

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

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Казань – 2026

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор,  
**Улитин Николай Викторович**

**Официальные оппоненты:** **Седов Игорь Алексеевич**  
доктор химических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, ведущий научный сотрудник;

**Овчинников Михаил Юрьевич**  
кандидат химических наук, Уфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, лаборатория химической физики, старший научный сотрудник

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится «02» июля 2026 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.01, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68, зал заседаний ученого совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «КНИТУ» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=586855>.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2026 года.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.2.312.01, кандидат химических наук, доцент



Николаева Екатерина Валерьевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### 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-основной 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-основной подход, введя понятие приведенного параметра  $\Delta D$ . Этот параметр представляет собой абсолютную разность параметров кислотности адгезива (полимера) и субстрата (металла) и служит мерой кислотно-основного взаимодействия. Чем выше значение  $\Delta D$ , 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 поверхности 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 дальнодействующей 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 гидроксидированной 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 гидроксидированного 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 гидроксильной 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  $\Delta E_{es}$ , обменного отталкивания  $\Delta E_{ex}$ , переноса заряда  $\Delta E_{ct}$  и дисперсионных  $\Delta E_{disp}$ ) 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  $\Delta D$ , 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, PIEA) 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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

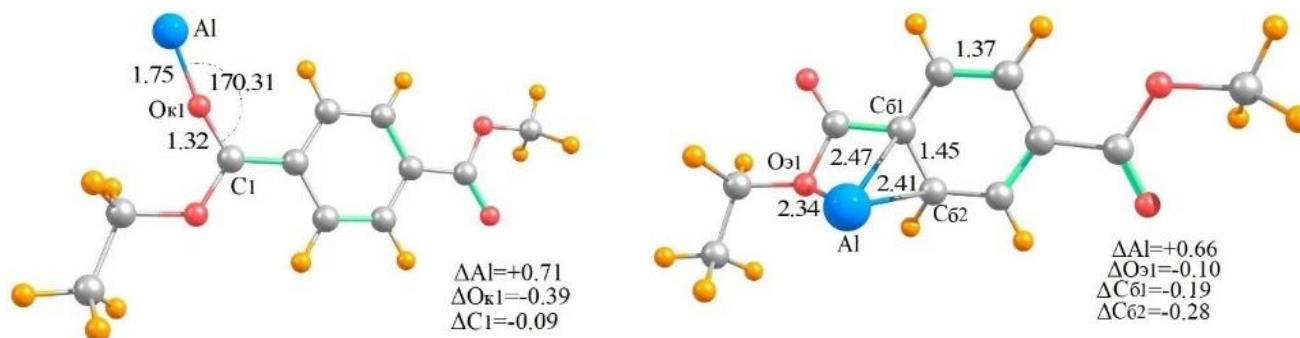
**В главе 1** рассмотрена роль адгезионного взаимодействия в промышленности и обоснована актуальность исследования адгезионного взаимодействия полимеров с алюминием. Проанализированы основные теории адгезии: механическая, электронная, диффузионная, адсорбционная. Систематизированы экспериментальные методы определения кислотно-основных свойств поверхностей (метод Э. Бергер, теория ван Осса-Чодери-Гуда). 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

**В главе 2** представлены методы исследования адгезионного взаимодействия адгезивов (полиэтилентерефталата, полипропиленкарбоната, полиметилметакрилата, полистирола и полипропилена) 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.

Все экспериментальные данные по определению кислотно-основных свойств поверхностей получены И.А. Старостиной, О.В. Стояновым. Эти данные автор диссертации использовал для верификации результатов моделирования адгезионного взаимодействия адгезивов с субстратом с помощью методов квантовой химии и молекулярной динамики.

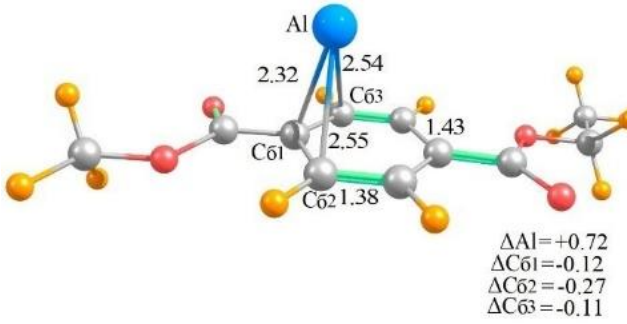
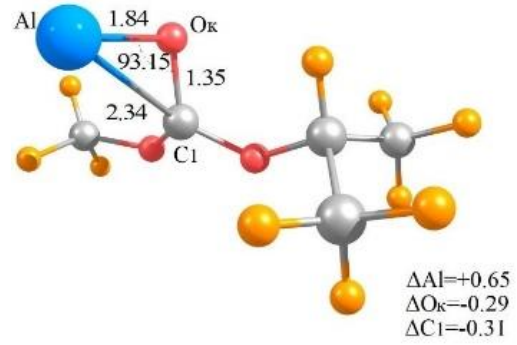
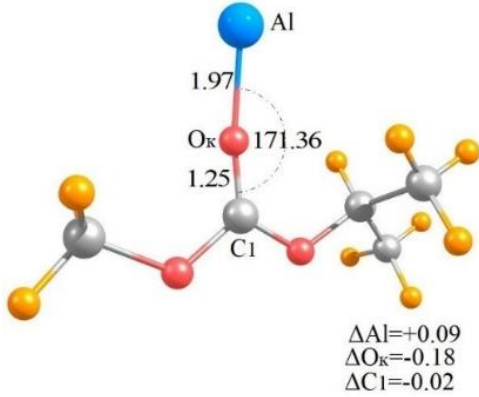
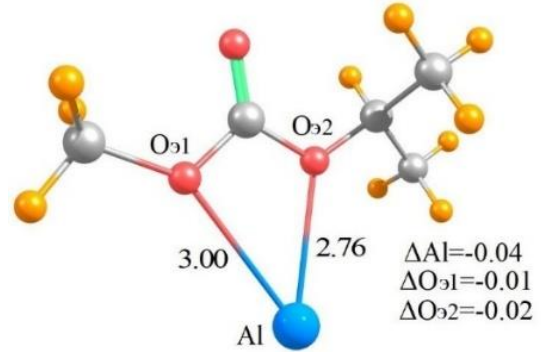
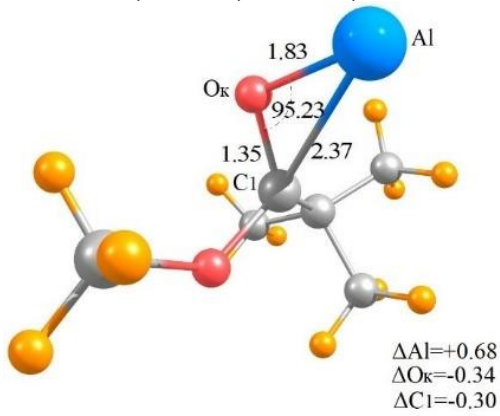
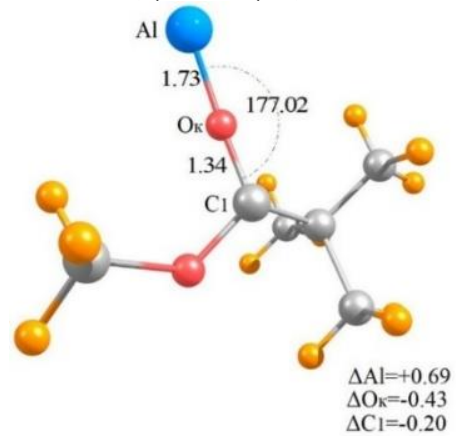
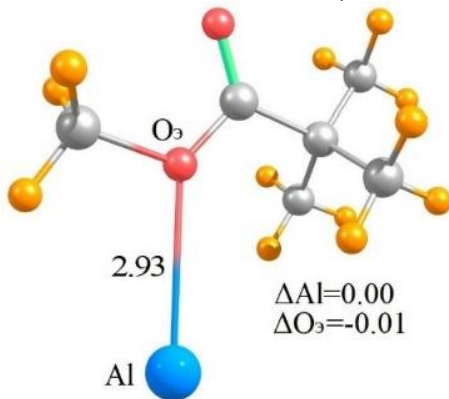
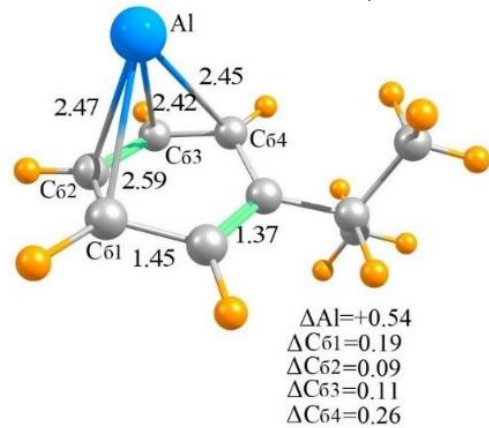
**В главе 3** представлены результаты квантово-химического исследования адгезионного взаимодействия полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полипропиленкарбоната (ППК), полиметилметакрилата (ПММА), полистирола (ПС) и полипропилена (ПП) с атомом алюминия, а также с окисленной ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и гидроксильной ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ ) поверхностями алюминия.

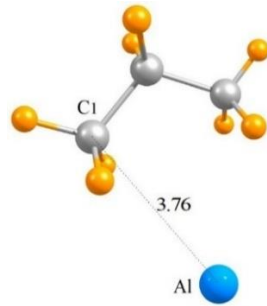
Методом B3LYP-GD3/6-31G(d,p) установлено, что активными центрами адгезионного взаимодействия в системах адгезив-атом Al у адгезивов ПЭТФ являются атомы карбонильного (Ок), эфирного кислорода (Оэ) и углероды ароматического фрагмента (Сб), у ППК, ПММА это атомы карбонильного и эфирного кислорода, у ПС атомы углерода бензольного кольца. В ПП активных центров не обнаружено, в силу отсутствия функциональных групп (рис. 1а-м).



(а) ПЭТФ(О<sub>к</sub>-180°)-Al

(б) ПЭТФ(С<sub>б</sub>-O<sub>э</sub>)-Al

(б) ПЭТФ(C<sub>6</sub>)-Al(г) ППК(O<sub>κ</sub>-90°)-Al(д) ППК(O<sub>κ</sub>-180°)-Al(е) ППК(O<sub>3</sub>)-Al(ж) ПММА(O<sub>3</sub>-90°)-Al(з) ПММА(O<sub>3</sub>-180°)-Al(к) ПММА(O<sub>3</sub>)-Al(л) РС(C<sub>6</sub>)-Al



(м) ПП-АI

Рис. 1. Оптимизированные структуры адгезив-АI (B3LYP-GD3/6-31G(d,p), (длины связей в Å, изменение зарядов в e). Цветовой код: синий – алюминий

Для доказательства образованных связей использовали анализ атомы в молекуле (AIM). Наличие критических точек связей между атомом адгезива и алюминия, свидетельствовало об образовании связей между ними (рис. 2).

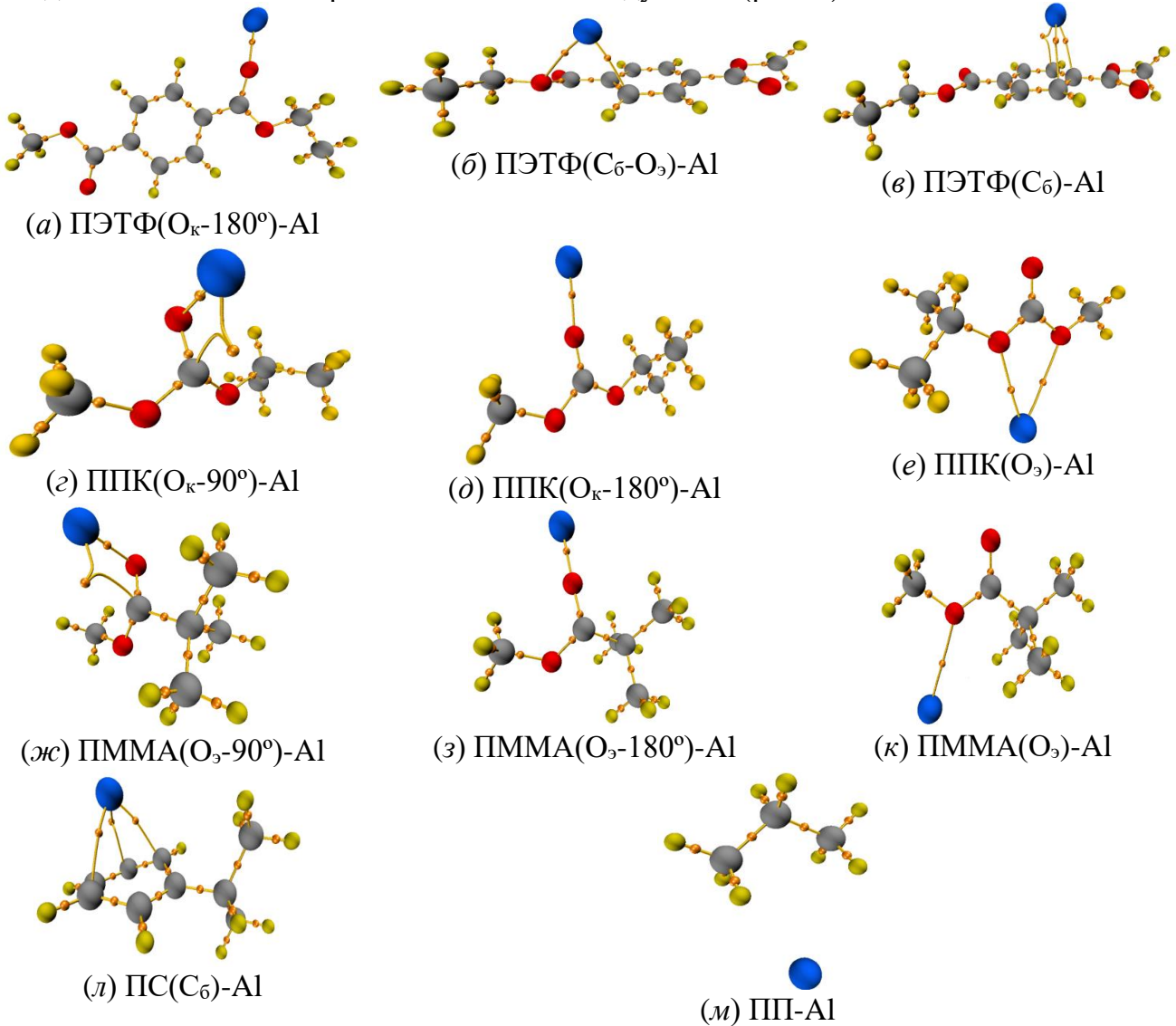


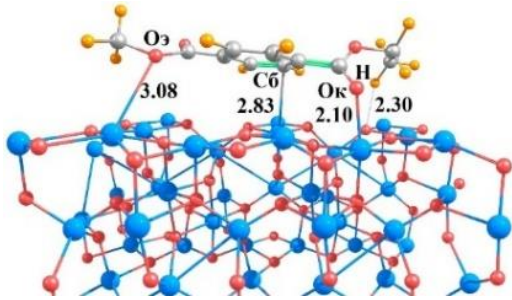
Рис. 2. Графики топологического анализа адгезив-АI. Оранжевые сферы – критические точки связи (BCP). Желтые линии – путь связи. Цветовой код атомов: серый – углерод, желтый – водород, красный – кислород, синий – алюминий. Визуализатор – VMD

В ходе AIM анализа определены топологические параметры образованных систем (табл. 1). Параметры электронной плотности и лапласиана электронной плотности для связей через карбонильный атом кислорода ( $\rho = 0.0517-0.0716$  а.е.,  $\nabla^2\rho = -0.5169...-0.7140$  а.е.) свидетельствуют о промежуточном характере связей – более прочных, чем водородные, но менее ковалентных, чем типичные химические связи (табл. 1).

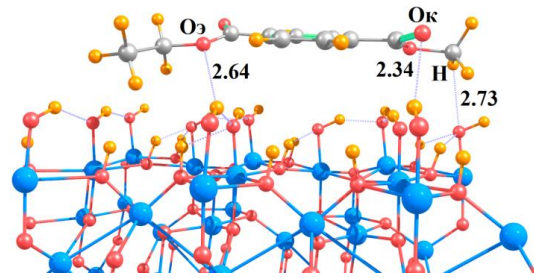
Табл. 1. AIM-анализ систем адгезив-Аl в ВСР. Все параметры рассчитываются в единицах а.е.

Взаимодействие	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$V(\mathbf{r})$	$G(\mathbf{r})$	$H(\mathbf{r})$
ПЭТФ( $O_k-180^\circ$ )	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
ПЭТФ( $O_3$ )- $C_1$	0.0338	-0.0343	-0.0267	0.0176	-0.0091
ППК( $O_k-90^\circ$ )- $O_k$	0.0617	-0.5169	-0.1206	0.1249	0.0043
ППК( $O_k-90^\circ$ )- $C_1$	0.0168	-0.0056	-0.0066	0.0040	-0.0026
ППК( $O_k-180^\circ$ )	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( $O_k-90^\circ$ )- $O_k$	0.0536	-0.5934	-0.1258	0.1308	0.0050
ПММА( $O_k-90^\circ$ )- $C_1$	0.0181	-0.0054	-0.0078	0.0046	-0.0032
ПММА( $O_k-180^\circ$ )	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

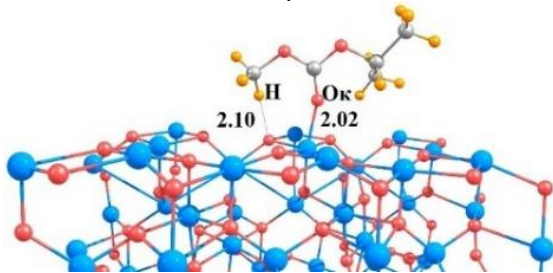
Проведено систематическое сравнительное исследование адгезионного взаимодействия исследуемых адгезивов с поверхностями  $\gamma-Al_2O_3$  и  $\gamma-Al_2O_3-OH$  методом РВЕ-GD3/MOLOPT. В системе ПЭТФ с окисленной поверхностью алюминия наблюдается образование связей  $O_k-Al$ ,  $O_3-Al$  и  $C_6-Al$  (рис. 3), что соответствует раннее выявленному активным центром при исследовании с атомом алюминия (рис. 1). Аналогичные результаты по механизму адгезионного взаимодействия наблюдается и в системах с ППК, ПММА и ПС (рис. 3). В системе ПП с поверхностью окисленного алюминия наблюдается образование водородных связей между атомами водорода адгезива и кислородом поверхности  $\gamma-Al_2O_3$  (рис. 3). Так как атомы Al на поверхности закрыты -ОН группами, то системы ПЭТФ, ППК, ПММА образуются за счет связей между карбонильным, эфирным атомами кислорода и водородом гидроксильной группы  $\gamma-Al_2O_3-OH$  (рис. 3). Системы ПС и ПП образуются только за счет связей между атомами водорода адгезивов и атомами кислорода гидроксильной группы (рис. 3).



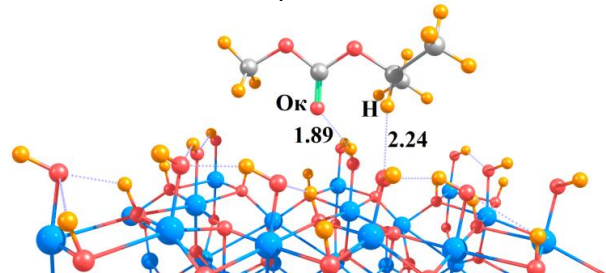
ΠΕΤΦ- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



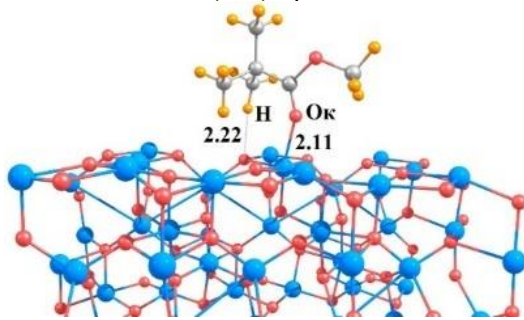
ΠΕΤΦ- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OH



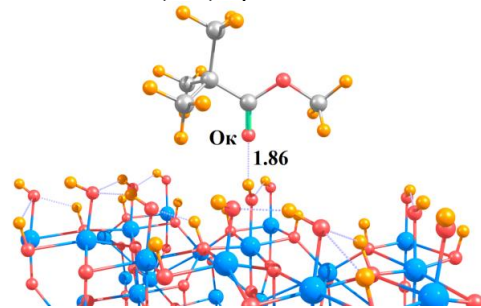
ΠΠΚ(Oκ)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



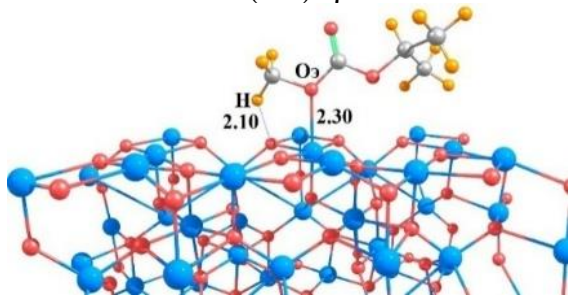
ΠΠΚ(Oκ)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OH



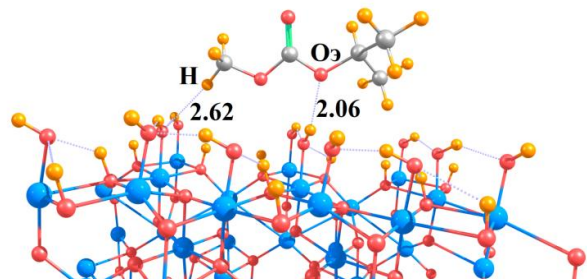
ΠΜΜΑ(Oκ)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



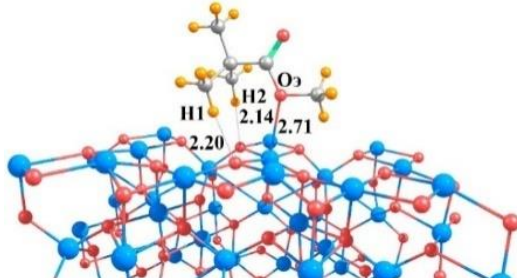
ΠΜΜΑ(Oκ)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OH



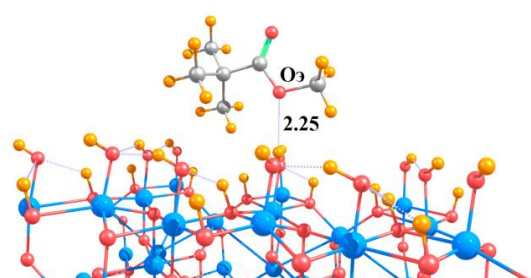
ΠΠΚ(Oε)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



ΠΠΚ(Oε)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OH



ΠΜΜΑ(Oε)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



ΠΜΜΑ(Oε)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OH

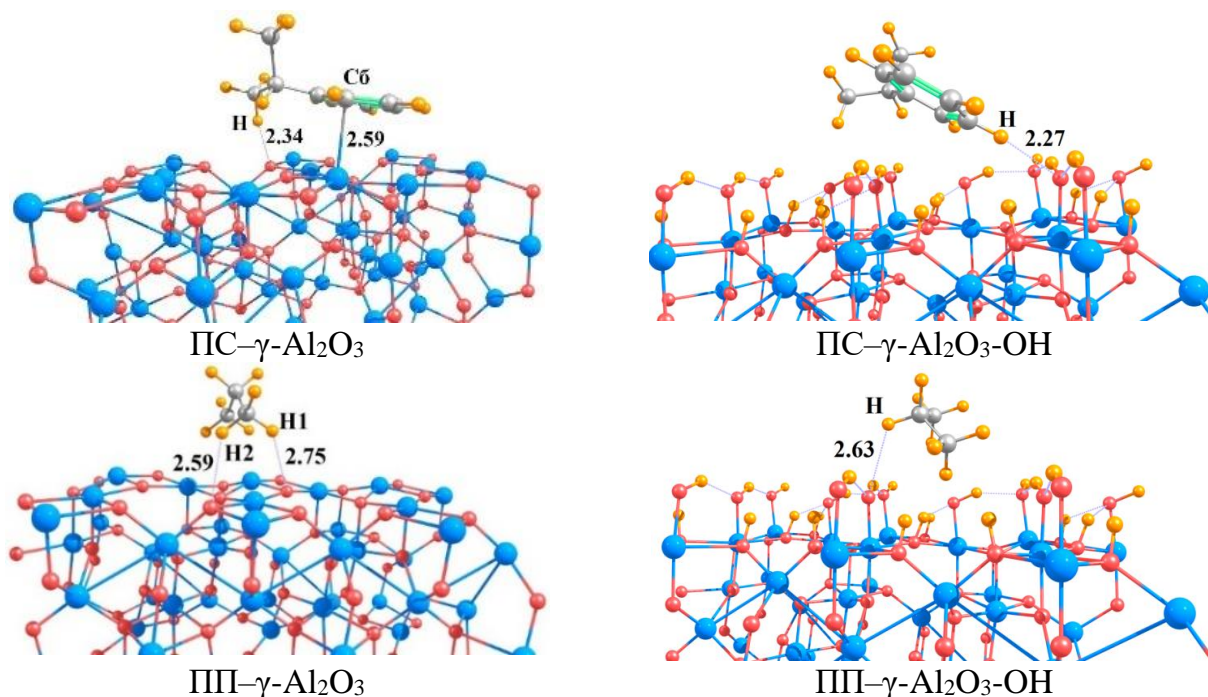


Рис. 3. Оптимизированные структуры систем адгезив- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и адгезив- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OH (PBE-GD3/MOLOPT, длины связей в Å)

Значения энергии адгезионного взаимодействия для исследуемых систем позволяет расположить адгезивы по их прочности адгезионного взаимодействия с поверхностями субстратов:

В ряду систем адгезив- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> максимальной энергией адгезионного взаимодействия обладает система ПЭТФ, а минимальной ПП (табл. 2).

В ряду систем адгезив- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OH наличие OH групп на поверхности окисленного алюминия обуславливает общее снижение прочности адгезионного взаимодействия, но при этом общая тенденция в ряду сохраняется (табл. 2).

Полученные энергии адгезионного взаимодействия исследуемых систем, хорошо согласуются с приведенным параметров кислотности, определенным экспериментально (табл. 2).

Табл. 2. Результаты эксперимента и квантово-химических расчетов (PBE-GD3/MOLOPT)

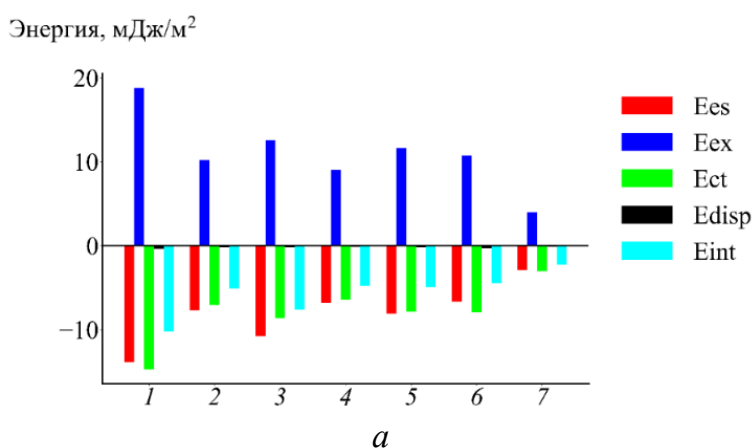
Адгезив	Эксперимент	Расчет	
	$\Delta D, (\text{мДж}/\text{м}^2)^{1/2}$	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\Delta E_{\text{адг}},$ кДж/моль	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -OH $\Delta E_{\text{адг}},$ кДж/моль
ПЭТФ	2.25	225.7	102.4
ППК(Ок)	1.9	137.0	64.0
ППК(Оэ)		111.2	56.7
ПММА(Ок)	1.65	117.9	42.7
ПММА(Оэ)		100.1	59.6
ПС	2.09	161.6	78.6
ПП	0.95	62.1	44.2

С использованием уравнения потенциала Морзе впервые рассчитаны силы адгезионного взаимодействия в исследуемых системах, значения которых согласуются с энергией адгезионного взаимодействия (табл. 3).

Табл. 3. 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	$\alpha$	$\Delta r, \text{\AA}$		$D_e,$ кДж/моль	$\alpha$	$\Delta r, \text{\AA}$	
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

С использованием анализа PIEDA количественно охарактеризованы вклады различных типов взаимодействий в общую энергию адгезионного взаимодействия (рис. 4а, б). Для систем адгезив– $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  основной вклад вносят донорно-акцепторные ( $\Delta E_{ct}$ ) и электростатические ( $\Delta E_{es}$ ) взаимодействия (рис. 4а), тогда как для систем адгезив– $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$  доминирующим вкладом является дисперсионный ( $\Delta E_{disp}$ , рис. 4б).



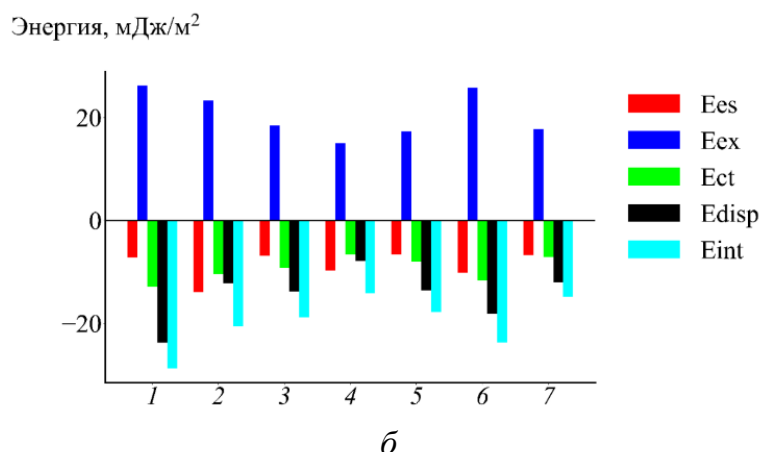


Рис. 4. Вклад энергетических компонентов в адгезионное взаимодействие в системе адгезив- $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (а), адгезив- $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ОН (б), где адгезив: 1 – ПЭТФ; 2 – ППК(Ок); 3 – ППК(Оэ); 4 – ПММА(Ок); 5 – ПММА(Оэ); 6 – ПС; 7 – ПП (B3LYP-GD3/6-31G(d,p))

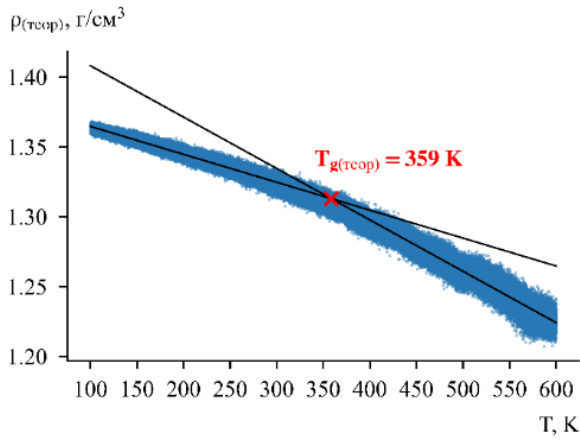
**Глава 4** посвящена исследованию адгезионного взаимодействия ПЭТФ, ППК, ПММА, ПС и ПП с  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ОН методами молекулярной динамики. С использованием силового поля Polymer Consistent Force Field (PCFF) построены модели адгезивов с различной степенью полимеризации. Верификация моделей адгезивов проведена по двум ключевым параметрам: плотности и температуре стеклования. Известно, что степень полимеризации влияет на значения этих параметров, поэтому для создания моделей термопластичных полимеров варьировали степень полимеризации  $n = 10$ -100. Моделирование аморфных ячеек ПЭТФ, ППК, ПММА, ПС и ПП выполняли методом Монте-Карло в программном пакете EMC: Monte Carlo Simulations с использованием силового поля PCFF (Polymer Consistent Force Field). Далее созданные модели адгезивов были уравновешены. Критерием достижения равновесия служила стабилизация значений температуры, потенциальной энергии и плотности при проведении моделирования адгезивов, демонстрирующее отклонение не более 5-10% от их среднего значения на протяжении значительного периода моделирования. По окончании стадии длительного уравновешивания рассчитаны значения теоретической плотности для адгезивов (табл. 4). Показано, что модели со степенью полимеризации  $n = 90$  для ПЭТФ,  $n = 10$  для ППК,  $n = 40$  для ПММА,  $n = 70$  для ПС и  $n = 20$  для ПП демонстрируют наилучшее соответствие экспериментальным данным (табл. 4). Рассчитанные значения плотности (1.32, 1.25, 1.12, 0.98 и 0.81 г/см<sup>3</sup> соответственно), определенные в ходе стадии отжига, и температуры стеклования (358, 341, 380, 374 и 258 К), найденные по графикам зависимости плотности от температуры моделей адгезивов (рис. 6), находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными (табл. 4), что подтверждает адекватность выбранного силового поля.

Табл. 4. Плотность и температура стеклования адгезивов: эксперимент и расчет

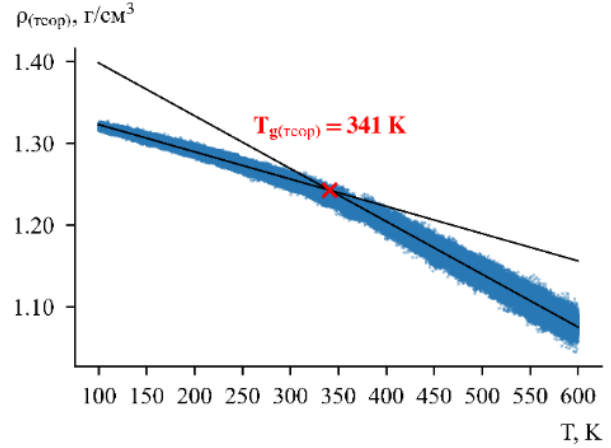
Адгезив	Степень полимеризации, n	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>		Температура стеклования $T_g$ , К	
		$\rho_{\text{эксп}}$	$\rho_{\text{теор}}$	$T_{g(\text{эксп})}$	$T_{g(\text{теор})}$
1	2	3	4	5	6
ПЭТФ	90	1.34 <sup>[1]</sup>	1.32	333-353 <sup>[2]</sup>	358
ППК	10	1.26 <sup>[2]</sup>	1.25	298-313 <sup>[2]</sup>	341

Окончание табл. 4

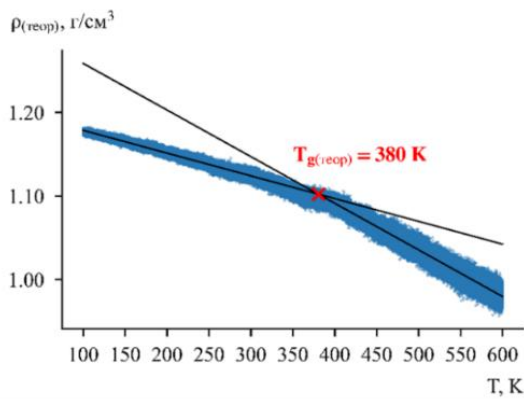
1	2	3	4	5	6
ПММА	40	1.17-1.20 [3]	1.12	378-393 [4-6]	380
ПС	70	1.04-1.07 [3]	0.98	374 [7]	374
ПП	20	0.82-0.86 [8]	0.81	253-262 [9]	258



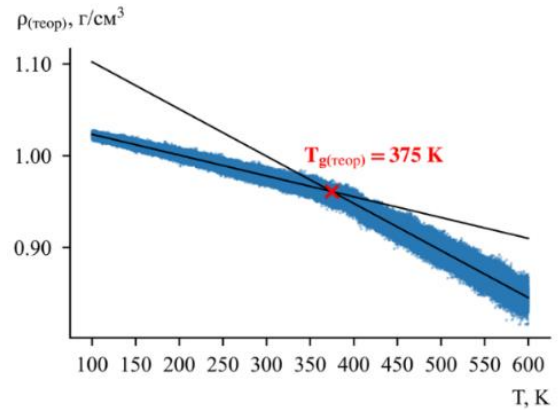
а



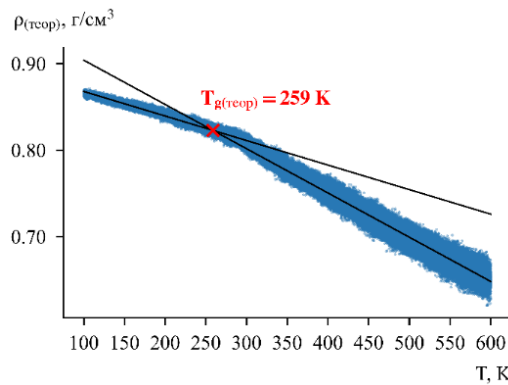
б



в



г



д

Рис. 6. Зависимость плотности от температуры моделей адгезивов: а – ПЭТФ (n = 90), б – ППК (n = 10), в – ПММА (n = 40), г – ПС (n = 70), д – ПП (n = 20)

Проведено систематическое сравнительное исследование адгезионного взаимодействия термопластичных полимеров с окисленной и гидроксильной

поверхностями алюминия методами молекулярной динамики в программном пакете LAMMPS с использованием силовых полей PCFF и IFF (рис 7-9). Установлено различие в механизме адгезионного взаимодействия адгезивов с данными поверхностями, что приводит к изменению прочности адгезионного взаимодействия (табл. 5). По анализу функции радиального распределения установили механизм адгезионного взаимодействия в исследуемых системах (рис 7-9). Наличие выраженных пиков в  $g(r)$  на расстояниях до  $3.5 \text{ \AA}$  свидетельствовало о наличии связей между атомами функциональных групп адгезива и атомами поверхности алюминия (рис 7-9). Исследование методами молекулярной динамики показало, что полученные системы образуются по такому же механизму, который был выявлен методами квантовой химии.

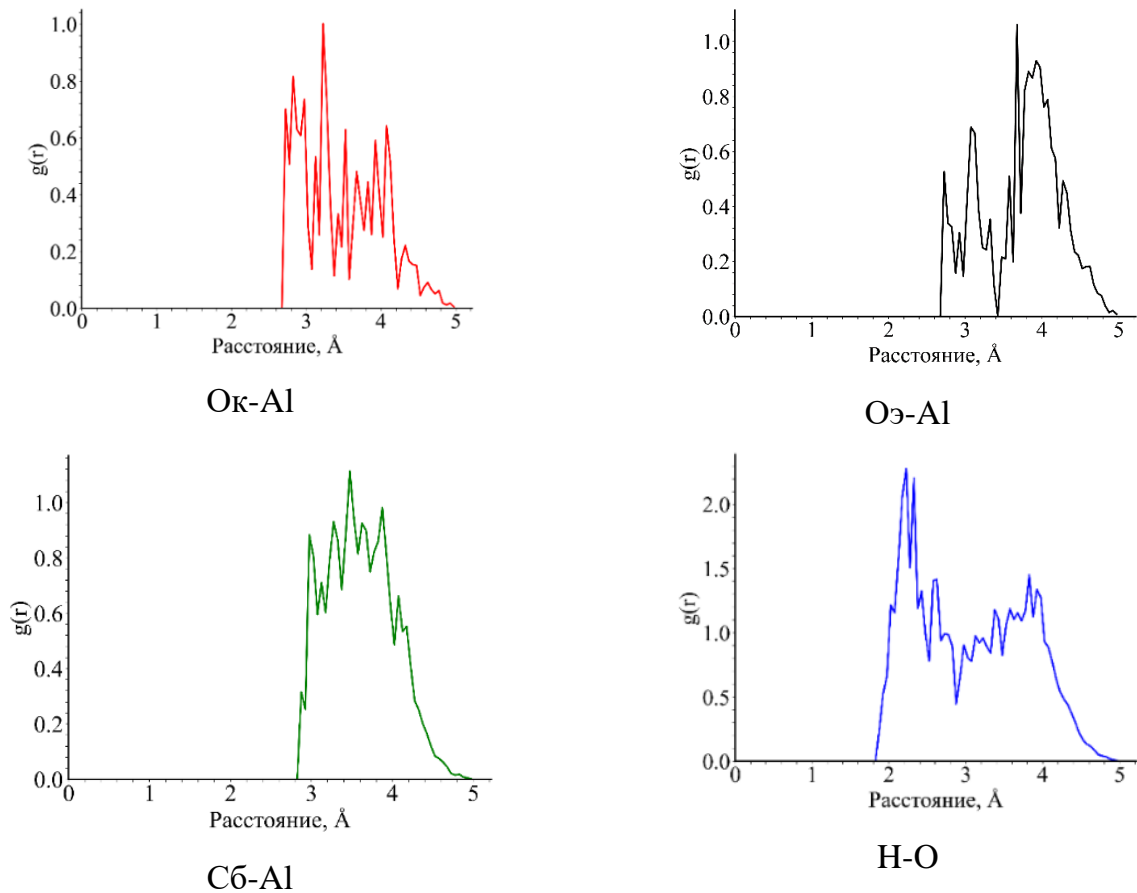


Рис. 7. Функции радиального распределения типов атомов в системе ПЭТФ- $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

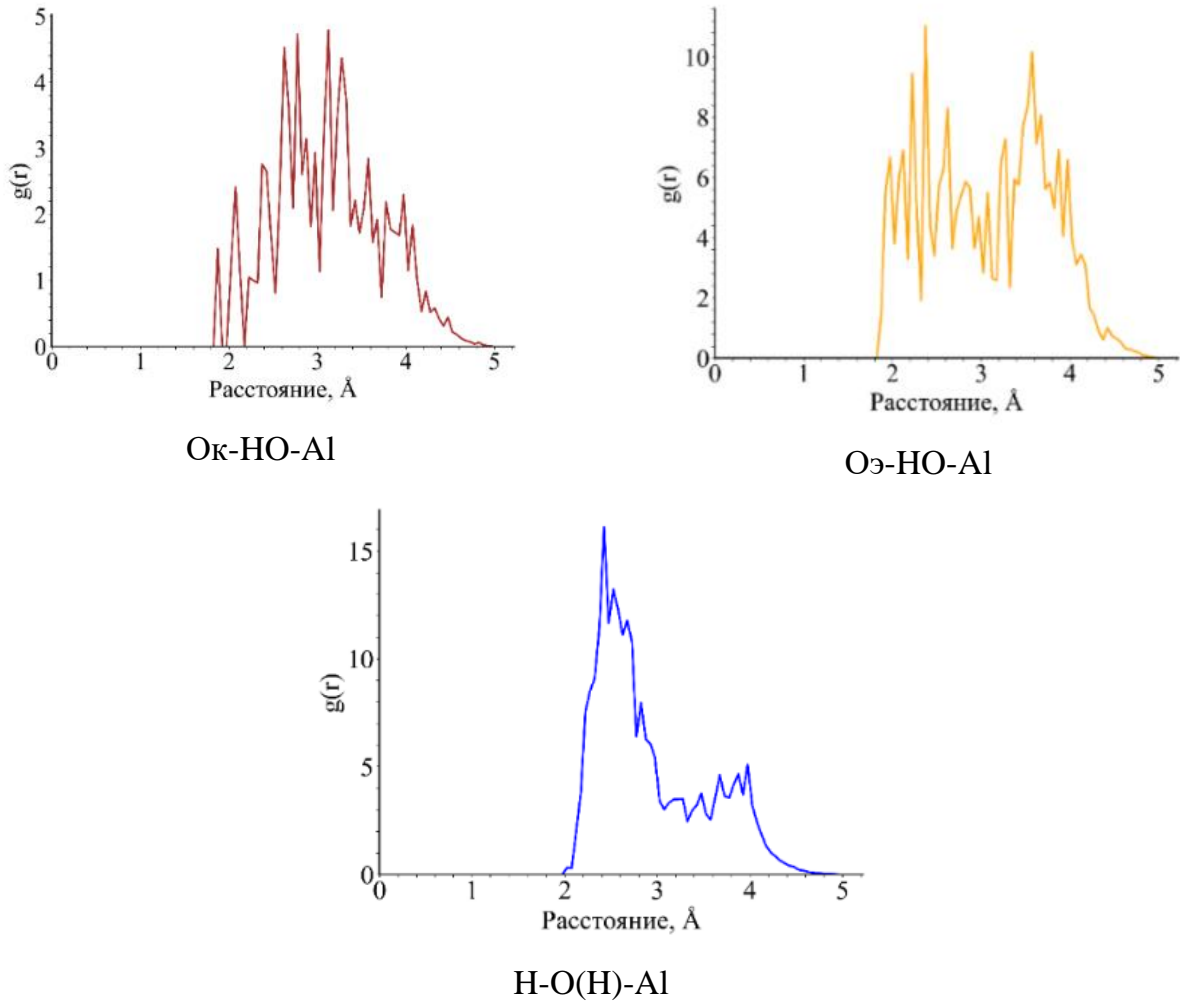


Рис. 8. Функции радиального распределения типов атомов в системе ПЭТФ- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ОН

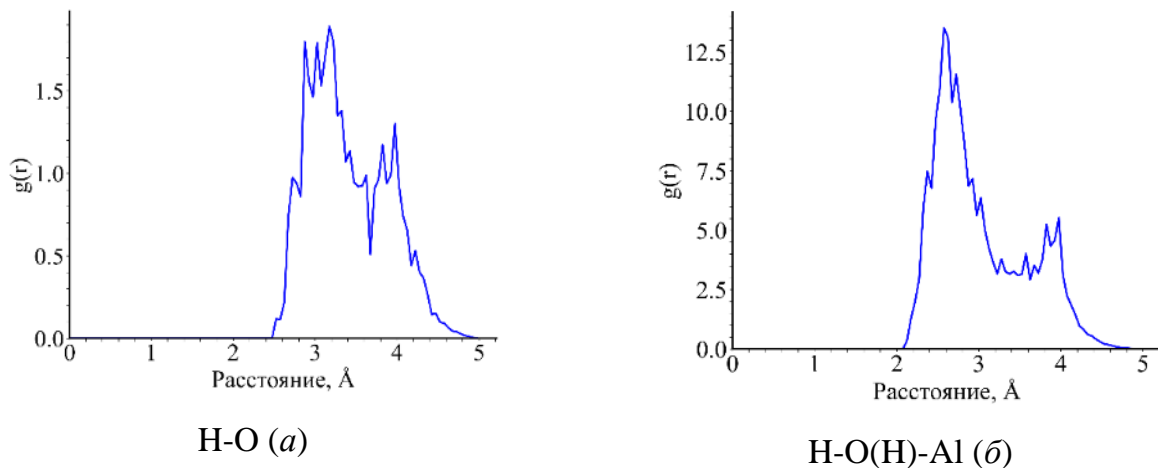


Рис. 9. Функции радиального распределения типов атомов в системах: ПП- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a); ПП- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ОН (б)

По рассчитанной работе адгезии ( $W_a^{\text{расч}}$ ) с поверхностью  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> установлен ряд прочности: ПЭТФ > ППК > ПММА > ПС > ПП, с поверхностью  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ОН: ППК > ПЭТФ > ПММА > ПП > ПС (табл. 5).

Табл. 5. Энергетические характеристики систем адгезив-субстрат: эксперимент и расчет

Адгезив	Эксперимент	Расчет			
	$W_a^{\text{эксп}}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$	
		$E_{\text{адг}}$ , кДж/моль	$W_a^{\text{расч}}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$E_{\text{адг}}$ , кДж/моль	$W_a^{\text{расч}}$ , мДж/м <sup>2</sup>
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

На окисленной поверхности алюминия максимальную работу адгезии демонстрирует ПЭТФ – расчетная работа адгезии составила 5.12 мДж/м<sup>2</sup> (табл. 5). В ряду полиэтилентерефталата → полипропиленкарбоната → полиметилметакрилата → полистирола → полипропилена прочность адгезионного взаимодействия с  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  снижается по мере уменьшения числа активных центров (табл. 5). Если ППК и ПММА взаимодействуют с  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  через атомы кислорода карбоксильных и сложноэфирных групп, то ПП – исключительно за счет слабых водородных связей. А ПС только за счет атомов углерода бензольного кольца (табл. 5).

Принципиально иная картина наблюдается на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$  (табл. 5). Здесь атомы алюминия экранированы гидроксильными группами, поэтому ранее образованные связи заменяются на водородные. Для ПЭТФ это приводит к снижению работы адгезии до 4.26, для ПММА – до 2.88, для ПС – до 2.16 мДж/м<sup>2</sup> (табл. 5). Исключение составляет ППК, чья прочность практически не меняется благодаря плоскостной ориентации карбоксильных групп, облегчающей контакт с поверхностью (табл. 5).

На поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$  работа адгезии ПП возрастает с 2.4 до 2.77 мДж/м<sup>2</sup> (табл. 5). Это связано с появлением дополнительных центров для образования водородных связей и устранением электростатического отталкивания.

Таким образом, выявлена взаимосвязь между экспериментальной и расчетной работой адгезии с гидроксильной поверхностью алюминия. Однако нужно отметить, что экспериментальные значения работы адгезии на порядок превышают расчетные – от 65 до 90 мДж/м<sup>2</sup> (табл. 5). Это расхождение объясняется тем, что данные модели не учитывают шероховатость реальной поверхности, которая существенно увеличивает площадь контакта и создает механические зацепления.

## 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 гидроксированного ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ ) 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-Аl, Оэ-Аl и Сб-Аl, тогда как в системах с поверхностью  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$  доминируют водородные связи Ок-НО-Аl, Оэ-НО-Аl и Н-О(Н)-Аl. 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 ( $\Delta E_{ct}$ ) и электростатические ( $\Delta E_{es}$ ) взаимодействия, тогда как для систем адгезив- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$  доминирующим вкладом в энергию адгезионного взаимодействия являются дисперсионные взаимодействия ( $\Delta E_{disp}$ ). 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 гидроксированной поверхностью алюминия значения силы адгезионного взаимодействия в ряду ПЭТФ-ППК-ПММА-ПС-ПП снижаются по сравнению с системами адгезив- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

3. Проведено систематическое сравнительное исследование адгезионного взаимодействия ПЭТФ, ППК, ПММА, ПС и ПП с поверхностями  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$  методами молекулярной динамики. Установлено, что прочность адгезионного взаимодействия с  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  определяется типом и количеством функциональных групп адгезива. Максимальная работа адгезии для ПЭТФ составляет  $5.12$  мДж/м<sup>2</sup> за счет образования связей между атомами кислорода сложноэфирных групп, атомами углерода ароматического фрагмента и атомами водорода ПЭТФ и атомами Аl и О поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Изменение прочности адгезионного взаимодействия в ряду ПЭТФ > ППК > ПММА > ПС > ПП с поверхностью  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  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<sup>2</sup> соответственно) за счет образования более слабых водородных связей. Для ППК работа адгезии практически не меняется ( $4.50$  и  $4.48$  мДж/м<sup>2</sup>). Для ПП, напротив, наблюдается увеличение работы адгезии (с  $2.40$  до  $2.77$  мДж/м<sup>2</sup>), 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- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$  в ряду ППК > ПЭТФ > ПММА > ПП > ПС согласуется с экспериментальными значениями работы адгезии. Однако рассчитанные значения работы адгезии исследуемых систем адгезив- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и адгезив- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$  на порядок ниже экспериментальных, что объясняется отсутствием в моделях учета шероховатости поверхностей  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ , 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.

### Цитируемые работы

- [1] 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>
- [2] 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)
- [3] 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](https://doi.org/10.1007/12_2011_126)
- [4] *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>
- [5] 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>
- [6] 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>
- [7] 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>
- [8] 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>
- [9] 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>
- [10] 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>

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

***Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России для размещения материалов диссертаций***

1. 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. Mezhev, 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>

2. 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](https://doi.org/10.55421/3034-4689_2026_29_2_42).

3. Baldinov, A.A. Density Functional Theory Substantiation of Adhesive Interactions between Thermoplastics and Carbon Steel / А.А. 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>.

### *Материалы конференций*

1. Анисимова В.И. Адгезионные взаимодействия в системах полиэтилентерефталат- $\gamma$ - $Al_2O_3$  и полипропилен- $\gamma$ - $Al_2O_3$ : 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.

2. 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.

3. 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. 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. 172-173.

4. 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. Соф'ин, 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.

5. 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.

6. Балдинов А.А. Экспериментальное и теоретическое исследование адгезионного взаимодействия в системах термопласт-алюминий: кислотно-основные 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.

7. 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.

8. 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. Харлампиدي // 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.

9. 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.