

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Балдинова Андрея Андреевича на тему «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 исследования

Разработка и внедрение систем полимер-металл является одним из приоритетных направлений современного материаловедения, особенно в авиационной, автомобильной и химической промышленности. Сочетание высокой механической прочности металлов с низкой плотностью и коррозионной стойкостью полимеров позволяет создавать конструкционные материалы с уникальным комплексом свойств. Среди металлов алюминий и его сплавы занимают особое место благодаря высокой удельной прочности, однако их поверхность практически мгновенно покрывается оксидной пленкой. Агрессивные среды разрушают оксидную пленку, вызывая коррозию. Полимерные покрытия защищают металл, но их долговечность зависит от механизма адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз. Несмотря на значительное число экспериментальных и теоретических работ, механизм адгезионного взаимодействия на молекулярном уровне остается раскрытым не полностью. Так, систематические исследования влияния функциональных групп наиболее распространенных термопластичных полимеров – полиэтилентерефталата, полипропиленкарбоната, полиметилметакрилата, полистирола и полипропилена – на адгезию к окисленной и гидроксидированной поверхности алюминия не проводились.

В этой связи диссертационная работа Балдинова А.А., направленная на выявление закономерностей адгезионного взаимодействия вышеуказанных полимеров с различными функциональными группами и поверхностью алюминия (окисленной и гидроксидированной) с использованием современных методов квантовой химии и молекулярной динамики, несомненно, **актуальна**. Работа выполнена в русле современных тенденций компьютерного материаловедения и отвечает насущной потребности в создании методологической основы для целенаправленного вычислительного дизайна полимер-металлических систем.

Новизна исследования и полученных результатов

Методология работы базируется на подходах, развитых группой К. Ёсидзавы (Япония). Его работы преимущественно посвящены адгезии эпоксидных смол к оксиду алюминия, в то время как в диссертации А.А. Балдинова эти подходы впервые применены к различным термопластичным полимерам.

Диссертация содержит три основных научных результата, обладающих несомненной **новизной**:

1. Впервые на основе DFT-расчетов установлены активные центры адгезионного взаимодействия ряда термопластичных полимеров с атомами алюминия. Показано, что кислородсодержащие адгезивы взаимодействуют преимущественно через карбонильный атом кислорода с образованием донорно-акцепторной связи, тогда как для полистирола активным центром служит π -система бензольного кольца, а у полипропилена активных центров не выявлено.

2. Выполнено сравнительное квантовохимическое исследование адгезионного взаимодействия тех же полимеров с окисленной ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) и гидроксидированной ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$) поверхностями алюминия. Установлено, что при переходе к гидроксидированной поверхности происходит замещение донорно-акцепторных связей водородными, что приводит к снижению энергии адгезионного взаимодействия в 1.5-2.5 раза. Количественно охарактеризованы вклады электростатических, обменных, донорно-акцепторных и дисперсионных взаимодействий. Для систем с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ доминируют электростатические и донорно-акцепторные, а для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ – донорно-акцепторные и дисперсионные взаимодействия. Рассчитанные с использованием аппроксимации потенциалом Морзе силы адгезионного взаимодействия коррелируют с экспериментальным параметром кислотности-основности ΔD .

3. Методами молекулярной динамики исследованы адгезионные системы полимеров с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$. На основе анализа функций радиального распределения и координационных чисел получены новые данные о механизмах адгезионных взаимодействий. Показано, что прочность адгезии с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ убывает в ряду ПЭТФ > ППК > ПММА > ПС > ПП, что определяется количеством активных центров у адгезивов. Гидроксидирование поверхности изменяет ряд прочности: ППК > ПЭТФ > ПММА > ПП > ПС, что объясняется различной способностью полимеров образовывать водородные связи с OH-группами.

Теоретическая и практическая значимость

Работа расширяет и углубляет представления об адгезии полимеров к алюминию. Наиболее ценные результаты касаются сравнительного анализа влияния химического строения и установления различных рядов прочности адгезии для окисленной и гидроксидированной поверхностей.

Теоретическая значимость работы заключается в формировании системных представлений о механизме адгезионного взаимодействия на молекулярном и атомном уровнях для пяти термопластичных полимеров с различными типами поверхности алюминия. Установлены активные центры, количественно охарактеризованы вклады различных типов взаимодействий, определены энергии и силы адгезии. Выявленные закономерности вносят вклад в фундаментальное понимание природы адгезии.

Практическая значимость работы состоит в том, что количественное ранжирование термопластов по прочности адгезии для двух типов поверхности может быть использовано для целенаправленного выбора полимеров в качестве защитных покрытий, клеевых соединений или компонентов многослойных конструкций, контактирующих с алюминием. Разработанный комплексный подход (экспериментальное определение кислотно-основных свойств + квантовая химия + молекулярная динамика) может служить методологической

основой для проектирования новых систем полимер-металл. Кроме того, установленная корреляция между параметром ΔD и расчетными силами адгезии позволяет использовать кислотно-основные характеристики для предварительной оценки прочности адгезии. Полученные квантовохимические дескрипторы могут быть использованы в методах машинного обучения для прогнозирования адгезионных свойств.

Общая характеристика работы

Диссертация (объемом 145 страниц) содержит 46 рисунков, 12 таблиц, состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 127 наименований. Структура работы логична и соответствует поставленным задачам. **Во введении** сформулированы цели, задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также защищаемые положения. **Первая глава** содержит краткий обзор литературы по теориям адгезии, экспериментальным методам определения кислотно-основных свойств и современным квантово-химическим и молекулярно-динамическим подходам к исследованию адгезионного взаимодействия. **Вторая глава** описывает методологию выполнения экспериментальной характеристики кислотно-основных свойств поверхностей, квантово-химических расчетов методами теории функционала плотности, теории атомов в молекулах AIM, анализа разложения энергии парного взаимодействия PIEDA, а также моделирования методами молекулярной динамики. **В третьей главе** по данным квантовохимических расчетов определены активные центры адгезионного взаимодействия с алюминием. Установлено, что гидроксирование поверхности алюминия снижает энергию адгезионного взаимодействия в 1.5–2.5 раза из-за появления водородных связей поверхности с полимерами вместо донорно-акцепторных взаимодействий. **В четвертой главе** методами молекулярной динамики установлены механизмы адгезии и определены ряды адгезионной прочности исследуемых систем, причем ряд для гидроксированной поверхности субстрата качественно согласуется с экспериментальным. **В заключении** сформулированы основные выводы, которые логически вытекают из полученных результатов.

Степень обоснованности и достоверности каждого научного положения, выводов и заключений

Достоверность научных положений и выводов обеспечивается комплексным подходом, включающим использование современных и хорошо зарекомендовавших себя вычислительных методов (DFT с дисперсионной поправкой, AIM, NBO, PIEDA, молекулярная динамика), а также качественным согласием расчетных энергий и сил адгезионного взаимодействия с экспериментальными параметрами. Полученные результаты не противоречат известным литературным экспериментальным и расчетным данным.

Публикации и апробация результатов

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» (один из ведущих мировых журналов в области адгезии) и 2 статьи в российских журналах, а также в 9 тезисах докладов в сборниках конференций. Публикации в полной мере отражают материалы диссертации, представленной к защите.

По диссертации возникли **следующие замечания и вопросы:**

Проведенный автором литературный обзор является слишком кратким и поверхностным. При описании современных теоретических исследований совершенно не уделяется внимания методам и подходам, использованным в этих работах, а предельно кратко упоминается лишь какой-то один из результатов либо даже просто объект исследования. В связи с этим следует отметить, что у автора оказывается недостаточно оснований для заключения о том, что “несмотря на большое количество исследований, механизм адгезионного взаимодействия в системе адгезив-субстрат полностью не раскрыт.”

В разделе 1.2 присутствует большое число ссылок на одну и ту же работу [10], содержание которой не соответствует утверждениям диссертации. Видимо, произошла ошибка, и вместо них должны стоять ссылки на другие работы.

Автор указывает, что “все экспериментальные данные получили И.А. Старостина, О.В. Стоянов.” При этом в диссертации описания материалов, пробоподготовки и экспериментов выделены в отдельные разделы. Вместо этого следовало бы просто привести экспериментальные значения как литературные со ссылкой на соответствующую работу.

Автор пишет, что по данным экспериментов ППК неожиданно оказывается обладающим сильными кислотными свойствами, вероятно, из-за наличия примесей. Учитывалось ли это как-либо при моделировании адгезии ППК?

Говоря о корректности распределения зарядов в моделях из одного мономерного звена полимеров, было бы полезно сравнить его с рассчитанным тем же методом распределением для центрального звена в модели из трех звеньев.

Результаты расчета температуры стеклования полимеров методом молекулярной динамики не показывают систематической зависимости от степени полимеризации. Это, очевидно, в первую очередь связано с тем, что различия между образцами находятся в пределах погрешности расчета температуры стеклования этим методом, которая составляет десятки кельвин. Выбор на основе этих значений модели с определенной степенью полимеризации, наилучшим образом соответствующей экспериментальным значениям, которые также имеют достаточную погрешность, представляется необоснованным. В связи с этим такие расчеты можно было и не проводить, а было бы важнее уточнить значение и оценить погрешность определения температуры стеклования из нескольких независимых моделирований с одинаковой степенью полимеризации, но разными стартовыми конфигурациями. (Автор не приводит погрешностей расчетных и экспериментальных данных и в других местах, где они необходимы, например, в таблице 12). Кроме того, для точного определения плотности системы более корректно уравнивать систему в течение нескольких наносекунд по отдельности при разных температурах с определенным шагом, а не использовать единый цикл нагревания/охлаждения, в ходе которого система имеет меньше времени для уравнивания при каждой температуре.

Перечисленные замечания и вопросы носят дискуссионный характер и не снижают общей высокой оценки работы.

Заключение

Диссертационная работа Балдинова А.А. «Адгезионное взаимодействие термопластичных полимеров с поверхностью алюминия: интерпретация с позиций квантовой химии и молекулярной динамики» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение актуальной задачи физической химии полимеров – установление закономерностей адгезионного взаимодействия термопластичных полимеров с поверхностью алюминия с использованием современных методов квантовой химии и молекулярной динамики. Научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов не вызывают сомнений. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4. – Физическая химия (пункты 1 и 11). Работа выполнена на высоком методическом уровне, ее результаты достоверны и обоснованы. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации. Совокупность полученных результатов по актуальности, научной новизне, достоверности, теоретической и практической значимости полностью удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (постановление Правительства РФ от 24.09.2013 № 842). Автор диссертации заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия), доцент, ведущий научный сотрудник Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (ФГАОУ ВО КФУ)

(420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18; тел.: +7 (843) 233-71-09, <https://kpfu.ru/>, e-mail: public.mail@kpfu.ru),
тел.: 8-960-050-39-16, e-mail: igor_sedov@inbox.ru

Седов Игорь Алексеевич

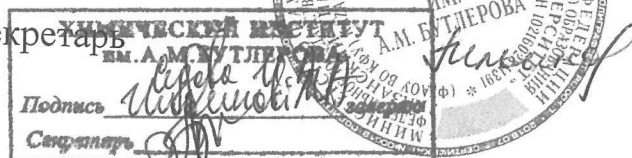
9.06.26

Даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Балдинова Андрея Андреевича, и их дальнейшую обработку.

Седов Игорь Алексеевич

Подпись Седова Игоря Алексеевича заверяю

Ученый секретарь



М.А. Ильина

Вход. № 05-9031
« 10 » 06 2026 г.
подпись