

«УТВЕРЖДАЮ»

Исполняющий обязанности директора
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Федеральный исследовательский центр
химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН)



доктор физико-математических наук

Иванов В.С.

« 8 » июня 2026 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Балдинова Андрея Андреевича «Адгезионное взаимодействие термопластичных полимеров с поверхностью алюминия: интерпретация с позиций квантовой химии и молекулярной динамики», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы работы

Алюминий и его сплавы, широко используемые как конструкционные материалы, на воздухе покрываются оксидной (и часто гидроксидированной) пленкой, разрушение которой вызывает их коррозию. Эффективность защиты указанных материалов полимерными покрытиями определяется адгезионной прочностью между полимером и металлом. Систематические данные о влиянии химического строения полимеров на адгезию практически отсутствуют. Настоящее диссертационное исследование основано на сочетании эксперимента, квантово-химического моделирования и молекулярной динамики и рассматривает атомное взаимодействие на границе раздела алюминия и ряда термопластов с

различными функциональными и характеристическими группами, что делает тему диссертационной работы **актуальной**.

Основное содержание диссертации изложено на 145 страницах. Диссертация содержит 46 рисунков, 12 таблиц и список цитируемой литературы из 127 работ.

В **первой главе** – обзоре литературы – проанализированы теории адгезии, проведен обзор экспериментальных и теоретических исследований различных систем «полимер – металл», в заключении главы на основе проведенного обзора сформулированы цель, задачи и обоснован выбор объектов исследования.

Во **второй главе** описаны экспериментальные и теоретические методы исследования выбранных объектов: экспериментальное определение кислотно-основных свойств и моделирование методами квантовой химии и молекулярной динамики.

В **третьей главе** методами квантовой химии установлены активные центры адгезионного взаимодействия рассматриваемых полимеров с алюминием и выявлено оптимальное расположение повторяющихся звеньев полимеров относительно атомов алюминия.

В **четвертой главе** методами молекулярной динамики установлены механизмы взаимодействия в рассматриваемых системах и по рассчитанной работе адгезии определена адгезионная прочность. Показано, что тенденция изменения рассчитанной энергии взаимодействия в системах «полимер – гидроксильная поверхность алюминия» согласуется с тенденцией изменения экспериментальной работы адгезии.

В **заключении** обобщены результаты диссертации, сформулированы основные выводы, которые соответствуют положениям, выносимым на защиту. По совокупности приведенных результатов можно сделать вывод, что поставленная цель достигнута, а задачи решены.

Основная научная новизна диссертационного исследования заключается в том, методами квантово-химического и молекулярно-динамического

моделирования установлены ряды поверхностной энергии для рассматриваемых объектов исследования.

Полученные автором диссертации результаты значимы для развития физической химии межфазных взаимодействий. Следует отметить, что результаты могут быть востребованы в гетерогенном катализе при разработке полимерных лигандов, служащих для закрепления активных центров на поверхности оксида алюминия как носителя.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты и выводы диссертации представляют интерес для организаций, занимающихся экспериментальными и теоретическими исследованиями адгезии в различных системах и применением полимерных покрытий как антикоррозионной защиты трубопроводов и технологического оборудования. Среди этих организаций: институты РАН (Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Уфимский институт химии УФИЦ РАН, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН), университеты (Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Казанский федеральный университет, Казанский национальный исследовательский технологический университет), индустриальные организации (ПАО «Сибур Холдинг», ПАО «Газпром», ПАО «Татнефть», ПАО «Лукойл»).

Результаты диссертации также могут использоваться в **базовых университетских курсах** по физической химии, квантовой химии и молекулярной динамике.

Обоснованность и достоверность научных положений и результатов работы обеспечена применением апробированных методов квантовой химии и молекулярной динамики, а также подтверждена согласованием результатов моделирования с экспериментальными данными.

Подтверждение основных результатов диссертации в опубликованных работах

Результаты диссертации опубликованы в 3 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций: 1 статья в журнале «International Journal of Adhesion and Adhesives» (Scopus, Q1), 1 статья в «Doklady Physical Chemistry», 1 статья в «Вестнике технологического университета», а также в 9 тезисах докладов в сборниках трудов конференций.

Замечания

1. Достойно сожаления игнорирование автором работ по адгезии русских авторов. В списках литературы их нет. Из них читатели узнают лишь в ссылке на обзор англоязычного автора. Напомним, что проблема адгезии состоит из следующих трех частей:

1. Главной адгезионной характеристики – адгезионной прочности. Она определяется как отношение разрушающей нагрузки к площади склейки, например, в испытаниях при сдвиге соединения внахлестку, или при нормальном отрыве. Но получаемые результаты всегда оказываются функциями геометрических параметров соединения. Встает вопрос, что можно считать истинной прочностью адгезионного соединения? Ответ на этот вопрос уже подразумевает, что адгезионная прочность это есть макропараметр, относящийся к средней характеристике достаточного для статистического усреднения числа связей. Отнюдь не одиночной физико-химической связи двух молекул, относящимся к разным материалам. В работе, например, исследуется окись алюминия и функциональная группа термопласта.

2. Необходимо обладать моделью распределения напряжений по площади склейки. Например, в испытаниях на нормальный отрыв принято считать, что разрушаются адгезионные соединения от действия нормальных растягивающих напряжений. Но при строгом исследовании напряженно-деформированного

состояния (НДС) модели выясняется, что клейка разрушается от касательных напряжений.

3. Одной из главных проблем адгезионных испытаний является критерий разрушения соединения. Дело в том, что при строгом решении задачи о НДС соединения появляется проблема сингулярности касательных напряжений, означающей бесконечность и неопределенность величины напряжений в угловых точках, хотя в реальности там они равны нулю. Т.е. математическую задачу однозначности решения Коши не удастся решить, а значит и критерий разрушения не удастся ввести. Так продолжалось многие годы. И тот же уважаемый автором А.Дж. Кинлок и близко не подошел к решению проблемы адгезии. Адгезия нуждалась в грамотной, способной к сравнению с экспериментом и подтверждаемой этим экспериментом теории. Описываемая проблема решена введением понятия вязкости разрушения. Соискатель этого термина не знает и считает, что адгезионное разрушение состоит в разрыве химических связей.

2. В работе, по существу, рассматривается только молекулярный аспект, которым адгезионное взаимодействие не ограничивается. В рамках такого подхода, путем сложных квантово-химических расчетов с привлечением разнообразных расчетных пакетов, фактически показано, что их результат соответствует известной полуэмпирической оценке, основанной на кислотно-основных свойствах субстрата и адгезива (Э. Бергер и др.). Таким образом, прогностическая эффективность таких расчетов эквивалентна кислотно-основной модели.

Расчеты, использующие десятки параметров и разные приближения при этом привязаны к единственному параметру – приведенной кислотности. Автор называет этот параметр экспериментальным, но по сути это тоже расчетный параметр, основанный на измерении краевого угла смачивания тестовых жидкостей, при этом выбор этих жидкостей критически важен. В таблице 2 автореферата (и в аналогичной в диссертации) приведены значения этого

параметра для конкретного выбора тестовых жидкостей, при этом неясно, как эти величины зависят от выбора тестовых жидкостей и какова будет корреляция расчетных величин и приведенной кислотности при вариации этих жидкостей.

3. Приведенная кислотность в работе рассчитана только для поверхности оксида алюминия, для гидроксированной поверхности этого не проводилось. Для гидроксированной поверхности выбран один тип активного центра – изолированный гидроксил, тогда как известно из ИК спектров и из хроматографии, что такая поверхность имеет множественные типы активных центров, имеющих различные адсорбционные свойства, никак не рассматриваемые в работе.

4. Расчеты взаимодействия мономера с поверхностью проводились фактически из газовой фазы. Было бы правильным связать эти расчеты не только с приведенной кислотностью, но и с обширной базой данных по адсорбции на поверхности оксида алюминия, в том числе и гидроксированного, в которых напрямую измеряется энергия адсорбции, рассчитываемая автором. При этом используется аналогичный подход – представление молекулы в виде совокупности функциональных групп, дающих аддитивный или не аддитивный вклад во взаимодействие. Такая ортогональная привязка расчета и эксперимента позволила бы значительно повысить достоверность результатов.

5. Расчет взаимодействия низкомолекулярного аналога звена проводился при оптимизации геометрического расположения звена и подложки. Очевидно, что связывание звеньев в цепь, не способствует такой оптимизации. Было бы правильным усреднить энергию взаимодействия по различным положениям звена на подложке.

Заключение

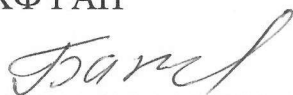
Диссертация Балдинова А.А. является завершенным научно-квалификационным исследованием, в котором решена задача выявления закономерностей адгезионного взаимодействия ряда промышленно значимых термопластичных полимеров, имеющих в своем составе различные

функциональные и характеристические группы, с окисленной и гидроксильной поверхностями алюминия. Результаты работы соответствуют пп. 1 и 11 паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации. Диссертационная работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции). Несмотря на сделанные замечания, Балдинов Андрей Андреевич заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв на диссертацию заслушан и обсужден на семинаре отдела полимеров и композиционных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН), протокол №10 от 20 мая 2026 г.

Отзыв подготовил:

Баженов Сергей Леонидович, доктор физико-математических наук по специальности 1.4.7. (02.00.06) Высокомолекулярные соединения, ведущий научный сотрудник ФИЦ ХФ РАН



/ С.Л. Баженов /
20.05.2026

Тел.: +7 (495) 939-71-24;
e-mail: sergey.l.bazhenov@chph.ras.ru

119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4; Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Тел.: +7 (495) 939-72-03
icp@chph.ras.ru
<https://www.chph.ras.ru/>

Подпись С.Л. Баженова заверяю.
Ученый секретарь ФИЦ ХФ РАН, к.ф.-м.н.



8.06.26

М.Г. Михалёва

Вход. № 05-9039
« 15 » 06 2026 г.
подпись 