных центров, энергетических параметров взаимодействия и влияния состояния поверхности.

В связи с этим **актуальной задачей** является выявление закономерностей адгезионного взаимодействия между термопластичными полимерами (полиэтилентерефталатом, полипропиленкарбонатом, полиметилметакрилатом, полистиролом, полипропиленом), имеющими в своем составе различные функциональные и характеристические группы, и поверхностью алюминия с позиций квантовой химии и молекулярной динамики, что стало **целью настоящей диссертации**.

Для достижения поставленной цели в диссертации решены следующие **задачи**:

1. Определение активных центров адгезионного взаимодействия термопластичных полимеров при взаимодействии с атомом алюминия методом теории функционала плотности.

2. Определение механизма и энергетических характеристик адгезионного взаимодействия термопластичных полимеров с окисленной и гидроксильной поверхностями алюминия методом теории функционала плотности.

3. Моделирование методами молекулярной динамики адгезионного взаимодействия термопластичных полимеров с окисленной и гидроксильной поверхностями алюминия для определения адгезионной прочности и механизма адгезионного взаимодействия.

ГЛАВА 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В главе 2 представлены методы исследования адгезионного взаимодействия адгезивов (полиэтилентерефталатом (ПЭТФ), полипропиленкарбонатом (ППК), полиметилметакрилатом (ПММА), полистиролом (ПС) и полипропиленом (ПП)) с алюминием. Описана экспериментальная методика определения кислотно-основных свойств поверхностей методом смачивания. Рассмотрена теоретическая методика исследования адгезионного взаимодействия с использованием методов квантовой химии и молекулярной динамики. Представлены этапы построения и верификации моделей адгезивов по плотности и температуре стеклования методом молекулярной динамики.

2.1 Кислотно-основные свойства поверхностей адгезивов и субстрата

2.1.1 Материалы

В настоящей работе исследовали адгезивы: полиэтилентерефталат (ПЭТФ), полиметилметакрилат (ПММА), полистирол (ПС), полипропилен (ПП) производства российских компаний и полипропиленкарбонат (ППК) производства компании «Xingbang High Molecular Materials Co., Ltd.» (Китай) (табл.1).

В качестве металлического субстрата использовали пластины алюминия марки А99 производства компании ПАО «РУСАЛ» (Россия).

Характеристики исследуемых адгезивов

Адгезив, марка	Структурная формула	Форма выпуска	Температура текучести, К	Фазовое состояние	Стереорегулярность
ПЭТФ ЕКÖРЕТ 84 FRH [46]		Листы	514-524	Аморфное	-
ППК 100% биоразлагаемый [47]		Гранулы	—*	Аморфное	Изотактический
ПММА ТОСН [48]		Листы	—**	Аморфное	Изотактический
ПС 95FM [49]		Гранулы	443-473	Аморфное	Атактический
ПП Н030 GP/3 [50]		Гранулы	405-463	Аморфное	Атактический

* температура стеклования 240-288 К [47];
 ** температура размягчения 373-386 К [48]
 n – степень полимеризации

2.1.2 Подготовка образцов

Гранулированные ПП и ПС перерабатывали в пластины смешением в смесителе Brabender Mixer W 50 ЕНТ (Brabender® GmbH & Co. KG, Германия) в течение 10 мин при температуре 463 К для ПП и 473 К для ПС. Полученные пластины выдерживали 24 часа для релаксации внутренних напряжений, затем подвергали прессованию на гидравлическом прессе YТ-30RS (Китай). Режимы прессования: температура 463 К для ПП, 473 К для ПС, удельное давление прессования 3.4 МПа, время нагревания 5 мин, время выдержки под давлением 5 минут. Полученные пластины ПП и ПС охлаждали в течение 2 мин водой при температуре 278-281 К.

Полученные пластины, а также образцы листовых полимеров ПЭТФ и ПММА перед измерениями обезжировали ацетоном (Merck KGaA, Germany).

Для получения пленок ППК растворяли в тетрахлорметане (Merck KGaA, Germany), раствор наливали на стеклянные подложки, затем помещали в вакуумный шкаф и выдерживали 24 часа при температуре 298 К до полного удаления растворителя.

Пластины алюминия отшлифовывали и обезжировали ацетоном (Merck KGaA, Germany). Шероховатость определяли посредством сканирующего микроскопа Multi Mode V (Veeco, Plainview, NY, USA). Значение средней арифметической шероховатости не превышало 10 мкм.

2.1.3 Экспериментальные методы

Кислотно-основные свойства исследуемых поверхностей (компоненты и параметры свободной поверхностной энергии, параметр кислотности, работу адгезии) определяли методом смачивания поверхностей каплями тестовых жидкостей (методом сидящей капли) с использованием уравнений (1)-(3). В качестве тестовых жидкостей использовали дважды дистиллированную воду, глицерин, 88%-ный водный раствор фенола, диметилсульфоксид (производство

российских компаний), формамид, α -бромонафталин (Panreac[®], Barcelona, Spain), анилин (Merck KGaA, Germany) и дийодометан (Acros Organics, USA). Форму капли анализировали с помощью прибора EASYDROP (производитель – Krüss Optronic GmbH, Гамбург, Германия; условия определения: термостатируемая ячейка, 295 К, среда – насыщенный пар соответствующей тестовой жидкости), обрабатывая данные встроенным программным обеспечением DSA20E. Не менее 10 капель каждой тестовой жидкости помещали на исследуемую поверхность и результат определяли как среднее арифметическое значение их углов смачивания.

Полученные значения углов смачивания использовали для расчета дисперсионного и кислотно-основного компонентов свободной поверхностной энергии γ^d и γ^{ab} образцов с использованием метода Э. Бергер [12], по уравнению Оуэнса-Вэндта (1), а затем для расчета параметра кислотности D по уравнению (2) и приведенного параметра кислотности:

$$\Delta D = |D_{\text{адгезив}} - D_{\text{алюминий}}|. \quad (4)$$

Определение кислотного γ^+ и основного γ^- параметров свободной поверхностной энергии по теории ван Осса-Чодери-Гуда [17, 18, 20] производили посредством решения уравнения (3). Число уравнений в системе равнялось числу использованных тестовых жидкостей.

Все экспериментальные данные получили И.А. Старостина, О.В. Стоянов. Эти данные автор диссертации использовал для верификации результатов моделирования адгезионного взаимодействия адгезивов с субстратом с помощью методов квантовой химии и молекулярной динамики.

2.2 Квантово-химическое моделирование

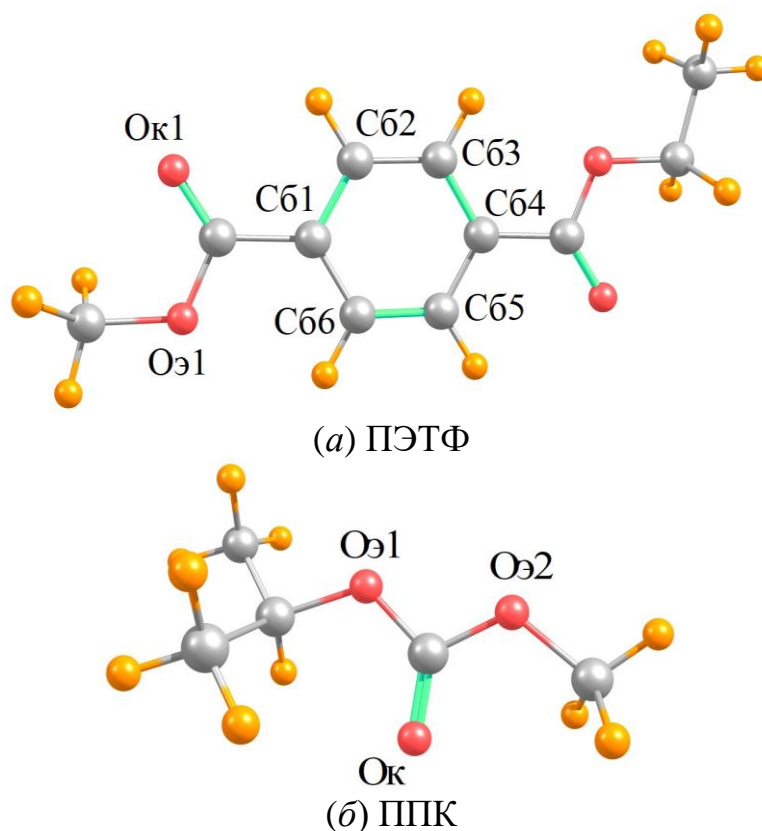
Моделирование адгезионного взаимодействия адгезивов с алюминием включало три этапа.

1. Моделирование адгезионного взаимодействия адгезивов с атомом алюминия.

Расчеты выполняли в программном пакете Gaussian 16, Revision C.01 [51] с использованием теории функционала плотности.

Оптимизацию адгезивов и систем адгезив-атом алюминия проводили с использованием обобщенного корреляционного функционала Беке, Ли-Янга-Парра (B3LYP) [52, 53] в сочетании с базисным набором Попла валентного расщепления 6-31G(d,p) [54]. Для коррекции дальнедействующей дисперсии использовали метод Гримме (GD3) [55]. Стабильность оптимизированных структур адгезивов и систем адгезив-атом алюминия характеризовалась отсутствием мнимых частот в диагонализированной матрице Гессе. Анализ распределения зарядов на атомах адгезивов и систем адгезив-атом алюминий осуществляли методом орбиталей естественных связей NBO 3.0 [56].

Адгезивы ПЭТФ, ППК, ПММА, ПС имеют в своей структуре функциональные группы. Данные адгезивы моделировали в виде одного звена макромолекулы, в которой открытую валентность концевых групп закрывали метильной группой (рис. 1).



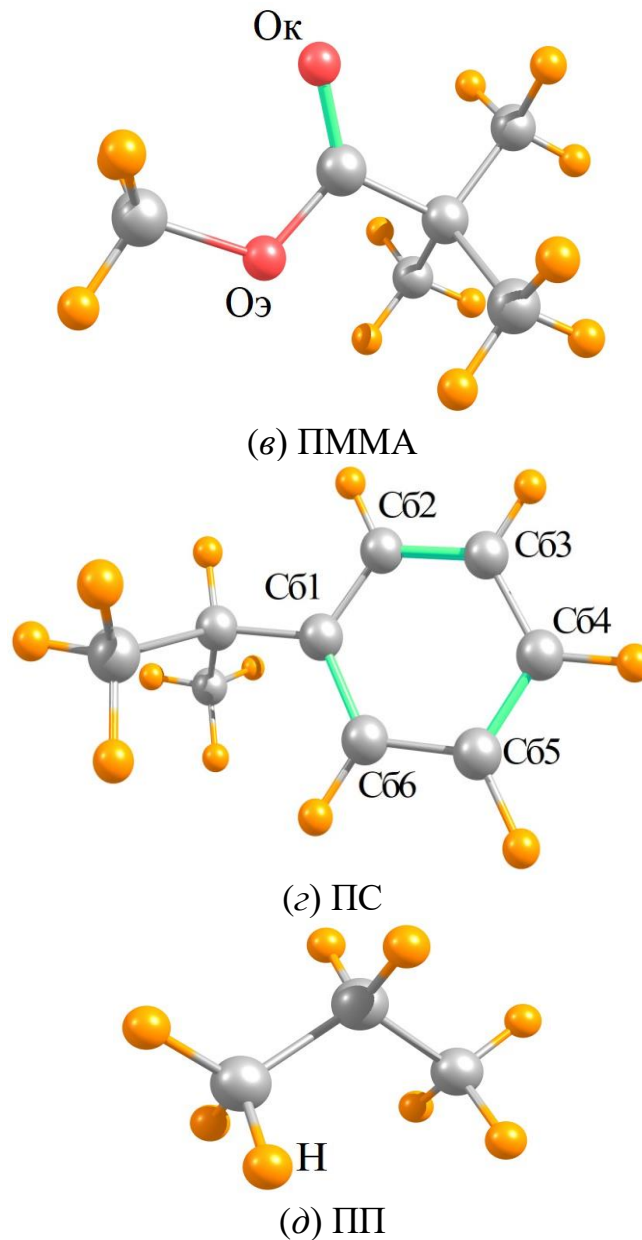


Рис. 1. Оптимизированные структуры адгезивов (B3LYP-GD3/6-31G(d,p)).
Цветовой код: желтый – водород, серый – углерод, красный – кислород

Это позволило получить модели адгезивов ПЭТФ, ППК, ПММА, ПС с корректным распределением зарядов на атомах адгезива, приближенным к зарядам на атомах в звене макромолекулы. Кроме этого, использование такой модели адгезивов обусловлено тем, что для ПЭТФ и ППК водород в качестве концевой группы приводит к образованию ОН-группы, которая в данных полимерах отсутствует и может выступать активным центром при взаимодействии с субстратом. В ПП отсутствуют функциональные группы, поэтому его

моделировали в виде одного звена макромолекулы, в котором открытую валентность закрывали атомом водорода (рис. 1).

Для характеристики взаимодействий между адгезивом и атомом алюминия использовали теорию Р. Бадера «Атомы в молекулах» [57], реализованную в программе Multiwfn [58]. На связь между атомами указывает наличие критической точки связи (bond critical points BCP) с отрицательным значением в матрице Гесса [57]. Визуализацию BCP в системах адгезив-субстрат проводили в программном пакете Visual Molecular Dynamics VMD [59].

Для анализа распределения электронов по молекулярным орбиталям при взаимодействии адгезивов с атомом алюминия использовали анализ DOS и PDOS [37]. Плотности состояний (DOS) и частичные плотности состояний (PDOS) были извлечены с использованием программы Multiwfn [58] из файлов с расширением .chk, полученных из квантово-химических расчетов исследуемых систем адгезив-субстрат в программном пакете Gaussian 16, Revision C.01. Графики DOS и PDOS построены как сумма функций Гаусса с центрами дискретных положений энергетических уровней с $fwhm^1$ равным 0.5 эВ.

2. Моделирование адгезионного взаимодействия адгезивов с поверхностью алюминия.

Поверхность Al моделировали в виде суперячейки $5 \times 2 \times 1$ ($12.68 \times 6.86 \times 2.89 \text{ \AA}^3$), структура которой была взята из кристаллографических данных (рис. 2) [60]

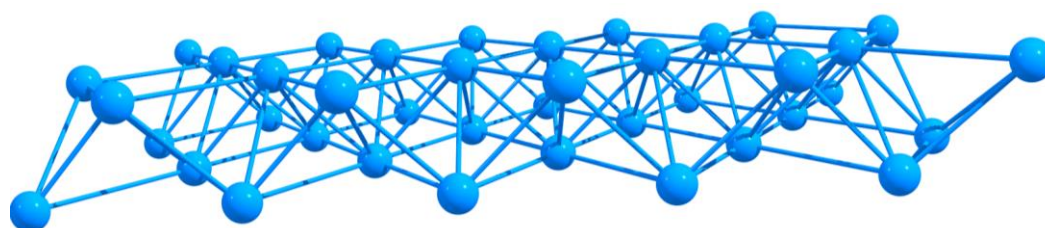


Рис. 2. Поверхность алюминия, голубой цвет – атомы Al

¹ $fwhm$ (от англ. full width at half maximum) – полная ширина пика на половине его высоты. Графики DOS и PDOS строятся как сумма функций Гаусса, центрированных в дискретных энергетических уровнях, полученных из квантово-химических расчетов. Значение $fwhm = 0.5$ эВ выбрано для сглаживания дискретного спектра молекулярных орбиталей и получения непрерывного распределения электронных состояний, что позволяет наглядно сравнивать вклад различных атомов или орбиталей в общую плотность состояний системы до и после адгезионного взаимодействия.

3. Моделирование адгезионного взаимодействия адгезивов с поверхностью окисленного и гидроксильированного алюминия.

На поверхности металлического алюминия оксидная пленка может существовать в различных формах в зависимости от температуры синтеза: γ - Al_2O_3 (573-773 К) [61], δ - Al_2O_3 (800-1200 К) [62], θ - Al_2O_3 (1223-1273 К) [62] и α - Al_2O_3 (800-1400 К) [63]. Структуру γ - Al_2O_3 выбрали в качестве модели субстрата, так как именно эта форма преимущественно образуется на поверхности металлического алюминия при нормальных условиях [64]. Структура γ - Al_2O_3 обладает более низкой поверхностной энергией по сравнению с другими фазами и отличается низкой температурой синтеза [64]

Кристаллографические данные для объемной структуры γ - Al_2O_3 взяли из модели, предложенной Н. Toulhoat и его коллегами на основе DFT-расчетов [65, 66]. Модель элементарной ячейки γ - Al_2O_3 содержит 16 атомов Al и 24 атома O [65, 66]. Данная модель γ - Al_2O_3 служит основой для создания более крупных суперячеек γ - Al_2O_3 [65, 66]. Параметры элементарной ячейки γ - Al_2O_3 составляют: $a = 5.587 \text{ \AA}$, $b = 8.314 \text{ \AA}$, $c = 8.068 \text{ \AA}$, $\beta = 90.59^\circ$ (рис. 3), что хорошо согласуется с экспериментальными кристаллографическими данными [65, 66].

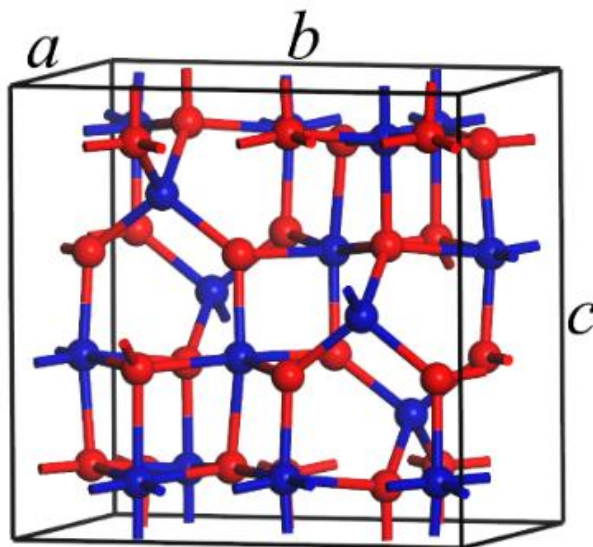


Рис. 3. Элементарная ячейка γ - Al_2O_3 ; синий цвет – атомы Al, красный цвет – атомы O

Для моделирования окисленной и гидроксильной поверхности алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$, OH – это условное обозначение адсорбированных гидроксильных групп на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) выбрали поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (001), представленную в виде суперячейки $3\times 2\times 1$ ($16.76\times 8.43\times 20.00 \text{ \AA}^3$, рис. 4а, б).

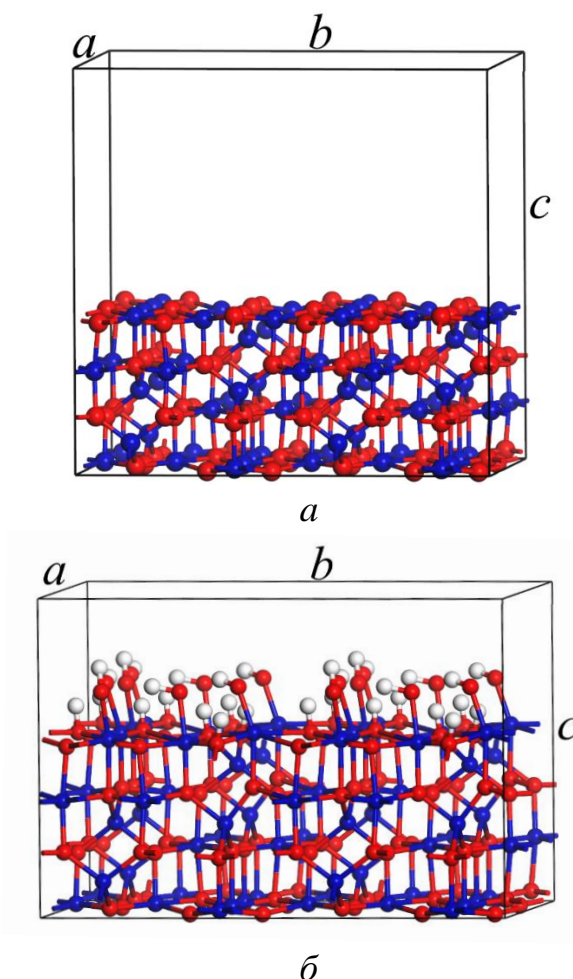


Рис. 4. Поверхности субстратов: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ (б); синий цвет – атомы Al, красный цвет – атомы O, белый цвет – атомы H

Квантово-химическое моделирование систем адгезив- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и адгезив- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ выполняли в программном пакете CP2K 2025.2 [67] с использованием модуля Quickstep [68]. Оптимизацию электронных структур адгезив- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и адгезив- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ проводили с использованием обобщенного градиентного приближения PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [69] с параметрами основного отсечения плоских волн в 400 Ry и относительного отсечения в 30 Ry. Эти значения

определяют плотность вспомогательной сетки, которая необходима для корректного численного представления электронной плотности в методе гауссовых и плоских волн (Gaussian and Plane Waves, GPW) [70]. Для коррекции дальнедействующей дисперсии использовали метод Гримме (GD3) [55].

Для описания валентных электронов применяли гауссовы базисные наборы семейства MOLOPT [71], оптимизированные для расчетов твердых тел: DZVP-MOLOPT-SR-GTH для атомов Al. Базисный набор TZVP-MOLOPT-GTH использовали для атомов C, H и O. Влияние внутренних электронных оболочек учитывали с помощью псевдопотенциалов Гудеккера-Тетера-Хуттера (GTH), согласованных с функционалом PBE [72-74].

Выбранная комбинация базисных наборов и псевдопотенциалов хорошо зарекомендовала себя с точки зрения точности и времени расчетов оксидных поверхностей и органических фрагментов в программном пакете CP2K [75].

Оптимизацию электронной структуры на каждом шаге DFT-расчета осуществляли с применением метода Orbital Transformation (OT) [76], реализованного в CP2K. Данный метод характеризуется высокой численной устойчивостью при минимизации энергии и эффективной сходимостью для оксидных и межфазных систем с большим числом валентных электронных состояний. В рамках OT использовали минимизатор сопряженных градиентов, а ускорение сходимости достигали за счет применения алгоритма смешивания Бройдена. Порог сходимости самосогласованного поля при минимизации энергии составлял 10^{-6} а.е.

Периодические граничные условия применяли во всех трех направлениях элементарной ячейки, слой вакуума над моделями адгезивов (ось c) составлял 20 Å. При моделировании систем адгезив- γ -Al₂O₃ поверхность субстрата была полностью зафиксирована, а в системах адгезив- γ -Al₂O₃-OH, -OH группы на поверхности субстрата подвергали оптимизации, атомы Al и O были зафиксированы.

Плотности состояний (DOS) и частичные плотности состояний (PDOS) были извлечены с использованием программы Multiwfn из .molden, полученных из

квантово-химических расчетов исследуемых систем адгезив- γ - Al_2O_3 и адгезив- γ - Al_2O_3 -ОН в программном пакете CP2K 2025.2. Графики DOS и PDOS построены как сумма функций Гаусса с центрами дискретных положений энергетических уровней с fwhm равным 0.5 эВ.

Расчет энергии и силы адгезионного взаимодействия. Для оценки прочности адгезионного взаимодействия в системе адгезив-субстрат использовали энергию адгезионного взаимодействия $\Delta E_{\text{адг}}$, отнесенную к молю системы адгезив-субстрат:

$$E_{\text{адг}} = E_a + E_c - E_{a+c},$$

где E_a – электронная энергия адгезива, кДж/моль;

E_c – электронная энергия субстрата, кДж/моль;

E_{a+c} – общая электронная энергия системы адгезив-субстрат, кДж/моль.

Энергия адгезионного взаимодействия может быть разложена на несколько компонентов взаимодействия с использованием анализа PIEDA, основанного на теории Китауры и Маракумы [39].

Анализ разложения энергии парного взаимодействия PIEDA выполняли в программном пакете GAMESS-US 2023.R1 [41] с использованием метода B3LYP-GD3/6-31G(d,p). Энергию разложения парного взаимодействия $\Delta E_{\text{адг(int)}}$ вычисляли по уравнению:

$$\Delta E_{\text{адг(int)}} = \Delta E_{\text{es}} + \Delta E_{\text{ex}} + \Delta E_{\text{ct}} + \Delta E_{\text{disp}},$$

где ΔE_{es} – энергия электростатического взаимодействия между адгезивом и субстратом с неискаженным распределением зарядов, кДж/моль;

ΔE_{ex} – энергия взаимодействия обмена между неискаженными распределениями зарядов адгезива и субстрата, которое включает отталкивание на короткие расстояния, возникающее в результате перекрывания орбиталей между адгезивом и субстратом, кДж/моль;

ΔE_{ct} – энергия переноса заряда, которая возникает в результате переноса электронов с занятой молекулярной орбитали адгезива на свободную молекулярную орбиталь субстрата, кДж/моль;

ΔE_{disp} – энергия взаимодействия между адгезивом и субстратом, зависящая от сил Ван-дер-Ваальса, кДж/моль.

Сила адгезионного взаимодействия между адгезивом и субстратами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ [31]

$$F = \frac{dE_{(a+c)}}{d\Delta r},$$

где Δr – изменение длины связи между атомами адгезива и субстрата, участвующими в образовании системы адгезив-субстрат, Å.

Расчет изменения общей электронной энергии системы адгезив-субстрат ΔE_{a+s} проводили при изменении длины связи Δr в интервале 0.0-5.0 Å с шагом 0.1 Å в направлении перпендикулярном поверхности субстрата. Зависимость ΔE_{a+s} от Δr аппроксимировали потенциалом Морзе [30] с использованием метода наименьших квадратов (рис. 5) в диапазоне 0.0-5.0 Å, где потенциал Морзе записывается следующим образом:

$$\Delta E_{(a+c)} = D_e (1 - e^{\alpha\Delta r})^2,$$

где D_e – энергия диссоциации равновесной связи, кДж/моль;

α – параметр, характеризующий ширину потенциальной ямы.

Дифференцирование уравнения потенциала Морзе дает кривую в координатах $F-\Delta r$ (рис. 5).

Максимальное значение $F_{\text{макс}}$ на кривой $F-\Delta r$ показывает силу адгезионного взаимодействия в системе адгезив-субстрат. Значение $F_{\text{макс}}$ равно силе необходимой для разрыва связи между взаимодействующими атомами адгезива и субстрата [31]:

$$F_{\text{макс}} = \frac{\alpha D_e}{2}.$$

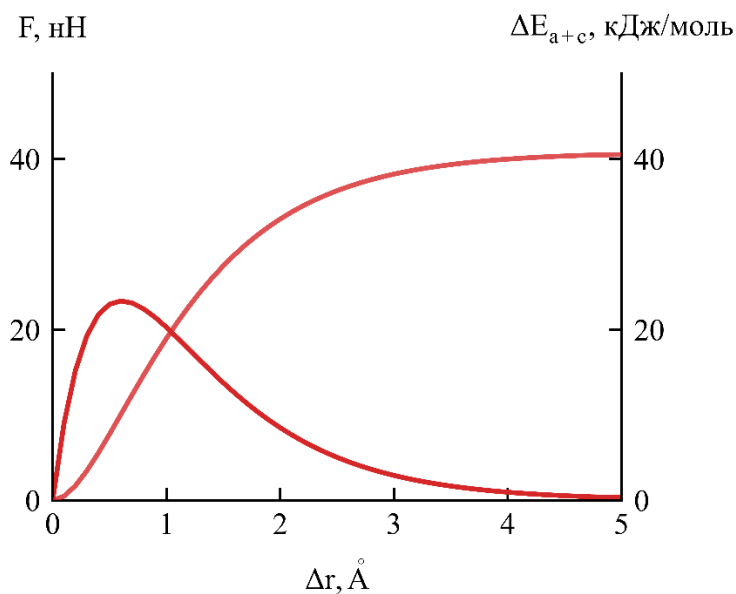


Рис. 5. Изменение силы F и энергии ΔE_{a+c} адгезионного взаимодействия в системе ППК– γ - Al_2O_3 (взаимодействие карбонильного атома кислорода ППК с атомом алюминия γ - Al_2O_3)

2.3 Молекулярное динамическое моделирование

Все расчеты методами молекулярной динамики проводили с использованием программного пакета LAMMPS [77] с шагом по времени 1 фс. Программное обеспечение OVITO (Open Visualization Tool) использовали для визуализации и анализа полученных траекторий [78]. Для определения механизма и прочности адгезионного взаимодействия адгезивов с поверхностью алюминия с использованием методов молекулярной динамики, исследование проводили по следующему алгоритму.

1. Построение моделей адгезивов.

В качестве критерия выбора моделей адгезивов ПЭТФ, ППК, ПММА, ПС и ПП является корреляция значений рассчитанной плотности ($\rho_{\text{теор}}$) и температуры стеклования ($T_{g(\text{теор})}$) с экспериментальными данными ($\rho_{\text{эксп}}$ и $T_{g(\text{эксп})}$) [79-83]. Известно [84], что степень полимеризации макромолекулы влияет на значения этих параметров, поэтому для создания моделей ПЭТФ, ППК, ПММА, ПС и ПП

варьировали степень полимеризации ($n = 10-100$). Количество атомов в моделях ПЭТФ, ППК, ПММА, ПС и ПП ограничивали диапазоном 10000-12000. При заданной степени полимеризации количество макромолекул в элементарной ячейке программа подбирала таким образом, чтобы суммарное число атомов системы соответствовало установленному ограничению.

Моделирование аморфных ячеек ПЭТФ, ППК, ПММА, ПС и ПП выполняли методом Монте-Карло в программном пакете EMC: Monte Carlo Simulations [85, 86] с использованием силового поля PCFF (Polymer Consistent Force Field) [87]. PCFF широко используется в моделировании методами молекулярной динамики для описания свойств полимерных материалов [88, 89].

2. Расчет методами молекулярной динамики моделей адгезивов.

Для решения уравнения движения атомов применяли алгоритм velocity-Verlet [90]. Для расчета электростатического потенциала использовали метод Particle-Particle-Mesh (PPM) [91]. Несвязанные взаимодействия моделировали с помощью потенциала Леннарда-Джонса 9-6 [92-94]. Классическим потенциалом Леннарда-Джонса является форма 12-6. Замена степени 12 на 9 приводит к более мягкому отталкиванию на коротких расстояниях между атомами, что позволяет лучше описывать межмолекулярные взаимодействия в различных системах [92-94].

Для Ван-дер-Ваальсовских взаимодействий величина отсечки (расстояние, на котором учитываются межатомные взаимодействия) составляла 10 Å, для кулоновских 22 Å. В качестве первого приближения плотность структуры моделей ПЭТФ, ППК, ПММА, ПС и ПП в EMC задавали 0.8 г/см³ и постепенно увеличивали до экспериментального значения – 1.34 г/см³ для ПЭТФ [95], 1.26 г/см³ для ППК [47], 1.17-1.20 г/см³ для ПММА [96], 1.04-1.07 г/см³ для ПС [96] и 0.82-0.86 г/см³ для ПП [97] с помощью метода отжига [98] по алгоритму представленному в табл. 2.

Стадии отжига моделей адгезивов

Номер стадии	Результат	Параметры стадии
1	2	3
1	На данной стадии все исследуемые модели ПЭТФ, ППК, ПММА, ПС и ПП подвергали процедуре минимизации энергии. Это позволило снять основные внутренние напряжения и подготовить модели ПЭТФ, ППК, ПММА, ПС и ПП к расчету с учетом влияния температуры на структуру макромолекул.	Минимизация энергии с использованием алгоритма сопряженного градиента с критериями сходимости по энергии 10^{-12} ккал/моль и по силам 10^{-14} ккал/(моль·Å).
2	Данная стадия включала расчет в ансамбле NVT (N – количество частиц, V – объем ячейки, T – температура), что позволяло учесть влияние температуры на релаксацию макромолекул. Изначально модели ПЭТФ, ППК, ПММА, ПС и ПП моделировали в NVT при температуре 300 К для достижения начального термического равновесия. Затем температуру постепенно повышали от 300 К до 800 К в течение 200 пс, что способствовало преодолению потенциальных барьеров и реорганизации макромолекул. Последующее охлаждение до 300 К в течение 200 пс позволило структурам релаксировать в более энергетически выгодные состояния. Завершающим этапом каждого цикла отжига являлось моделирование в ансамбле NPT (N – количество частиц, P – давление, T – температура) при температуре 300 К и давлении 1 бар, что позволяло изменять размеры ячейки и определять плотность адгезивов. Данный цикл повторяли трижды, что обеспечило устранение метастабильных состояний.	а) 200 пс* моделирования в ансамбле NVT (при 300 К; б) 200 пс* моделирования в ансамбле NVT во время нагрева от 300 К до 800 К; в) 200 пс* моделирования в ансамбле NVT во время охлаждения от 800 К до 300 К; г) 500 пс* моделирования в ансамбле NPT при 300 К и 1 бар. * минимальный временной интервал достаточный для получения значений плотности моделей ПЭТФ, ППК, ПММА, ПС и ПП близких к экспериментальным значениям.

1	2	3
3	<p>Окончательное равновесие моделей ПЭТФ, ППК, ПММА, ПС и ПП достигалось в ходе длительного моделирования в NPT-ансамбле при 300 К и 1 бар.</p> <p>Критерием достижения равновесия служила стабилизация значений температуры (Т), потенциальной энергии ($E_{\text{пот}}$) и плотности при проведении моделирования адгезивов, демонстрирующих отклонение не более 5-10% от их среднего значения на протяжении значительного периода моделирования</p>	<p>Уравновешивали модели адгезивов в течение 5 нс в ансамбле NPT (300 К и 1 бар) для обеспечения стабильной и уравновешенной системы. Полагали, что система достигла равновесия, когда колебания температуры и плотности не превышали 5-10% от их средних значений.</p>

Для определения $T_{g(\text{теор})}$ адгезивов использовали следующий алгоритм моделирования:

1) дополнительно уравновешивали модели адгезивов в течение 2 нс при 300 К и 1 бар в ансамбле NPT;

2) повышали температуру в моделях адгезивов от 300 К до 600 К в течение 50 нс в ансамбле NPT (1 бар);

3) уравновешивали модели адгезивов при 600 К и 1 бар в ансамбле NPT в течение 10 нс;

4) понижали температуру в моделях адгезивов от 600 К до 100 К в течение 50 нс в ансамбле NPT (1 бар).

3. Построение моделей субстратов: окисленная и гидроксильная поверхности алюминия.

Для моделирования поверхности чистого и гидроксильного оксида алюминия была выбрана поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (001), представленная в виде суперячейки $10 \times 6 \times 1$ ($55.87 \times 55.98 \times 20.00 \text{ \AA}^3$, рис. 6). В качестве силового поля использовали IFF (Interface Force Field), разработанное специально для моделирования окисленных поверхностей металлов [99]. Силовые поля PCFF и IFF используют сопоставимые формы потенциальных функций (гармонические члены,

кулоновские и Леннард-Джонсовы взаимодействия), что обеспечивает их корректное совместное использование в рамках единой модели [99].

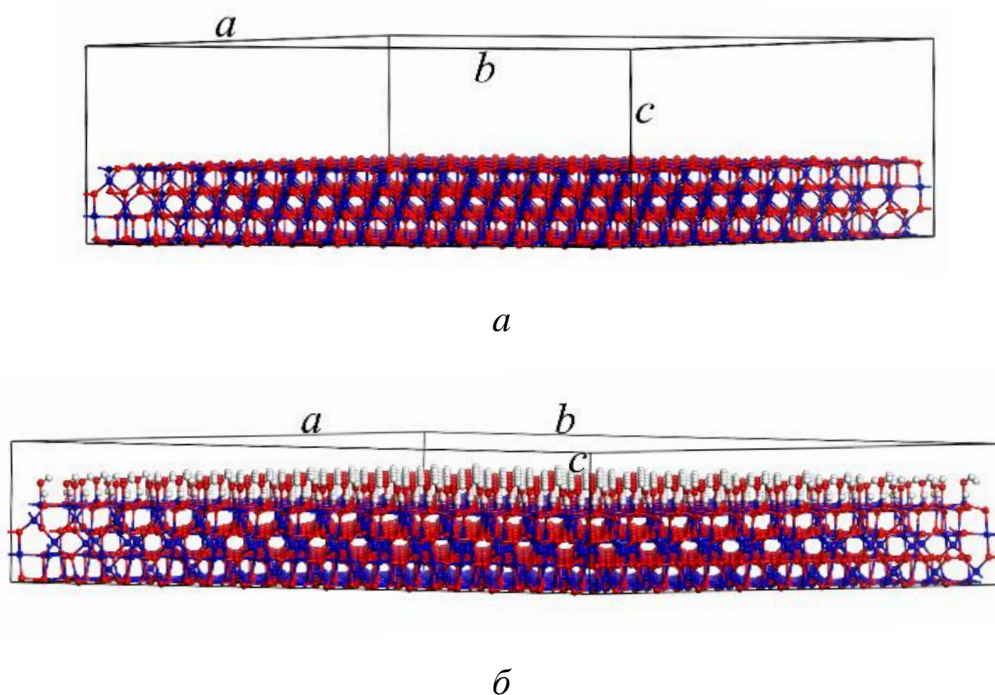


Рис. 6. Поверхности субстратов: *a* – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, *б* – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$; синий цвет – атомы Al, красный цвет – атомы O, белый цвет – атомы H

4. Расчет методами молекулярной динамики моделей системы адгезив-субстрат.

Системы ПЭТФ– $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ПЭТФ– $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$, ППК– $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ППК– $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$, ПММА– $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ПММА– $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$, ПС– $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ПС– $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$, ПП– $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и ПП– $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ построили в имитационной ячейке с пограничными условиями по осям *a* и *b*. Для создания единой системы адгезив-субстрат модели ПЭТФ, ППК, ПММА, ПС и ПП, а также $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ поместили в одну ячейку с использованием программы Moltemplate [100]. Для описания несвязанных взаимодействий между атомами адгезивов и субстратов использовали правило смешения Лоренца-Бертло [101]. Данное правило смешения широко используется при моделировании взаимодействий разнородных систем [101]. Параметры σ_{ij} и ε_{ij} соответствуют эффективным параметрам потенциала Леннард-Джонса для разнородной пары атомов *i*-*j* и рассчитываются на основе

однотипных параметров σ_{ii} , ε_{ii} и σ_{jj} , ε_{jj} с использованием правила смешения Лоренца-Бертло. Индексы i и j обозначают различные типы атомов, участвующие в несвязанных взаимодействиях (например, атомы адгезива (i) и атомы поверхности субстрата (j)).

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2},$$

где σ_{ii} – значение эффективного диаметра отталкивания у атомов адгезива, Å;

σ_{jj} – значение эффективного диаметра отталкивания у атомов субстрата, Å,

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} + \varepsilon_{jj}},$$

где ε_{ii} – значение глубины потенциальной ямы у атомов адгезива, ккал/моль;

ε_{jj} – значение глубины потенциальной ямы у атомов субстрата, ккал/моль.

При моделировании систем ПЭТФ- γ -Al₂O₃, ПЭТФ- γ -Al₂O₃-ОН, ППК- γ -Al₂O₃, ППК- γ -Al₂O₃-ОН, ПММА- γ -Al₂O₃, ПММА- γ -Al₂O₃-ОН, ПС- γ -Al₂O₃, ПС- γ -Al₂O₃-ОН, ПП- γ -Al₂O₃ и ПП- γ -Al₂O₃-ОН для Ван-дер-Ваальсовских и кулоновских взаимодействий величина отсечки составляла 10 Å. Размеры имитационных ячеек систем ПЭТФ- γ -Al₂O₃, ПЭТФ- γ -Al₂O₃-ОН, ППК- γ -Al₂O₃, ППК- γ -Al₂O₃-ОН, ПММА- γ -Al₂O₃, ПММА- γ -Al₂O₃-ОН, ПС- γ -Al₂O₃, ПС- γ -Al₂O₃-ОН, ПП- γ -Al₂O₃ и ПП- γ -Al₂O₃-ОН составляли 55.87 Å в направлении оси a и 55.98 Å в направлении оси b , что соответствовало размерам суперячеек γ -Al₂O₃ и γ -Al₂O₃-ОН. Размеры имитационных ячеек систем ПЭТФ- γ -Al₂O₃, ПЭТФ- γ -Al₂O₃-ОН, ППК- γ -Al₂O₃, ППК- γ -Al₂O₃-ОН, ПММА- γ -Al₂O₃, ПММА- γ -Al₂O₃-ОН, ПС- γ -Al₂O₃, ПС- γ -Al₂O₃-ОН, ПП- γ -Al₂O₃ и ПП- γ -Al₂O₃-ОН, в направлении c были выбраны таким образом, чтобы обеспечить вакуумный слой толщиной 300 Å над поверхностью ПЭТФ, ППК, ПММА, ПС и ПП. Модели ПЭТФ, ППК, ПММА, ПС и ПП размещали на расстоянии 70 Å от поверхности субстрата, что исключало ее начальное пересечение с атомами γ -Al₂O₃ и γ -Al₂O₃-ОН. При моделировании систем адгезив- γ -Al₂O₃, поверхность субстрата была полностью зафиксирована, а в системах адгезив- γ -Al₂O₃-ОН, -ОН группы на поверхности субстрата подвергались релаксации, атомы Al и O были зафиксированы. В течение 100 пс выполняли

релаксацию систем адгезив-субстрат, в ходе которой изменяли положение вакуумного слоя для приближения ПЭТФ, ППК, ПММА, ПС и ПП к поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$. После того, как модели ПЭТФ, ППК, ПММА, ПС и ПП были приближены к поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$, для получения устойчивых систем ПЭТФ- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ПЭТФ- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$, ППК- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ППК- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$, ПММА- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ПММА- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$, ПС- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ПС- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$, ПП- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и ПП- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ проводили их уравнивание по следующему алгоритму.

1. Минимизация энергии систем адгезив-субстрат с использованием алгоритма сопряженного градиента с критериями сходимости по энергии 10^{-16} ккал/моль и по силам 10^{-18} ккал/(моль·Å) для устранения стерических столкновений и релаксации полученной структуры.

2. Проведение одного цикла отжига для снятия остаточных напряжений и дальнейшего уравнивания системы. Цикл отжига состоял из следующих стадий:

- 1) 1 нс моделирования в ансамбле NVT при 300 К;
- 2) 1 нс моделирования в ансамбле NVT во время нагрева от 300 К до 800 К (для систем ПП- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и ПП- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ максимальная температура составляла 500 К, так как при большей температуре кинетическая энергия была столь высока, что макромолекулы отталкивались друг от друга и отдалялись от поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$);
- 3) 1 нс моделирования в ансамбле NVT во время охлаждения от 800 К (для системы ПП- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и ПП- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ от 500 К) до 300 К;
- 4) 2 нс моделирования в ансамбле NVT при 300 К.

Выбранные временные интервалы в цикле отжига являлись достаточными для выхода системы адгезив-субстрат в стационарное состояние, которое характеризовалось стабилизированными значениями температуры и потенциальной энергии.

После циклов отжига проводили моделирование в ансамбле NVT в течение 2 нс для окончательного уравнивания температуры и потенциальной энергии систем адгезив-субстрат.

Для определения прочности адгезионного взаимодействия рассчитывали энергию адгезионного взаимодействия ($E_{\text{адг}}$, отнесенная к молю системы адгезив-субстрат, кДж/моль) и работу адгезии ($W_{\text{а}}^{\text{расч}}$, мДж/м²):

$$E_{\text{адг}} = E_{\text{а}} + E_{\text{с}} - E_{\text{а+с}},$$

где $E_{\text{а}}$ – потенциальная энергия адгезива, кДж/моль; $E_{\text{с}}$ – потенциальная энергия субстрата, кДж/моль; $E_{\text{а+с}}$ – общая потенциальная энергия системы адгезив-субстрат, кДж/моль.

$$W_{\text{а}}^{\text{расч}} = \frac{E_{\text{адг}}}{A_{\text{с}}},$$

где $A_{\text{с}}$ – площадь поверхности субстрата, м². Площадь поверхности субстрата $A_{\text{с}}$ рассчитывали на основе геометрических параметров суперячеек $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ОН}$ (a и b).

Для определения механизма адгезионного взаимодействия в системах адгезив-субстрат использовали функцию радиального распределения $g(r)$ – Radial Distribution Function, RDF [102]:

$$g(r) = \frac{dN}{4\pi r^2 dr},$$

где dN – число атомов, находящихся в сферическом слое толщиной dr , Å на расстоянии r , Å от выбранного центрального атома; $4\pi r^2 dr$ – объем сферического слоя Å³; ρ – средняя числовая плотность атомов в системе, число атомов /Å³.

Данный метод позволяет количественно оценить вероятность нахождения атомов одного типа на расстоянии r от атомов другого типа. Значения $g(r)$ рассчитываются путем усреднения данных по всей траектории моделирования методом молекулярной динамики [102]. Присутствие выраженных пиков в $g(r)$ на коротких расстояниях (до 3.5 Å) указывает на образование связей между атомами адгезива и субстрата [102].

В главе 2 представлены методы экспериментального и теоретического исследования адгезионного взаимодействия полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полипропиленкарбоната (ППК), полиметилметакрилата (ПММА), полистирола (ПС) и полипропилена (ПП) с алюминием, его окисленной ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) и гидроксильной ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$) поверхностями.

Экспериментально методом смачивания определены кислотно-основные свойства поверхностей исследуемых адгезивов и алюминия. Рассчитаны компоненты свободной поверхностной энергии (γ^+ , γ^- , γ^{ab}), параметр кислотности D и приведенный параметр кислотности ΔD , позволяющие прогнозировать прочность адгезионного взаимодействия [103]. Полученные экспериментальные данные использованы для верификации результатов моделирования.

Моделирование методами квантовой химии включало три этапа: взаимодействие адгезивов с атомом алюминия, с окисленной и гидроксильной поверхностями алюминия. Расчеты выполнены в программных пакетах Gaussian 16, Revision C.01 (B3LYP-GD3/6-31G(d,p)) и CP2K 2025.2 (PBE-GD3/MOLOPT). Для анализа электронной структуры и механизмов взаимодействия применены методы NBO, AIM, DOS, PDOS, PIEDA, для расчета сил адгезионного взаимодействия – аппроксимация потенциалом Морзе [103].

Моделирование методами молекулярной динамики включало два этапа:

- 1) построение моделей адгезивов и верификация этих моделей по плотности и температуре стеклования адгезивов [104, 105];
- 2) моделирование адгезионного взаимодействия с окисленной и гидроксильной поверхностями алюминия [104].

Расчеты выполнены в программном пакете LAMMPS с использованием силовых полей PCFF и IFF. Для анализа механизмов взаимодействия между адгезивом и субстратом выполнен анализ функций радиального распределения и координационных чисел, позволяющий установить механизм адгезионного взаимодействия на атомном уровне [104].

Описанный в главе 2 подход, объединяющий экспериментальное определение кислотно-основных свойств, моделирование методами квантовой химии и молекулярной динамики [103-107], является методологической основой для

последующего исследования механизмов адгезионного взаимодействия и количественной оценки его прочности в системах полимер-металл.

ГЛАВА 3 АДГЕЗИОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АДГЕЗИВОВ С АЛЮМИНИЕМ С ПОЗИЦИЙ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

В главе 3 представлено квантово-химическое исследование адгезионного взаимодействия адгезивов (полиэтилентерефталатом (ПЭТФ), полипропиленкарбонатом (ППК), полиметилметакрилатом (ПММА), полистиролом (ПС) и полипропиленом (ПП)) с атомом алюминия, а также с окисленной ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) и гидроксильной ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$) поверхностями алюминия. Методом DFT установлены активные центры адгезивов, определены энергии и силы адгезионного взаимодействия в системах адгезив– $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и адгезив– $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$. С помощью анализа PIEDA количественно охарактеризованы вклады электростатических, донорно-акцепторных и дисперсионных взаимодействий в энергию адгезионного взаимодействия в исследуемых системах. Показано, что наличие гидроксильных групп на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к снижению прочности адгезионного взаимодействия в системах адгезив– $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ вследствие замещения донорно-акцепторных связей водородными.

В табл. 3 приведены экспериментальные значения кислотных и основных свойств поверхностей адгезивов и субстрата – алюминия. Данные получены методами Э. Бергер (γ^{ab} , D) [12] и ван Осса-Чодери-Гуда (γ^+ , γ^-) [17-20].

Таблица 3

Результаты экспериментов

Исследуемые поверхности	γ^+ , мДж/м ²	γ^- , мДж/м ²	γ^{ab} , мДж/м ²	D, (мДж/м ²) ^{1/2}	ΔD , (мДж/м ²) ^{1/2}
ПЭТФ	0.00	3.26	0.08	-0.85	2.25
ППК	15.73	4.52	16.86	3.30	1.90
ПММА	0.03	1.47	0.40	-0.25	1.65
ПС	0.0	0.14	0.04	-0.69	2.09
ПП	1.86	0.0	1.4	0.55	0.95
Алюминий	41.92	25.58	16.34	1.40	

Из данных табл. 3 следует, что поверхности ПЭТФ, ПММА и ПС обладают основными свойствами ($D < 0$), поверхности ППК, ПП и алюминия – кислотными ($D > 0$).

В ПЭТФ присутствуют ароматический фрагмент (значение заряда (δ) на атомах углерода ароматического фрагмента $\delta C_{6(1-6)} = -0.15-0.20$ e) и две сложноэфирные группы, состоящие из карбонильного ($\delta O_{к1,2} = -0.60$ e) и эфирного атомов кислорода ($\delta O_{э1,2} = -0.55$ e, рис. 6a). Наличие нуклеофильных функциональных групп в структуре ПЭТФ обуславливает проявление поверхностью основных свойств ($D = -0.85$ (мДж/м²)^{1/2}, табл. 3, рис. 6a).

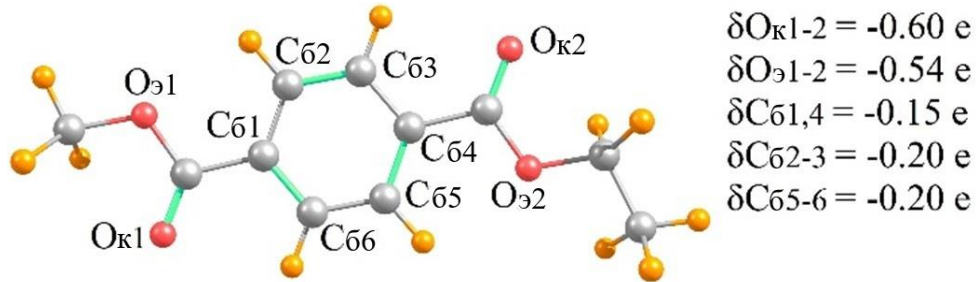
ППК в своей структуре содержит три нуклеофильных атома кислорода в составе карбонатной группы ($\delta O_{к} = -0.66$ e, $\delta O_{э1} = -0.56$ e, $\delta O_{э2} = -0.54$ e, рис. 6б), поэтому можно предположить, что он должен обладать основными свойствами. Однако ППК обладает кислотными свойствами ($D = 3.3$ (мДж/м²)^{1/2}, табл. 3). Параметр кислотности D зависит от наличия примесей [16] в адгезивах. Возможно, наличие остатков катализатора сополимеризации оксида пропилена и диоксида углерода привело к сильной кислотности поверхности ППК. Это выражается в самом высоком значении кислотно-основного компонента свободной поверхностной энергии γ^{ab} у ППК среди остальных адгезивов (табл. 3).

В ПММА имеется сложноэфирная группа, отвечающая за наличие нуклеофильных центров ($\delta O_{к} = -0.60$ e, $\delta O_{э} = -0.56$ e, рис. 6з). Полученный нами параметр кислотности D отражает слабое основное свойство поверхности ПММА ($D = -0.25$ (мДж/м²)^{1/2}, табл. 3).

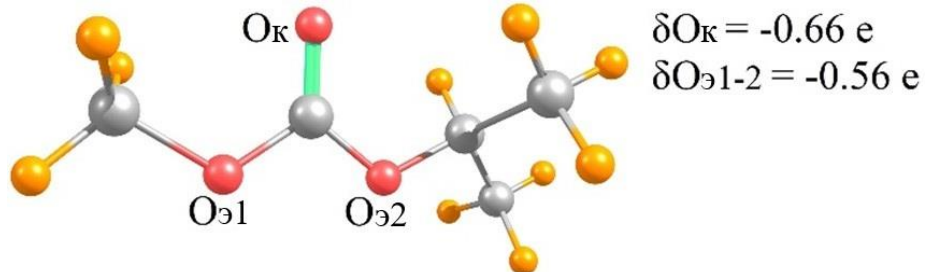
Основные свойства поверхности ПС определяются наличием нуклеофильных атомов углерода бензольного кольца ($\delta C_{6(1-5)} = -0.24 - 0.25$ e, $\delta C_{66} = -0.03$ e, рис. 6з), что согласуется с параметром кислотности, определенным по методу Э. Бергер ($D = -0.69$ (мДж/м²)^{1/2}, табл. 2).

В ПП отсутствуют функциональные группы. Параметр кислотности $D = 0.55$ (мДж/м²)^{1/2} скорее всего связан со слабой электрофильностью атомов водорода метильных групп в структуре ПП ($\delta H = 0.24$ e, рис. 6д).

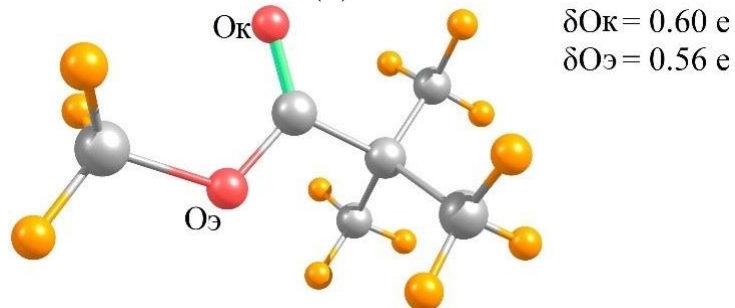
Параметры γ^+ и γ^- , определенные методом ван Осса-Чодери-Гуда, находятся в хорошем качественном согласии с результатами, полученными по методу Э. Бергер, в котором присутствует, помимо дисперсионного, кислотно-основной компонент свободной поверхностной энергии.



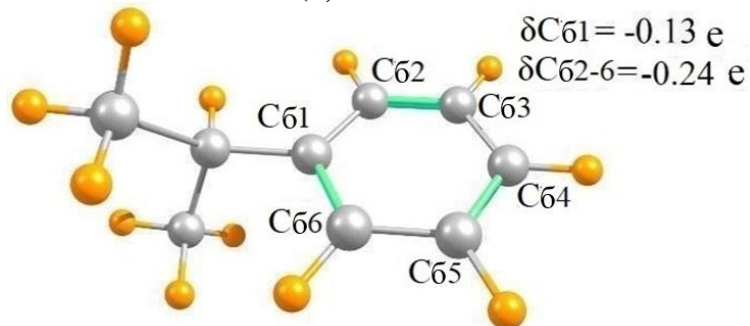
(a) ПЭТФ



(б) ППК



(в) ПММА



(г) ПС

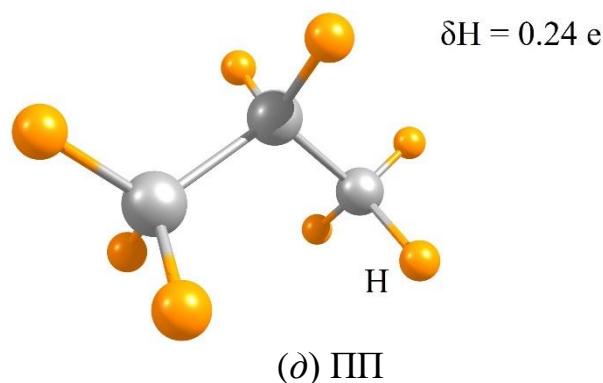


Рис. 6. Оптимизированные структуры адгезивов (B3LYP-GD3/6-31G(d,p)).
Цветовой код: желтый – водород, серый – углерод, красный – кислород

3.1 Адгезионные взаимодействия между адгезивом и атомом алюминия

Для исследования механизма адгезионного взаимодействия в системе адгезив-субстрат необходимо определить активные центры на поверхности адгезива. Для определения активных центров определяли локальные взаимодействия адгезива с субстратом. На первом этапе проводили исследование адгезионных взаимодействий с точки зрения относительной стабильности системы адгезив-субстрат на атомном уровне. В качестве субстрата рассматривали атом алюминия.

Подобные исследования позволяют также выявить механизм адгезионного взаимодействия на границе адгезив-субстрат для начальной стадии осаждения металла, ограниченной атомным масштабом [24-27].

При определении значимых связей в исследуемых системах учитывали радиусы Ван-дер-Ваальса и ковалентные радиусы для взаимодействующих атомов (табл. 4) [108, 109].

Таблица 4

Радиус Ван-дер-Ваальса [108] и ковалентный радиус [109]

Атом	Радиус Ван-дер-Ваальса, Å	Ковалентный радиус, Å
Алюминий	1.84	1.21
Кислород	1.52	0.66
Углерод	1.70	0.76 (sp^3), 0.73 (sp^2), 0.69(sp)
Водород	1.10	0.31
Хлор	1.75	1.02

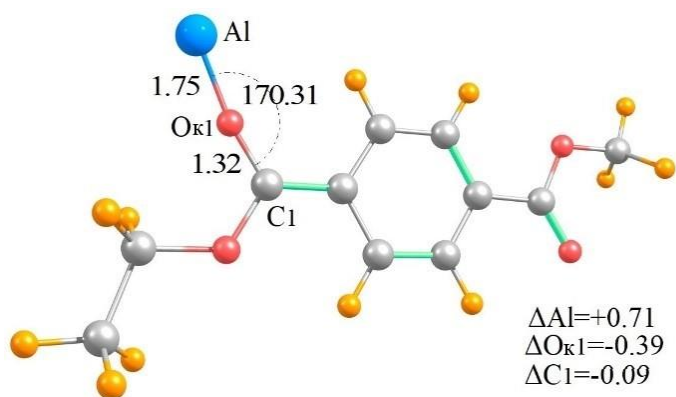
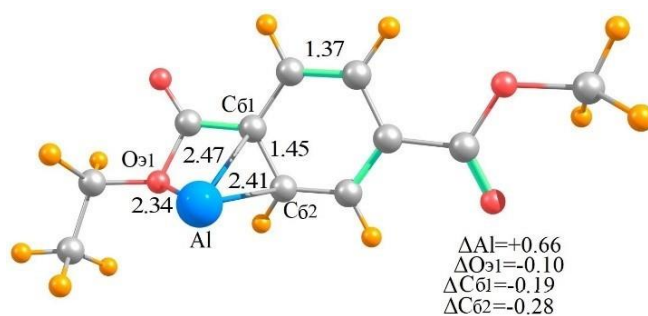
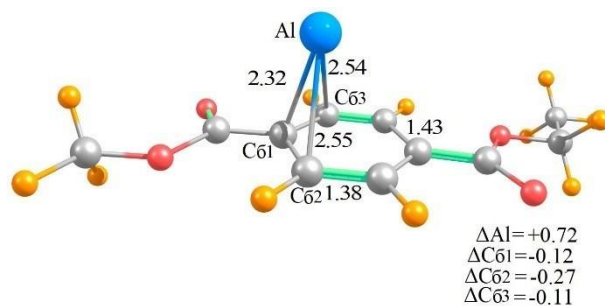
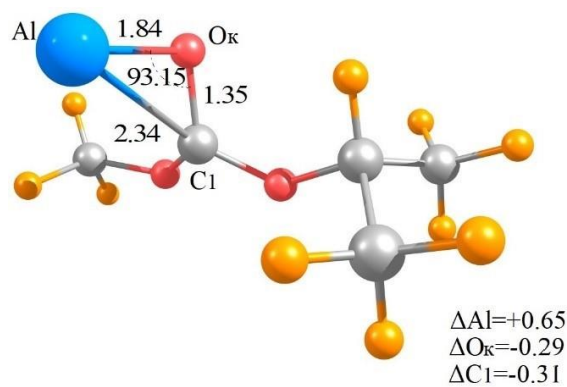
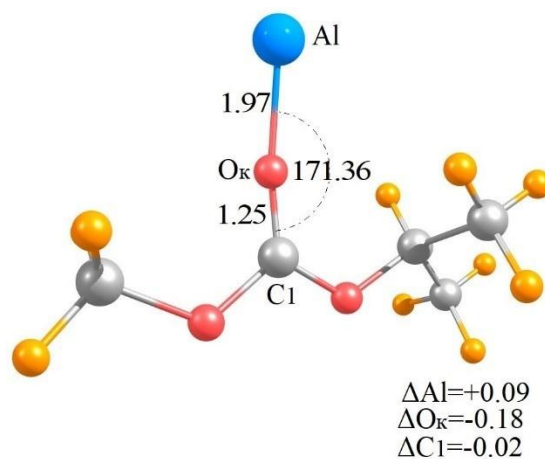
Для того чтобы найти стабильные структуры систем адгезив-субстрат, располагали атом алюминия в различные положения относительно адгезивов и оптимизировали полученную структуру. Из рассчитанных полных энергий систем адгезив-субстрат с различной ориентацией атома алюминия относительно адгезива определяли наиболее стабильные системы адгезив-субстрат, обладающие минимальной полной электронной энергией (рис. 7), для которых рассчитывали энергию адгезионного взаимодействия (табл. 5) [103].

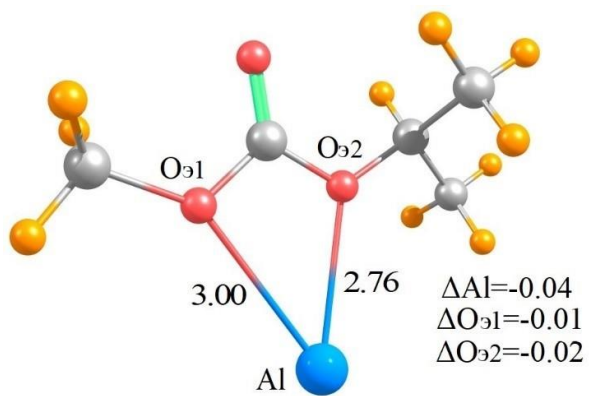
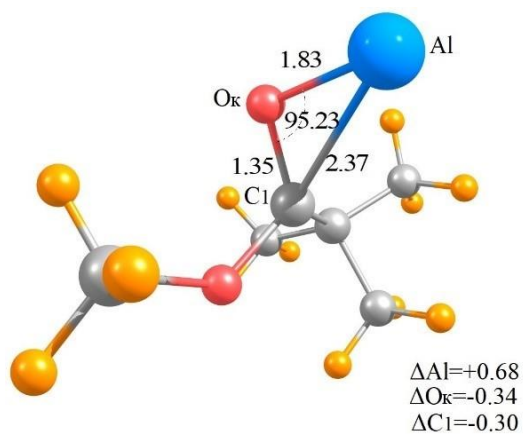
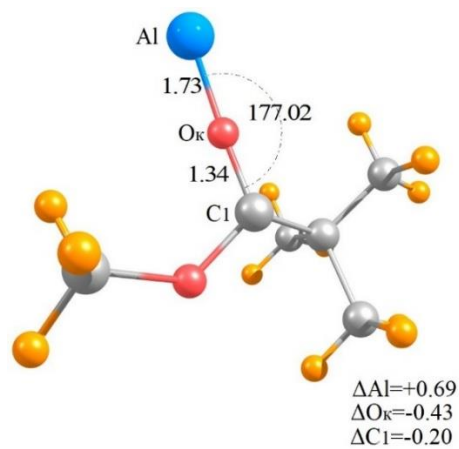
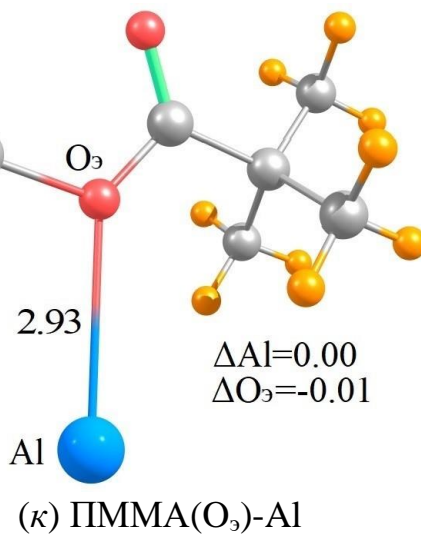
Таблица 5

Результаты квантово-химических расчетов (B3LYP-GD3/6-31G(d,p)) [103]

Адгезив-субстрат	$\Delta E_{\text{адг}}$, кДж/моль
ПЭТФ(O_K-180°)	150.7
ПЭТФ(C_6)	60.0
ПЭТФ(O_3)	60.6
ППК(O_K-90°)	59.0
ППК(O_K-180°)	52.9
ППК(O_3)	36.8
ПММА(O_K-90°)	94.8
ПММА(O_K-180°)	100.0
ПММА(O_3)	23.06
ПС(C_6)	19.0
ПП	12.8

Для адгезивов ПЭТФ, ППК, ПММА, содержащих в своем составе кислородсодержащие группы, наблюдается взаимодействие атома алюминия как с карбонильным, так и с эфирным атомами кислорода (рис. 7а-м). При этом наблюдается различная ориентация атома алюминия относительно атома карбонильного кислорода: ПЭТФ (180°), ППК и ПММА (90° , 180°) (рис. 7а, г, д, ж, з) [103, 110, 111].

(a) ΠЭТΦ(O $_{\kappa}$ -180°)-Al(b) ΠЭТΦ(C $_{\delta}$ -O $_{\delta}$)-Al(c) ΠЭТΦ(C $_{\delta}$)-Al(e) ППК(O $_{\kappa}$ -90°)-Al(d) ППК(O $_{\kappa}$ -180°)-Al

(e) ППК(O₃)-Al(ж) ПММА(O₃-90°)-Al(з) ПММА(O₃-180°)-Al(к) ПММА(O₃)-Al

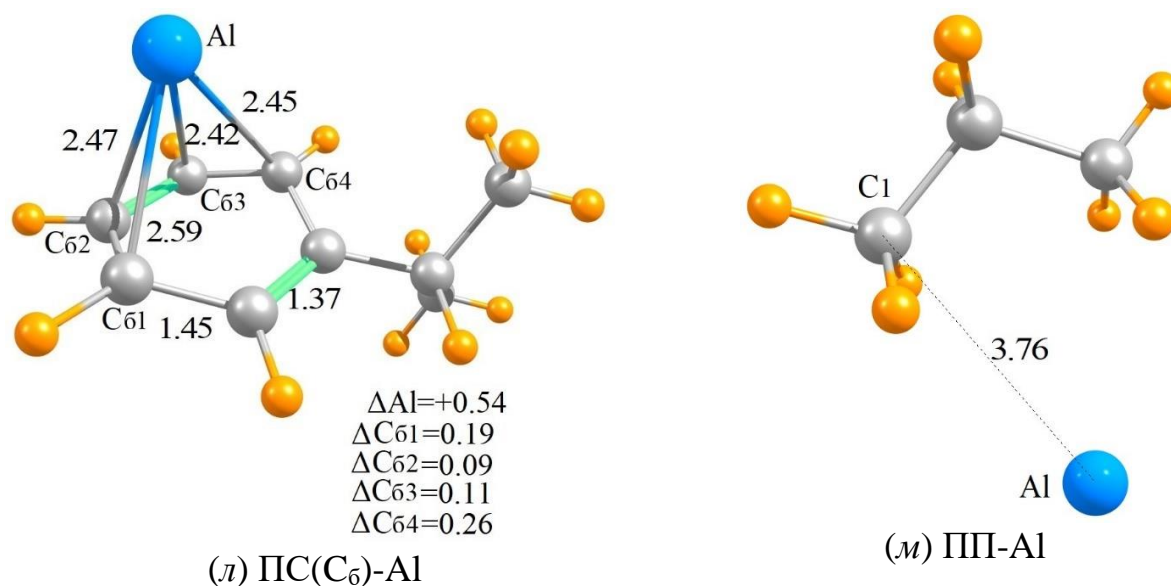


Рис. 7. Оптимизированные структуры адгезив-Al (B3LYP-GD3/6-31G(d,p), (длины связей в Å, изменение зарядов в e). Цветовой код: синий – алюминий

В ПЭТФ наличие ароматического фрагмента и сложноэфирных групп обуславливает взаимодействие атома алюминия как с атомами кислорода, так и с ароматическим фрагментом (рис. 7а-в). В ПЭТФ длина связи (l) O_к-Al составляет 1.75 Å (180°). При взаимодействии с эфирным атомом кислорода O_э атом алюминия ориентируется таким образом, что наблюдается взаимодействие как с эфирным атомом кислорода ($l(O_{э}-Al) = 2.34$ Å), так и с атомами углерода ароматического фрагмента ($l(C_{61}-Al) = 2.47$ Å, $l(C_{62}-Al) = 2.41$ Å, рис. 7б). Искажение структуры ароматического фрагмента наблюдается при взаимодействии атома алюминия как с π-электронами бензольного кольца (C₆) ПЭТФ $l(C_6-Al) = 2.19$ Å (рис. 7в), так и с эфирным атомом кислорода (рис. 7б) [103, 110, 111]. Такое изменение структуры ароматического фрагмента было определено и при экспериментальном исследовании методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) [112] осаждения атомов алюминия на поверхность ПЭТФ. РФС-анализ показал, что при взаимодействии ПЭТФ с алюминием ароматический фрагмент приобретает хиноидную структуру [112].

В ППК длина связи O_к-Al составляет 1.84 Å (90°) и 1.97 Å (180°) (рис. 7г-д), что немного превышает сумму ковалентных радиусов O и Al (табл. 4). В ПММА

длина связи O_k-Al в обеих ориентациях (90° , 180°) не превышает 1.87 \AA (рис. 7ж-з) [103, 111].

Длина связи между эфирным атомом кислорода и алюминием O_3-Al в ПММА составляет 2.93 \AA , в ППК 3.00 \AA (атом алюминия располагается равноудаленно от атомов O_3) (рис. 7е, к), что указывает на более слабое взаимодействие, чем при взаимодействии через O_k . Это хорошо согласуется со значениями энергии адгезионного взаимодействия для этих систем (табл. 5) [103, 111].

Наибольший отрицательный заряд в адгезивах с кислородсодержащими группами (ПЭТФ, ППК, ПММА) сосредоточен на карбонильном атоме кислорода (рис. 6а-в). При взаимодействии атома алюминия с этим атомом кислорода наблюдается наибольший положительный заряд на атоме алюминия (рис. 7а, з, д, ж, з). При этом в системах ППК(O_k)-Al и ПММА(O_k)-Al заряд на атоме алюминия зависит от его ориентации относительно карбонильного атома кислорода (рис. 7з, д, ж, з) [103, 111].

При ориентации атома алюминия относительно O_k под углом около 90° в ППК и ПММА происходит взаимодействие атома алюминия как с карбонильным атомом кислорода, так и с атомом углерода (рис. 7г, ж). Обнаружено, что при таком взаимодействии карбонильного атома кислорода с атомом алюминия связь между атомом углерода и карбонильным атомом кислорода $C-O_k$ теряет характер двойной [103, 111]. Длина связи $C-O_k$ увеличивается с 1.21 \AA до 1.35 \AA (рис. 7г, ж) [103, 111]. Такая длина связи $C-O$ близка к одинарной (1.34 \AA) [113].

При ориентации атома алюминия относительно карбонильного атома кислорода ППК и ПММА под углом 180° образуется связь O_k-Al с длиной 1.97 \AA и 1.73 \AA соответственно. При этом сохраняется характер двойной связи $C-O_k$ (1.25 \AA) [113] в ППК, тогда как в ПММА связь $C-O_k$ становится одинарной (1.34 \AA) [113] (рис. 7д, з) [103, 111].

Анализ зарядов, рассчитанных методом NBO, показал, что в ППК наибольший перенос заряда наблюдается при ориентации атома алюминия относительно O_c под углом около 90° ($\delta Al(\text{ППК}(O_k-90^\circ)-Al) = +0.646 e$, $\delta Al(\text{ППК}(O_k-180^\circ)-Al) = +0.085 e$, рис. 7з, д), в то время как в адгезионной системе ПММА(O_k-90°)-Al заряд на атоме

алюминия ($\delta Al = +0.679 e$) ниже, чем заряд на атоме алюминия в ПММА(O_k-180°)-Al ($\delta Al = +0.688 e$, рис. 7ж, з) [103]. Полученные данные по изменению заряда на атоме алюминия согласуются с энергиями адгезионного взаимодействия этих систем (табл. 5). Энергия адгезионного взаимодействия ПММА(O_k)-Al выше, чем для ППК(O_k)-Al (табл. 5).

В системе ПС-Al атом алюминия взаимодействует с π -электронами бензольного кольца. Длина связи между атомом алюминия и плоскостью бензольного кольца ПС составляет 2.31 Å (рис. 7л), при этом наблюдается деформация бензольного кольца, как в системе ПЭТФ-Al (рис. 7в) [103, 111]. Связи в бензольном кольце, находящиеся ближе к атому алюминия, удлиняются с одновременным укорачиванием других (рис. 7л) [103]. Данная деформация связана с перераспределением электронной плотности в бензольном кольце, что приводит к изменению длин связей в нем (рис. 7л) [103, 111].

Моделирование взаимодействия атома алюминия с ПП, содержащем только углеводородные группы, показало, что атом алюминия располагается от атомов углерода на расстоянии 3.62 Å, что исключает взаимодействие между атомом углерода и алюминия (рис. 7м) [103, 110, 111].

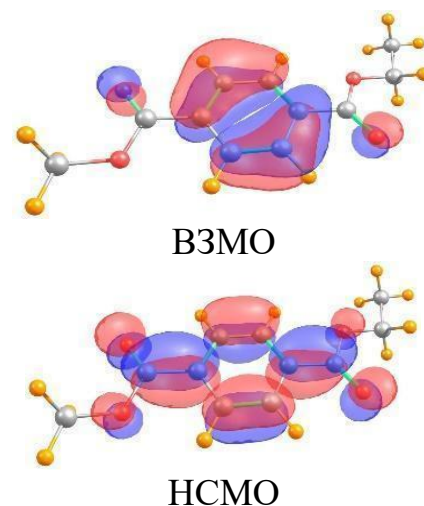
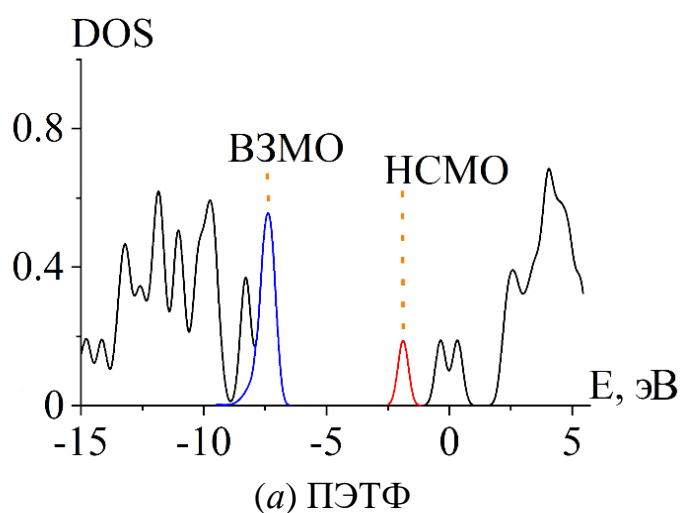
Адгезионное взаимодействие происходит путем переноса заряда на границе адгезив-субстрат, что приводит к образованию донорно-акцепторной связи [114]. DOS анализ помогает выявить механизм адгезионного взаимодействия. На рис. 8 представлена плотность состояний DOS для иллюстрации изменения электронной структуры ПЭТФ при взаимодействии с атомом алюминия. Положение высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) обозначено синей кривой, и все состояния ниже нее являются занятыми состояниями. Низшая свободная молекулярная орбиталь (НСМО) представлена красной кривой, и все состояния выше нее являются незанятыми (рис. 8) [103]. Спектры DOS и локализация орбиталей ВЗМО и НСМО исследуемых систем ППК-Al, ПММА-Al, ПС-Al, ПП-Al представлены на рис. 8-12.

При адгезионном взаимодействии ПЭТФ с атомом алюминия энергетическая щель между ВЗМО и НСМО уменьшается (рис. 8б-з), что свидетельствует об

адгезионном взаимодействии. Наблюдается увеличение интенсивности пиков при низких энергиях в исследуемых системах адгезив-субстрат по сравнению с интенсивностями пиков в исходном адгезиве (рис. 8б-г, рис. 9-12). Это происходит в результате заполнения НСМО адгезивов, что стабилизирует их вблизи ВЗМО системы адгезив-субстрат (рис. 8б-г, рис. 9-12) [103].

Анализ молекулярных орбиталей ВЗМО и НСМО дает представление о переносе заряда на границе раздела адгезив-субстрат. Распределение НСМО в адгезиве имеет большое значение для понимания их взаимодействия с ВЗМО атома алюминия.

В ПЭТФ НСМО локализована как на бензольном кольце, так и на атомах кислорода сложноэфирной группы (рис. 8а). НСМО в ППК и ПММА преимущественно локализованы на атомах кислорода функциональных групп (рис. 9а, рис. 10а). Тогда как НСМО в ПС носит π -характер и локализована на бензольном кольце (рис. 11а) [103].



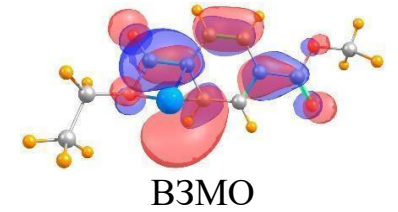
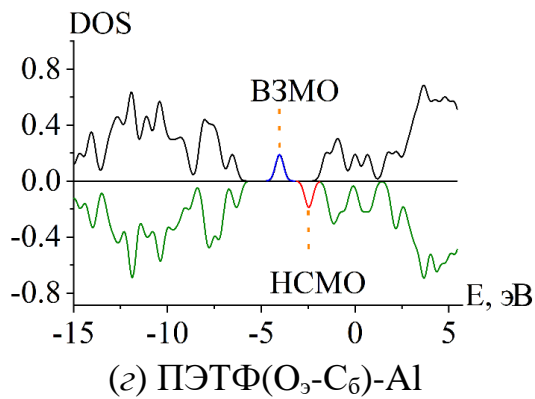
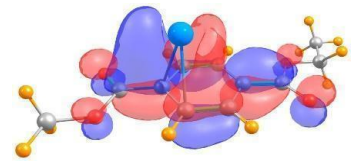
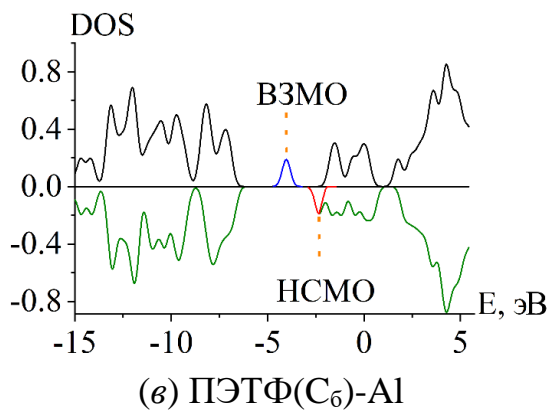
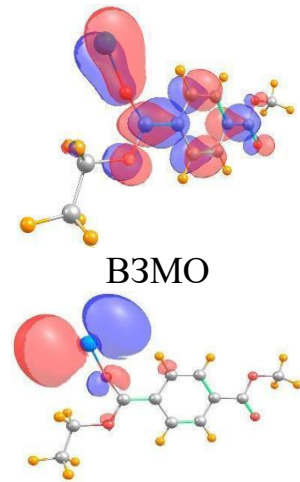
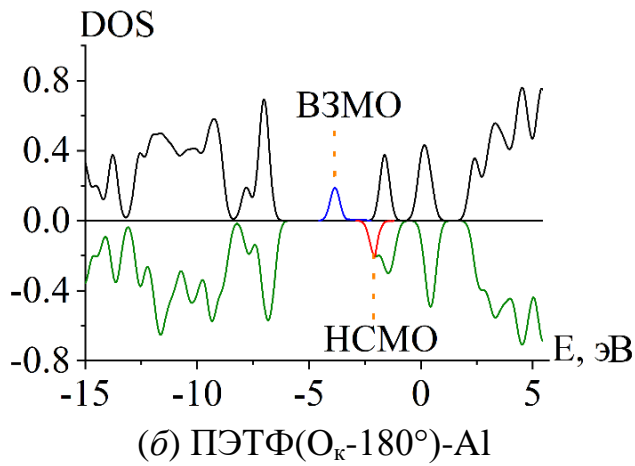
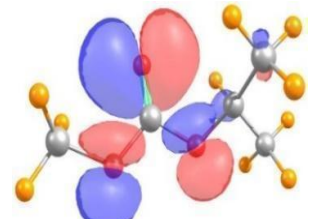
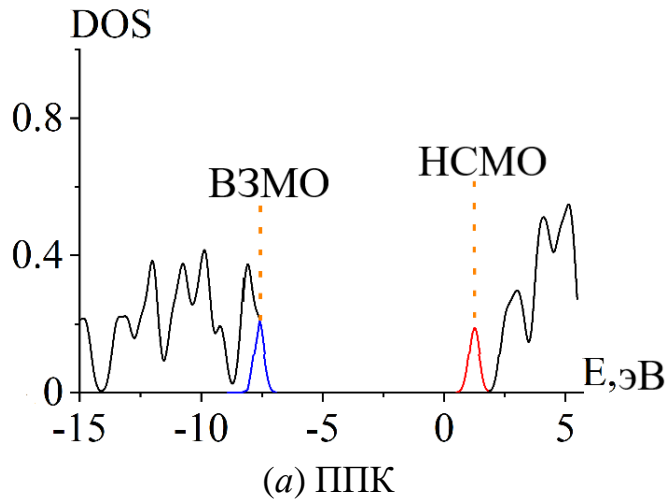
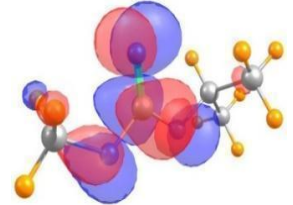


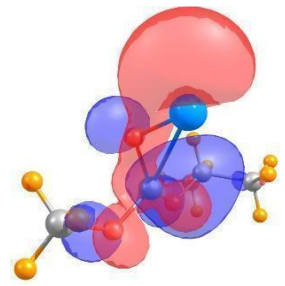
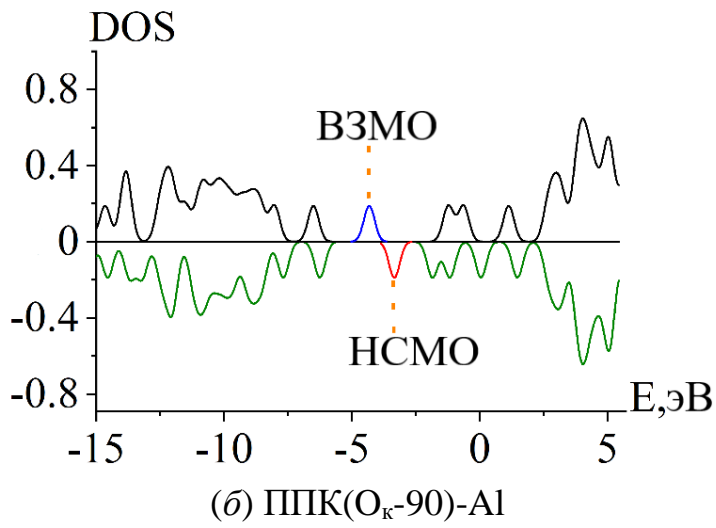
Рис. 8. DOS для ПЭТФ и ПЭТФ-Al (B3LYP-GD3/6-31G(d,p)). Значения α -спина выделены черным цветом, β -спина – зеленым; α -спин и β -спин – это орбитали, которые появляются в системах с открытой оболочкой (каждая α - и β -орбиталь содержит один электрон). Изоповерхности HOMO-LUMO построены при величине $0.03 \text{ e}/\text{\AA}$, цветовой код: для значений изоповерхности положительный – синий и отрицательный – красный; для атомов: желтый – водород, красный – кислород, серый – углерод, синий – алюминий



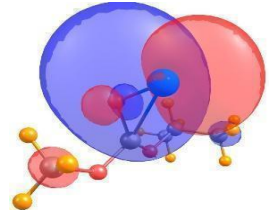
B3MO



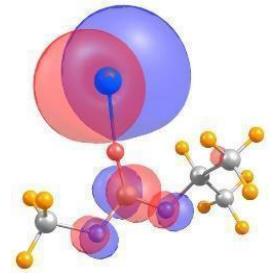
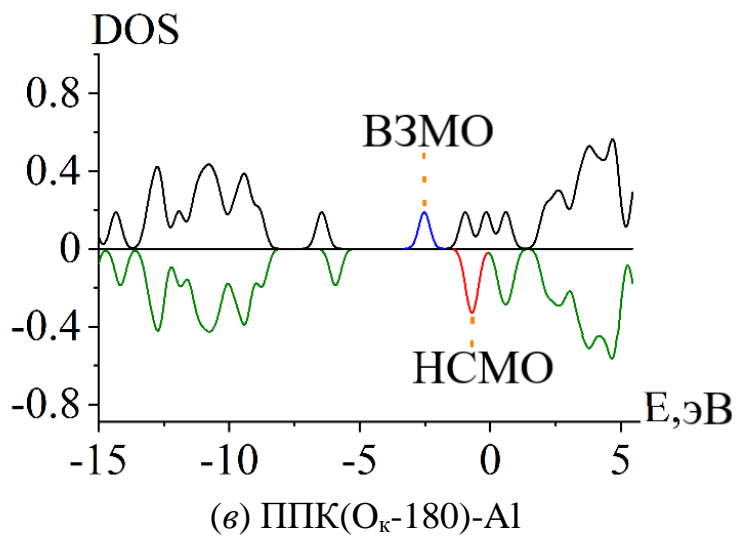
HCMO



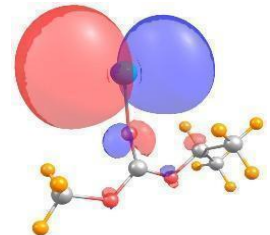
B3MO



HCMO



B3MO



HCMO

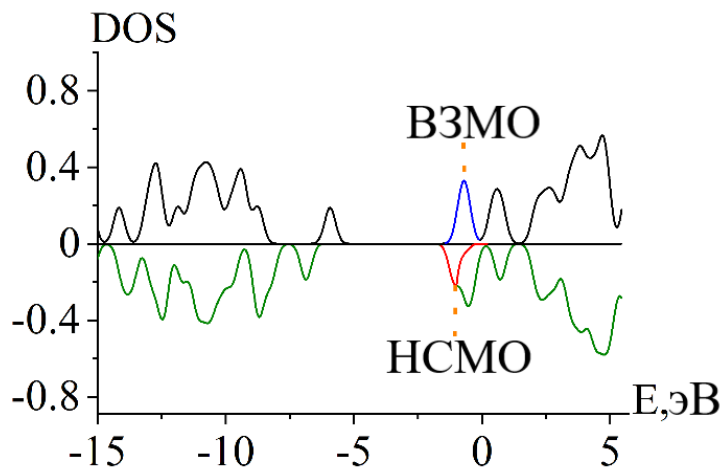
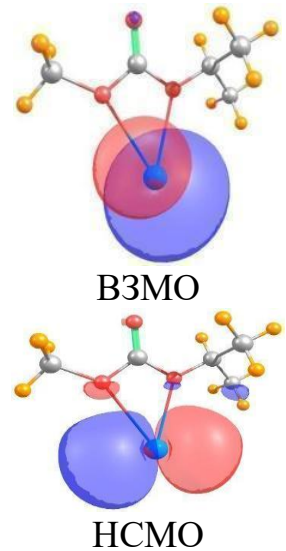
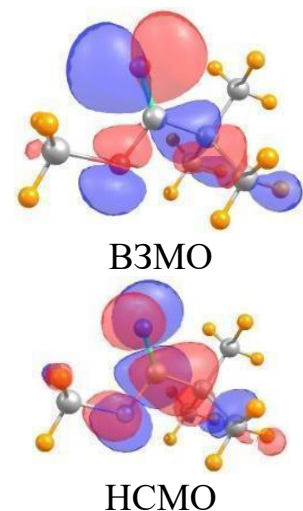
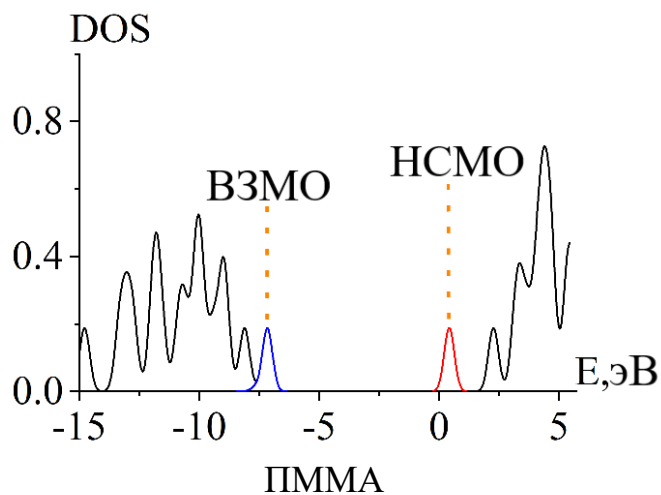
(z) ППК(O₃)-Al

Рис. 9. DOS для ППК и ППК-Al (B3LYP-GD3/6-31G(d,p)). Значения α -спина выделены черным цветом, β -спина – зеленым; α -спин и β -спин – это орбитали, которые появляются в системах с открытой оболочкой (каждая α - и β -орбиталь содержит один электрон). Изоповерхности НОМО-LUMO построены при величине $0.03 \text{ e}/\text{\AA}$, цветовой код: для значений изоповерхности положительный – синий и отрицательный – красный; для атомов: желтый – водород, красный – кислород, серый – углерод, синий – алюминий



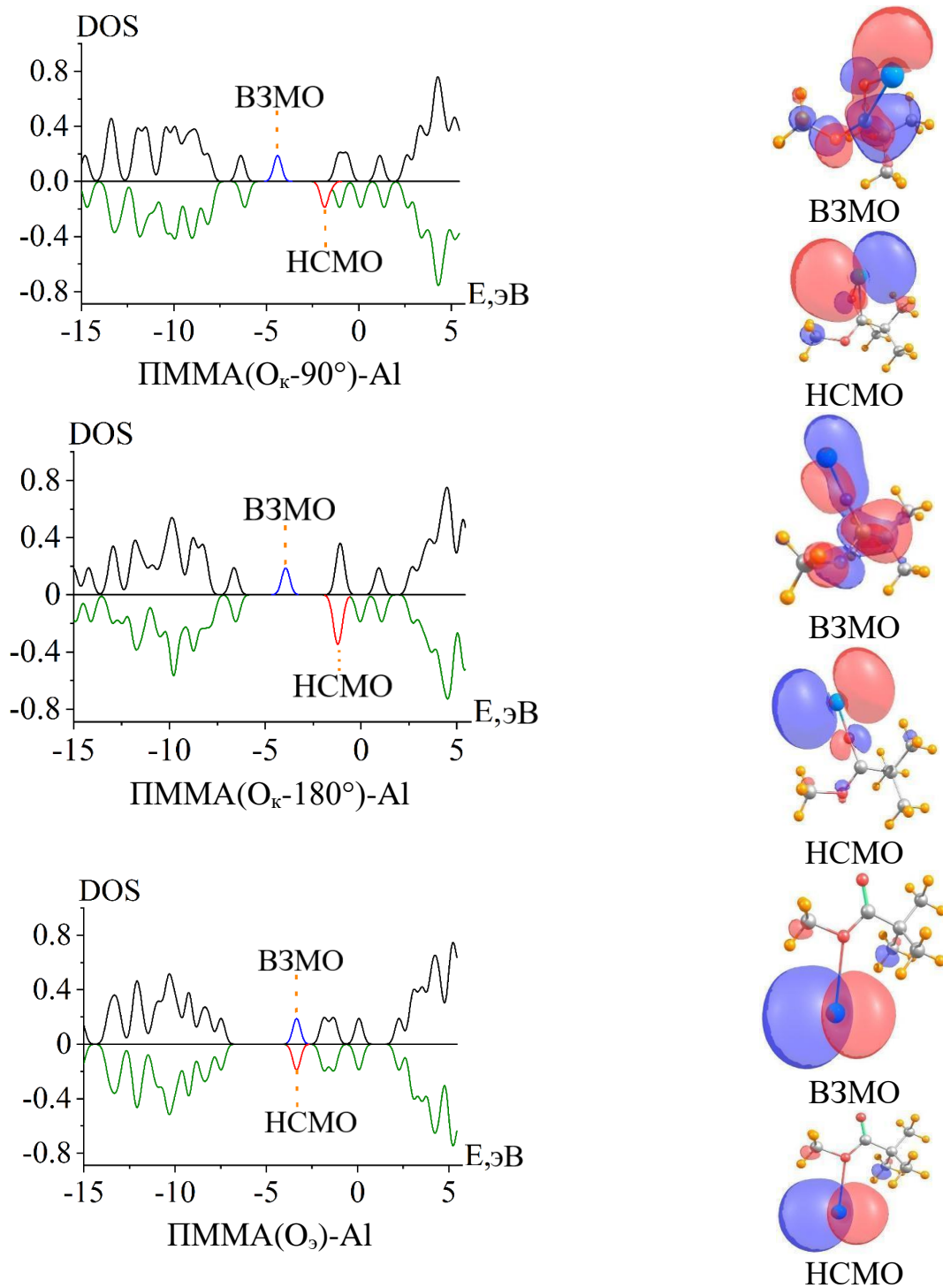


Рис. 10. DOS для ПММА и ПММА-Al (B3LYP-GD3/6-31G(d,p)). Значения α -спина выделены черным цветом, β -спина – зеленым; α -спин и β -спин – это орбитали, которые появляются в системах с открытой оболочкой (каждая α - и β -орбиталь содержит один электрон). Изоповерхности HOMO-LUMO построены при величине $0.03 \text{ e}/\text{\AA}$, цветовой код: для значений изоповерхности положительный – синий и отрицательный – красный; для атомов: желтый – водород, красный – кислород, серый – углерод, синий – алюминий

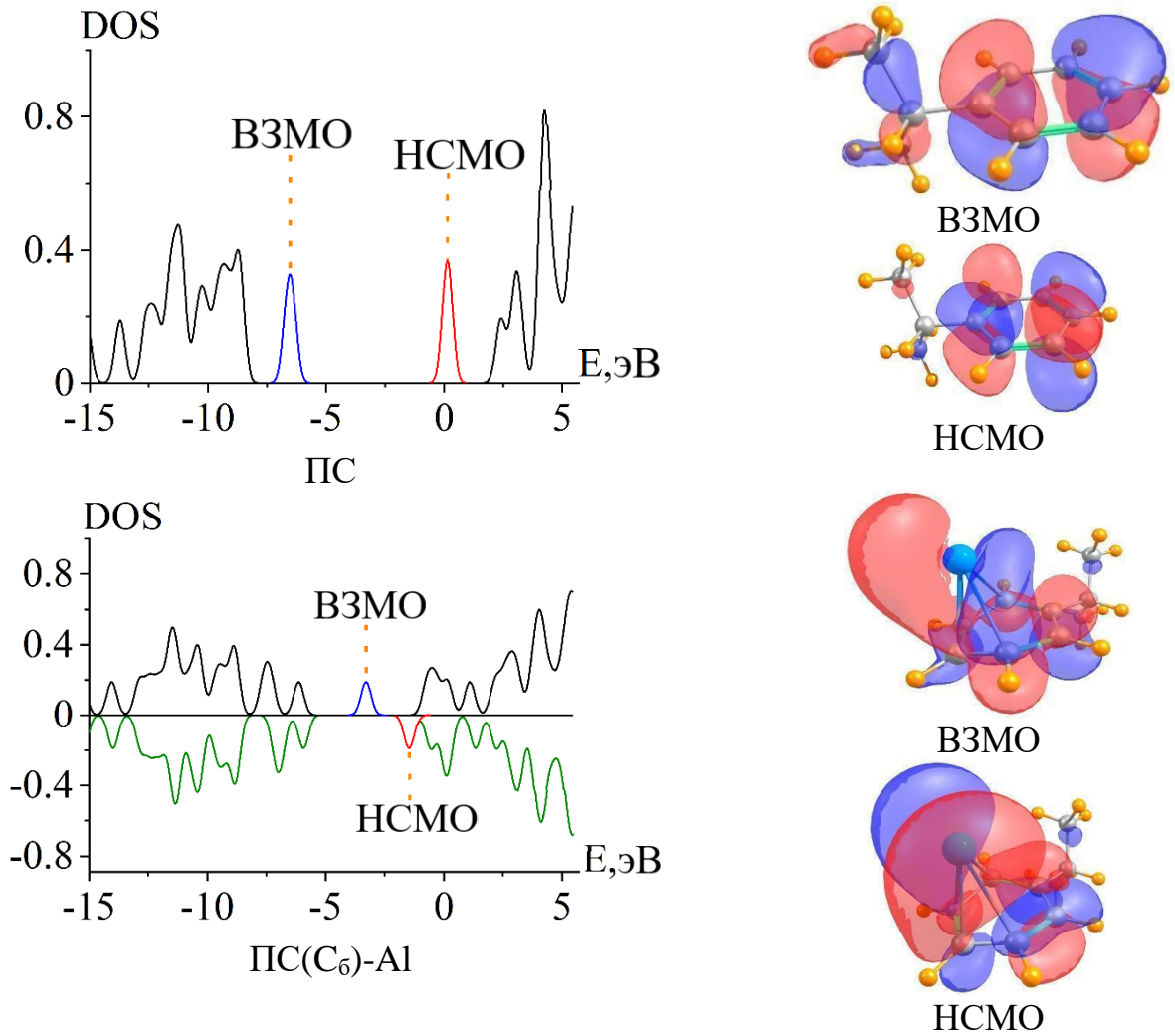


Рис. 11. DOS для ПС и ПС-Аl (B3LYP-GD3/6-31G(d,p)). Значения α -спина выделены черным цветом, β -спина – зеленым; α -спин и β -спин – это орбитали, которые появляются в системах с открытой оболочкой (каждая α - и β -орбиталь содержит один электрон). Исоповерхности НОМО-LUMO построены при величине $0.03 \text{ e}/\text{\AA}$, цветовой код: для значений изоповерхности положительный – синий и отрицательный – красный; для атомов: желтый – водород, красный – кислород, серый – углерод, синий – алюминий

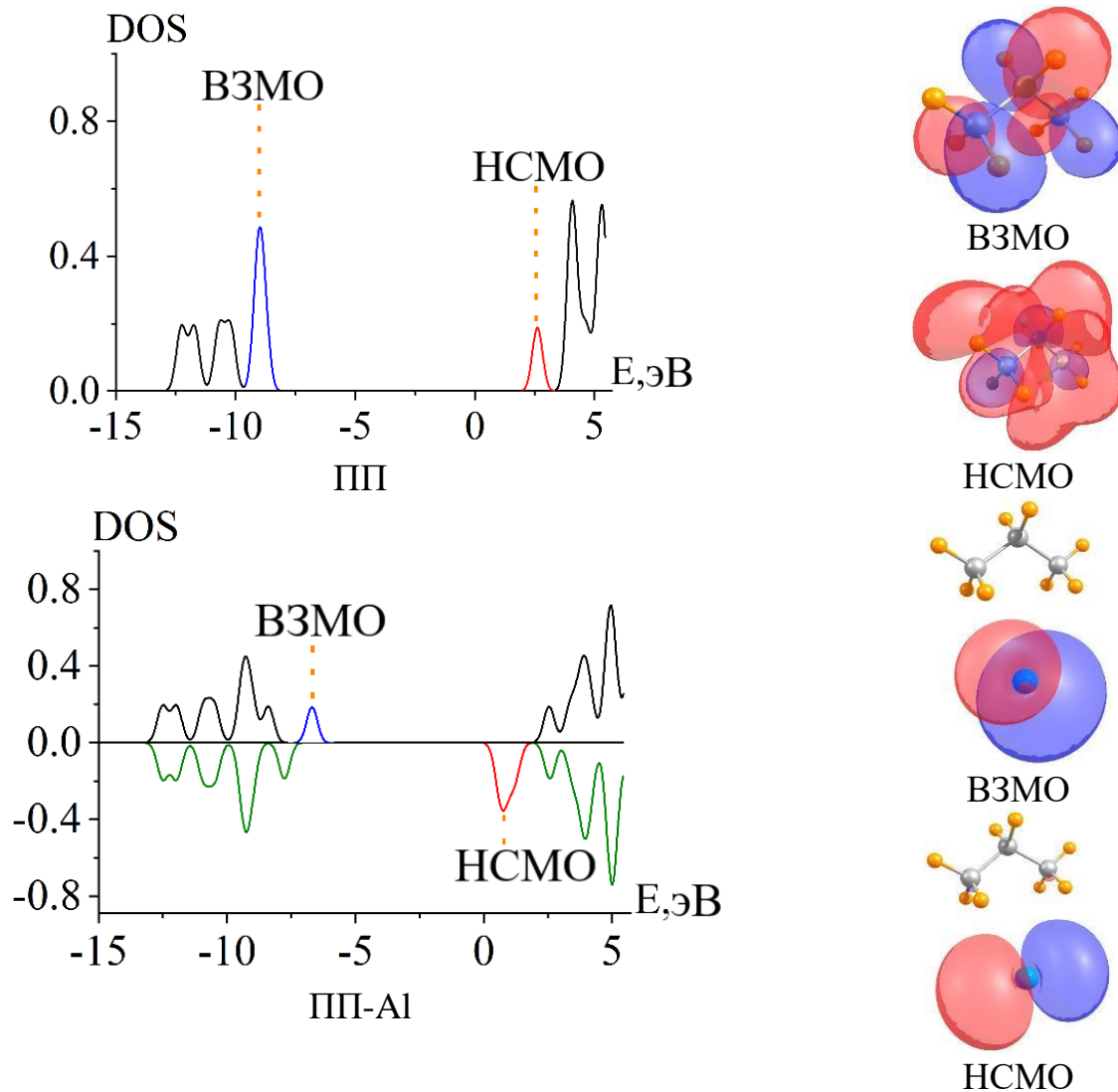
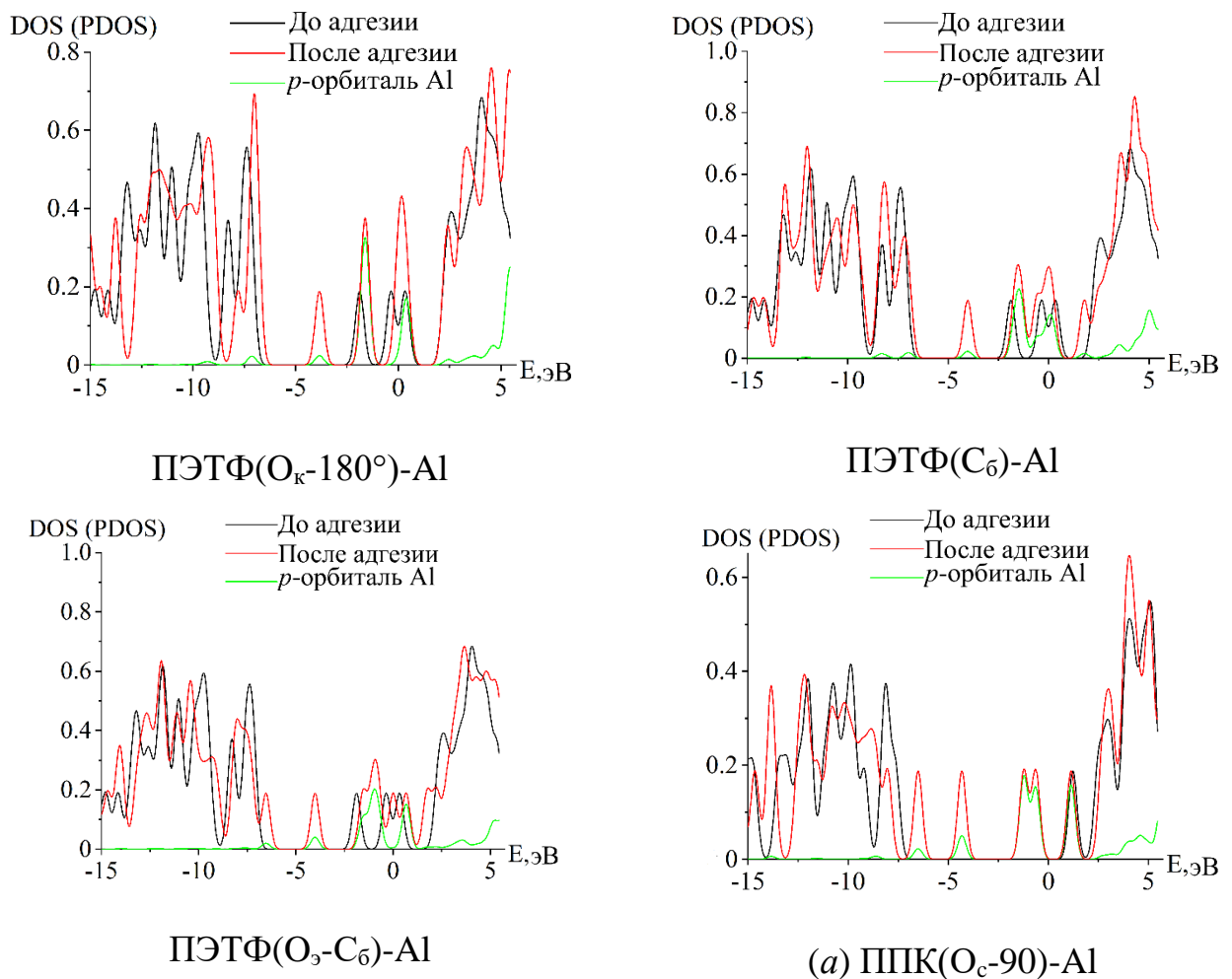


Рис. 12. DOS для ПП и ПП-А1 (B3LYP-GD3/6-31G(d,p)). Значения α -спина выделены черным цветом, β -спин – зеленым; α -спин и β -спин – это орбитали, которые появляются в системах с открытой оболочкой (каждая α - и β -орбиталь содержит один электрон). Изоповерхности НОМО-LUMO построены при величине $0.03 \text{ e}/\text{\AA}$, цветовой код: для значений изоповерхности положительный – синий и отрицательный – красный; для атомов: желтый – водород, красный – кислород, серый – углерод, синий – алюминий

Анализ изоповерхностей ВЗМО-НСМО показал, что в системах с ПЭТФ, образованных через карбонильный атом кислорода (рис. 8б), существенный вклад в ВЗМО вносит атом алюминия, что также видно по анализу парциальной плотности состояний PDOS [103]. Аналогичный вклад наблюдается в системах с ППК, ПММА, ПС (рис. 13). Это указывает на перенос заряда с ВЗМО атома

алюминия на НСМО ППК [103]. В системах с ППК, образованных через эфирный атом кислорода (рис. 13), не наблюдается большого вклада молекулярных орбиталей атома алюминия, которые могли бы способствовать переносу заряда с его ВЗМО на НСМО ППК [103]. Такой же механизм адгезионного взаимодействия наблюдается в системе с ПММА (рис. 13).

В системе с ПС ВЗМО локализована на атоме алюминия и атомах углерода бензольного кольца, что указывает на образование связи между атомом алюминия и π -системой бензольного кольца (рис. 13) [103].



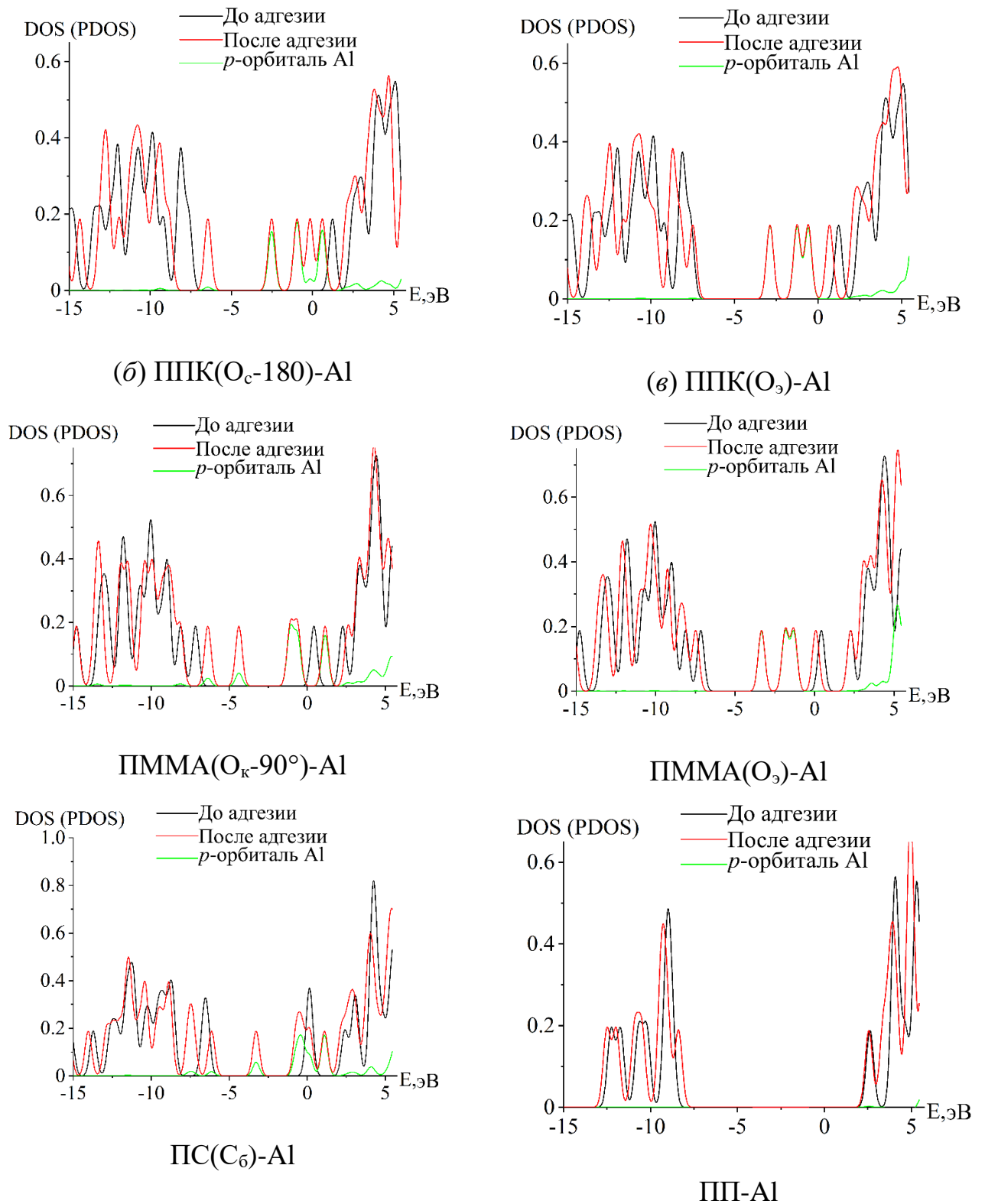
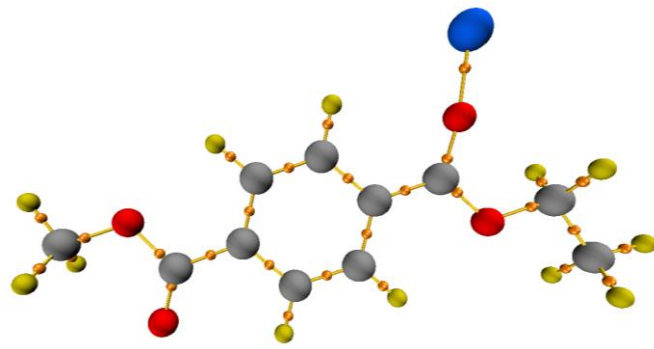


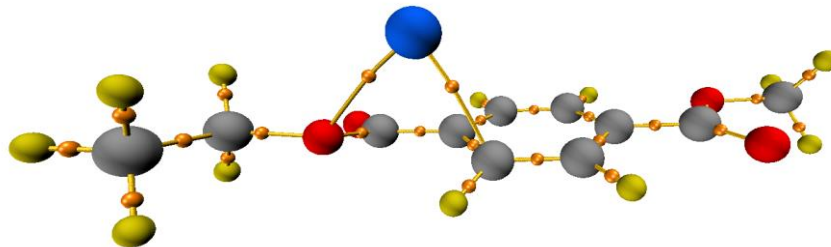
Рис. 13. Изменение DOS до (черная линия) и после (красная) адгезионного взаимодействия. PDOS (зеленая) обозначает вклад орбиталей алюминия в адгезионное взаимодействие адгезива с алюминием (B3LYP-GD3/6-31G(d,p))

Анализ DOS показал, что при взаимодействии атома алюминия с адгезивами с позиции электронной структуры Al является донором электронов, адгезив – акцептором, то есть заряд переносится с орбитали атома алюминия на незанятую орбиталь адгезива. При этом наиболее активным центром является карбонильный атом кислорода, как в сложноэфирной, так и в карбоксильной группе [103].

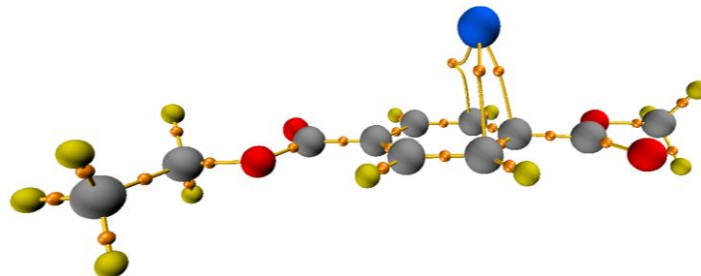
Согласно теории AIM, критические точки связи указывают на образование связи между атомами [57]. Проведенный анализ AIM показал наличие ВСП между атомами ПЭТФ, ППК, ПММА, ПС и атомом алюминия (рис. 14) [103, 115].



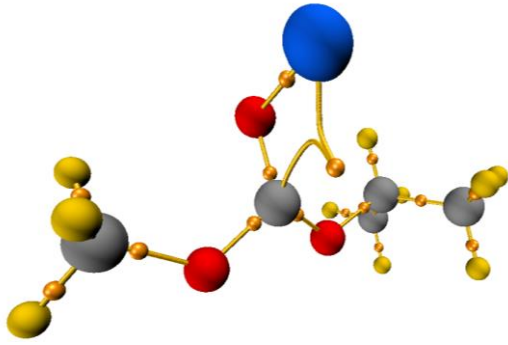
ПЭТФ(O_k-180°)-Al



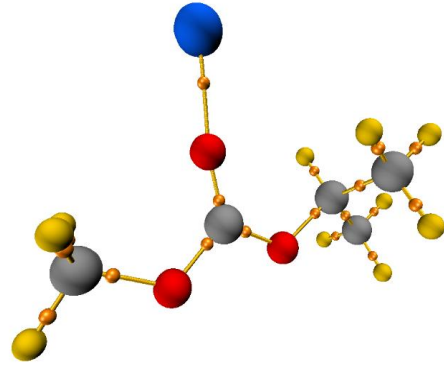
ПЭТФ(C_6-O_9)-Al



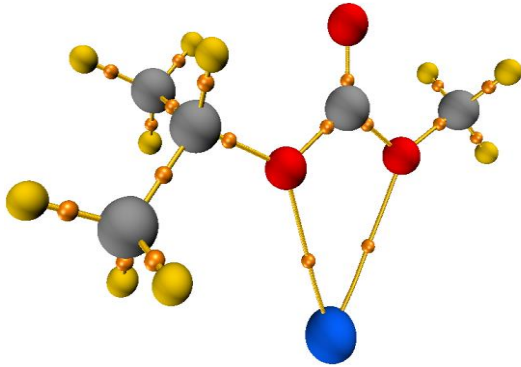
ПЭТФ(C_6)-Al



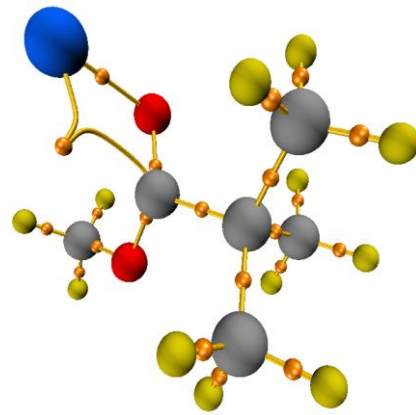
ΠPK(O_κ-90°)-Al



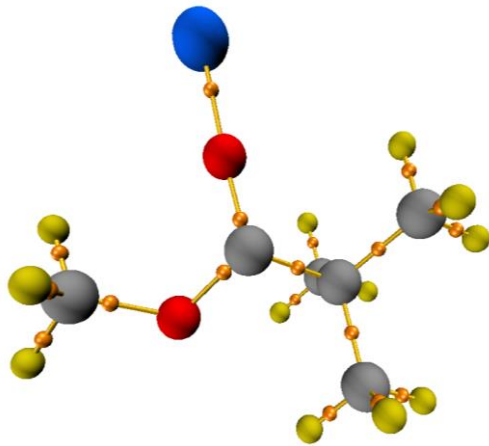
ΠPK(O_κ-180°)-Al



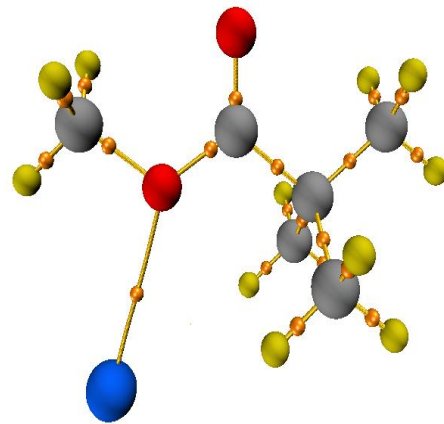
ΠPK(O_η)-Al



ΠMMA(O_κ-90°)-Al



ΠMMA(O_κ-180°)-Al



ΠMMA(O_η)-Al

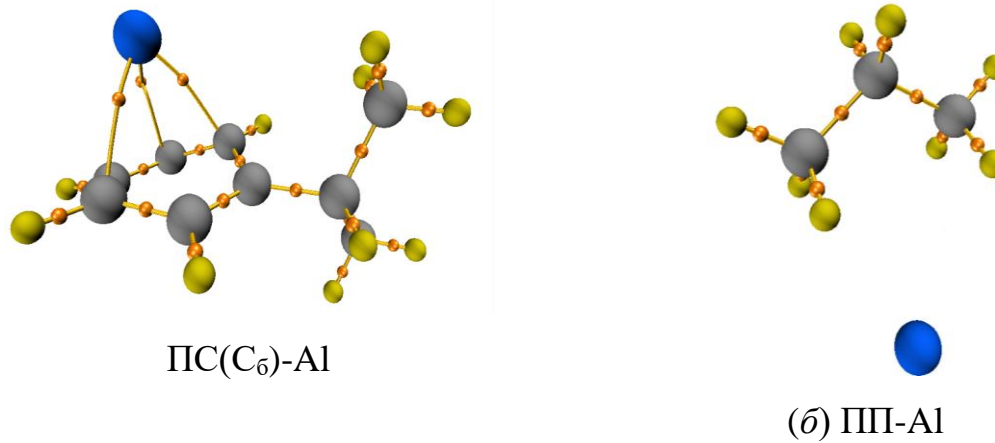


Рис. 14. Графики топологического анализа систем адгезив-Al. Оранжевые сферы – критические точки связи (BCP). Желтые линии – путь связи. Цветовой код атомов: серый – углерод, желтый – водород, красный – кислород, синий – алюминий. Визуализатор – VMD

В результате расчета в рамках теории AIM получили топологические параметры в BCP для систем адгезив-Al (табл. 6): электронная плотность (electron density) ($\rho(\mathbf{r})$), Лапласиан электронной плотности (Laplacian of charge density) ($\nabla^2\rho(\mathbf{r})$), плотность потенциальной энергии (local electron potential) ($V(\mathbf{r})$), плотность кинетической энергии (kinetic electronic energy density) ($G(\mathbf{r})$), плотность электронной энергии (total electronic energy density) ($H(\mathbf{r})$) [103, 115].

Таблица 6

AIM-анализ систем адгезив-Al в BCP. Все параметры рассчитываются в единицах а.е.

Взаимодействие	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$V(\mathbf{r})$	$G(\mathbf{r})$	$H(\mathbf{r})$
1	2	3	4	5	6
ПЭТФ(O _K -180°)	0.0766	-0.7140	-0.1451	0.1618	0.0167
ПЭТФ(C ₆)-C ₁	0.0395	-0.0526	-0.0360	0.0248	-0.0116
ПЭТФ(C ₆)-C ₂	0.0201	-0.0155	-0.0104	0.0071	-0.0032
ПЭТФ(C ₆)-C ₃	0.0200	-0.0141	-0.0093	0.0064	-0.0029
ПЭТФ(O ₃)-O ₃	0.0296	-0.0469	-0.0264	0.0190	-0.0073

1	2	3	4	5	6
ПЭТФ(O ₃)-C ₁	0.0338	-0.0343	-0.0267	0.0176	-0.0091
ППК(O _к -90°)-O _к	0.0617	-0.5169	-0.1206	0.1249	0.0043
ППК(O _к -90°)-C ₁	0.0168	-0.0056	-0.0066	0.0040	-0.0026
ППК(O _к -180°)	0.0444	-0.2742	-0.0604	0.0645	0.0041
ППК(O ₃)-O ₃ -1	0.0151	-0.0051	-0.0088	0.0070	-0.0019
ППК(O ₃)-O ₃ -2	0.0100	-0.0040	-0.0057	0.0053	-0.0004
ПММА(O _к -90°)-O _к	0.0536	-0.5934	-0.1258	0.1308	0.0050
ПММА(O _к -90°)-C ₁	0.0181	-0.0054	-0.0078	0.0046	-0.0032
ПММА(O _к -180°)	0.0717	-0.6418	-0.1623	0.1801	0.0178
ПММА(O ₃)	0.0120	-0.0189	-0.0066	0.0057	-0.0009
ПС(C ₆)-1	0.0279	-0.0214	-0.0183	0.0118	-0.0065
ПС(C ₆)-2	0.0348	-0.0239	-0.0266	0.0163	-0.0103
ПС(C ₆)-3	0.0227	-0.0116	-0.0132	0.0080	-0.0051
ПС(C ₆)-4	0.0291	-0.0494	-0.0248	0.0186	-0.0062
ПП	0.0041	0.0096	-0.0016	-0.0020	0.0004

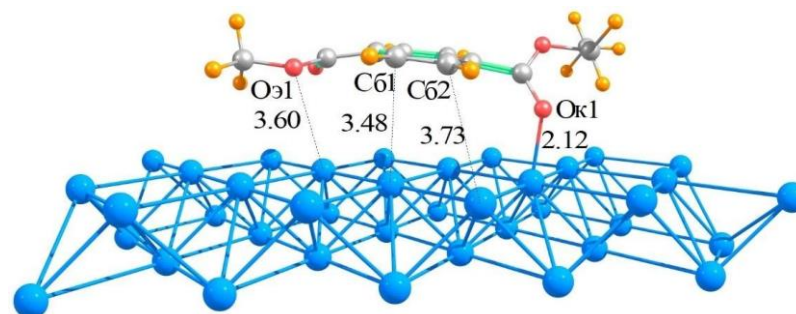
Лапласиан электронной плотности имеет отрицательное значение (табл. 6), что указывает на высокую локализацию электронной плотности вдоль линии связи направленной к ВСП. Чем меньше значение $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, тем прочнее связь [103, 115]. Самыми высокими значениями $\rho(\mathbf{r})$ и большими по модулю $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ в ВСП обладают системы адгезив-Al, образованные через карбонильный атом кислорода (табл. 6). Полученные значения $\rho(\mathbf{r})$ и $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ (табл. 6) для этих систем ($\rho(\mathbf{r}) = 0.0517-0.0716$ а.у., $-\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 0.5169-0.7140$ а.у.) меньше значений в ВСП типичных ковалентных связей ($\rho(\mathbf{r}) = 0.39$ а.у., $-\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 2.41$ а.у. для связи O-H в молекуле H₂O, $\rho(\mathbf{r}) = 0.39$ а.у., $-\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 3.86$ а.у. для связи N-H в молекуле NH₄ [116]).

Для слабых межмолекулярных взаимодействий в системах характерно существенно меньшее накопление электронной плотности между ядрами атомов,

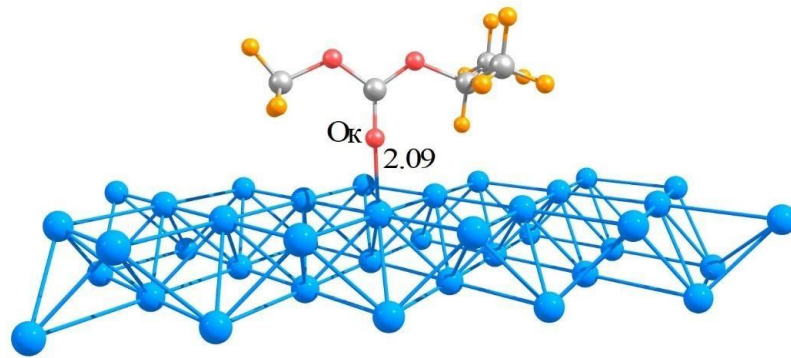
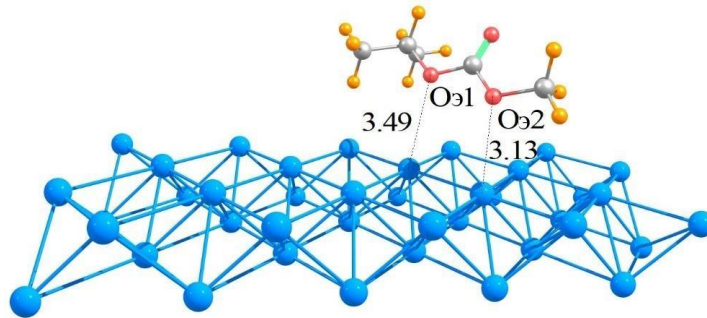
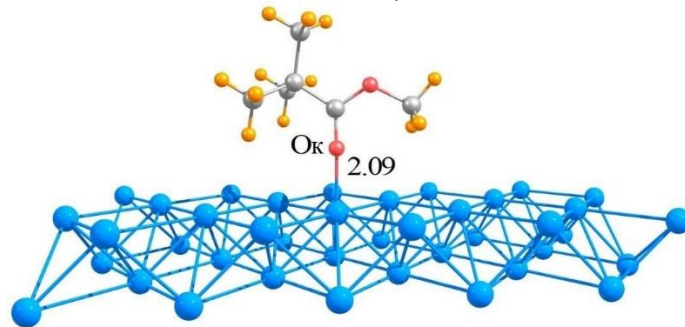
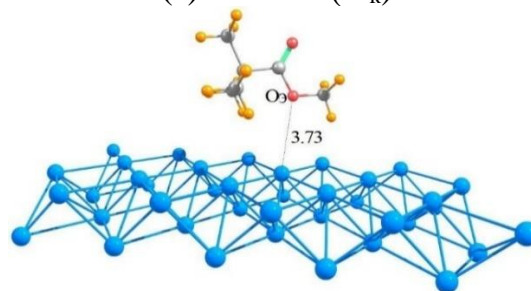
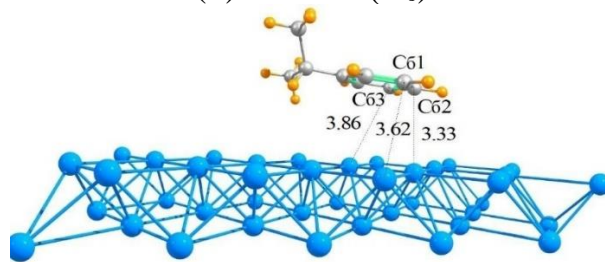
по сравнению с ковалентными связями. Поэтому для них типичны малые значения $\rho(\mathbf{r})$ и слабоположительные значения $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$. Например, для систем с водородными связями значения в ВСП лежат в диапазоне $\rho(\mathbf{r}) = 0.002-0.035$ а.е., $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 0.024-0.139$ а.е. [117]. Значение $\rho(\mathbf{r})$ (табл. 6) в ВСП для систем адгезив-А1, образованных через карбонильный атом кислорода, выше значения $\rho(\mathbf{r})$ характерных для водородных связей, а $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ (табл. 6) в ВСП имеет отрицательные значения. Значения $\rho(\mathbf{r})$ (табл. 6) ВСП для систем адгезив-А1, которые образованы через эфирный атом кислорода и атомы углерода бензольного кольца, соответствуют значениям характерным для водородных связей. Тогда как $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ имеет слабоотрицательные значения (табл. 6) [103, 115].

3.2 Адгезионные взаимодействия между адгезивом и поверхностью алюминия

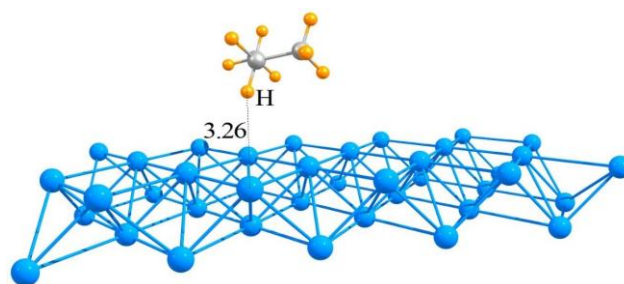
При моделировании адгезионного взаимодействия адгезива с поверхностью А1 адгезив ориентируется относительно поверхности таким образом (рис. 15а-ж), что в результате наблюдается образование связей O_k-A1 , $O_э-A1$, $C_б-A1$ (рис. 16а-ж) между выявленными активными центрами адгезива (рис. 8а-м) и поверхностью металла (рис. 15а-ж). Длины связей между адгезивами и поверхностью А1 имеют более высокие значения (рис. 15а-ж) по сравнению с длинами связей в системах адгезив-А1 (рис. 7а-м) [103]. Это связано с возможностью атома А1 свободно ориентироваться относительно адгезивов.



(а) ПЭТФ-А1

(б) ППК(O κ)(в) ППК(O $\textsubscript{3}$)(г) ПММА(O κ)(д) ПММА(O $\textsubscript{3}$)

(e) ПС



(ж) ПП

Рис. 15. Оптимизированные структуры систем адгезив-поверхность Al (B3LYP-GD3/6-31G(d,p), длины связей в Å). Цветовой код атомов: желтый – H, серый – C, красный – O, синий – Al

3.3 Адгезионные взаимодействия между адгезивом и поверхностью окисленного и гидроксидированного алюминия

3.3.1 Механизм адгезионного взаимодействия между адгезивом и поверхностью окисленного и гидроксидированного алюминия

Степень прочности адгезионного взаимодействия ПЭТФ, ППК, ПММА, ПС и ПП с поверхностями $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ оценивали по энергиям адгезионного взаимодействия ($\Delta E_{\text{адг}}$) (табл. 7).

Таблица 7

Результаты квантово-химических расчетов (PBE-GD3/MOLOPT)

Адгезив	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$
	$\Delta E_{\text{адг}}$, кДж/моль	$\Delta E_{\text{адг}}$, кДж/моль
ПЭТФ(Ок-Сб-Оэ)	225.7	102.4
ППК(Ок)	137.0	64.0
ППК(Оэ)	111.2	56.7
ПММА(Ок)	117.9	42.7
ПММА(Оэ)	100.1	59.6
ПС	161.6	78.6
ПП	62.1	44.2

Моделирование адгезионного взаимодействия ПЭТФ с поверхностью γ -Al₂O₃ показало, что система ПЭТФ– γ -Al₂O₃ образуется за счет связи между карбонильным атомом кислорода одной сложноэфирной группы ПЭТФ (2.10 Å, рис. 17а), эфирным атомом кислорода другой (3.08 Å, рис. 16а), атомом углерода ароматического фрагмента (2.83 Å, рис. 16а) с атомами алюминия поверхности γ -Al₂O₃. Также наблюдается образование водородных связей между атомом водорода ПЭТФ и атомом кислорода поверхности γ -Al₂O₃ (2.30 Å, рис. 16а).

Так как атомы Al на поверхности γ -Al₂O₃-ОН закрыты -ОН группами, то система ПЭТФ– γ -Al₂O₃-ОН образуется за счет связей между карбонильным, эфирными атомами кислорода ПЭТФ и водородом гидроксильной группы (НО) поверхности γ -Al₂O₃-ОН ($l(\text{Ок-НО-Al}) = 2.34 \text{ \AA}$ и $l(\text{Оэ-НО-Al}) = 2.64 \text{ \AA}$, рис. 16б). Также в данной системе наблюдается образование слабой водородной связи между атомом водорода ПЭТФ и атомом кислорода гидроксильной группы (О(Н)) поверхности γ -Al₂O₃-ОН (О(Н)-Al, рис. 16б).

Анализ табл. 7 показал, что наличие -ОН групп на гидроксильной поверхности алюминия уменьшает прочность адгезионного взаимодействия по сравнению с системами адгезив– γ -Al₂O₃. Это объясняется изменением механизма адгезионного взаимодействия: если с поверхностью γ -Al₂O₃ адгезионное взаимодействие обеспечивается как образованием связей между атомами кислорода сложноэфирной группы, так и атомами углерода ароматического фрагмента ПЭТФ с атомами алюминия (рис. 16а), то с поверхностью γ -Al₂O₃-ОН связи образуются преимущественно за счет более слабых водородных связей между атомами водорода ПЭТФ с атомами кислорода гидроксильной группы поверхности γ -Al₂O₃-ОН. Также образуются связи между атомами кислорода сложноэфирной группы и атомами водорода гидроксильной группы поверхности γ -Al₂O₃-ОН (рис. 16б).

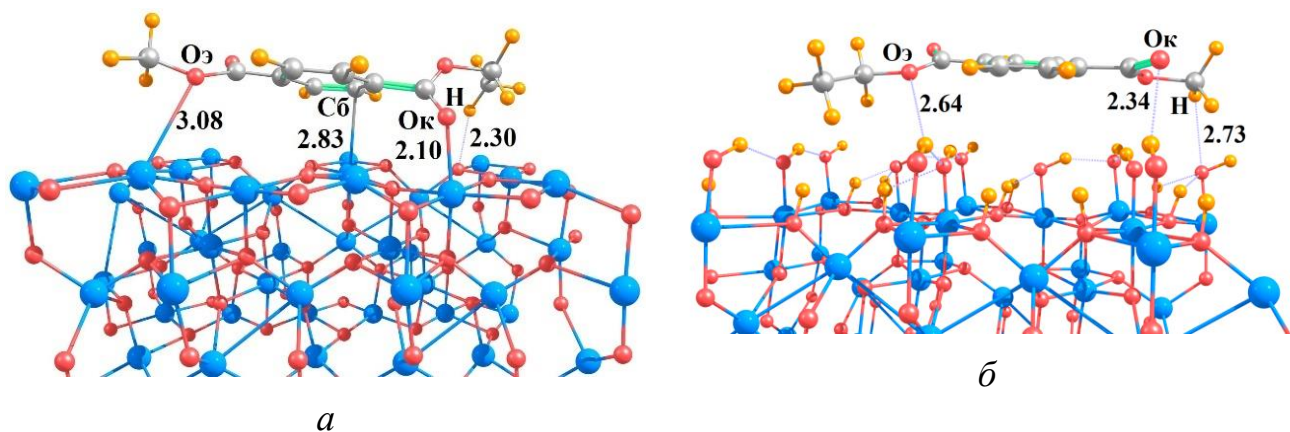
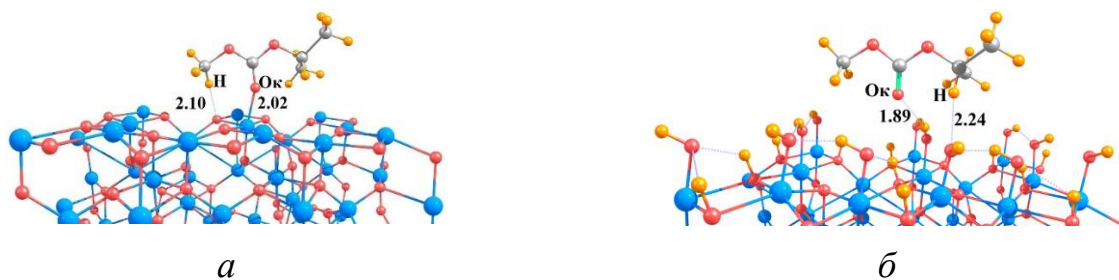


Рис. 16. Оптимизированные структуры систем *а*) ПЭТФ- γ - Al_2O_3 , *б*) ПЭТФ- γ - Al_2O_3 -ОН (PBE-GD3/MOLOPT, длины связей в Å)

Расчет энергии адгезионного взаимодействия (табл. 7) для систем ППК- γ - Al_2O_3 , ПММА- γ - Al_2O_3 показал, что наибольшей прочностью адгезионного взаимодействия обладают системы, которые образованы путем взаимодействия карбонильного атома кислорода ППК, ПММА с атомом алюминия на поверхности γ - Al_2O_3 с образованием связей $\text{O}_\text{к}$ -Al с длинами связей 2.02 Å, 2.11 Å соответственно (рис. 17*а*, *в*). В результате взаимодействия через эфирный атом кислорода ($l(\text{O}_3\text{-Al}) = 2.30$ Å для ППК и $l(\text{O}_3\text{-Al}) = 2.71$ Å для ПММА) образовались менее прочные системы (табл. 7) ППК- γ - Al_2O_3 (рис. 17*д*), ПММА- γ - Al_2O_3 (рис. 17*ж*). Аналогичные результаты по уменьшению прочности адгезионного взаимодействия (табл. 7), как у системы ПЭТФ- γ - Al_2O_3 -ОН, наблюдаются и в системах ППК- γ - Al_2O_3 -ОН и ПММА- γ - Al_2O_3 -ОН, так как данные системы образуются за счет связей $l(\text{O}_\text{к}\text{-HO-Al}) = 1.89$ Å и $l(\text{O}_3\text{-HO-Al}) = 2.06$ Å для ППК (рис. 17*б*, *е*) и $l(\text{O}_\text{к}\text{-HO-Al}) = 1.86$ Å и $l(\text{O}_3\text{-HO-Al}) = 2.25$ Å для ПММА (рис. 17*з*, *и*).



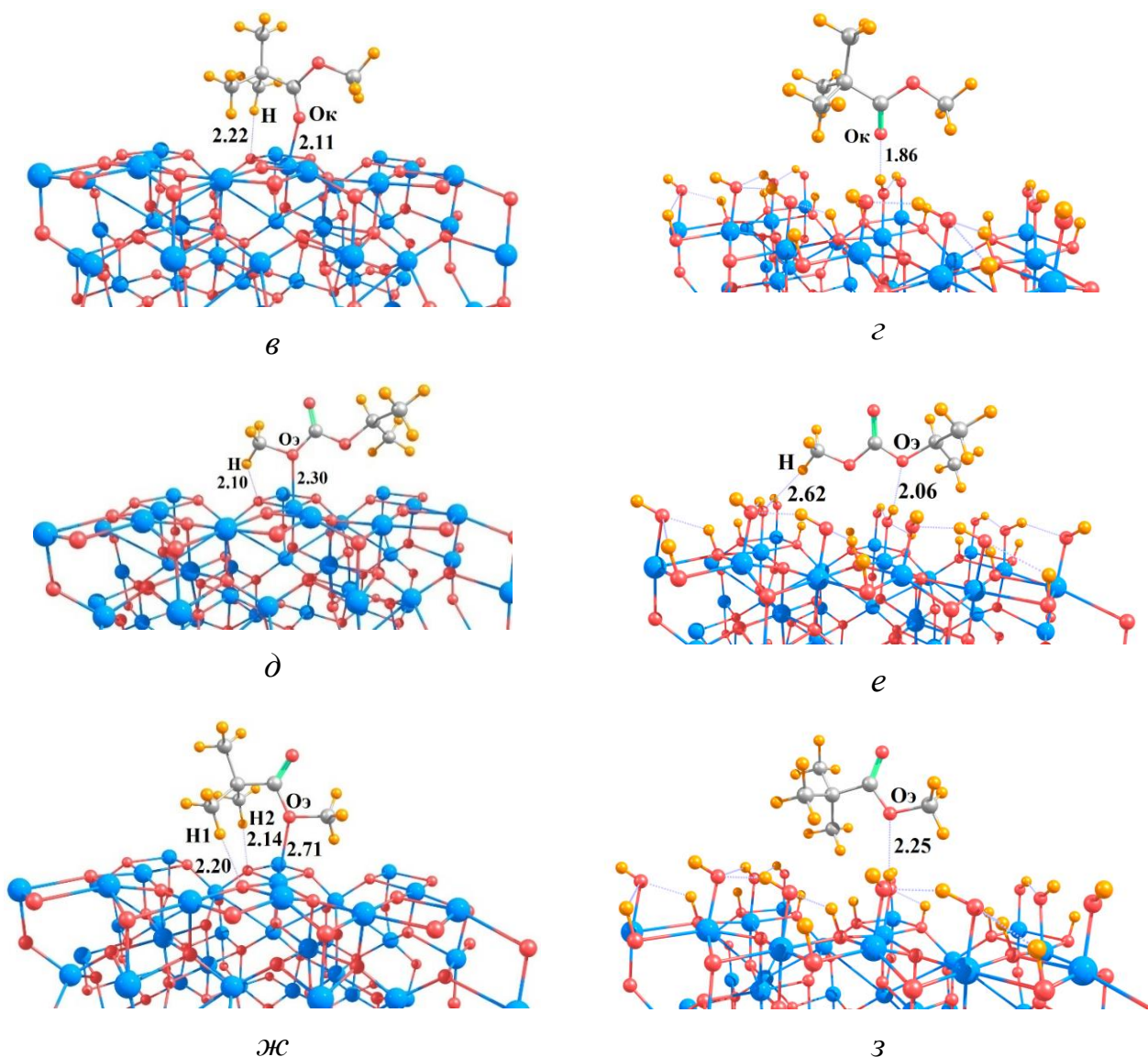


Рис. 17. Оптимизированные структуры систем *a)* ППК(Ок) $-\gamma$ -Al₂O₃, *б)* ППК(Ок) $-\gamma$ -Al₂O₃-ОН, *в)* ПММА(Ок) $-\gamma$ -Al₂O₃, *г)* ПММА(Ок) $-\gamma$ -Al₂O₃-ОН, *д)* ППК(Оэ) $-\gamma$ -Al₂O₃, *е)* ППК(Оэ) $-\gamma$ -Al₂O₃-ОН, *ж)* ПММА(Оэ) $-\gamma$ -Al₂O₃, *з)* ПММА(Оэ) $-\gamma$ -Al₂O₃-ОН, (PBE-GD3/MOLOPT, длины связей в Å)

Система ПС $-\gamma$ -Al₂O₃ стабилизируется за счет взаимодействия атома углерода бензольного кольца с атомами алюминия поверхности γ -Al₂O₃ ($l(\text{C}_6\text{-Al}) = 2.59$ Å, рис. 18*а*). Система ПС $-\gamma$ -Al₂O₃-ОН образуется только за счет связи Н-О(Н)-Al ($l(\text{Н-О(Н)-Al}) = 2.27$ Å, рис. 18*б*), что приводит к снижению прочности адгезионного взаимодействия (табл. 7).

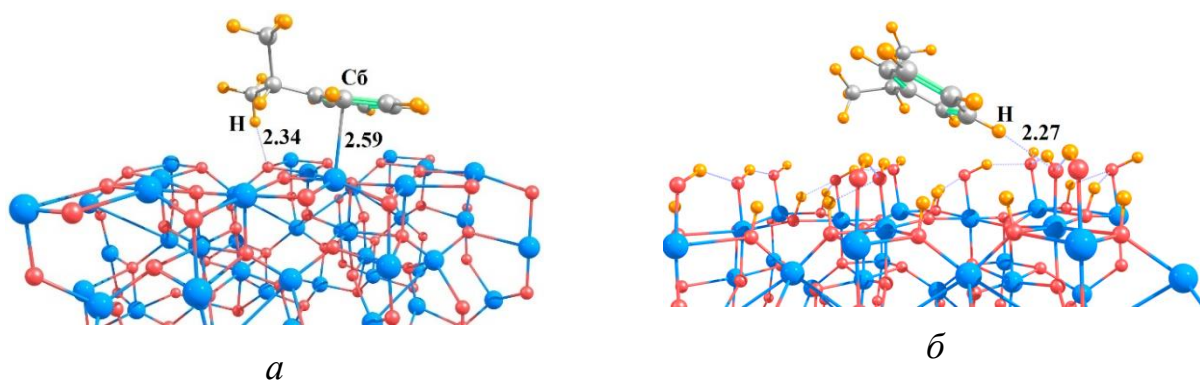


Рис. 18. Оптимизированные структуры систем *a*) ПС– γ - Al_2O_3 , *б*) ПС– γ - Al_2O_3 -ОН, (PBE-GD3/MOLOPT, длины связей в Å)

Во всех исследуемых системах наблюдается образование слабых водородных связей между атомами водорода метильных групп адгезивов и атомами кислорода поверхности γ - Al_2O_3 и атомами кислорода гидроксильной группы поверхности γ - Al_2O_3 -ОН (2.00-2.60 Å, рис. 16-19).

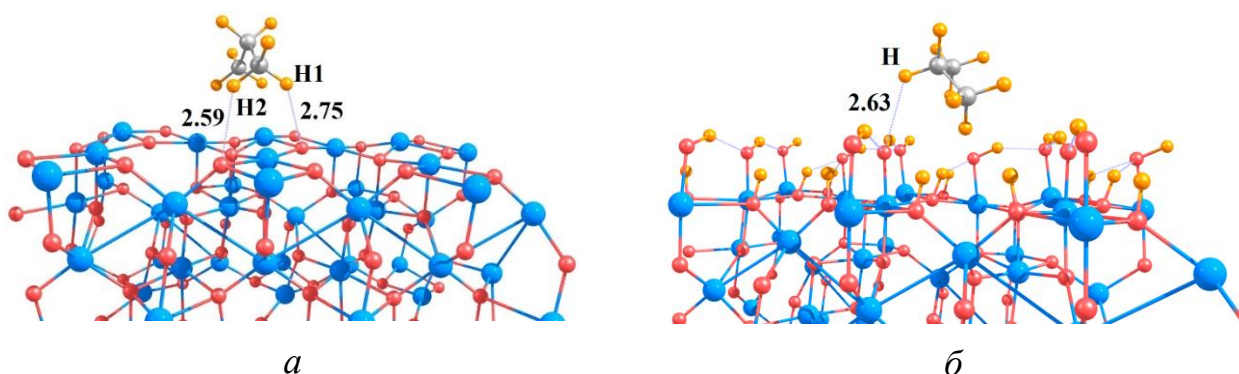


Рис. 19. Оптимизированные структуры систем *a*) ПП– γ - Al_2O_3 , *б*) ПП– γ - Al_2O_3 -ОН, (PBE-GD3/MOLOPT, длины связей в Å)

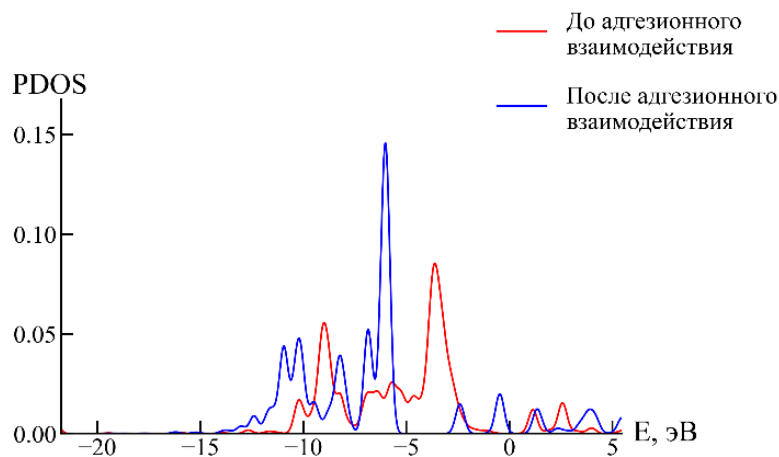
Для оценки влияния адгезионного взаимодействия на электронную структуру мы рассчитали парциальную плотность состояний (PDOS) для орбиталей атомов системы адгезив-субстрат, которые участвуют во взаимодействии (рис. 20-25) [118].

Анализ PDOS в системе ПЭТФ– γ - Al_2O_3 показал, что происходит смещение пиков PDOS для p -орбиталей карбонильного атома кислорода (2.9-3.5 эВ),

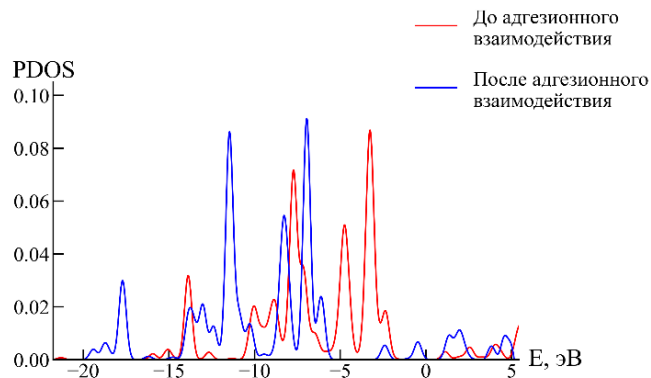
эфирного атома кислорода (2.6-2.8 эВ) и атомами углерода ароматического фрагмента (0.86-1.22 эВ) в сторону меньших энергий, что указывает на их участие во взаимодействии с атомами алюминия поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 20) [118].

Значения смещения пиков PDOS показывают, что наибольший вклад в энергию адгезионного взаимодействия в системе ПЭТФ- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ вносит карбонильный атом кислорода (табл. 7) [118].

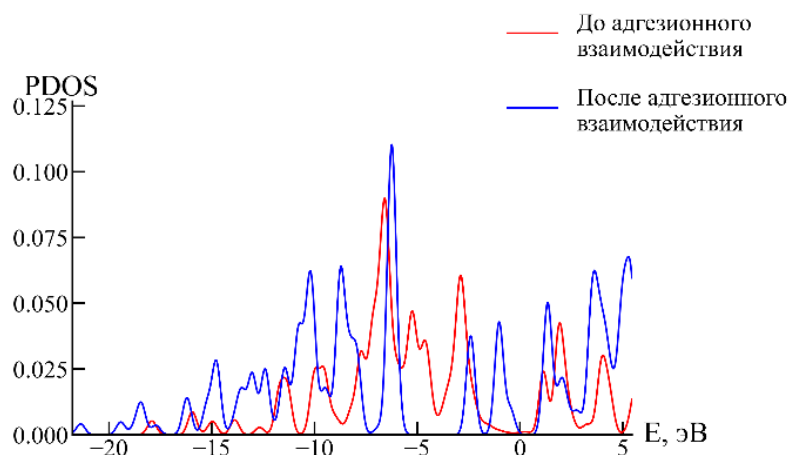
Анализ PDOS в системе ПЭТФ- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ показал, что происходит смещение пиков PDOS для p -орбиталей карбонильного атома кислорода (3.0-3.5 эВ), эфирного атома кислорода (3.0-3.8 эВ) в сторону меньших энергий, что указывает на их участие во взаимодействии с атомами алюминия поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ (рис. 21).



Изменение O_k (p -орбиталей) в ПЭТФ

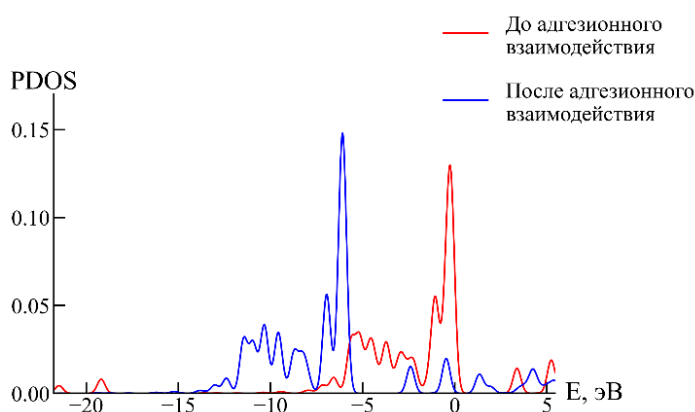


Изменение O_z (p -орбиталей) в ПЭТФ

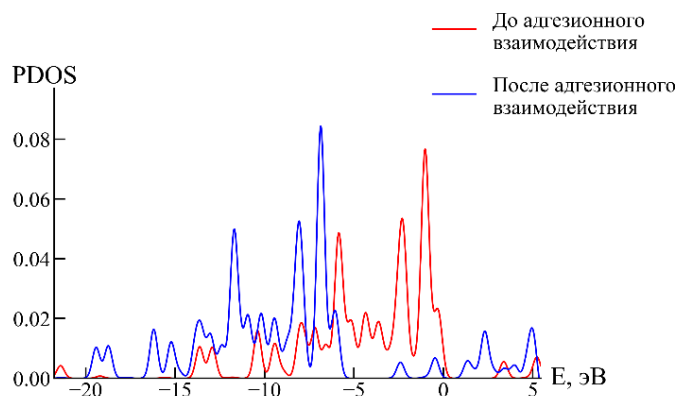


Изменение Сб (*p*-орбиталей) в ПЭТФ

Рис. 20. PDOS для орбиталей атомов ПЭТФ, участвующих в адгезионном взаимодействии с поверхностью $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PBE-GD3/MOLOPT)



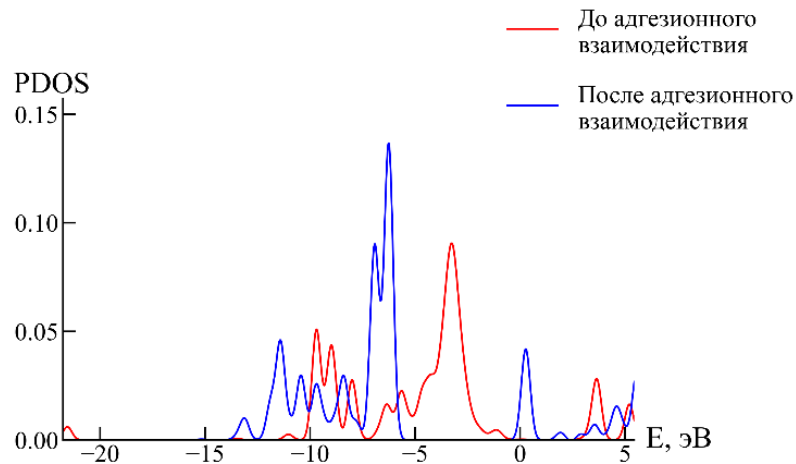
Изменение Ок (*p*-орбиталей) в ПЭТФ



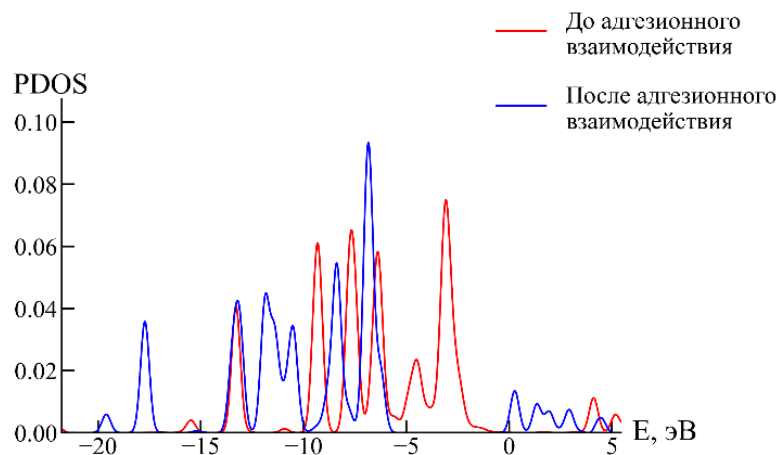
Изменение Oz (*p*-орбиталей) в ПЭТФ

Рис. 21. PDOS для орбиталей атомов ПЭТФ, участвующих в адгезионном взаимодействии с поверхностью $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ (PBE-GD3/MOLOPT)

Наибольшее смещение пиков PDOS в область меньших энергий наблюдается для p -орбиталей карбонильного атома кислорода ППК (2.1-2.30 эВ), ПММА (1.31-2.00 эВ) в системах ППК- γ -Al₂O₃ и ПММА- γ -Al₂O₃ (рис. 22), тогда как пики PDOS для p -орбиталей эфирного атома кислорода ППК (1.00-1.70 эВ), ПММА (1.2-1.34) (рис. 22) смещаются меньше, что согласуется с полученными значениями энергий адгезионного взаимодействия (табл. 7) [118].



Изменение O_k (p -орбиталей) в ППК



Изменение O_z (p -орбиталей) в ППК

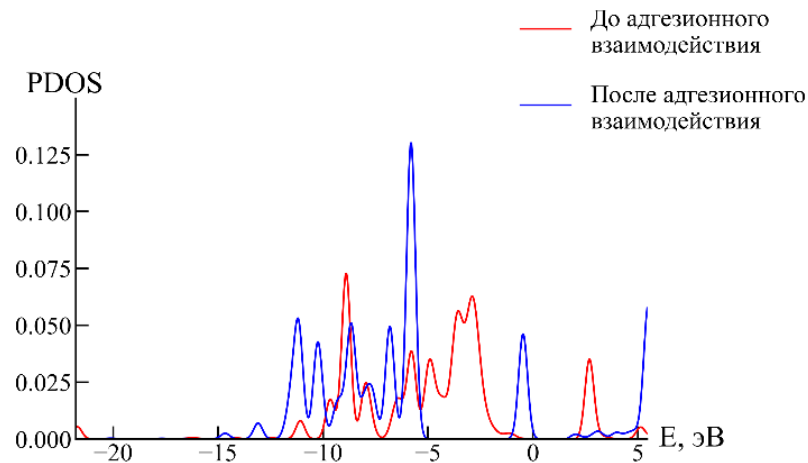
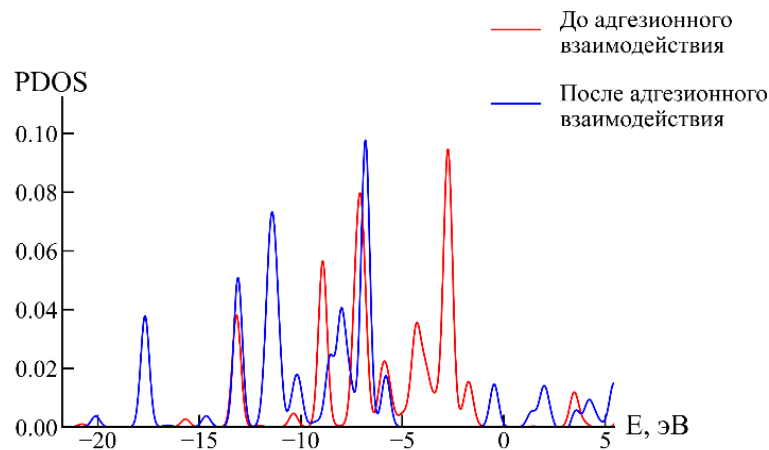
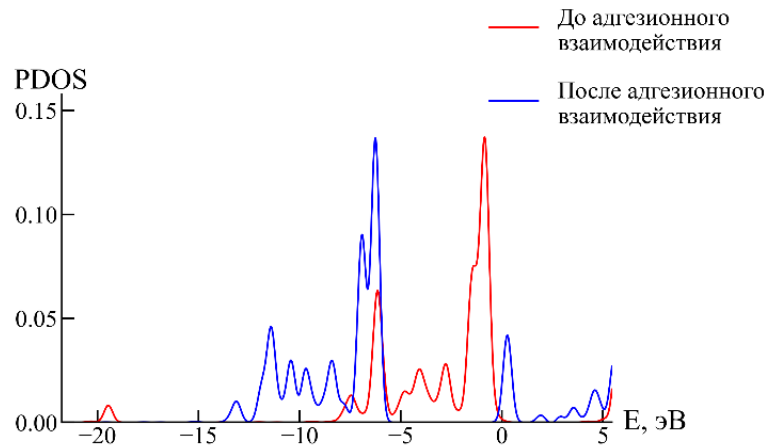
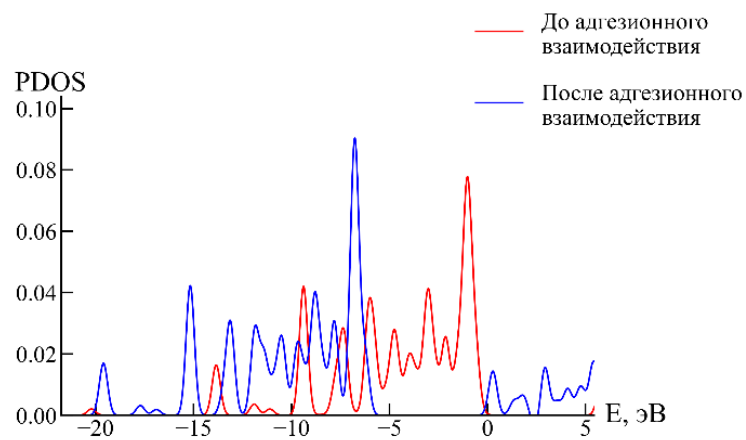
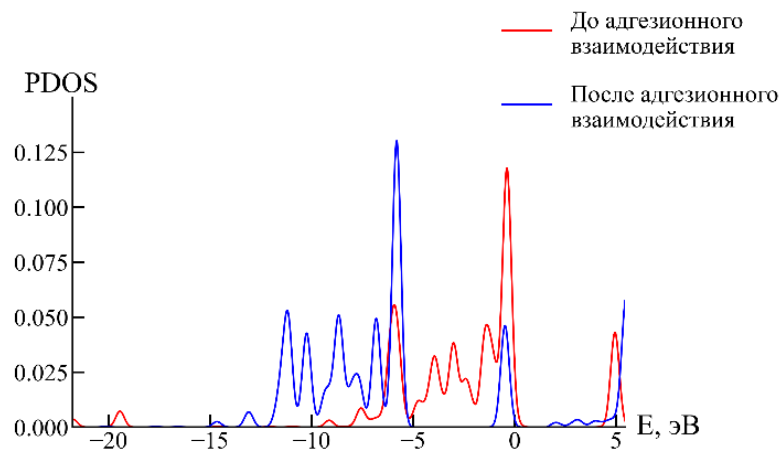
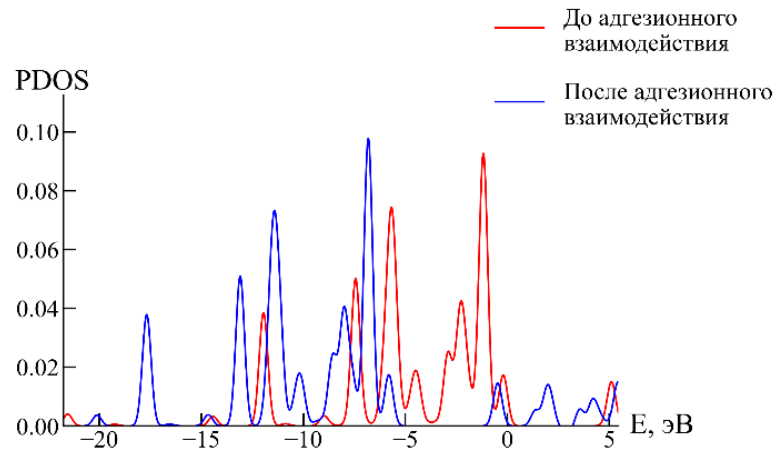
Изменение O_k (p -орбиталей) в ПММАИзменение O_e (p -орбиталей) в ПММА

Рис. 22. PDOS для орбиталей атомов ППК и ПММА, участвующих в адгезионном взаимодействии с поверхностью $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ (PBE-GD3/MOLOPT)

Анализ PDOS в системе ППК– $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ и ПММА– $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ показал, что происходит смещение пиков PDOS для p -орбиталей карбонильных атомов кислорода (3.5-4.5 эВ) для ППК и (3.0-3.5 эВ) для ПММА (рис. 22), эфирных атомов кислорода (2.6-3.5 эВ) для ППК и (2.0-3.0 эВ) для ПММА в сторону меньших энергий (рис. 23), что указывает на их участие во взаимодействии с атомами водорода гидроксильной группы поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$.

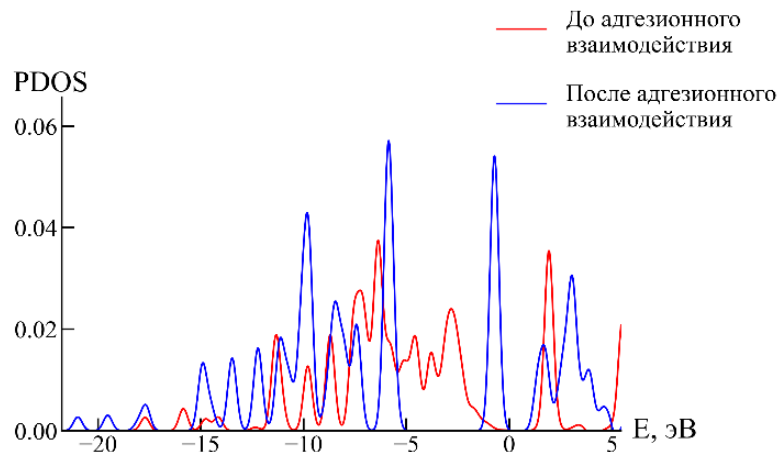
Изменение O_k (p -орбиталей) в ППКИзменение O_z (p -орбиталей) в ППКИзменение O_k (p -орбиталей) в ПММА



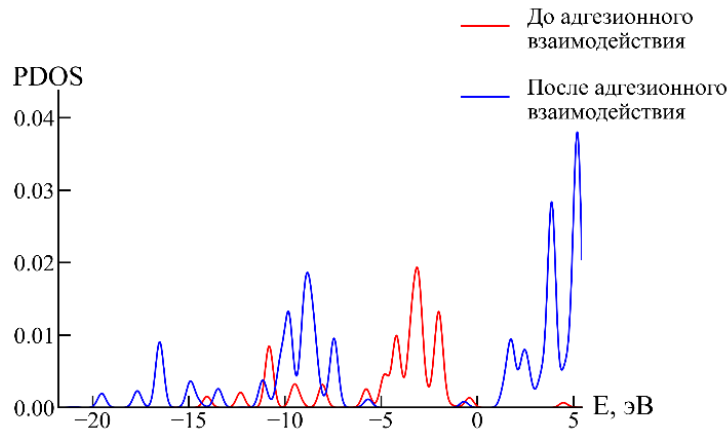
Изменение O_z (p -орбиталей) в ПММА

Рис. 23. PDOS для орбиталей атомов ППК и ПММА, участвующих в адгезионном взаимодействии с поверхностью $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ (PBE-GD3/MOLOPT)

Смещение пиков PDOS π -орбиталей атомов углерода бензольного кольца в ПС (1.01-2.76 эВ) (рис. 24а) показывает, что π -система бензольного кольца взаимодействует с атомами алюминия поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 24а) [118]. В то время как наличие $-\text{OH}$ групп на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к смещению пиков s -орбиталей атома водорода ПС в сторону меньших энергий (рис. 24б).



(а) Изменение S_b (p -орбиталей) в ПС



(б) Изменение Н (*s*-орбиталей) в ПС

Рис. 24. PDOS для орбиталей атомов ПС, участвующих в адгезионном взаимодействии с поверхностью а) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, б) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ (PBE-GD3/MOLOPT)

Смещение пиков PDOS *s*-орбиталей атомов водорода для всех исследуемых адгезивов (5.0-5.2 эВ), указывает на образование водородных связей в системах адгезив-субстрат (рис. 25).

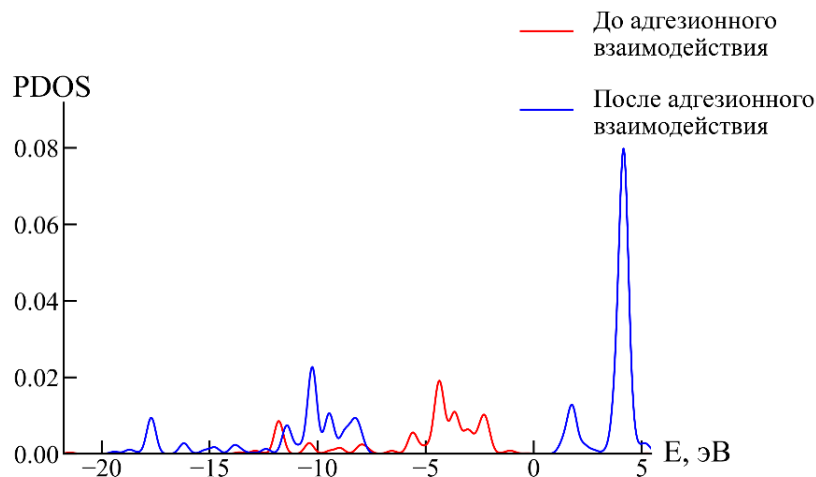


Рис. 25. PDOS для орбиталей атома Н адгезивов, участвующих в адгезионном взаимодействии с поверхностью $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PBE-GD3/MOLOPT)

Значения энергии адгезионного взаимодействия (табл. 7) для исследуемых систем согласуются со значениями сдвигов пиков в область меньших энергий в PDOS, что позволяет расположить адгезивы по прочности адгезионного

взаимодействия с поверхностью $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от ориентации адгезива относительно поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в следующий ряд:

ПЭТФ(Ок-Сб-Оэ) > ПС > ППК(Ок) > ПММА(Ок) > ППК(Оэ) > ПММА(Оэ) > ПП.

Для систем адгезив- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ОН}$:

ПЭТФ(Ок-Оэ) > ПС > ППК(Ок) > ПММА(Оэ) > ППК(Оэ) > ПП > ПММА(Ок).

Прочность адгезионного взаимодействия зависит от разности параметров кислотности адгезива и субстрата ΔD , рассчитанный по уравнению (4) [12]. Согласно такому подходу, исследуемые системы адгезив- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и адгезив- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ОН}$ располагаются по прогнозируемой прочности адгезионного взаимодействия (табл. 7) в следующий ряд:

ПЭТФ > ПС > ППК > ПММА > ПП.

Данный результат согласуется с энергиями адгезионного взаимодействия исследуемых систем, полученными при квантово-химическом моделировании (табл. 7).

3.3.2 Расчет силы адгезионного взаимодействия между адгезивом и поверхностью окисленного и гидроксильированного алюминия

На рис. 27 показано изменение энергии и силы адгезионного взаимодействия в системе в зависимости от расстояния между адгезивом и субстратом. Значения энергий адгезионного взаимодействия в интервале от 0 до 5 Å были аппроксимированы по уравнению потенциала Морзе [30]. Полученные значения параметров уравнения потенциала Морзе (D_e и α) представлены в табл. 8 [119].

Параметры уравнения потенциала Морзе и максимальная сила адгезионного взаимодействия

Адгезив	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$				$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$			
	Параметры уравнения потенциала Морзе			$F_{\text{макс}},$ нН	Параметры уравнения потенциала Морзе			$F_{\text{макс}},$ нН
	$D_e,$ кДж/моль	α	$\Delta r,$ Å		$D_e,$ кДж/моль	α	$\Delta r,$ Å	
ПЭТФ(Ок-Сб-Оэ)	213.20	0.95	0.73	101.61	70.84	1.47	0.47	52.05
ППК(Ок)	113.41	1.45	0.48	82.20	40.82	1.14	0.61	23.36
ППК(Оэ)	97.98	1.34	0.52	65.74	38.57	1.64	0.42	31.68
ПММА(Ок)	96.86	1.32	0.52	63.95	25.54	1.76	0.39	22.49
ПММА(Оэ)	85.75	1.15	0.60	49.51	37.36	1.02	0.68	19.02
ПС	147.00	1.20	0.58	88.15	55.46	1.66	0.42	46.16
ПП	50.53	1.21	0.57	30.53	42.04	1.17	0.59	24.62

Тенденция изменения параметра D_e (табл. 8) для исследуемых адгезивов аналогична изменению энергии адгезионного взаимодействия (табл. 7). Значения D_e меняются от 213.2 кДж/моль для ПЭТФ до 50.5 кДж/моль для ПП в системах адгезив- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [119], в системах адгезив- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ значения D_e от 70.84 кДж/моль ПЭТФ до 25.54 кДж/моль ПММА.

Изменение энергии адгезионного взаимодействия для исследуемых адгезивов отражается также в параметре α (табл. 8), который управляет шириной аппроксимирующей кривой.

На рис. 26 представлены кривые в координатах $F\text{-}\Delta r$. Данные кривые иллюстрируют изменение силы адгезионного взаимодействия при отслаивании под углом 90° в системе адгезив-субстрат.

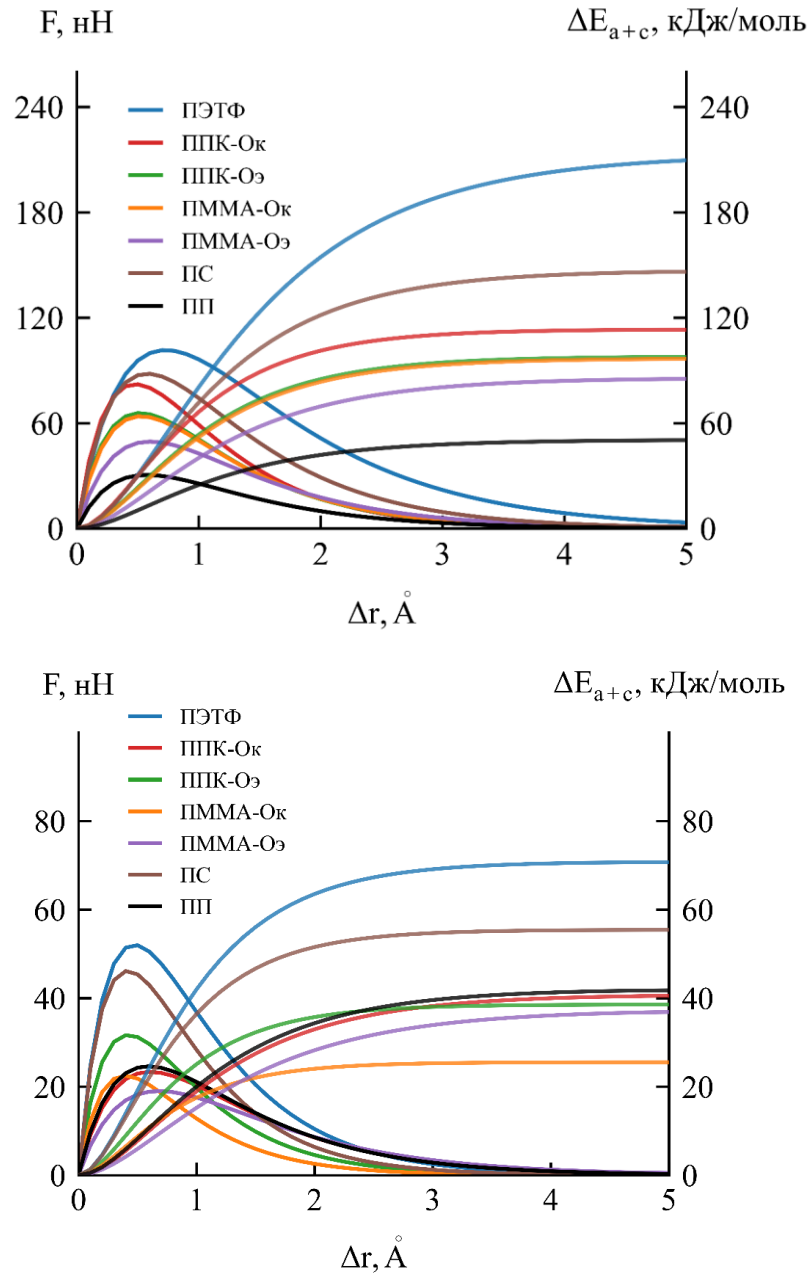


Рис. 26. Изменение силы F и энергии ΔE_{a+s} адгезионного взаимодействия в системах: *a*) адгезив- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, *б*) адгезив- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ (PBE-GD3/MOLOPT)

Как следует из результатов расчета (табл. 7, 8), значения силы адгезионного взаимодействия хорошо коррелируют со значениями энергии адгезионного взаимодействия.

3.3.3 Анализ PIEDA в системах адгезив-оксид алюминия и адгезив-гидроксилированный оксид алюминия

Анализ PIEDA проводили для определения энергетических составляющих адгезионного взаимодействия в системах адгезив- γ - Al_2O_3 (рис. 27а) [120], адгезив- γ - Al_2O_3 -ОН (рис. 27б). Отрицательные значения энергий указывают на адгезионное взаимодействие, положительные говорят об отталкивающих взаимодействиях.

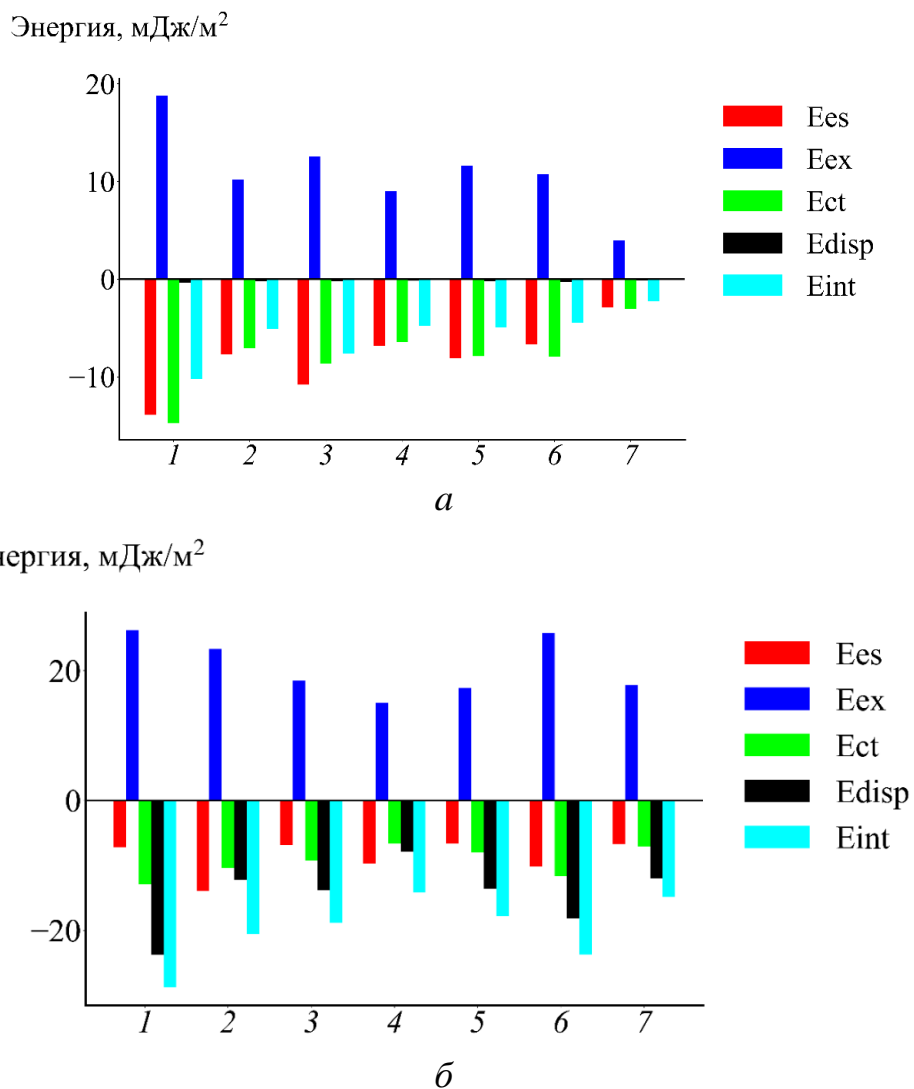


Рис. 27. Вклад энергетических компонентов в адгезионное взаимодействие в системе адгезив- γ - Al_2O_3 (а), адгезив- γ - Al_2O_3 -ОН (б), где адгезив: 1 – ПЭТФ; 2 – ППК(Ок); 3 – ППК(Оэ); 4 – ПММА(Ок); 5 – ПММА(Оэ); 6 – ПС; 7 – ПП (B3LYP-GD3/6-31G(d,p))

Таблица 9

Вклад энергетических компонентов (в mJ/m^2) в адгезионное взаимодействие при образовании систем адгезив– $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и адгезив– $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$. Цифры в верхнем регистре соответствуют обозначению на оси абсцисс на рис. 27

Адгезив	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$					$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$				
	ΔE_{es}	ΔE_{ex}	ΔE_{ct}	ΔE_{disp}	ΔE_{int}	ΔE_{es}	ΔE_{ex}	ΔE_{ct}	ΔE_{disp}	ΔE_{int}
ПЭТФ ¹	-13.9	18.8	-14.8	-0.4	-10.2	-7.2	26.2	-12.9	-23.8	-28.8
ППК(Ок) ²	-7.7	10.2	-7.0	-0.2	-5.1	-13.9	23.3	-10.4	-12.2	-20.6
ППК(Оэ) ³	-10.8	12.6	-8.7	-0.2	-7.6	-6.9	18.4	-9.3	-13.8	-18.8
ПММА(Ок) ⁴	-6.8	9.0	-6.5	-0.2	-4.8	-9.7	15.0	-6.6	-7.9	-14.2
ПММА(Оэ) ⁵	-8.1	11.6	-7.9	-0.2	-4.9	-6.6	17.3	-8.0	-13.6	-17.8
ПС ⁶	-6.7	10.8	-7.9	-0.3	-4.5	-10.2	25.8	-11.7	-18.2	-23.7
ПП ⁷	-2.9	4.0	-3.0	-0.1	-2.3	-6.7	17.8	-7.1	-12.0	-14.9

Во всех исследуемых системах адгезив- γ - Al_2O_3 основной вклад в общую энергию адгезионного взаимодействия вносят компоненты ΔE_{ct} и ΔE_{es} , которые характеризуют донорно-акцепторные (кислотно-основные) и электростатические взаимодействия (табл. 9). Их численные значения зависят от наличия в адгезиве функциональных групп – активных центров, отвечающих за кислотные и основные свойства (табл. 9). При этом для всех систем характерны минимальные значения дисперсионного вклада (табл. 9). Отрицательное значение для адгезионного взаимодействия имеет энергия обменного взаимодействия ΔE_{ex} , приводящая к отталкиванию в межмолекулярной области. Большой количественный вклад ΔE_{ex} компенсируется вкладами ΔE_{es} и ΔE_{ct} (табл. 9) [120]. В тоже время обратная ситуация наблюдается для систем адгезив- γ - Al_2O_3 -ОН, так как основной вклад в общую энергию адгезионного взаимодействия вносят компоненты ΔE_{ct} и ΔE_{disp} (табл. 9).

Таким образом, впервые проведено систематическое квантово-химическое исследование адгезионного взаимодействия адгезивов (полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полипропиленкарбоната (ППК), полиметилметакрилата (ПММА), полистирола (ПС) и полипропилена (ПП)) с атомом алюминия, а также с окисленной (γ - Al_2O_3) [103, 110] и гидроксильной (γ - Al_2O_3 -ОН) поверхностями алюминия. Используемые методы (DFT, AIM, NBO, PDOS, PIEPA) позволили установить механизмы адгезионного взаимодействия и рассчитать энергетические характеристики исследуемых систем [103, 106, 109, 110, 114, 117-121].

Методом B3LYP-GD3/6-31G(d,p) установлено, что в ПЭТФ, ППК и ПММА основными активными центрами являются карбонильный (Ок) и эфирный (Оэ) атомы кислорода, причем связь через Ок характеризуется более высокой энергией адгезионного взаимодействия (до 150.7 кДж/моль для ПЭТФ) и сопровождается образованием донорно-акцепторной связи. Для ПС активным центром выступает π -система бензольного кольца. В ПП адгезионное взаимодействие отсутствует.

Анализ DOS, PDOS и AIM показал, что алюминий является донором электронов, перенос заряда осуществляется с его ВЗМО на НСМО адгезива, а топологические параметры в критических точках связи ($\rho(r)$, $\nabla^2\rho(r)$) свидетельствуют о промежуточном характере связей между ковалентными и водородными [103].

С использованием метода PBE-GD3/MOLOPT впервые выполнено сравнительное исследование адгезионных систем адгезив- γ - Al_2O_3 и адгезив- γ - Al_2O_3 -ОН. Показано, что при переходе от окисленной поверхности алюминия к гидроксильной происходит замещение донорно-акцепторных связей водородными связями, что приводит к снижению прочности адгезионного взаимодействия: энергия адгезионного взаимодействия для всех адгезивов уменьшается (например, для ПЭТФ с 225.7 до 102.4 кДж/моль). Степень снижения определяется типом и количеством функциональных групп в структуре адгезива.

На основе аппроксимации потенциалом Морзе впервые рассчитаны максимальные силы адгезионного взаимодействия в системах адгезив- γ - Al_2O_3 и адгезив- γ - Al_2O_3 -ОН. Для систем адгезив- γ - Al_2O_3 максимальная сила убывает в ряду: ПЭТФ (101.6 нН) > ПС (88.2 нН) > ППК(Ок) (82.2 нН) > ППК(Оэ) (65.7 нН) > ПММА(Ок) (64.0 нН) > ПММА(Оэ) (49.5 нН) > ПП (30.5 нН) [119]. Для систем адгезив- γ - Al_2O_3 -ОН ряд имеет вид: ПЭТФ (52.1 нН) > ПС (46.2 нН) > ППК(Оэ) (31.7 нН) > ПП (24.6 нН) > ППК(Ок) (23.4 нН) > ПММА(Ок) (22.5 нН) > ПММА(Оэ) (19.0 нН). Установлено, что рассчитанные силы адгезионного взаимодействия коррелируют с экспериментальными кислотно-основными характеристиками поверхностей (параметр ΔD), что подтверждает адекватность предложенных моделей и позволяет использовать параметр ΔD для прогнозирования прочности адгезионного взаимодействия.

Впервые с помощью анализа PIEPA количественно охарактеризованы вклады электростатических (ΔE_{es}), обменных (ΔE_{ex}), донорно-акцепторных (ΔE_{ct}) и дисперсионных (ΔE_{disp}) взаимодействий в общую энергию адгезионного взаимодействия. Для систем адгезив- γ - Al_2O_3 доминирующий вклад вносят ΔE_{es} и ΔE_{ct} , тогда как в системах с гидроксильной поверхностью определяющими становятся ΔE_{ct} и ΔE_{disp} . Дисперсионный вклад во всех случаях минимален, а

положительный вклад ΔE_{ex} компенсируется электростатическим и донорно-акцепторным взаимодействиями [120].

Полученные в главе 3 результаты формируют представления о механизме адгезионного взаимодействия исследуемых полимеров с атомом алюминия, окисленной и гидроксидированной поверхностями алюминия. Выявленные активные центры, количественные вклады различных типов взаимодействий и установленные ряды прочности адгезионного взаимодействия создают основу для целенаправленного конструирования систем полимер-металл с заданными адгезионными свойствами. Используемый подход, объединяющий квантово-химические расчеты (DFT, AIM, NBO, PDOS, PIEPA) с последующим анализом сил адгезионного взаимодействия (потенциал Морзе), может быть распространен на другие системы полимер-металл.

Основное содержание главы 3 изложено в работах [103, 106, 110, 111, 115, 118-121].

ГЛАВА 4 АДГЕЗИОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АДГЕЗИВОВ С АЛЮМИНИЕМ С ПОЗИЦИЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

В главе 4 представлено исследование адгезионного взаимодействия адгезивов (полиэтилентерефталатом (ПЭТФ), полипропиленкарбонатом (ППК), полиметилметакрилатом (ПММА), полистиролом (ПС) и полипропиленом (ПП)) с окисленной ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) и гидроксильной ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$) поверхностями алюминия методами молекулярной динамики. Построены и верифицированы по экспериментальным значениям плотности и температуры стеклования моделей адгезивов со степенями полимеризации $n = 90$ (ПЭТФ), $n = 10$ (ППК), $n = 40$ (ПММА), $n = 70$ (ПС) и $n = 20$ (ПП). На основе анализа функций радиального распределения и координационных чисел в системах адгезив– $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и адгезив– $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$, полученных методом молекулярной динамики, установлены механизмы адгезионного взаимодействия в них. По рассчитанной работе адгезии определены ряды прочности адгезионного взаимодействия систем адгезив– $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и адгезив– $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$. Показано, что значения работы адгезии в ряду прочности систем адгезив– $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ коррелируют с экспериментальными значениями работы адгезии, полученными на основе найденных кислотно-основных параметров адгезива и субстрата. Установлено, что в системах адгезив– $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ адгезионное взаимодействие определяется донорно-акцепторными связями. В случае систем адгезив– $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ формируются исключительно водородные связи, что обуславливает уменьшение прочности адгезионного взаимодействия.

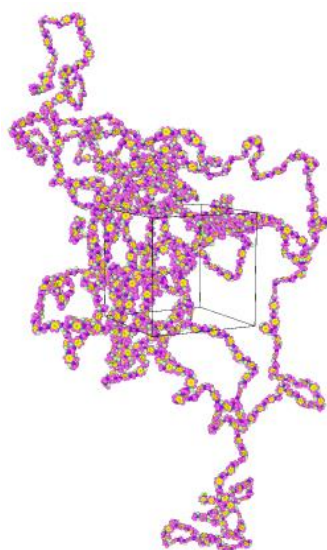
В табл. 10 приведены кислотно-основные свойства поверхностей адгезивов и субстрата, определенные методом измерения краевых углов смачивания (метод сидящей капли), а также рассчитанные на их основе значения работы адгезии. Анализ данных показывает, что ППК характеризуется более высокими значениями работы адгезии по сравнению с ПЭТФ, ПММА, ПС и ПП, что указывает на большую прочность адгезионного взаимодействия ППК с поверхностью алюминия.

Кислотно-основные свойства поверхностей адгезивов и субстрата

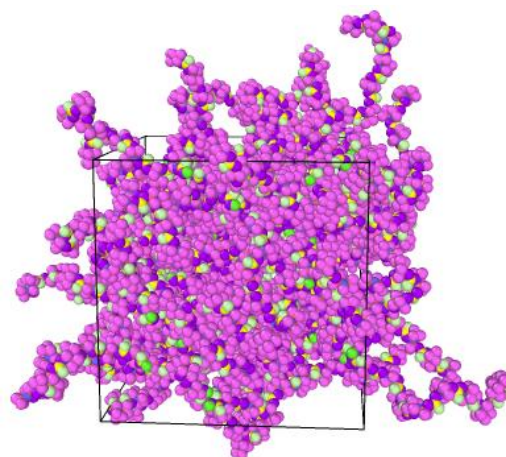
Исследуемые поверхности	γ_s^d , мДж/м ²	γ_l^d , мДж/м ²	γ_s^{ab} , мДж/м ²	γ_l^{ab} , мДж/м ²	$W_a^{эксп}$, мДж/м ²
ПЭТФ	-	35.52	-	8.23	84.72
ППК	-	28.41	-	19.3	90.59
ПММА	-	38.90	-	19.3	76.85
ПС	-	40.65	-	0.00	65.89
ПП	-	34.12	-	1.00	68.45
Алюминий	26.70	-	16.34	-	-

4.1 Построение моделей адгезивов

Начальные структуры полимерных цепей ПЭТФ, ППК, ПММА, ПС и ПП с различным значением n помещали в кубическую ячейку $53 \times 53 \times 53 \text{ \AA}^3$ с начальной плотностью 0.8 г/см^3 (на рис. 28 показан пример структуры ПЭТФ с $n = 90$, ППК с $n = 10$, ПММА с $n = 40$, ПС с $n = 70$, ПП с $n = 20$) [104, 105].



a



б

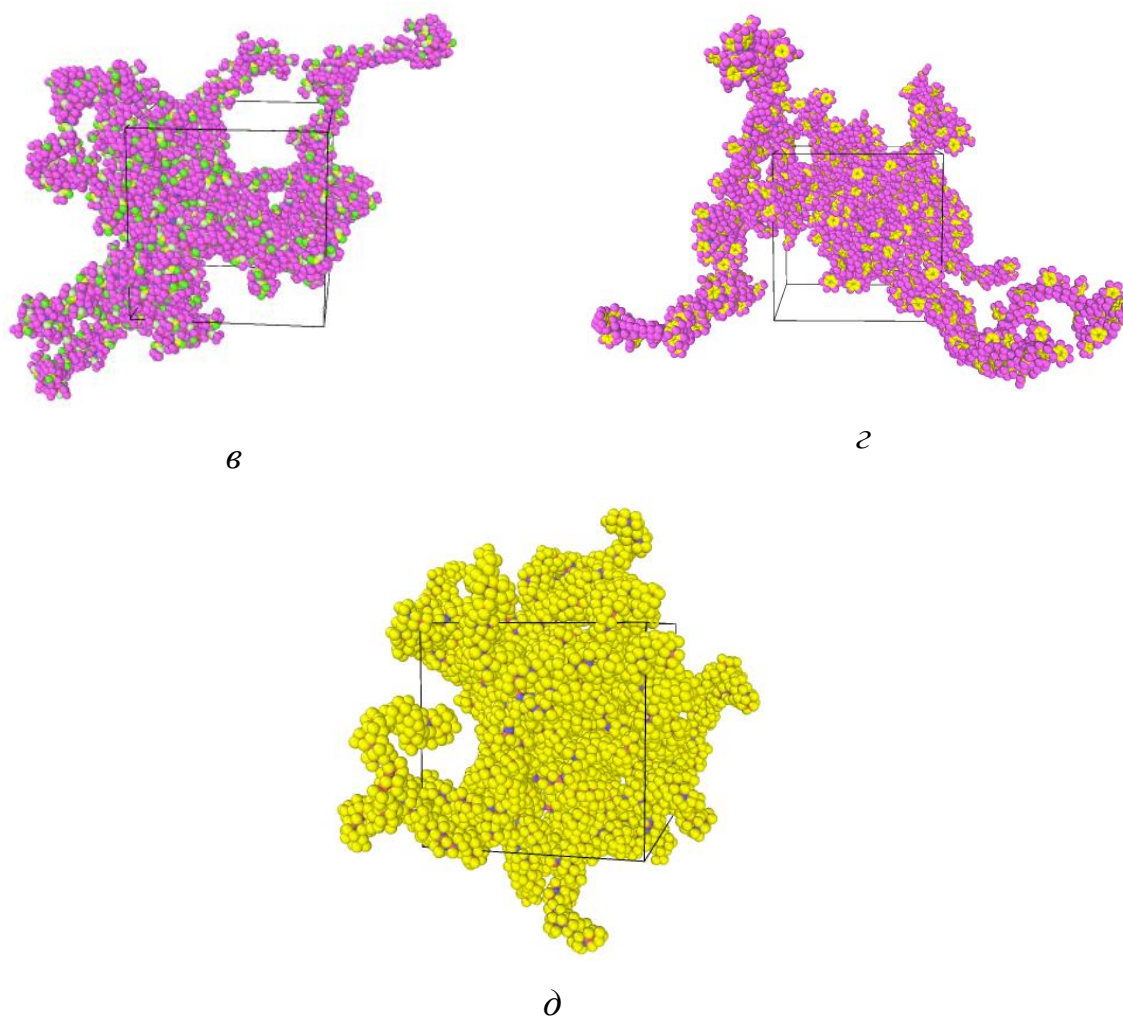


Рис. 28. Начальные структуры адгезивов: *a* – ПЭТФ ($n = 90$); *б* – ППК ($n = 10$); *в* – ПММА ($n = 40$); *г* – ПС ($n = 70$); *д* – ПП ($n = 20$)

На рис. 29-33 показаны графики уравнивания значений температур, потенциальной энергии и теоретической плотности адгезивов. Красная пунктирная линия показывает среднее значение данных параметров при моделировании в течение 5 нс, синие пунктирные линии – максимальное и минимальное значения этих параметров в течение всего цикла уравнивания. Для моделей ПЭТФ, ППК, ПММА, ПС и ПП отклонение по температуре от максимального и минимального значений к среднему составляет 3-4% (рис. 29а-33а), потенциальной энергии 2-3% (рис. 29б-33б) и значения теоретической плотности 2-3% (рис. 29в-33в), что позволяет использовать данные модели для их дальнейшего исследования (рис. 34а, б) [104, 105].

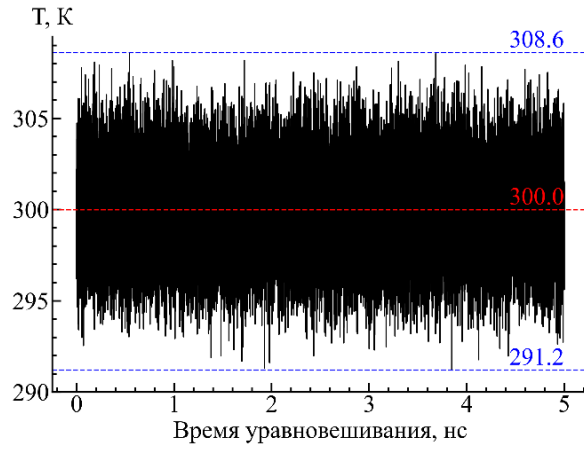
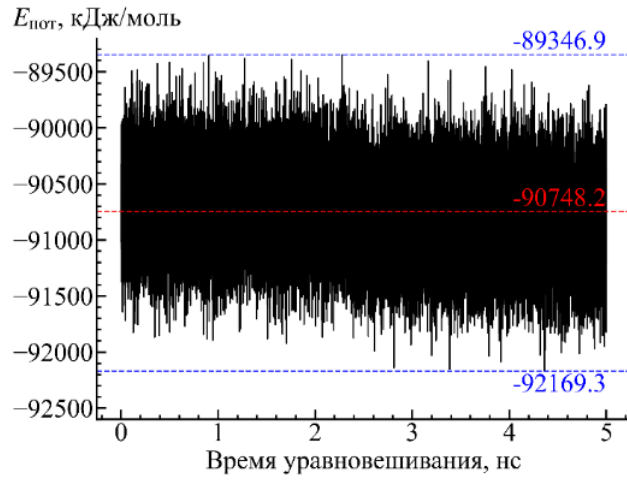
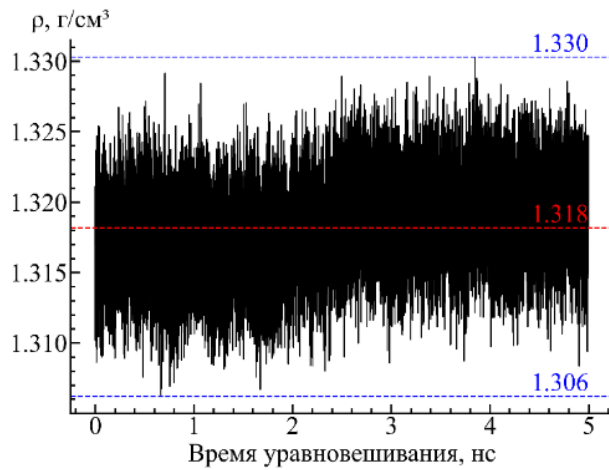
*a**б**в*

Рис. 29. График уравнивания значений температуры (*a*), потенциальной энергии (*б*) и плотности (*в*) для ПЭТФ ($n = 90$)

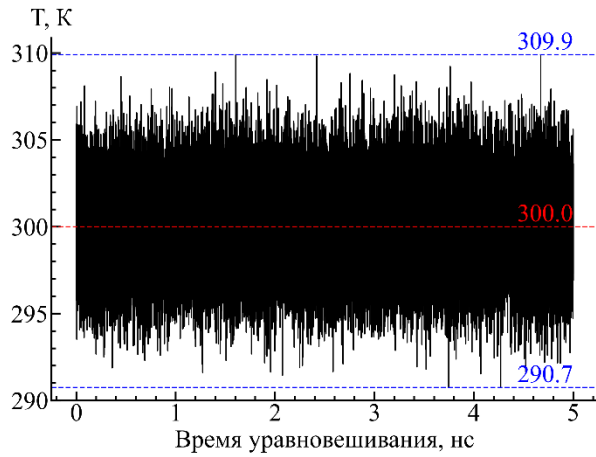
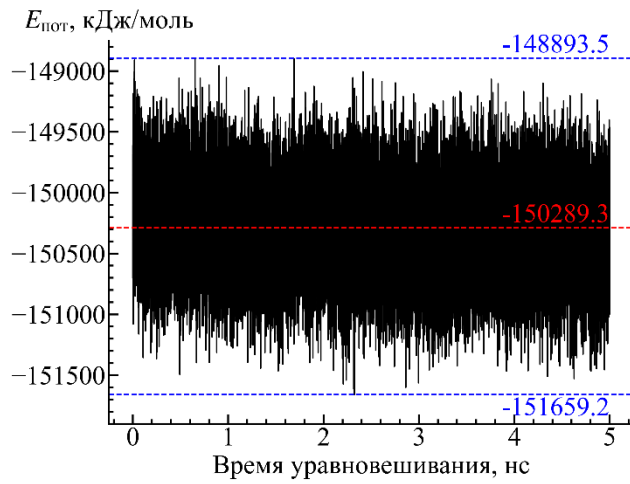
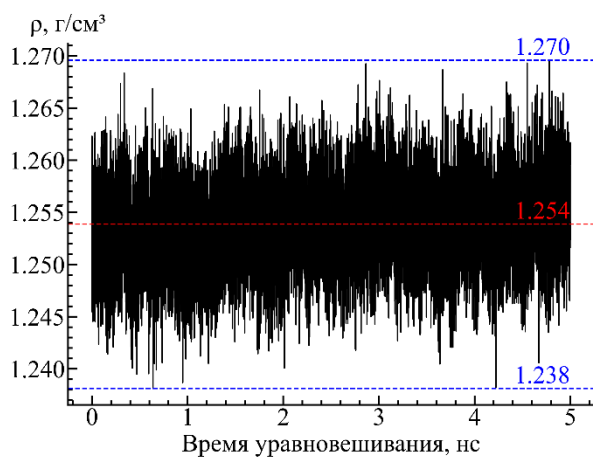
*a**б**в*

Рис. 30. График уравнивания значений температуры (*a*), потенциальной энергии (*б*) и плотности (*в*) для ППК ($n = 10$)

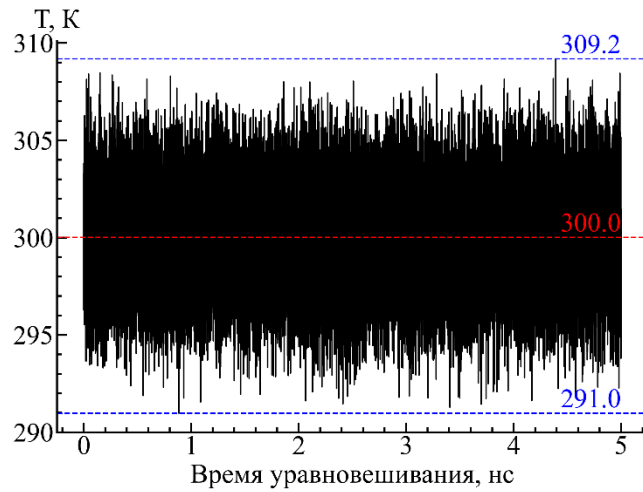
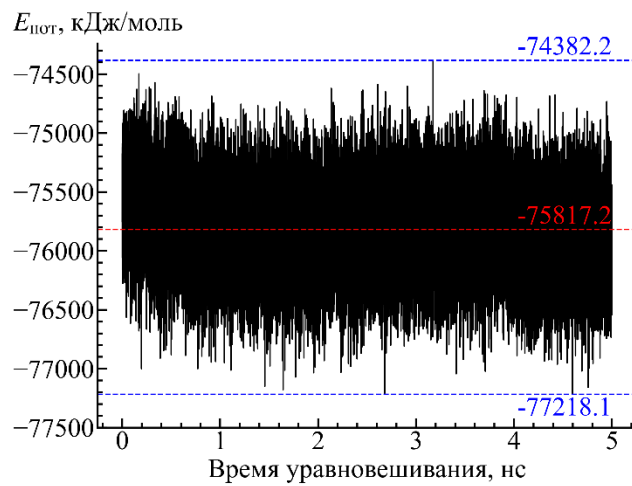
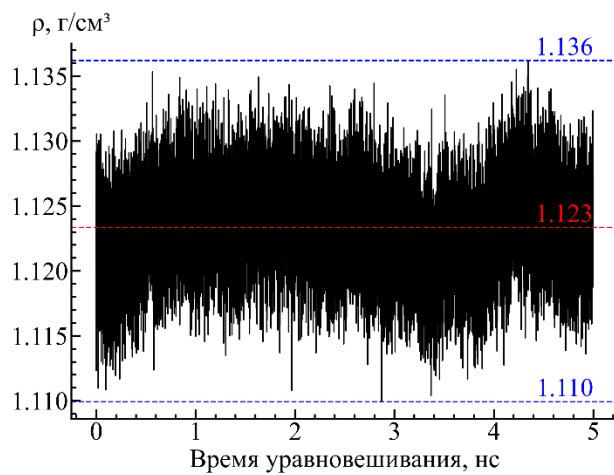
*a**б**в*

Рис. 31. График уравнивания значений температуры (*a*), потенциальной энергии (*б*) и плотности (*в*) для ПММА ($n = 40$)

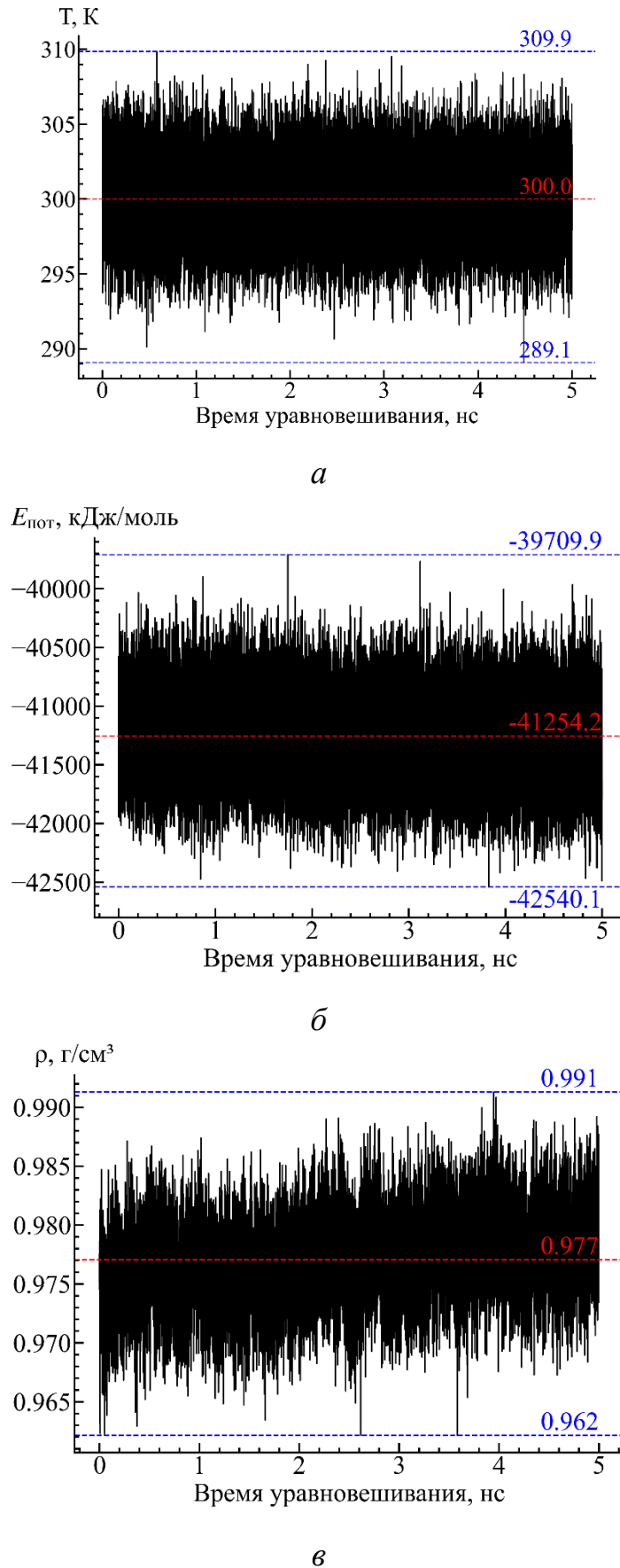


Рис. 32. График уравнивания значений температуры (а), потенциальной энергии (б) и плотности (в) для ПС ($n = 70$)

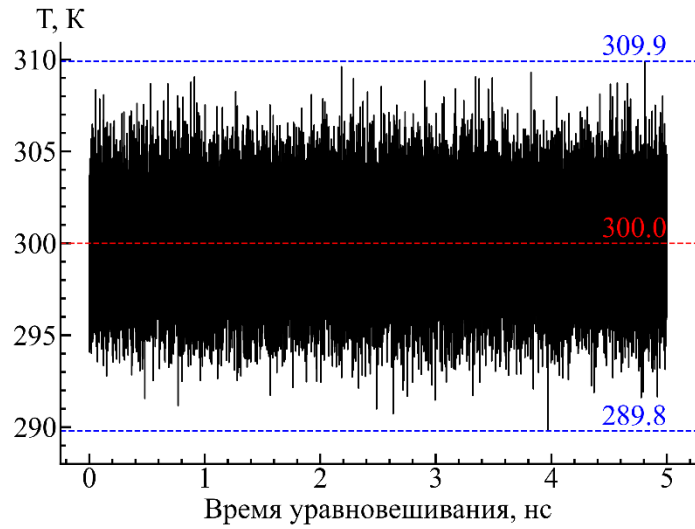
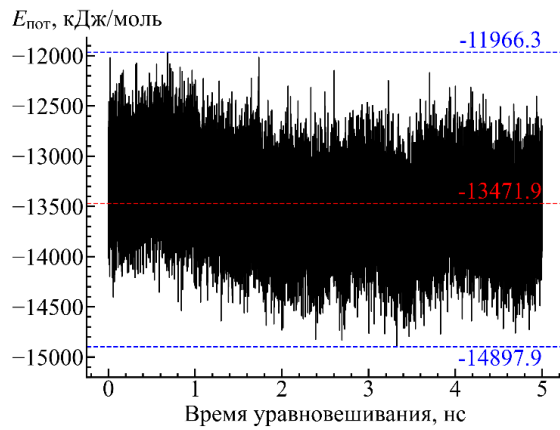
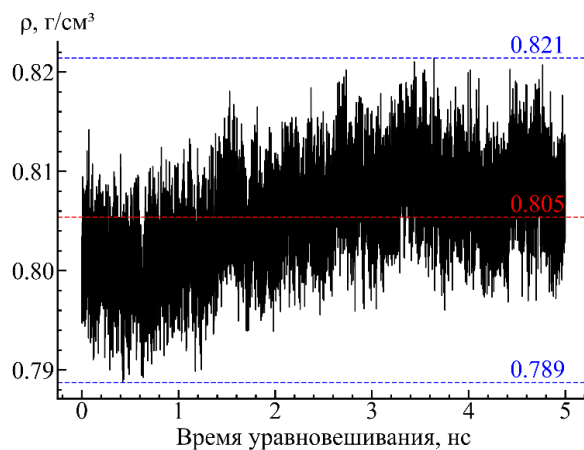
*a**б**в*

Рис. 33. График уравнивания значений температуры (*a*), потенциальной энергии (*б*) и плотности (*в*) для ПП ($n = 20$)

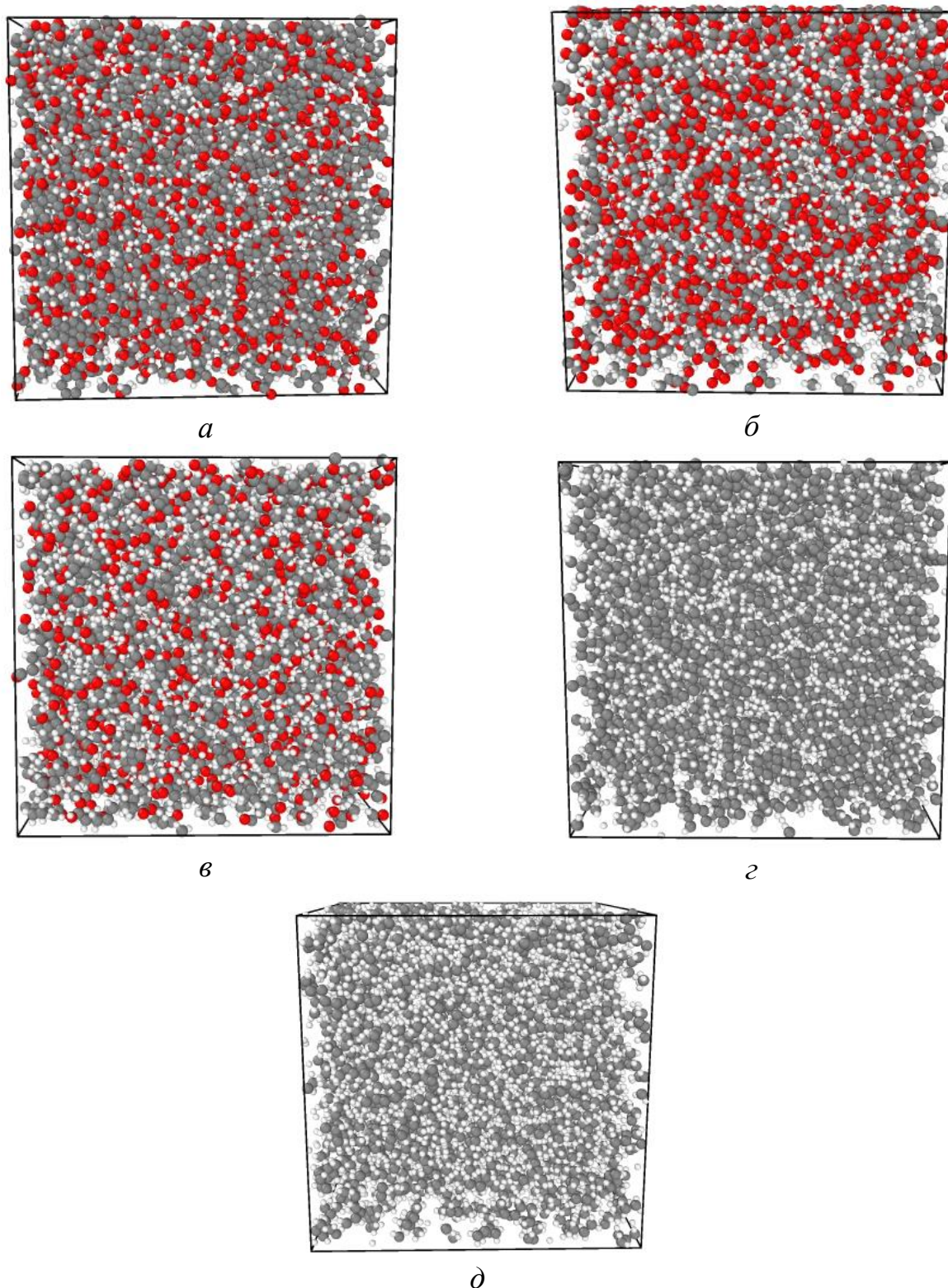


Рис. 34. Уравновешенные структуры адгезивов: *a* – ПЭТФ ($n = 90$), *б* – ППК ($n = 10$), *в* – ПММА ($n = 40$), *г* – ПС ($n = 70$), *д* – ПП ($n = 20$)

По окончании стадии длительного уравнивания были рассчитаны значения теоретической плотности для адгезивов: ПЭТФ ($n = 90$) – $\rho_{\text{теор}} = 1.32 \text{ г/см}^3$,

ППК ($n = 10$) – $\rho_{\text{теор}} = 1.25 \text{ г/см}^3$, ПММА ($n = 40$) – $\rho_{\text{теор}} = 1.12 \text{ г/см}^3$, ПС ($n = 70$) – $\rho_{\text{теор}} = 0.98 \text{ г/см}^3$, ПП ($n = 20$) – $\rho_{\text{теор}} = 0.81 \text{ г/см}^3$ (табл. 11) [104, 105]. Аналогичные значения $\rho_{\text{теор}}$ наблюдались и у других моделей ПЭТФ, ППК, ПММА, ПС и ПП с степенью полимеризации ($n=10-100$). Полученные данные находятся в хорошем согласии с экспериментальными значениями (табл. 11), что подтверждает адекватность выбора силового поля [104, 105].

Таблица 11

Плотность и температура стеклования адгезивов: эксперимент и расчет

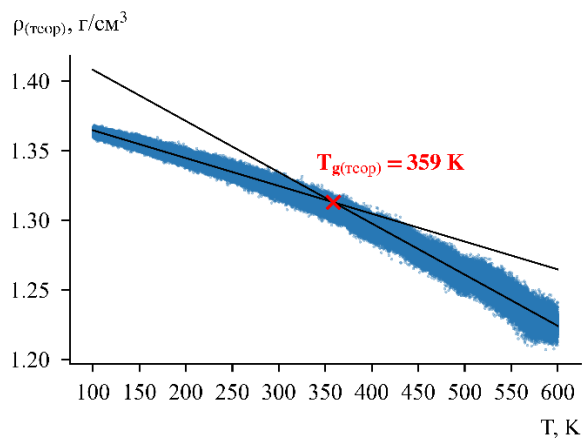
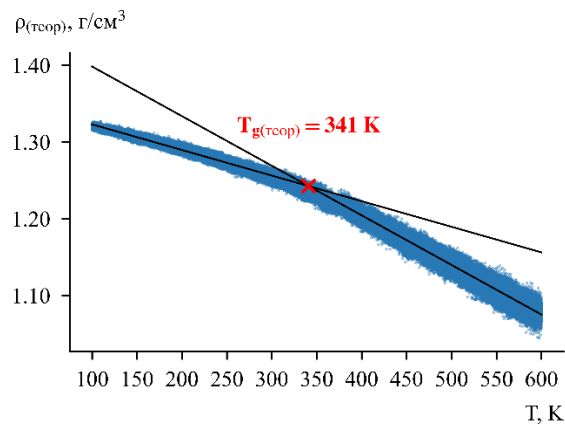
Адгезив	Степень полимеризации, n	Плотность ρ , г/см^3		Температура стеклования T_g , К	
		$\rho_{\text{эксп}}$	$\rho_{\text{теор}}$	$T_{g(\text{эксп})}$	$T_{g(\text{теор})}$
1	2	3	4	5	6
ПЭТФ (предварительное исследование) *	10	1.34 [95]	1.32	333-353 [122]	410
	20				390
	30				400
	40				400
	50				380
	60				390
	70				380
	80				380
	90				400
	100				410
ПЭТФ**	10	1.34 [95]	1.32	333-353 [122]	370
	20				404
	30				382
	40				380
	50				371
	60				400
	70				367
	80				384
	90				358
	100				368
ППК**	10	1.26 [47]	1.25	298-313 [47]	341
	20				353
	30				357
	40				367

Окончание табл. 11

1	2	3	4	5	6
	50				341
	60				364
	70				363
	80				358
	90				359
	100				365
ПММА**	10	1.17- 1.20 [96]	1.12	378-393 [123-125]	338
	20				353
	30				351
	40				380
	50				366
	60				375
	70				345
	80				357
	90				371
	100				367
ПС**	10	1.04- 1.07 [96]	0.98	374 [126]	361
	20				366
	30				410
	40				405
	50				389
	60				397
	70				374
	80				385
	90				374
	100				379
ПП**	10	0.82- 0.86 [97]	0.81	253-262 [127]	226
	20				258
	30				278
	40				272
	50				280
	60				285
	70				289
	80				283
	90				293
	100				297

* алгоритм моделирования для определения $T_{g(\text{теор})}$ адгезива ограничили временем моделирования 26 нс; ** алгоритм моделирования для определения $T_{g(\text{теор})}$ адгезива ограничили временем моделирования 120 нс.

Температуру стеклования $T_{g(\text{теор})}$ определяли как точку пересечения двух аппроксимирующих прямых на графике $\rho_{(\text{теор})}$ от T (рис. 35а-д) [104, 105]. Первую аппроксимирующую прямую строили к данным в области низких температур (100-300 К), представляющей стеклообразное состояние адгезива (рис. 35а-д) [104, 105]. Вторую аппроксимирующую прямую строили для высокотемпературной области (400-600 К), соответствующей высокоэластическому состоянию адгезива (рис. 35а-д) [104, 105].

*a**б*

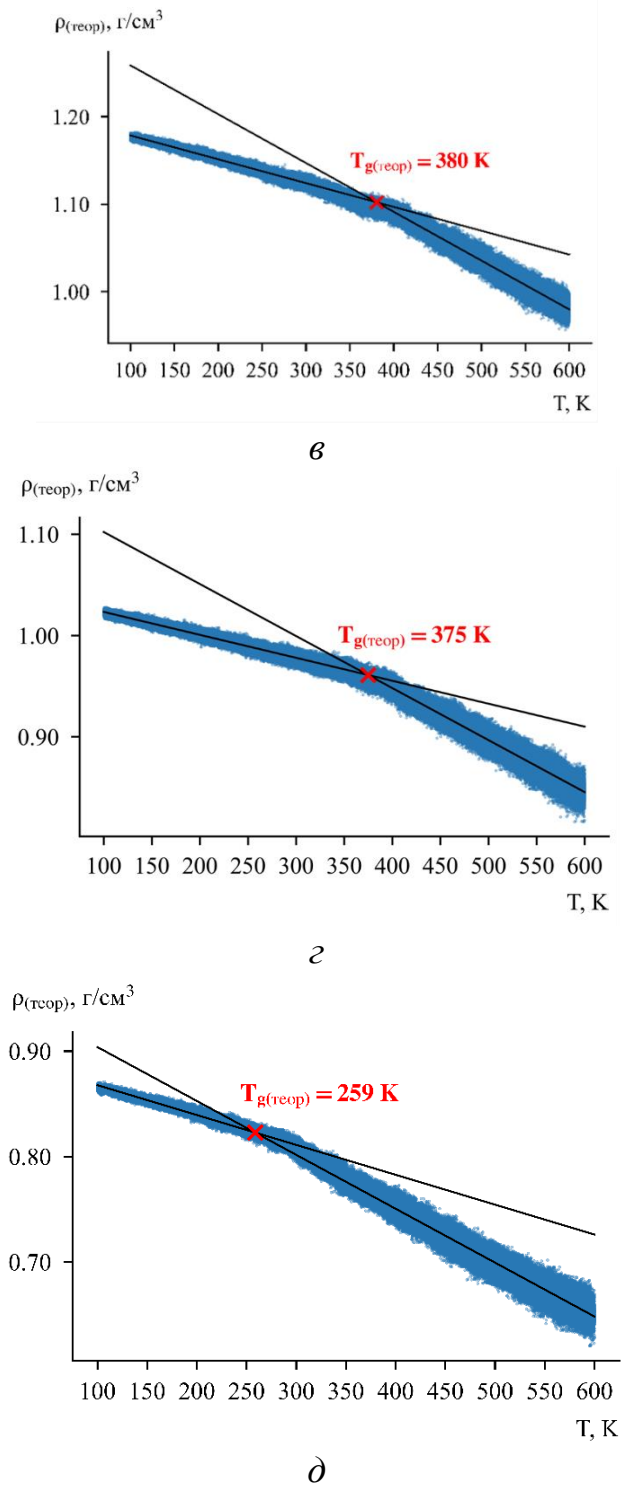


Рис. 35. Зависимость плотности от температуры моделей адгезивов: *a* – ПЭТФ ($n = 90$), *б* – ППК ($n = 10$), *в* – ПММА ($n = 40$), *г* – ПС ($n = 70$), *д* – ПП ($n = 20$)

Выбранный температурный интервал (100-600 К) позволяет в полной мере учесть переход адгезива из стеклообразного состояния в высокоэластическое [104, 105]. Для определения $T_{g(теор)}$ адгезивов использовали уравновешенные модели

ПЭТФ, ППК, ПММА, ПС и ПП с различной степенью полимеризации ($n=10-100$). Модели адгезивов дополнительно уравнивали в ансамбле NPT при 300 К и 1 бар, после чего проводили длительный нагрев (50 нс) в ансамбле NPT от 300 К до 600 К при постоянном давлении 1 бар [104, 105]. Затем следовало уравнивание моделей адгезивов при 600 К и 1 бар, а далее – их медленное охлаждение (50 нс) [104, 105].

Выбор таких длительных временных интервалов при моделировании был обусловлен необходимостью получения расчетных значений $T_{g(\text{теор})}$, близких к $T_{g(\text{эксп})}$ (табл. 4) [104, 105]. Предварительные исследования на моделях ПЭТФ с $n = 10-100$ показали, что более короткие временные интервалы моделирования приводили к завышению значений $T_{g(\text{теор})}$ (табл. 11) из-за кинетических эффектов [104, 105].

Полученные при использовании длительных временных интервалов моделирования значения $T_{g(\text{теор})}$ для ПЭТФ, ППК, ПММА, ПС и ПП демонстрируют высокую корреляцию с $T_{g(\text{эксп})}$ (табл. 11). Аналогичная картина наблюдается и для значений плотности моделей адгезивов. Полученные результаты позволяют утверждать, что модели ПЭТФ со степенью полимеризации $n = 90$, ППК с $n = 10$, ПММА с $n = 40$, ПС с $n = 70$ и ПП с $n = 20$ наиболее близки к реальным адгезивам. Поэтому для моделирования адгезионного взаимодействия с поверхностями окисленного и гидроксильированного алюминия использовали данные модели адгезивов.

4.2 Моделирование адгезионного взаимодействия адгезивов с поверхностями окисленного и гидроксильированного алюминия

В ходе моделирования методами молекулярной динамики были получены системы ПЭТФ- γ - Al_2O_3 , ППК- γ - Al_2O_3 , ПММА- γ - Al_2O_3 , ПС- γ - Al_2O_3 , ПП- γ - Al_2O_3 (рис. 36), ПЭТФ- γ - Al_2O_3 -ОН, ППК- γ - Al_2O_3 -ОН, ПММА- γ - Al_2O_3 -ОН, ПС- γ - Al_2O_3 -ОН, ПП- γ - Al_2O_3 -ОН (рис. 37) [104, 106].

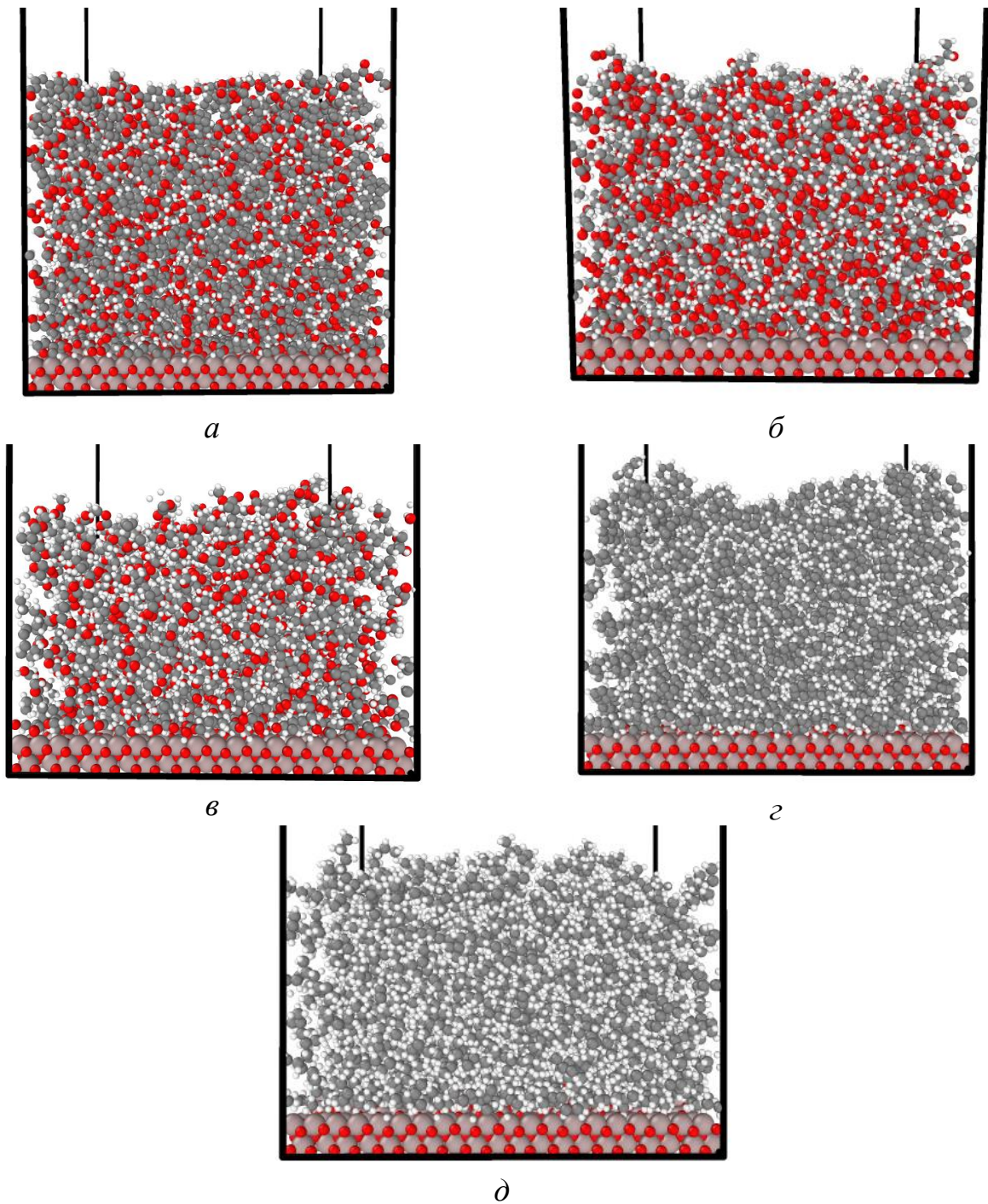


Рис. 36. Уравновешенные системы адгезив-субстрат: ПЭТФ- γ - Al_2O_3 (*a*); ППК- γ - Al_2O_3 (*б*); ПММА- γ - Al_2O_3 (*в*); ПС- γ - Al_2O_3 (*г*); ПП- γ - Al_2O_3 (*д*)

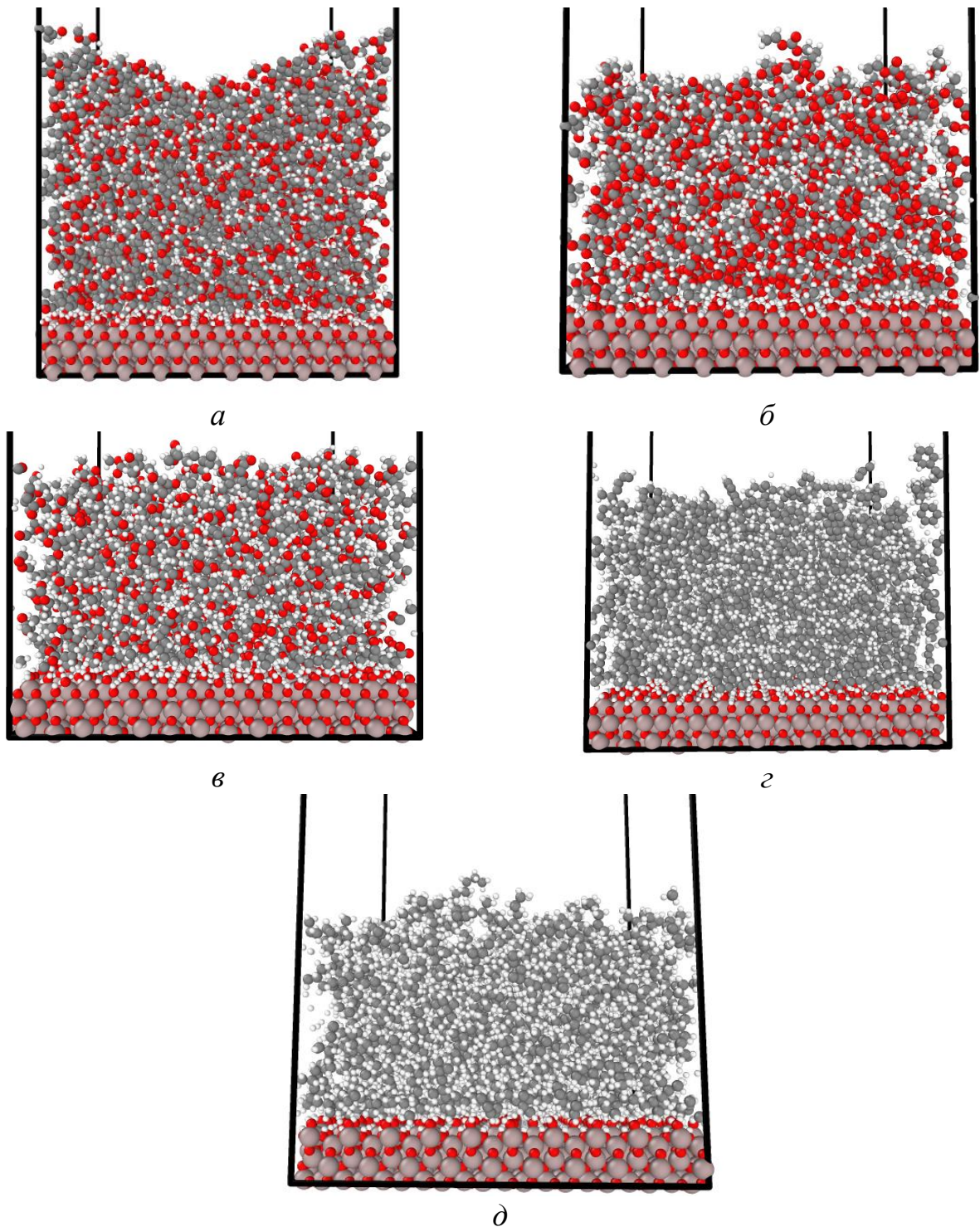


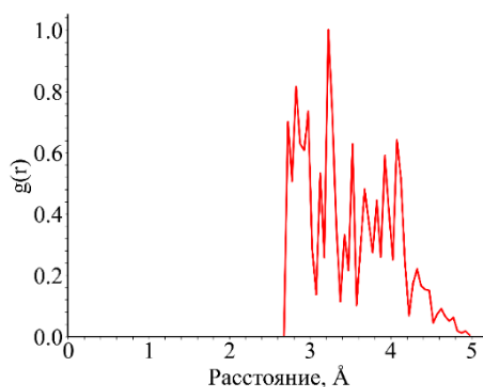
Рис. 37. Уравновешенные системы адгезив-субстрат: ПЭТФ– γ - Al_2O_3 -ОН (*a*); ППК– γ - Al_2O_3 -ОН (*б*); ПММА– γ - Al_2O_3 -ОН (*в*); ПС– γ - Al_2O_3 -ОН (*г*); ПП– γ - Al_2O_3 -ОН (*д*)

Для исследования механизма адгезионного взаимодействия между адгезивами и поверхностями γ - Al_2O_3 и γ - Al_2O_3 -ОН провели анализ RDF (рис. 38-46) [104]. В системе ПЭТФ– γ - Al_2O_3 наличие выраженных пиков в $g(r)$ на расстояниях до 3.5 Å

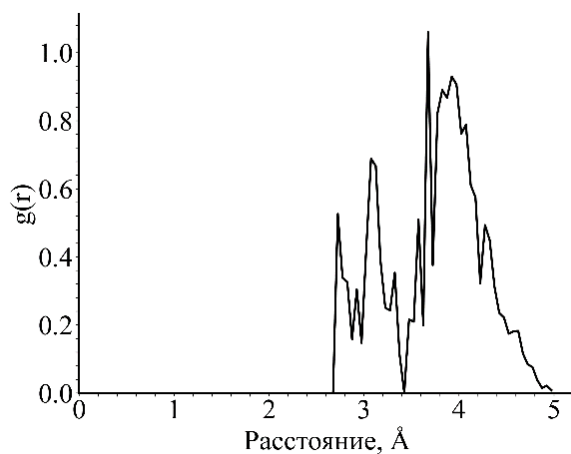
показало (рис. 38*a-г*), что данная система образуется за счет взаимодействия карбонильных (рис. 38*a*), эфирных атомов кислорода (рис. 38*б*) и атомов углерода ароматического фрагмента ПЭТФ (рис. 38*в*) с атомами алюминия поверхности γ - Al_2O_3 [104].

Количественной мерой межатомного взаимодействия между адгезивом и субстратом служит координационное число (CN) [104]. Координационные числа рассчитывали путем интегрирования соответствующей функции радиального распределения $g(r)$ от нуля до положения первого минимума, что соответствует границе первой координационной сферы. Первая координационная сфера – это условная граница, внутри которой находятся все атомы, образующие связи с выбранным атомом [104].

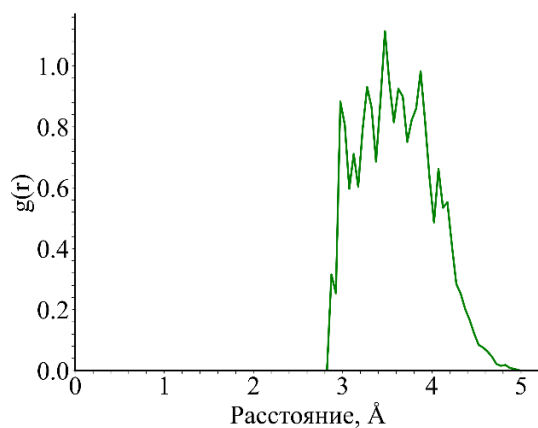
Сравнительный анализ координационных чисел адгезионного взаимодействия ПЭТФ с поверхностью γ - Al_2O_3 показывает, что связи Н-О (CN = 0.0948), О_к-Al (CN = 0.0398), С_б-Al (CN = 0.0324) вносят больший вклад в образование системы ПЭТФ– γ - Al_2O_3 , по сравнению со связью О_э-Al (CN = 0.0259) [104].



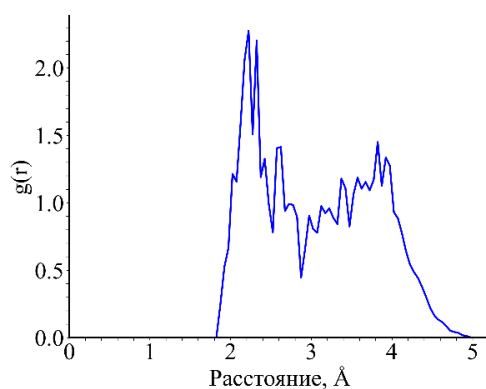
a



б



в



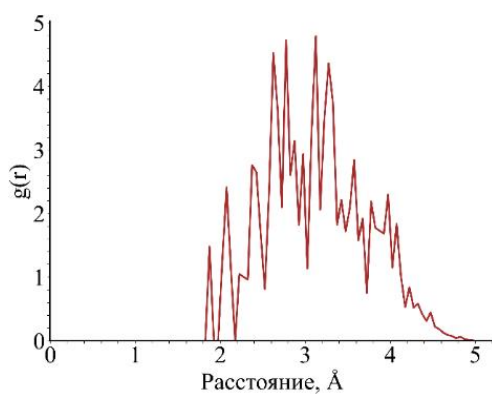
г

Рис. 38. Функция радиального распределения типов атомов в системе ПЭТФ- γ - Al_2O_3 : Ок-Ал (а); Оэ-Ал (б); Сб-Ал (в); Н-О (г)

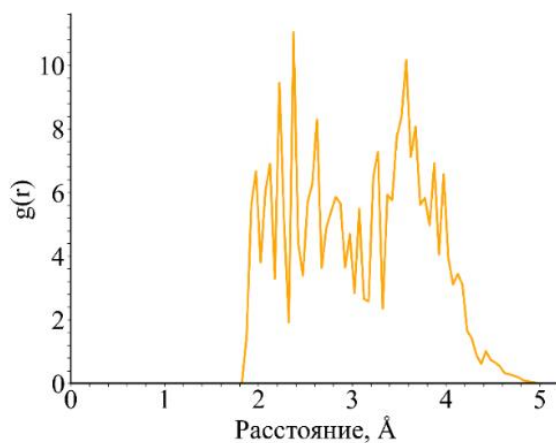
Так как атомы Al на поверхности γ - Al_2O_3 -ОН закрыты -ОН группами, то в системе ПЭТФ- γ - Al_2O_3 -ОН наблюдается наличие выраженных пиков в $g(r)$ на расстояниях до 3.5 Å между карбонильным, эфирным атомами кислорода ПЭТФ и

водородом гидроксильной группы поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ ($\text{O}_\text{к}\text{-HO-Al}$ и $\text{O}_\text{э}\text{-HO-Al}$, рис 39а, б) [104]. Также присутствуют водородные связи между атомами водорода ПЭТФ и гидроксильными атомами кислорода -OH группы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ (O(H)-Al , рис 39в).

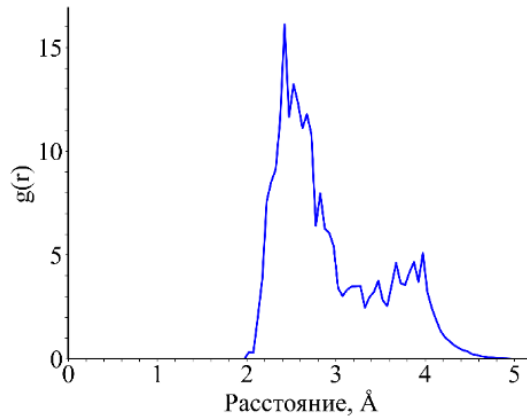
Сравнительный анализ координационных чисел адгезионного взаимодействия ПЭТФ с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ показывает, что образование связей типа H-O(H)-Al ($\text{CN} = 0.1512$) и $\text{O}_\text{э}\text{-HO-Al}$ ($\text{CN} = 0.0398$) вносят больший вклад в образование системы ПЭТФ– $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$, по сравнению со связью $\text{O}_\text{к}\text{-HO-Al}$ ($\text{CN} = 0.0157$) [104].



a



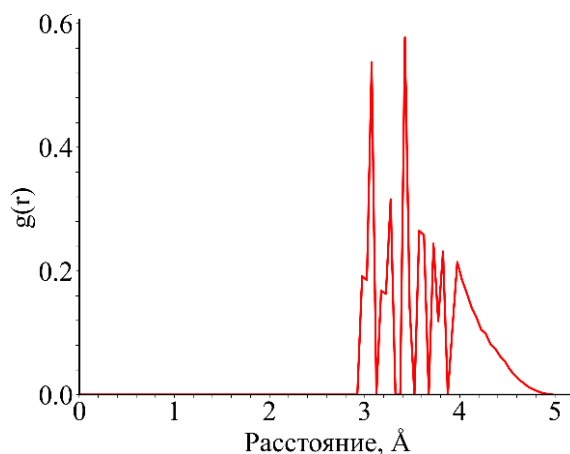
б



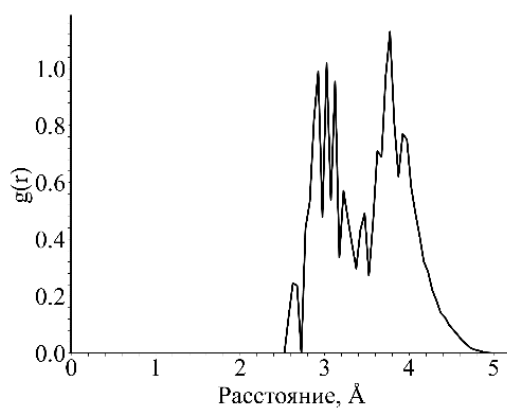
б

Рис. 39. Функция радиального распределения типов атомов в системе ПЭТФ– γ - Al_2O_3 -ОН: Ок-НО-Ал (*а*); Оэ-НО-Ал (*б*); Н-О(Н)-Ал (*в*)

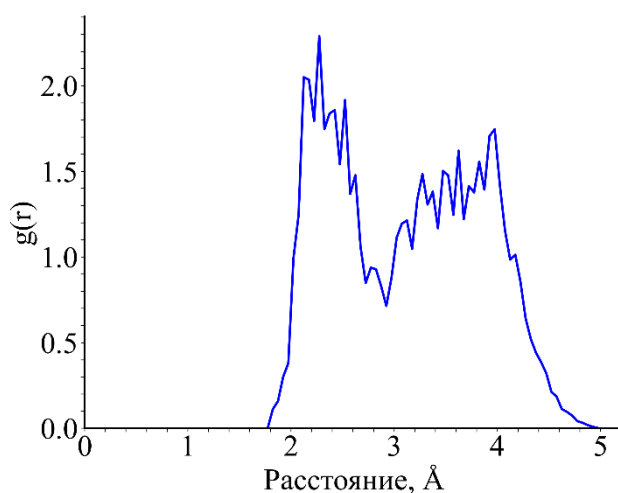
В системе ППК– γ - Al_2O_3 наличие выраженных пиков в $g(r)$ на расстояниях до 3.5 Å показало (рис. 40*а-г*), что данная система образуется за счет связей Ок-Ал (рис. 40*а*), Оэ-Ал (рис. 40*б*) и Н-О (рис. 40*в*). Сравнительный анализ координационных чисел адгезионного взаимодействия ППК с поверхностью γ - Al_2O_3 показывает, что связи Н-О (CN = 0.1851) и Оэ-Ал (CN = 0.0223) вносят основной вклад в образование системы ППК– γ - Al_2O_3 по сравнению со связью Ок-Ал (CN = 0.0012).



а



б



в

Рис. 40. Функция радиального распределения типов атомов в системе ППК- γ - Al_2O_3 : Ок-Ал (а); Оэ-Ал (б); Н-О (в)

В ППК- γ - Al_2O_3 -ОН наблюдается наличие выраженных пиков в $g(r)$ на расстояниях до 3.5 Å между карбонильным, эфирным атомами кислорода ППК и водородом гидроксильной группы поверхности γ - Al_2O_3 -ОН (Ок-НО-Ал и Оэ-НО-Ал, рис 41а, б). Сравнительный анализ координационных чисел адгезионного взаимодействия ППК с гидроксильной поверхностью γ - Al_2O_3 показывает, что связи Н-О(Н) (CN = 0.2293) и Оэ-НО-Ал (CN = 0.1265) вносят основной вклад в образование системы ППК- γ - Al_2O_3 -ОН по сравнению со связью Ок-НО-Ал (CN = 0.0385).

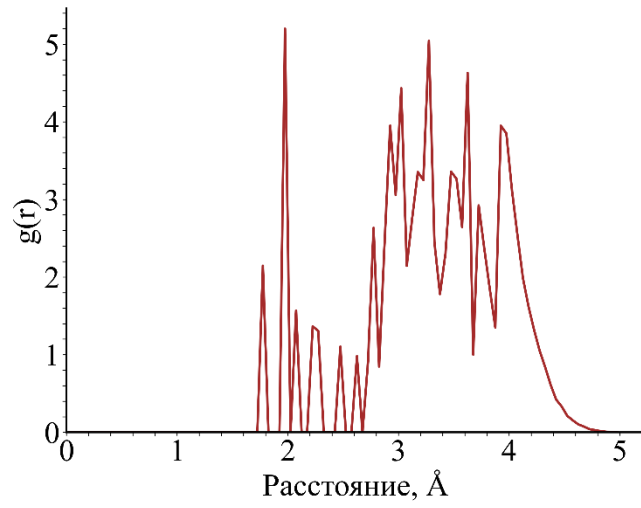
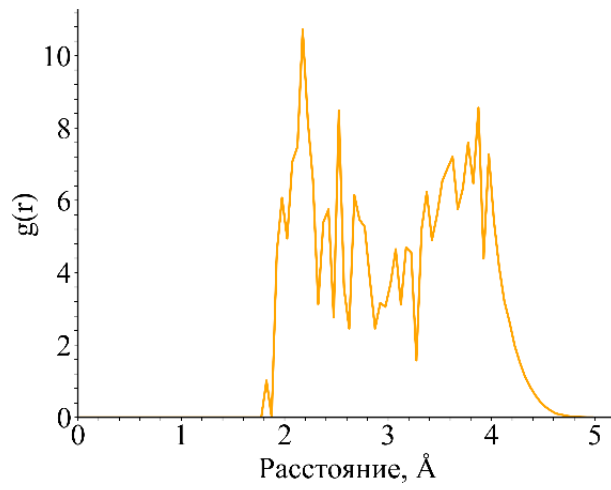
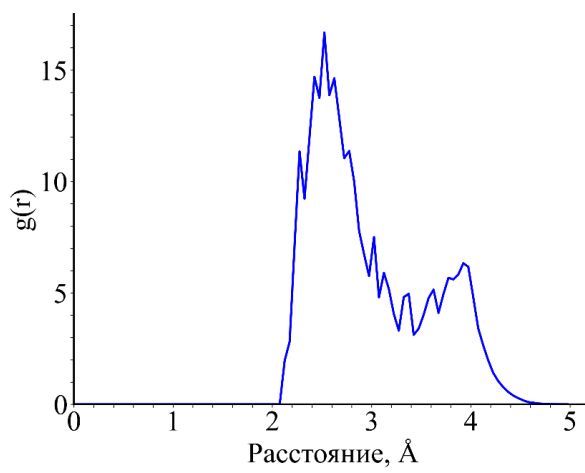
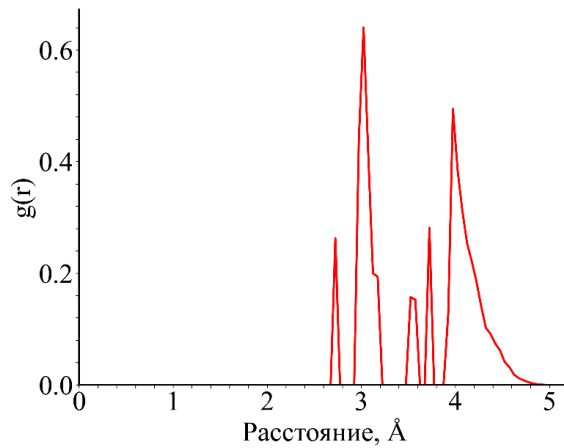
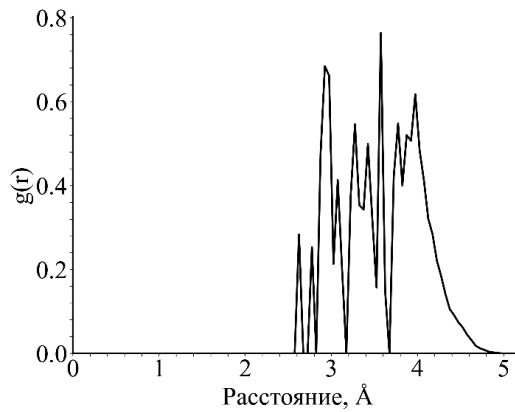
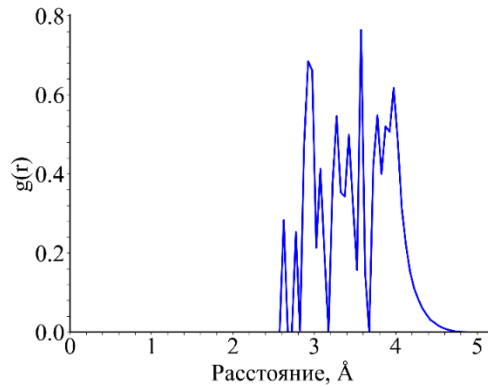
*a**б**в*

Рис. 41. Функция радиального распределения типов атомов в системе ППК- γ - Al_2O_3 -ОН: Ок-НО-Al (*a*); Оэ-НО-Al (*б*); Н-О(Н)-Al (*в*)

В системе ПММА– γ - Al_2O_3 наличие выраженных пиков в $g(r)$ на расстояниях до 3.5 Å показало (рис. 42*а-в*), что данная система образуется за счет связей Ок-Аl (рис. 42*а*), Оэ-Аl (рис. 42*б*) и Н-О (рис. 42*в*). Сравнительный анализ координационных чисел адгезионного взаимодействия ПММА с поверхностью γ - Al_2O_3 показывает, что связи Н-О (CN = 0.0153) и Оэ-Аl (CN = 0.0153) вносят равнозначный и наибольший вклад в образование системы по сравнению со связью Ок-Аl (CN = 0.0083).

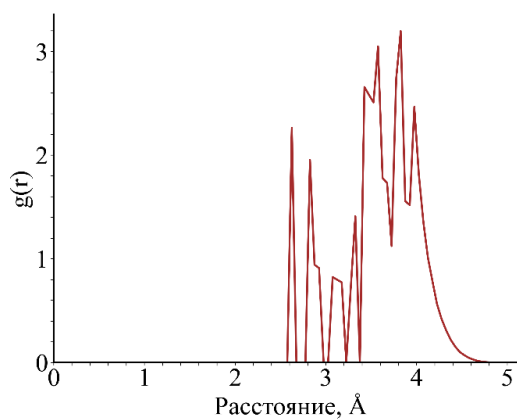
*а**б*



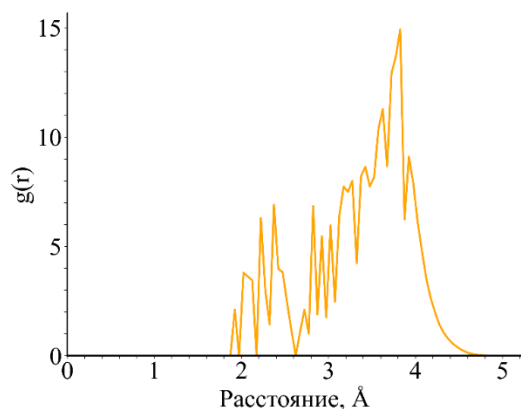
б

Рис. 42. Функция радиального распределения типов атомов в системе ПММА- γ - Al_2O_3 : Ок-Ал (*а*); Оэ-Ал (*б*); Н-О (*в*)

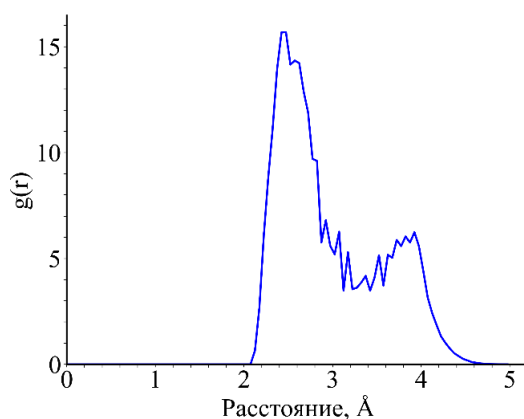
В ПММА- γ - Al_2O_3 -ОН наблюдается наличие выраженных пиков в $g(r)$ на расстояниях до 3.5 Å между карбонильным и эфирным атомами кислорода ПММА и водородом гидроксильных групп поверхности γ - Al_2O_3 -ОН (Ок-НО-Ал и Оэ-НО-Ал, рис 43*а*, *б*). Также присутствуют водородные связи между атомами водорода ПММА и атомами кислорода -ОН группы γ - Al_2O_3 -ОН (О(Н)-Ал, рис 43*в*). Сравнительный анализ координационных чисел адгезионного взаимодействия ПММА с гидроксильной поверхностью γ - Al_2O_3 -ОН показывает, что связи Н-О(Н) (CN = 0.2203), Оэ-НО-Ал (CN = 0.0778) вносят основной вклад в образование системы ПММА- γ - Al_2O_3 -ОН по сравнению со связью Ок-НО-Ал (CN = 0.0083).



а



б



в

Рис. 43. Функция радиального распределения типов атомов в системе ПММА- γ - Al_2O_3 -ОН: Ок-НО-Ал (а); Оэ-НО-Ал (б); Н-О(Н)-Ал (в)

В ПС- γ - Al_2O_3 наблюдается наличие выраженных пиков в $g(r)$ на расстояниях до 3.5 Å между атомами углерода бензольного кольца ПС и атомами Al поверхности γ - Al_2O_3 (Сб-Ал), атомами водорода ПС и атомами кислорода поверхности γ - Al_2O_3 (Н-О, рис 44а, б). Так как атомы Al на поверхности γ - Al_2O_3 -ОН закрыты -ОН группами, то в системе ПС- γ - Al_2O_3 -ОН наблюдается наличие выраженных пиков в $g(r)$ на расстояниях до 3.5 Å между атомами водорода ПС и кислородом гидроксильных групп поверхности γ - Al_2O_3 -ОН (Н-О(Н)-Ал, рис 45а, б). Анализ координационных чисел данных систем показывает, что количество водородных связей в системе ПС- γ - Al_2O_3 -ОН больше за счет образования связей Н-О(Н)-Ал с гидроксильными группами (CN = 1.185), по сравнению с системой ПС- γ - Al_2O_3 (CN = 0.646).

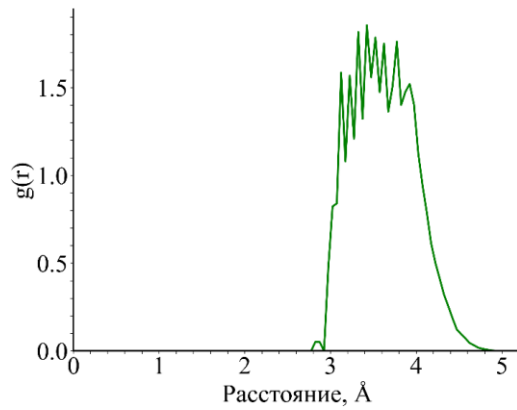
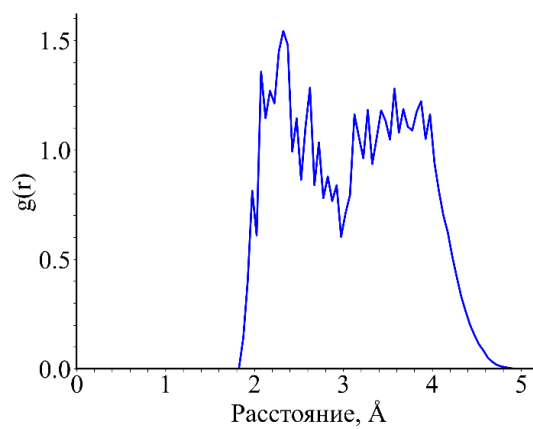
*a**б*

Рис. 44. Функция радиального распределения типов атомов в системе ПС- γ - Al_2O_3 : Сб-Аl (*a*); б – Н-О (*б*)

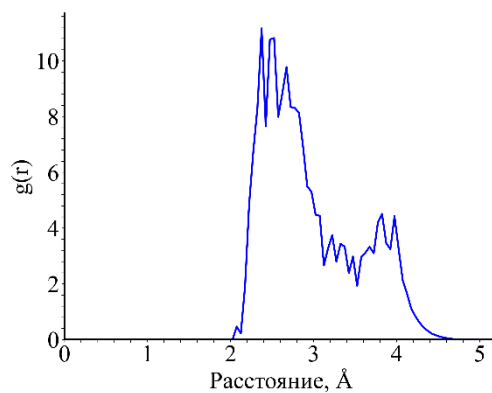
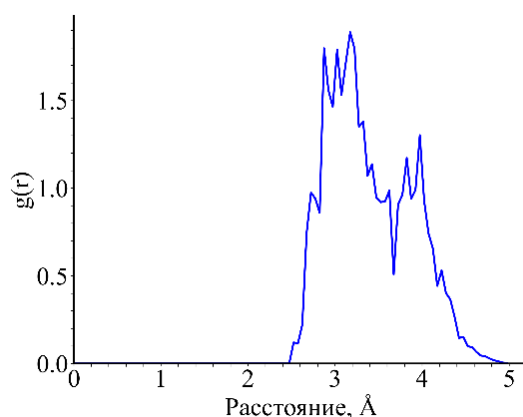
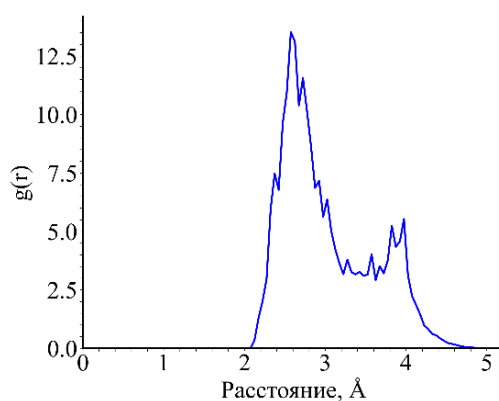


Рис. 45. Функция радиального распределения Н-О(Н)-Аl в системе ПС- γ - Al_2O_3 -ОН

Для системы ПП- γ - Al_2O_3 наблюдается образование водородных связей между атомами водорода (H) ПП и атомами кислорода (O) поверхности γ - Al_2O_3 (рис. 46а) [104]. В системе ПП- γ - Al_2O_3 -ОН водородные связи образуются за счет взаимодействия атомов H ПП с атомами кислорода -ОН группы γ - Al_2O_3 -ОН (рис. 46б). Анализ координационных чисел данных систем показывает, что количество водородных связей в системе ПП- γ - Al_2O_3 -ОН больше за счет образования связей H-O(H)-Al (CN = 0.166) по сравнению с системой ПП- γ - Al_2O_3 (CN = 0.076) [104].



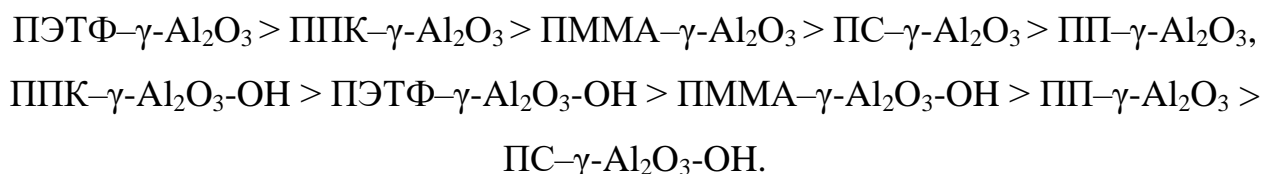
а



б

Рис. 46. Функция радиального распределения типов атомов в системах:
а – H-O (ПП- γ - Al_2O_3); б – H-O(H)-Al (ПП- γ - Al_2O_3 -ОН)

Анализ экспериментальных и расчетных энергетических характеристик систем адгезив-субстрат показал, что полученные значения энергий адгезионного взаимодействия и работы адгезии (табл. 5) позволяют их расположить по прочности адгезионного взаимодействия в следующие ряды:



Тенденция полученных результатов моделирования согласуется для систем адгезив- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ОН}$ с экспериментальными данными по работе адгезии (табл. 12) [104].

Таблица 12

Энергетические характеристики систем адгезив-субстрат: эксперимент и расчет

Адгезив	Эксперимент $W_a^{\text{эксп}},$ мДж/м ²	Расчет			
		$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ОН}$	
		$E_{\text{адг}},$ кДж/моль	$W_a^{\text{расч}},$ мДж/м ²	$E_{\text{адг}},$ кДж/моль	$W_a^{\text{расч}},$ мДж/м ²
ПЭТФ	84.72	101107	5.12	84198	4.26
ППК	90.59	88879	4.50	88529	4.48
ПММА	77.75	67362	3.41	36695	2.88
ПС	65.89	54258	2.75	47224	2.16
ПП	68.45	47372	2.40	54660	2.77

В системе ПЭТФ- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ прочность адгезионного взаимодействия выше ($W_a^{\text{расч}} = 5.12$ мДж/м²), по сравнению с остальными системами (табл. 12), что обусловлено участием полярных групп адгезива (сложноэфирной группы, ароматического фрагмента, атомов водорода) в образовании связей с атомами алюминия и кислорода поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [104]. Уменьшение прочности адгезионного взаимодействия с поверхностью $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в ряду ПЭТФ-ППК-ПММА-ПС-ПП (табл. 12) связано с уменьшением числа функциональных групп в структуре адгезивов: ППК взаимодействует с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ через атомы кислорода карбоксильной группы и водорода; ПММА – через атомы кислорода сложноэфирной группы и водорода; ПС – через атомы углерода бензольного кольца и водорода; ПП – исключительно за счет водородных связей с атомами кислорода поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [104].

Наличие -ОН групп на поверхности гидроксированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ меняет характер адгезионного взаимодействия в системах адгезив-субстрат: донорно-

акцепторные связи замещаются на водородные. Это приводит к уменьшению прочности адгезионного взаимодействия для рассматриваемых систем. Однако степень уменьшения прочности адгезионного взаимодействия и возможность образования водородных связей определяются тем, насколько пространственное и электронное строение макромолекулы позволяет вступать в адгезионное взаимодействие с гидроксильной поверхностью $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Единственной системой адгезив- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$, в которой прочность адгезионного взаимодействия практически не меняется по сравнению с системами адгезив- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, является ППК- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ ($W_a^{\text{расч}} = 4.48 \text{ мДж/м}^2$). Это связано с особенностями пространственного расположения функциональных групп в макромолекуле: у ППК функциональные группы лежат в одной плоскости макромолекулы, что облегчает их ориентацию в сторону поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$.

В системах ПЭТФ- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ и ПС- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ формированию дополнительных водородных связей препятствует наличие ароматического фрагмента ПЭТФ и бензольного кольца ПС. Наличие ароматического фрагмента у ПЭТФ и бензольного кольца у ПС усиливает электронные и стерические эффекты, приводящие к электростатическому отталкиванию от атомов водорода гидроксильных групп поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ [104]. В результате снижается вероятность образования дополнительных водородных связей типа Oк-НО-Al , Oэ-НО-Al в системе ПЭТФ- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ и H-O(H)-Al в системе ПС- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$. При этом ПЭТФ демонстрирует более высокую работу адгезии ($W_a^{\text{расч}} = 4.26 \text{ мДж/м}^2$) по сравнению с ПС ($W_a^{\text{расч}} = 2.16 \text{ мДж/м}^2$), поскольку присутствующие в его структуре атомы кислорода участвуют во взаимодействии с водородными гидроксильными группами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$, тогда как для ПС образование связей затруднено в большей степени.

В системе ПММА- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ работа адгезии также уменьшается ($W_a^{\text{расч}} = 2.88 \text{ мДж/м}^2$), по сравнению с системой ПММА- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Сложноэфирные группы ПММА ориентированы таким образом, что экранируют друг друга и испытывают взаимное стерическое и электронное отталкивание, что снижает вероятность

образования связей Ок-НО-Al, Оэ-НО-Al даже по сравнению с системами, содержащими бензольные кольца.

В системе ПП- γ -Al₂O₃-ОН, напротив, прочность адгезионного взаимодействия растет ($W_a^{\text{расч}} = 2.77$ мДж/м²), что обусловливается появлением дополнительных центров для образования водородных связей и устранением электростатического отталкивания, которое могло возникать между атомами алюминия и неполярными фрагментами макромолекулы ПП [104]. При этом общая тенденция в ряду ППК-ПЭТФ-ПММА-ПП-ПС по прочности адгезионного взаимодействия сохраняется.

Экспериментальные значения ($W_a^{\text{эксп}} = 84.72$ мДж/м² для ПЭТФ, $W_a^{\text{эксп}} = 90.59$ мДж/м² для ППК, $W_a^{\text{эксп}} = 77.75$ мДж/м² для ПММА, $W_a^{\text{эксп}} = 65.89$ мДж/м² для ПС и $W_a^{\text{эксп}} = 68.45$ мДж/м² для ПП) на порядок выше расчетных. Это объясняется тем, что в исследуемых моделях адгезив-субстрат не учитывается шероховатость поверхности субстрата, которая увеличивает площадь адгезионного взаимодействия и создает механические зацепления.

Таким образом, методами молекулярной динамики впервые проведено систематическое исследование адгезионного взаимодействия полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полипропиленкарбоната (ППК), полиметилметакрилата (ПММА), полистирола (ПС) и полипропилена (ПП) с окисленной ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) и гидроксильной ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$) поверхностями алюминия. Работа включала построение и верификацию моделей полимеров, анализ механизмов адгезии на основе функций радиального распределения (RDF) и координационных чисел (CN), а также расчет энергетических характеристик адгезионного взаимодействия [104, 105].

С использованием цикла отжига в ансамбле NPT получены модели, для которых рассчитанные значения плотности (ПЭТФ – 1.32 г/см^3 , ППК – 1.25 г/см^3 , ПММА – 1.12 г/см^3 , ПС – 0.98 г/см^3 , ПП – 0.81 г/см^3) и температуры стеклования (ПЭТФ – 358 К, ППК – 341 К, ПММА – 380 К, ПС – 374 К, ПП – 258 К) находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными [104, 105]. Это подтверждает адекватность выбранного силового поля и возможность использования построенных моделей для дальнейшего моделирования адгезионных систем.

На основе анализа функции радиального распределения и координационных чисел установлено, что в системах адгезив– $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ взаимодействие реализуется за счет образования связей между карбонильным (Ок) и эфирным (Оэ) атомами кислорода (для кислородсодержащих полимеров), атомами углерода бензольного кольца (для ПС) и атомами алюминия субстрата, а также за счет водородных связей между атомами водорода адгезивов и атомами кислорода поверхности. Наибольший вклад в адгезионное взаимодействие для всех систем адгезив– $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ вносят водородные связи, что подтверждается координационными числами [104].

При переходе к гидроксильной поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ механизм адгезионного взаимодействия изменяется: донорно-акцепторные связи замещаются водородными связями между атомами кислорода функциональных групп адгезивов и атомами водорода гидроксильных групп субстрата, а также

между атомами водорода адгезивов и атомами кислорода гидроксильных групп [104]. Для ППК, отличающегося плоским расположением функциональных групп, образование таких связей наиболее благоприятно, что обеспечивает сохранение высокой прочности адгезионного взаимодействия. В системах с ПЭТФ и ПС наличие ароматического фрагмента и бензольного кольца создает стерические и электростатические препятствия, снижая вероятность формирования дополнительных водородных связей.

По рассчитанным значениям работы адгезии установлены ряды прочности адгезионного взаимодействия: для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: ПЭТФ > ППК > ПММА > ПС > ПП; для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ОН}$: ППК > ПЭТФ > ПММА > ПП > ПС.

Полученные значения работы адгезии для систем адгезив- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ОН}$ коррелируют с экспериментальными данными, что подтверждает адекватность проведенного моделирования. Отмечено, что абсолютные величины экспериментальной работы адгезии (65-90 мДж/м²) на порядок превышают расчетные (2-5 мДж/м²). Это различие объясняется тем, что в моделях не учитывается шероховатость поверхности субстрата, которая в реальных условиях увеличивает эффективную площадь адгезионного взаимодействия и способствует механическому зацеплению [104].

Впервые методами молекулярной динамики построены и верифицированы модели пяти ПЭТФ, ППК, ПММА, ПС и ПП [104, 105]. Систематическое сравнительное исследование адгезионного взаимодействия с окисленной и гидроксильной поверхностями алюминия позволило установить молекулярные механизмы, определяющие прочность адгезионного взаимодействия в зависимости от химического строения полимера и состояния поверхности субстрата. Выявленные закономерности могут служить основой для прогнозирования прочности адгезионного взаимодействия при модификации полимеров и выборе материалов для клеевых соединений и защитных покрытий, контактирующих с алюминием [104]. Использованный подход может быть распространен на другие системы полимер-металл.

Основное содержание главы 4 изложено в работах [104-106].

На разных этапах выполнения работы соавторами в публикациях [103-107, 110, 111, 115, 118-121] являлись Н.В. Улитин, В.И. Анисимова, И.С. Родионов, И.А. Суворова, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, Х.Э. Харлампиди, И.А. Старостина, О.В. Стоянов, Я.О. Межуев, С.Л. Хурсан. Научный руководитель Н.В. Улитин поставил цель и задачи диссертации, принимал участие в обсуждении результатов и написании публикаций. В.И. Анисимова и С.Л. Хурсан консультировали автора по методами квантовой химии и молекулярной динамики, принимали участие в обсуждении результатов и написании публикаций. К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, Я.О. Межуев, И.А. Старостина, О.В. Стоянов, Х.Э. Харлампиди консультировали автора в областях синтеза, физической химии и переработки термопластичных полимеров. И.С. Родионов, А.В. Полищук, А.О. Софьин, И.А. Суворова принимали участие в визуализации результатов. И.А. Старостина, О.В. Стоянов получили экспериментальные данные, которые использовал автор диссертации для верификации результатов моделирования адгезионного взаимодействия адгезивов с субстратом с помощью методов квантовой химии и молекулярной динамики.

Личный вклад автора диссертации заключается в сборе и анализе литературных данных, реализации решения задач исследования, анализе результатов, формулировании заключения и участии в написании и подготовке публикаций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом квантовой химии (B3LYP-GD3/6-31G(d,p)) установлены активные центры адгезивов: полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полипропиленкарбоната (ППК), полиметилметакрилата (ПММА), полистирола (ПС), полипропилена (ПП), – ответственные за взаимодействие с атомом алюминия. Выявлено, что для кислородсодержащих адгезивов активными центрами выступают карбонильный (Ок) и эфирный (Оэ) атомы кислорода, для ПС – атомы углерода бензольного кольца (Сб). Для ПП активных центров не выявлено из-за отсутствия функциональных групп в его структуре. С использованием топологического анализа электронной плотности в рамках теории AIM для систем адгезив-атом алюминия установлено, что взаимодействие между адгезивами и алюминием реализуется через активные центры адгезивов, о чем свидетельствует наличие критических точек связи между атомами.

2. Проведено систематическое сравнительное исследование адгезионного взаимодействия ПЭТФ, ППК, ПММА, ПС и ПП с поверхностями окисленного ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) и гидроксильированного ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$) алюминия методом квантовой химии PBE-GD3/MOLOPT. Показано, что в системах с поверхностью $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ взаимодействие реализуется через образование связей Ок-Al, Оэ-Al и Сб-Al, тогда как в системах с поверхностью $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ доминируют водородные связи Ок-НО-Al, Оэ-НО-Al и Н-О(Н)-Al. С применением анализа PIEPA впервые количественно охарактеризованы вклады различных типов взаимодействий в общую энергию адгезионного взаимодействия. Установлено, что для систем адгезив- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ основной вклад вносят донорно-акцепторные (ΔE_{ct}) и электростатические (ΔE_{es}) взаимодействия, тогда как для систем адгезив- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ доминирующим вкладом в энергию адгезионного взаимодействия являются дисперсионные взаимодействия (ΔE_{disp}). С использованием уравнения потенциала Морзе рассчитаны силы адгезионного взаимодействия в системах адгезив- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и адгезив- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$. Показано, что максимальные значения силы адгезионного взаимодействия ($F_{max} = 101.61$ нН) достигаются в системе ПЭТФ- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что согласуется с максимальной энергией адгезионного взаимодействия. Для систем с

гидроксильной поверхностью алюминия значения силы адгезионного взаимодействия в ряду ПЭТФ-ППК-ПММА-ПС-ПП снижаются по сравнению с системами адгезив- γ - Al_2O_3 .

3. Проведено систематическое сравнительное исследование адгезионного взаимодействия ПЭТФ, ППК, ПММА, ПС и ПП с поверхностями γ - Al_2O_3 и γ - Al_2O_3 -ОН методами молекулярной динамики. Установлено, что прочность адгезионного взаимодействия с γ - Al_2O_3 определяется типом и количеством функциональных групп адгезива. Максимальная работа адгезии для ПЭТФ составляет 5.12 мДж/м^2 за счет образования связей между атомами кислорода сложноэфирных групп, атомами углерода ароматического фрагмента и атомами водорода ПЭТФ и атомами Al и O поверхности γ - Al_2O_3 . Изменение прочности адгезионного взаимодействия в ряду ПЭТФ > ППК > ПММА > ПС > ПП с поверхностью γ - Al_2O_3 согласуется с изменением числа активных центров у адгезивов. Наличие адсорбированных гидроксильных групп на окисленной поверхности алюминия снижает работу адгезии для ПЭТФ, ПММА и ПС (5.12 до 4.26 ; 3.41 до 2.88 и с 2.75 до 2.16 мДж/м^2 соответственно) за счет образования более слабых водородных связей. Для ППК работа адгезии практически не меняется (4.50 и 4.48 мДж/м^2). Для ПП, напротив, наблюдается увеличение работы адгезии (с 2.40 до 2.77 мДж/м^2), что связано с отсутствием электростатического отталкивания атомов водорода ПП от атомов алюминия и появлением новых центров образования водородных связей. Тенденция изменения рассчитанной работы адгезии для систем адгезив- γ - Al_2O_3 -ОН в ряду ППК > ПЭТФ > ПММА > ПП > ПС согласуется с экспериментальными значениями работы адгезии. Однако рассчитанные значения работы адгезии исследуемых систем адгезив- γ - Al_2O_3 и адгезив- γ - Al_2O_3 -ОН на порядок ниже экспериментальных, что объясняется отсутствием в моделях учета шероховатости поверхностей γ - Al_2O_3 и γ - Al_2O_3 -ОН, увеличивающей площадь взаимодействия и создающей механические зацепления.

Дальнейшее развитие направления исследования заключается в распространении полученных в диссертации представлений о механизме адгезионного взаимодействия термопластичных полимеров с поверхностью алюминия на другие системы адгезив-субстрат.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aydın, F. A review of recent developments in the corrosion performance of aluminium matrix composites / F. Aydın // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – V. 949. – Article 169508. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169508>.
2. Raos, G. Polymer adhesion: seeking new solutions for an old problem / G. Raos, B. Zappone // *Macromolecules*. – 2021. – V. 54, №23. – P. 10617-10644. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c01182>.
3. Temesi, T. Integrated structures from dissimilar materials: the future belongs to aluminum–polymer joints / T. Temesi, T. Czigany // *Advanced Engineering Materials*. – 2020. – V. 22, №8. – Article 2000007. <https://doi.org/10.1002/adem.202000007>.
4. Trzepieciński, T. New advances and future possibilities in forming technology of hybrid metal–polymer composites used in aerospace applications / T. Trzepieciński, S.M. Najm, M. Sbayti, H. Belhadjsalah, M. Szpunar, H.G. Lemu // *Journal of Composites Science*. – 2021. – V. 5, №8. – Article 217. <https://doi.org/10.3390/jcs5080217>.
5. Li, Y. Microstructure and properties of Ti/TiBCN coating on 7075 aluminum alloy by laser cladding / Y. Li, P. Zhang, P. Bai, L. Wu, B. Liu, Z. Zhao // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – V. 334. – P. 142-149. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.11.034>.
6. Zichil, V. Notches and fatigue on aircraft-grade aluminium alloys / V. Zichil, C.C. Grigoras, V.A. Ciubotariu // *Materials*. – 2024. – V. 17, № 18. – Article 4639. <https://doi.org/10.3390/ma17184639>.
7. *Corrosion of aluminium*. – Amsterdam: Elsevier, 2004. – 426 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044495-6.X5000-9>.
8. *Adhesion aspects of polymeric coatings* / ed. by K.L. Mittal. – Boston: Springer US, 1983. – 657 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-3658-7>.
9. Kinloch, A.J. The science of adhesion: part 1 surface and interfacial aspects / A.J. Kinloch // *Journal of Materials Science*. – 1980. – V. 15, №9. – P. 2141-2166. <https://doi.org/10.1007/BF00552302>.

10. McCafferty, E. Acid-base effects in polymer adhesion at metal surfaces / E. McCafferty // *Journal of Adhesion Science and Technology*. – 2002. – V. 16, №3. – P. 239-255. <https://doi.org/10.1163/156856102317295478>.
11. Berger, E.J. A method of determining the surface acidity of polymeric and metallic materials and its application to lap shear adhesion / E.J. Berger // *Journal of Adhesion Science and Technology*. – 1990. – V. 4, №1. – P. 373-391. <https://doi.org/10.1163/156856190X00360>.
12. Mittal, K.L. Adhesion measurement of thin films / K.L. Mittal // *Active and Passive Electronic Components*. – 1976. – V. 3, №1. – P. 21-42. <https://doi.org/10.1155/APEC.3.21>.
13. Horlemann, S. In-situ testing of bonded polymer joints by means of computed tomography / S. Horlemann, E. Kraus, B. Baudrit, M. Bastia, A. Tissen, J. Hiller, S. Zabler // *KGK Rubberpoint*. – 2015. – №10. – P. 50-55.
14. Starostina, I.A. Interaction of adhesives in metal-polymer systems in acid-base approach / I.A. Starostina, R.M. Khuzakhanov, E.V. Burdova, E.K. Sechko, O.V. Stoyanov // *Polymer Science, Series D*. – 2010. – V. 3, №1. – P. 26-31. <https://doi.org/10.1134/S1995421210010041>.
15. Kraus, E. Characterization of polymer surfaces by the use of different wetting theories regarding acid-base properties / E. Kraus, L. Orf, M. Heilig, B. Baudrit, I. Starostina, O. Stoyanov // *International Journal of Polymer Science*. – 2017. – Article 4350470. <https://doi.org/10.1155/2017/4350470>.
16. Van Oss, C.J. Energetics of cell-cell and cell-biopolymer interactions / C.J. Van Oss // *Cell Biophysics*. – 1989. – V. 14, №1. – P. 1-16. <https://doi.org/10.1007/BF02797387>.
17. Owens, D.K. Estimation of the surface free energy of polymers / D.K. Owens, R.C. Wendt // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1969. – V. 13, №8. – P. 1741-1747. <https://doi.org/10.1002/app.1969.070130815>.
18. Good, R.J. Theory of adhesive forces across interfaces / R.J. Good, M.K. Chaudhury // *Fundamentals of adhesion* / ed. by L.-H. Lee. – Boston: Springer US, 1991. – P. 137-151. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2073-7_3.

19. Van Oss, C.J. Estimation of the polar surface tension parameters of glycerol and formamide, for use in contact angle measurements on polar solids / C.J. Van Oss, R.J. Good, R.J. Busscher // *Journal of Dispersion Science and Technology*. – 1990. – V. 11, №1. – P. 75-81. <https://doi.org/10.1080/01932699008943237>.

20. Johnston, K. Hierarchical simulations of hybrid polymer–solid materials / K. Johnston, V. Harmandaris // *Soft Matter*. – 2013. – V. 9, №29. – P. 6696-6710. <https://doi.org/10.1039/c3sm50330e>.

21. Lewars, E.G. Computational chemistry: introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics / E.G. Lewars. – Cham: Springer International Publishing, 2024. – 734 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-51443-2>.

22. Cain, S.R. Adhesion of chromium, nickel, and copper to polymers containing basic functional groups / S.R. Cain, L.J. Matienzo, F. Emmi // *Metallized plastics 1* / ed. by K.L. Mittal, J.R. Susko. – Boston: Springer US, 1989. – P. 247-263. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0879-7_17.

23. David, M. A density functional theory-based investigation of adhesion of poly(butylene terephthalate) on aluminum / M. David, T. Roman, H. Nakanishi, H. Kasai, N. Ando, M. Naritomi // *Thin Solid Films*. – 2006. – V. 509, №1-2. – P. 215-217. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.09.142>.

24. Calderone, A. A theoretical study of the interfaces between aluminium and poly(ethylene terephthalate), polycaprolactone, and polystyrene / A. Calderone, R. Lazzaroni, J.-L. Brédas // *Macromolecular Theory and Simulations*. – 1998. – V. 7, №5. – P. 509-520. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3919\(19980901\)7:5%3C509::AID-MATS509%3E3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3919(19980901)7:5%3C509::AID-MATS509%3E3.0.CO;2-Z).

25. Anand, K. Chemical interactions at the Al/poly-epoxy interface rationalized by DFT calculations and a comparative XPS analysis / K. Anand, T. Duguet, J. Esvan, C. Lacaze-Dufaure // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2020. – V. 12, №51. – P. 57649-57665. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c19616>.

26. Duguet, T. DFT simulation of XPS reveals Cu/epoxy polymer interfacial bonding / T. Duguet, A. Gavrielides, J. Esvan, T. Mineva, C. Lacaze-Dufaure //

The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – V. 123, №51. – P. 30917-30925. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07772>.

27. Higuchi, C. Energy decomposition analysis of the adhesive interaction between an epoxy resin layer and a silica surface / C. Higuchi, K. Yoshizawa // *Langmuir*. – 2021. – V. 37, №28. – P. 8417-8425. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00635>.

28. Yoshizawa, K. Synergy of electrostatic and van der Waals interactions in the adhesion of epoxy resin with carbon-fiber and glass surfaces / K. Yoshizawa, T. Semoto, S. Hitaoka, C. Higuchi, Y. Shiota, H. Tanaka // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 2017. – V. 90, №5. – P. 500-505. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20160426>.

29. Yoshizawa, K. Density-functional tight-binding study on the effects of interfacial water in the adhesion force between epoxy resin and alumina surface / K. Yoshizawa, H. Murata, H. Tanaka // *Langmuir*. – 2018. – V. 34, №47. – P. 14428-14438. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b02490>.

30. Morse, P.M. Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels / P.M. Morse // *Physical Review*. – 1929. – V. 34, №1. – P. 57-64. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.34.57>.

31. Semoto, T. Molecular understanding of the adhesive force between a metal oxide surface and an epoxy resin: effects of surface water / T. Semoto, Y. Tsuji, K. Yoshizawa // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 2012. – V. 85, №6. – P. 672-678. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20120028>.

32. Higuchi, C. Molecular understanding of the adhesive interactions between silica surface and epoxy resin: effects of interfacial water / C. Higuchi, H. Tanaka, K. Yoshizawa // *Journal of Computational Chemistry*. – 2019. – V. 40, №1. – P. 164-171. <https://doi.org/10.1002/jcc.25559>.

33. Sumiya, Y. Peel adhesion strength between epoxy resin and hydrated silica surfaces: a density functional theory study / Y. Sumiya, Y. Tsuji, K. Yoshizawa // *ACS Omega*. – 2022. – V. 7, №20. – P. 17393-17400. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01544>.

34. Tsurumi, N. Elucidation of adhesive interaction between the epoxy molding compound and Cu lead frames / N. Tsurumi, Y. Tsuji, N. Masago, K. Yoshizawa //

ACS Omega. – 2021. – V. 6, №49. – P. 34173-34184. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05914>.

35. Tsuji, Y. Theoretical study on the adhesion interaction between epoxy resin including curing agent and plated gold surface / Y. Tsuji, T. Baba, N. Tsurumi, H. Murata, N. Masago, K. Yoshizawa // Langmuir. – 2021. – V. 37, №13. – P. 3982-3995. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00285>.

36. Lee, L.-H. Relevance of the density-functional theory to acid-base interactions and adhesion in solids / L.-H. Lee // Journal of Adhesion Science and Technology. – 1991. – V. 5, №1. – P. 71-92. <https://doi.org/10.1163/156856191X00837>.

37. Nakamura, S. Role of hydrogen-bonding and OH- π interactions in the adhesion of epoxy resin on hydrophilic surfaces / S. Nakamura, Y. Tsuji, K. Yoshizawa // ACS Omega. – 2020. – V. 5, №40. – P. 26211-26219. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03798>.

38. Fedorov, D.G. Pair interaction energy decomposition analysis / D.G. Fedorov, K. Kitaura // Journal of Computational Chemistry. – 2007. – V. 28, №1. – P. 222-237. <https://doi.org/10.1002/jcc.20496>.

39. Kitaura, K. A new energy decomposition scheme for molecular interactions within the Hartree-Fock approximation / K. Kitaura, K. Morokuma // International Journal of Quantum Chemistry. – 1976. – V. 10, №2. – P. 325-340. <https://doi.org/10.1002/qua.560100211>.

40. Kitaura, K. Fragment molecular orbital method: an approximate computational method for large molecules / K. Kitaura, E. Ikeo, T. Asada, T. Nakano, M. Uebayasi // Chemical Physics Letters. – 1999. – V. 313, №3-4. – P. 701-706. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)00874-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)00874-X).

41. Schmidt, M.W. General atomic and molecular electronic structure system / M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery // Journal of Computational Chemistry. – 1993. – V. 14, №11. – P. 1347-1363. <https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>.

42. Tadmor, E.B. Modeling materials: continuum, atomistic and multiscale techniques / E.B. Tadmor, R.E. Miller. – Cambridge: Cambridge University Press, 2011. – 786 p. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139003582>.

43. Heydari, M. A molecular dynamics study on the role of oxygen-containing functional groups on the adhesion of polymeric films to the aluminum surface / M. Heydari, F. Sharif, M. Ebrahimi // *Fluid Phase Equilibria*. – 2021. – V. 536. – Article 112966. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2021.112966>.

44. Nakamura, S. Molecular dynamics study on the thermal aspects of the effect of water molecules at the adhesive interface on an adhesive structure / S. Nakamura, Y. Tsuji, K. Yoshizawa // *Langmuir*. – 2021. – V. 37, №50. – P. 14724-14732. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c02653>.

45. Sharma, A. A molecular dynamics study of adhesion of polyvinyl-chloride coatings to the aluminum surface / A. Sharma, S. Sharma // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2022. – V. 1248, №1. – Article 012062. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1248/1/012062>.

46. Компания АО «Экопэт»: крупнейший завод по производству полиэтилентерефталата в России и Европе [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://eko.pet/>, свободный (дата обращения: 10.02.2026).

47. Luinstra, G.A. Material properties of poly(propylene carbonates) / G.A. Luinstra, E. Borchardt // *Synthetic biodegradable polymers* / ed. by B. Rieger et al. – Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2011. – P. 29-48. https://doi.org/10.1007/12_2011_126.

48. ОАО «Дзержинское оргстекло»: производство оргстекла [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://ruspolyplast.ru/site.php?id=2074/>, свободный (дата обращения: 12.01.2026).

49. ПАО «Нижекамскнефтехим»: производство полистирола общего назначения марка 95FM [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://shop.sibur.ru/catalog/polistirol/polistirol_obshchego_naznacheniya/polistirol_obshchego_naznacheniya_marka_95fm_1182574/, свободный (дата обращения: 14.02.2026).

50. ООО «ЗапСибНефтехим»: каталог полиолефинов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://shop.sibur.ru/catalog/poliolefiny/>, свободный (дата обращения: 10.02.2026).

51. Gaussian 16, Revision C.01, Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A.V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H.P.; Ortiz, J.V.; Izmaylov, A.F.; Sonnenberg, J.L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V.G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J.A., Jr.; Peralta, J.E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.J.; Heyd, J.J.; Brothers, E.N.; Kudin, K.N.; Staroverov, V.N.; Keith, T.A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.P.; Burant, J.C.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J.M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J.W.; Martin, R.L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J.B.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

52. Becke, A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A.D. Becke // *The Journal of Chemical Physics*. – 1993. – V. 98, №7. – P. 5648-5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>.

53. Lee, C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R.G. Parr // *Physical Review B*. – 1988. – V. 37, №2. – P. 785-789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>.

54. Frisch, M.J. Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets / M.J. Frisch, J.A. Pople, J.S. Binkley // *The Journal of Chemical Physics*. – 1984. – V. 80, №7. – P. 3265-3269. <https://doi.org/10.1063/1.447079>.

55. Grimme, S. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu / S. Grimme,

J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg // *The Journal of Chemical Physics*. – 2010. – V. 132, №15. – Article 154104. <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.

56. Reed, A.E. Natural population analysis / A.E. Reed, R.B. Weinstock, F. Weinhold // *The Journal of Chemical Physics*. – 1985. – V. 83, №2. – P. 735-746. <https://doi.org/10.1063/1.449486>.

57. Bader, R.F.W. A quantum theory of molecular structure and its applications / R.F.W. Bader // *Chemical Reviews*. – 1991. – V. 91, №5. – P. 893-928. <https://doi.org/10.1021/cr00005a013>.

58. Lu, T. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer / T. Lu, F. Chen // *Journal of Computational Chemistry*. – 2012. – V. 33, №5. – P. 580-592. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>.

59. Humphrey, W. VMD: visual molecular dynamics / W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten // *Journal of Molecular Graphics*. – 1996. – V. 14, №1. – P. 33-38. [https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5).

60. Davey, W.P. Precision measurements of the lattice constants of twelve common metals / W.P. Davey // *Physical Review*. – 1925. – V. 25, №6. – P. 753-761. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.25.753>.

61. Loyola, C. Atomistic study of vibrational properties of γ -Al₂O₃ / C. Loyola, E. Menéndez-Proupin, G. Gutiérrez // *Journal of Materials Science*. – 2010. – V. 45, №18. – P. 5094-5100. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4477-5>.

62. Kovarik, L. High temperature transition aluminas in δ -Al₂O₃/ θ -Al₂O₃ stability range: review / L. Kovarik, M. Bowden, J. Szanyi // *Journal of Catalysis*. – 2021. – V. 393. – P. 357-368. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.10.009>.

63. Santos, P.S. Standard transition aluminas. Electron microscopy studies / P.S. Santos, H.S. Santos, S.P. Toledo // *Materials Research*. – 2000. – V. 3, №4. – P. 104-114. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392000000400003>.

64. Matulis, V.E. DFT study of NO reduction process on Ag/ γ -Al₂O₃ catalyst: some aspects of mechanism and catalyst structure / V.E. Matulis, E.G. Ragoyja, O.A. Ivashkevich, D.A. Lyakhov, D. Michels // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2021. – V. 125, №1. – P. 419-426. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08417>.

65. Krokidis, X. Theoretical study of the dehydration process of boehmite to γ -alumina / X. Krokidis, P. Raybaud, A.-E. Gobichon, B. Rebours, P. Euzen, H. Toulhoat // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2001. – V. 105, №22. – P. 5121-5130. <https://doi.org/10.1021/jp0038310>.

66. Digne, M. Use of DFT to achieve a rational understanding of acid-basic properties of γ -alumina surfaces / M. Digne // *Journal of Catalysis*. – 2004. – V. 226, №1. – P. 54-68. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.04.020>.

67. Kühne, T.D. CP2K: an electronic structure and molecular dynamics software package - Quickstep: efficient and accurate electronic structure calculations / T.D. Kühne, M. Iannuzzi, M. Del Ben et al. // *The Journal of Chemical Physics*. – 2020. – V. 152, №19. – Article 194103. <https://doi.org/10.1063/5.0007045>.

68. VandeVondele, J. Quickstep: fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach / J. VandeVondele, M. Krack, F. Mohamed, M. Parrinello, T. Chassaing, J. Hutter // *Computer Physics Communications*. – 2005. – V. 167, №2. – P. 103-128. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2004.12.014>.

69. Perdew, J.P. Generalized gradient approximation made simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Physical Review Letters*. – 1996. – V. 77, №18. – P. 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.

70. VandeVondele, J. Large scale condensed matter calculations using the Gaussian and augmented plane waves method / J. VandeVondele, M. Iannuzzi, J. Hutter // *Computer simulations in condensed matter systems* / ed. by M. Ferrario et al. – Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2006. – P. 287-314. https://doi.org/10.1007/3-540-35273-2_8.

71. VandeVondele, J. Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phases / J. VandeVondele, J. Hutter // *The Journal of Chemical Physics*. – 2007. – V. 127, №11. – Article 114105. <https://doi.org/10.1063/1.2770708>.

72. Hartwigsen, C. Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn / C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter // *Physical Review B*. – 1998. – V. 58, №7. – P. 3641-3662. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.3641>.

73. Goedecker, S. Separable dual-space Gaussian pseudopotentials / S. Goedecker, M. Teter, J. Hutter // *Physical Review B*. – 1996. – V. 54, №3. – P. 1703-1710. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.1703>.

74. Krack, M. Pseudopotentials for H to Kr optimized for gradient-corrected exchange-correlation functionals / M. Krack // *Theoretical Chemistry Accounts*. – 2005. – V. 114, №1-3. – P. 145-152. <https://doi.org/10.1007/s00214-005-0655-y>.

75. Xia, Y. Sequestration of gaseous Hg⁰ by sphalerite with Fe substitution: performance, mechanism, and structure-activity relationship / Y. Xia, G. Wei, X. Liang, J. Zhu, H. Xian, X. Su, H. He, R. Zhu // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – V. 123, №5. – P. 2828-2836. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08651>.

76. VandeVondele, J. An efficient orbital transformation method for electronic structure calculations / J. VandeVondele, J. Hutter // *The Journal of Chemical Physics*. – 2003. – V. 118, №10. – P. 4365-4369. <https://doi.org/10.1063/1.1543154>.

77. Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics / S. Plimpton // *Journal of Computational Physics*. – 1995. – V. 117, №1. – P. 1-19. <https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>.

78. Stukowski, A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the open visualization tool / A. Stukowski // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. – 2010. – V. 18, №1. – Article 015012. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012>.

79. Yan, X. Excellent heat transfer and phase transformation performance of erythritol/graphene composite phase change materials / X. Yan, H. Zhao, Y. Feng, L. Qiu, L. Lin, X. Zhang, T. Ohara // *Composites Part B: Engineering*. – 2022. – V. 228. – Article 109435. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109435>.

80. Hadipeykani, M. A molecular dynamics simulation of the glass transition temperature and volumetric thermal expansion coefficient of thermoset polymer based epoxy nanocomposite reinforced by CNT: a statistical study / M. Hadipeykani,

F. Aghadavoudi, D. Toghraie // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. – 2020. – V. 546. – Article 123995. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2019.123995>.

81. Luo, L. Molecular dynamics analysis of oxidative aging effects on thermodynamic and interfacial bonding properties of asphalt mixtures / L. Luo, L. Chu, T.F. Fwa // *Construction and Building Materials*. – 2021. – V. 269. – Article 121299. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121299>.

82. Kumar, A. A review on the mechanical and thermal properties of graphene and graphene-based polymer nanocomposites: understanding of modelling and MD simulation / A. Kumar, K. Sharma, A.R. Dixit // *Molecular Simulation*. – 2020. – V. 46, №2. – P. 136-154. <https://doi.org/10.1080/08927022.2019.1680844>.

83. Zhang, S. Toward the prediction and control of glass transition temperature for donor–acceptor polymers / S. Zhang, A. Alesadi, M. Selivanova et al. // *Advanced Functional Materials*. – 2020. – V. 30, №27. – Article 2002221. <https://doi.org/10.1002/adfm.202002221>.

84. Reynolds, M. Chain-length-dependent correlated molecular motion in polymers / M. Reynolds, D.L. Baker, P.D. Olmsted, J. Mattsson // *Physical Review Letters*. – 2025. – V. 135, №21. – Article 218101. <https://doi.org/10.1103/p5r4-2g4q>.

85. Veld, P.J. in't. Enhanced Monte Carlo: a multi-purpose modular and easily extend-able solution to molecular and mesoscale simulations / P.J. in't Veld. – 2011.

86. In 'T Veld, P.J. Temperature-dependent elasticity of a semicrystalline interphase composed of freely rotating chains / P.J. In 'T Veld, G.C. Rutledge // *Macromolecules*. – 2003. – V. 36, №19. – P. 7358-7365. <https://doi.org/10.1021/ma0346658>.

87. Sun, H. An ab initio CFF93 all-atom force field for polycarbonates / H. Sun, S.J. Mumby, J.R. Maple, A.T. Hagler // *Journal of the American Chemical Society*. – 1994. – V. 116, №7. – P. 2978-2987. <https://doi.org/10.1021/ja00086a030>.

88. Alzate-Vargas, L. Uncertainties in the predictions of thermo-physical properties of thermoplastic polymers via molecular dynamics / L. Alzate-Vargas, M.E. Fortunato, B. Haley, C. Li, C.M. Colina, A. Strachan // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. – 2018. – V. 26, №6. – Article 065007. <https://doi.org/10.1088/1361-651X/aace68>.

89. Sun, Y. Molecular dynamics simulation of cross-linked epoxy resin and its interaction energy with graphene under two typical force fields / Y. Sun, L. Chen, L. Cui, Y. Zhang, X. Du // *Computational Materials Science*. – 2018. – V. 143. – P. 240-247. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.11.007>.

90. Kumar, H. Introduction to molecular dynamics simulation / H. Kumar, P.K. Maiti // *Computational statistical physics* / ed. by S.B. Santra, P. Ray. – Gurgaon: Hindustan Book Agency, 2011. – P. 161-197. https://doi.org/10.1007/978-93-86279-50-7_6.

91. Swope, W.C. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters / W.C. Swope, H.C. Andersen, P.H. Berens et al. // *J. Chem. Phys.* – 1982. – V. 76. – № 1. – P. 637-649.

92. Wang, X. The Lennard-Jones potential: when (not) to use it / X. Wang, S. Ramírez-Hinestrosa, J. Dobnikar, D. Frenkel // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2020. – V. 22, №19. – P. 10624-10633. <https://doi.org/10.1039/C9CP05445F>.

93. Heinz, H. Accurate simulation of surfaces and interfaces of face-centered cubic metals using 12-6 and 9-6 Lennard-Jones potentials / H. Heinz, R.A. Vaia, B.L. Farmer, R.R. Naik // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112, №44. – P. 17281-17290. <https://doi.org/10.1021/jp801931d>.

94. Lim, T.-C. Alignment of Buckingham parameters to generalized Lennard-Jones potential functions / T.-C. Lim // *Zeitschrift für Naturforschung A*. – 2009. – V. 64, №3-4. – P. 200-204. <https://doi.org/10.1515/zna-2009-3-406>.

95. Thompson, A.B. Density of amorphous polyethylene terephthalate / A.B. Thompson, D.W. Woods // *Nature*. – 1955. – V. 176, №4471. – P. 78-79. <https://doi.org/10.1038/176078b0>.

96. *Polymer data handbook* / ed. by J.E. Mark. – 2nd ed. – New York: Oxford University Press, 2009. – 1280 p. <https://doi.org/10.1093/oso/9780195181012.001.0001>.

97. Dewapriya, M.A.N. Energy absorption mechanisms of nanoscopic multilayer structures under ballistic impact loading / M.A.N. Dewapriya, R.E. Miller //

Computational Materials Science. – 2021. – V. 195. – Article 110504. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110504>.

98. Kirkpatrick, S. Optimization by simulated annealing / S. Kirkpatrick, C.D. Gelatt, M.P. Vecchi // Science. – 1983. – V. 220, №4598. – P. 671-680. <https://doi.org/10.1126/science.220.4598.671>.

99. Heinz, H. Thermodynamically consistent force fields for the assembly of inorganic, organic, and biological nanostructures: the INTERFACE force field / H. Heinz, T.-J. Lin, R.K. Mishra, F.S. Emami // Langmuir. – 2013. – V. 29, №6. – P. 1754-1765. <https://doi.org/10.1021/la3038846>.

100. Jewett, A.I. Moltemplate: a tool for coarse-grained modeling of complex biological matter and soft condensed matter physics / A.I. Jewett et al. // Journal of Molecular Biology. – 2021. – V. 433, №11. – Article 166841. <https://doi.org/10.1016/j.jmb.2021.166841>.

101. Oliveira, M.P. Influence of the Lennard-Jones combination rules on the simulated properties of organic liquids at optimal force-field parametrization / M.P. Oliveira, P.H. Hünenberger // Journal of Chemical Theory and Computation. – 2023. – V. 19, №7. – P. 2048-2063. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.2c01170>.

102. Li, J. Effect of aggregate crystalline surface anisotropy on asphalt–aggregate interface interaction based on molecular dynamics / J. Li, L. He // Applied Sciences. – 2024. – V. 14, №24. – Article 11969. <https://doi.org/10.3390/app142411969>.

103. Ulitin, N.V. Acid-base properties and modeling by quantum chemistry of adhesion interactions at the interface of thermoplastic-aluminum systems / N.V. Ulitin, V.I. Anisimova, A.A. Baldinov, I.A. Suvorova, D.A. Shiyan, K.A. Tereshchenko, I.A. Starostina, S.L. Khursan, Y.O. Mezhuev, K.E. Kharlampidi, O.V. Stoyanov // International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2024. – V. 132. – Article 103692. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2024.103692>.

104. Балдинов, А.А. Влияние гидроксирования поверхности окисленного алюминия на механизм адгезионного взаимодействия с полярным и неполярным полимерами: моделирование методами молекулярной динамики / А.А. Балдинов, Н.В. Улитин, В.И. Анисимова, И.С. Родионов, К.А. Терещенко, И.А. Старостина,

О.В. Стоянов // Вестник технологического университета. – 2026. – Т. 29, №2. – С. 42-55. https://doi.org/10.55421/3034-4689_2026_29_2_42.

105. Балдинов, А.А. Анализ адгезионного взаимодействия полиэтилентерефталата с поверхностью окисленного алюминия с позиций молекулярной динамики: модель полиэтилентерефталата / А.А. Балдинов, Н.В. Улитин, В.И. Анисимова, И.С. Родионов, И.А. Суворова // II Всероссийская конференция с международным участием «Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий (Материаловедение–2025)» (Казань, Казанский национальный исследовательский технологический университет, 27-28 марта 2025 г.): сборник трудов. – Казань: КНИТУ, 2025. – С. 301-308.

106. Балдинов, А.А. Теоретическое обоснование адгезионных взаимодействий в системах термопласт-алюминий: квантовая химия и молекулярная динамика / А.А. Балдинов, Н.В. Улитин, В.И. Анисимова, И.С. Родионов, И.А. Суворова, Д.А. Шиян, К.А. Терещенко, А.В. Полищук, А.О. Софьин, И.А. Старостина, О.В. Стоянов // IV Всероссийская научная конференция (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Казань, Казанский национальный исследовательский технологический университет, 23-26 сентября 2024 г.) : материалы конференции. – Казань: КНИТУ, 2024. – С. 152-154.

107. Baldinov, A.A. Density functional theory substantiation of adhesive interactions between thermoplastics and carbon steel / A.A. Baldinov, V.I. Anisimova, I.S. Rodionov, N.V. Ulitin, D.A. Shiyan, I.A. Suvorova, A.O. Sof'in, K.A. Tereshchenko, I.A. Starostina, O.V. Stoyanov // *Doklady Physical Chemistry*. – 2025. – V. 520. – №2. – P. 52-56. <https://doi.org/10.1134/S0012501625600585>.

108. Mantina, M. Consistent van der Waals radii for the whole main group / M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero, C.J. Cramer, D.G. Truhlar // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2009. – V. 113, №19. – P. 5806-5812. <https://doi.org/10.1021/jp8111556>.

109. Cordero, B. Covalent radii revisited / B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats et al. // Dalton Transactions. – 2008. – №21. – P. 2832-2838. <https://doi.org/10.1039/b801115j>.

110. Балдинов, А.А. Моделирование адгезионных взаимодействий на границе раздела в системах полиэтилентерефталат-алюминий и полипропилен-алюминий / А.А. Балдинов, В.И. Анисимова, , И.А. Суворова, Н.В. Улитин, И.С. Родионов, Д.А. Шиян, К.А. Терещенко, Х.Э. Харлампида, И.А. Старостина, О.В. Стоянов // I Всероссийская научная конференция с международным участием «Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии» (Казань, Казанский национальный исследовательский технологический университет, 20-23 ноября 2023 г.): материалы конференции. – Казань: КНИТУ, 2023. – С. 116-117.

111. Балдинов, А.А. Экспериментальное и теоретическое исследование адгезионного взаимодействия в системах термопласт-алюминий: кислотные свойства и квантовая химия / А.А. Балдинов, В.И. Анисимова, И.С. Родионов, Н.В. Улитин, И.А. Суворова, А.В. Полищук, Д.А. Шиян, К.А. Терещенко, И.А. Старостина, О.В. Стоянов, А.О. Софьин // IX Всероссийская (заочная) научная конференция «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (Уфа, Уфимский университет науки и технологий, 3-4 июня 2024 г.): материалы конференции. – Уфа: УУНиТ, 2024. – С. 57.

112. Sandrin, L. X-ray photoelectron spectroscopy studies of the evaporated aluminum/corona-treated polyethylene terephthalate interface / L. Sandrin, E. Sacher // Applied Surface Science. – 1998. – V. 135, №1-4. – P. 339-349. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(98\)00302-X](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(98)00302-X).

113. CRC handbook of chemistry and physics / ed. by W.M. Haynes. – Boca Raton: CRC Press, 2014. – 2664 p. <https://doi.org/10.1201/b17118>.

114. Khaled, K.F. Electrochemical and molecular dynamics simulation studies on the corrosion inhibition of aluminum in molar hydrochloric acid using some imidazole

derivatives / K.F. Khaled, M.A. Amin // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2009. – V. 39, №12. – P. 2553-2568. <https://doi.org/10.1007/s10800-009-9951-x>.

115. Балдинов, А.А. АИМ-анализ систем полиэтилентерефталат-алюминий и полипропилен-алюминий / А.А. Балдинов, Н.В. Улитин, В.И. Анисимова, И.С. Родионов, И.А. Суворова, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, О.В. Стоянов, И.А. Старостина, Х.Э. Харлампики // Международная научная конференция посвященная 125-летию профессора Кудайбергена Жубанова «Актуальные вопросы естествознания и функциональные полимеры для фармацевтики, нефтяной промышленности, экологии, био- и нанотехнологии» (Актобе, Актюбинский региональный университет имени К. Жубанова, 9-10 апреля 2024 г.): материалы конференций. – Актобу: АРУ имени К. Жубанова, 2024. – С. 126-128.

116. Bader, R.F.W. Properties of atoms in molecules: atomic volumes / R.F.W. Bader, M.T. Carroll, J.R. Cheeseman, C. Chang // *Journal of the American Chemical Society*. – 1987. – V. 109, №26. – P. 7968-7979. <https://doi.org/10.1021/ja00260a006>.

117. Koch, U. Characterization of C-H-O hydrogen bonds on the basis of the charge density / U. Koch, P.L.A. Popelier // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1995. – V. 99, №24. – P. 9747-9754. <https://doi.org/10.1021/j100024a016>.

118. Родионов, И.С. Парциальная плотность состояний орбиталей в системах термопласт-алюминий / И.С. Родионов, В.И. Анисимова, А.А. Балдинов, Н.В. Улитин, И.А. Суворова, А.В. Полищук, Д.А. Шиян, К.А. Терещенко, И.А. Старостина, О.В. Стоянов, А.О. Софьин // IX Всероссийская (заочная) научная конференция «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (Уфа, Уфимский университет науки и технологий, 3-4 июня 2024 г.): материалы конференции. – Уфа: УУНиТ, 2024. – С. 70.

119. Суворова, И.А. Адгезионные взаимодействия между поверхностями термопласта и алюминия: метод Э. Бергер, потенциал Морзе / И.А. Суворова, А.А. Балдинов, В.И. Анисимова, Н.В. Улитин, И.С. Родионов, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, Х.Э. Харлампики, И.А. Старостина, О.В. Стоянов // I Всероссийская

научная конференция с международным участием «Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии» (Казань, Казанский национальный исследовательский технологический университет, 20-23 ноября 2023 г.): материалы конференции. – Казань: КНИТУ, 2023. – С. 172-173.

120. Анисимова, В.И. Анализ разложения энергии парного взаимодействия в системах термопласт-алюминий / В.И. Анисимова, А.А. Балдинов, И.С. Родионов, Н.В. Улитин, И.А. Суворова, А.В. Полищук, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, И.А. Старостина, О.В. Стоянов, А.О. Софьин // IX Всероссийская (заочная) научная конференция «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (Уфа, Уфимский университет науки и технологий, 3-4 июня 2024 г.): материалы конференции. – Уфа: УУНиТ, 2024. – С. 48.

121. Анисимова, В.И. Адгезионные взаимодействия в системах полиэтилентерефталат- γ - Al_2O_3 и полипропилен- γ - Al_2O_3 : кислотно-основные свойства, квантово-химическое моделирование / В.И. Анисимова, А.А. Балдинов, И.А. Суворова, Н.В. Улитин, И.С. Родионов, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, Х.Э. Харлампида, И.А. Старостина, О.В. Стоянов // I Всероссийская научная конференция с международным участием «Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии» (Казань, Казанский национальный исследовательский технологический университет, 20-23 ноября 2023 г.): материалы конференции. – Казань: КНИТУ, 2023. – С. 114-115.

122. Chen, D. Glass transition temperature of copolyesters of PET, PEN and PHB as determined by dynamic mechanical analysis / D. Chen, H.G. Zachmann // *Polymer*. – 1991. – V. 32, №9. – P. 1612-1621. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(91\)90396-Z](https://doi.org/10.1016/0032-3861(91)90396-Z).

123. Eriksson, M. Influence of drying procedure on glass transition temperature of PMMA based nanocomposites / M. Eriksson, H. Goossens, T. Peijs // *Nanocomposites*. – 2015. – V. 1, №1. – P. 36-45. <https://doi.org/10.1179/2055033214Y.0000000005>.

124. Chen, J. The glass-transition temperature of supported PMMA thin films with hydrogen bond/plasmonic interface / J. Chen, J. Li, L. Xu, W. Hong, Y. Yang, X. Chen // *Polymers*. – 2019. – V. 11, №4. – Article 601. <https://doi.org/10.3390/polym11040601>.

125. Grohens, Y. Tacticity and surface chemistry effects on the glass transition temperature of thin supported PMMA films / Y. Grohens, L. Hamon, P. Carriere, Y. Holl, J. Schultz // MRS Proceedings. – 2000. – V. 629. – FF1.7. <https://doi.org/10.1557/PROC-629-FF1.7>.

126. Huang, C.-L. Effect of tacticity on viscoelastic properties of polystyrene / C.-L. Huang, Y.-C. Chen, T.-J. Hsiao, J.-C. Tsai, C. Wang // Macromolecules. – 2011. – V. 44, №15. – P. 6155-6161. <https://doi.org/10.1021/ma200695c>.

127. Yu, X. Molecular dynamics study on glass transitions in atactic-polypropylene bulk and freestanding thin films / X. Yu, R. Wu, X. Yang // The Journal of Physical Chemistry B. – 2010. – V. 114, №15. – P. 4955-4963. <https://doi.org/10.1021/jp910245k>.