

А. А. Балдинов, Н. В. Улитин, В. И. Анисимова,
И. С. Родионов, К. А. Терещенко, И. А. Старостина, О. В. Стоянов

ВЛИЯНИЕ ГИДРОКСИЛИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ОКИСЛЕННОГО АЛЮМИНИЯ НА МЕХАНИЗМ АДГЕЗИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ПОЛЯРНЫМ И НЕПОЛЯРНЫМ ПОЛИМЕРАМИ: МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Ключевые слова: адгезионные взаимодействия, гидрокселированная поверхность алюминия, молекулярная динамика, окисленная поверхность алюминия, система адгезив-субстрат, функциональные группы.

Методами молекулярной динамики исследованы адгезионные взаимодействия между полимерами (адгезивами) и поверхностью алюминия (субстрата). В качестве адгезивов рассмотрены полиэтилентерефталат (ПЭТФ) и атактический полипропилен (ПП), характеризующиеся различными кислотно-основными свойствами. В качестве субстрата рассмотрены окисленная ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) и гидрокселированная ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$) поверхности алюминия. Механизмы и прочность адгезионного взаимодействия в системах адгезив-субстрат проанализированы с использованием функций радиального распределения и работы адгезии. Установлено, что модели ПЭТФ со степенью полимеризации $n = 90$ и ПП с $n = 20$ являются наиболее близкими к реальным адгезивам, поскольку рассчитанные значения плотности и температуры стеклования находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Показано, что система ПЭТФ- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ образуется за счет специфических взаимодействий функциональных групп (атомы кислорода сложноэфирной группы и атомы углерода ароматического фрагмента) ПЭТФ с атомами поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в то время как в системе ПП- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ основной вклад в образование системы адгезив-субстрат вносят неспецифические (водородные связи) межмолекулярные взаимодействия. Установлено, что гидрокселирование поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к изменению механизма адгезионного взаимодействия: для ПЭТФ происходит уменьшение прочности взаимодействия вследствие образования только водородных связей между атомами ПЭТФ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$, тогда как для ПП прочность адгезионного взаимодействия увеличивается за счет увеличения числа водородных связей.

A. A. Baldinov, N. V. Ulitin, V. I. Anisimova,
I. S. Rodionov, K. A. Tereshchenko, I. A. Starostina, O. V. Stoyanov

THE INFLUENCE OF SURFACE HYDROXYLATION OF OXIDIZED ALUMINUM ON THE MECHANISM OF ADHESIVE INTERACTION WITH POLAR AND NON-POLAR POLYMERS: MOLECULAR DYNAMICS MODELING

Keywords: adhesive interactions, hydroxylated aluminum surface, molecular dynamics, oxidized aluminum surface, adhesive-substrate system, functional groups.

Adhesive interactions between polymers (adhesives) and an aluminum surface (substrate) were investigated using molecular dynamics methods. Polyethylene terephthalate (PET) and atactic polypropylene (PP), characterized by different acid-base properties, were considered as adhesives. Oxidized ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) and hydroxylated ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$) aluminum surfaces were used as substrates. The mechanisms and strength of adhesive interaction in the adhesive-substrate systems were analyzed using radial distribution functions and the work of adhesion. It was established that PET models with a degree of polymerization $n=90$ and PP models with $n=20$ are the most representative of real adhesives, as their calculated density and glass transition temperature values are in good agreement with experimental data. It was shown that the PET- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ system is formed due to specific interactions between the functional groups of PET (oxygen atoms of the ester group and carbon atoms of the aromatic fragment) and the atoms of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ surface. In contrast, in the PP- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ system, non-specific (hydrogen bonding) intermolecular interactions provide the main contribution to the formation of the adhesive-substrate system. It was found that hydroxylation of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ surface leads to a change in the adhesive interaction mechanism: for PET, the interaction strength decreases due to the formation of only hydrogen bonds between PET atoms and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$, whereas for PP, the adhesive interaction strength increases due to an increase in the number of hydrogen bonds.

Введение

Системы полимер-металл находят широкое применение в отраслях промышленности, где требуется прочность, присущая металлам, и коррозионная стойкость полимеров [1-4]. К таким отраслям относятся авиационная и автомобильная промышленности. Долговечность системы полимер-металл определяется прочностью адгезионного взаимодействия между полимером и металлом [1-4]. В этих отраслях промышленности широко используется алюминий, удельная прочность (отношение предела прочности при растяжении к плотности) которого в зависимости

от марки может принимать значение от 15 (фольга) до 200 (детали авиационной промышленности) [5, 6]. При контакте с воздухом алюминий быстро покрывается тонкой оксидной пленкой Al_2O_3 , которая играет ключевую роль в формировании его поверхностных свойств [7]. Оксидная пленка, несмотря на высокую прочность [8], способна разрушаться в агрессивных средах, что приводит к снижению коррозионной стойкости алюминия [8]. Одним из способов защиты алюминия от коррозии является нанесение полимерных покрытий [9].

Адгезионные взаимодействия в системе полимер-металл (далее адгезив-субстрат) зависят от механизма взаимодействия между адгезивом и субстратом [9]. Наибольшее распространение в описании адгезионного взаимодействия получила адсорбционная теория, согласно которой оно обусловлено действием межмолекулярных и межатомных сил на малых расстояниях между поверхностями [10]. Развитием адсорбционной теории стал кислотно-основной подход [11, 12]. Он рассматривает адгезионное взаимодействие как донорно-акцепторное между функциональными группами полимера и активными центрами на поверхности металла [11, 12].

В рамках этого подхода широко используется параметр кислотности D , определяемый по методу Э. Бергер с использованием уравнения Оуэнса-Вендта [13]. Данный параметр основан на определении кислотных и основных свойств поверхности адгезива и субстрата. Абсолютная разность параметров кислотности адгезива и субстрата ΔD (приведенный параметр кислотности) является мерой кислотно-основного взаимодействия [12]. При увеличении ΔD кислотно-основное взаимодействие усиливается, что, согласно адсорбционной теории [12], свидетельствует о возрастании прочности адгезионного взаимодействия в системе адгезив-субстрат. Однако ΔD не позволяет определить механизм адгезионного взаимодействия между адгезивом и субстратом.

Существуют различные экспериментальные методы оценки адгезионного взаимодействия, такие как испытания на отслаивание, сдвиг, водостойкость и климатическое старение [14-16]. Данные методы являются разрушающими и не позволяют определить механизм взаимодействия в системе адгезив-субстрат на молекулярном уровне [14-16].

Поэтому, для определения механизма адгезионного взаимодействия все более широкое применение получают вычислительные методы – квантовая химия и молекулярная динамика.

Методы квантовой химии, основанные на решении уравнения Шредингера [17], позволяют количественно определить энергию адгезионного взаимодействия и выявить роль функциональных групп в формировании системы адгезив-субстрат [18-21]. В ряде работ показано, что наличие функциональных групп в макромолекулах полимеров способствует более прочному адгезионному взаимодействию с поверхностью оксида алюминия [18-21]. Ранее нами с использованием метода квантовой химии B3LYP-GD3/6-31G(d,p) установлено [18], что наличие различных функциональных групп в полимерах: ароматического фрагмента и сложноэфирной группы в структуре полиэтилентерефталата (ПЭТФ), карбоксильной группы в структуре полипропиленкарбоната (ППК), сложноэфирной группы в структуре полиметилметакрилата (ПММА), бензольного кольца полистирола (ПС) – влияет на прочность адгезионного взаимодействия с алюминием. Однако основным ограничением методов квантовой химии является сложность в моделировании крупномасштабных молекулярных систем (от десятков тысяч до миллионов атомов), с сохранением присущей этим методам точности [17].

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 [22]. Для исследования адгезионного взаимодействия в системе адгезив-субстрат методы молекулярной динамики применяются для оценки влияния температуры и структуры макромолекул на адгезионные характеристики [23-25].

В настоящей работе в качестве объектов исследования методами молекулярной динамики были выбраны ПЭТФ и полипропилен (ПП) как полимеры с различными кислотно-основными свойствами. ПЭТФ характеризуется наличием ароматических и сложноэфирных групп, способных выступать донорами и акцепторами электронной плотности и участвовать в специфических (водородных и донорно-акцепторных) межмолекулярных взаимодействиях. ПП является неполярным полимером, без функциональных групп, и его взаимодействие с поверхностью субстрата определяется преимущественно неспецифическими (дисперсионными) межмолекулярными взаимодействиями. Такой выбор полимеров позволяет учесть влияние функциональных групп на прочность и механизм адгезионного взаимодействия в системах адгезив-субстрат.

В реальных условиях эксплуатации окисленная поверхность алюминия способна адсорбировать молекулы воды, что приводит к образованию на ней гидроксильных групп [26]. Именно поверхностные гидроксильные группы выступают активными центрами межмолекулярного взаимодействия, что определяет характер адгезионного взаимодействия с адгезивом. Поэтому в качестве субстратов в настоящей работе рассмотрены окисленная и гидроксильная поверхности алюминия.

На основании вышесказанного целью данной работы стало определение механизма и прочности адгезионного взаимодействия между полимером (ПЭТФ, ПП) и поверхностью алюминия (окисленной, гидроксильной) методами молекулярной динамики. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) создание моделей адгезивов, теоретические значения плотности и температуры стеклования которых коррелируют с экспериментальными значениями;
- 2) моделирование методами молекулярной динамики систем адгезив-субстрат для определения прочности и механизма адгезионного взаимодействия.

Экспериментальная часть

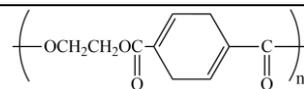
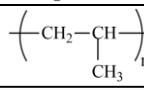
Характеристики адгезивов представлены в табл. 1. В качестве металлического субстрата использовали пластины алюминия марки А99 производства компании ПАО «РУСАЛ» (Россия).

Образцы ПП готовили следующим образом:

- 1) гранулированный ПП перерабатывали в пластины смешением в смесителе Brabender Mixer W 50 ЕНТ (Brabender® GmbH & Co. KG, Германия) в течение 10 мин при температуре 463 К;
- 2) пластины выдерживали 24 часа для релаксации внутренних напряжений;

Таблица 1 – Характеристики адгезивов

Table 1 – Adhesive characteristics

Адгезив, марка	Структурная формула	Форма выпуска	Температура текучести, К	Фазовое состояние	Стереорегулярность
ПЭТФ ЕКÖРЕТ 84 FRH [27]		Листы	514-524	Аморфное	-
ПП Н030 GP/3 [28]		Гранулы	405-463	Аморфное	Атактический

n – степень полимеризации

3) пластины подвергали прессованию (режим прессования: температура 463 К, удельное давление прессования 3.4 МПа, время нагревания 5 мин, время выдержки под давлением 5 мин) на гидравлическом прессе YТ-30RS (Китай);

4) пластины ПП охлаждали в течение 2 мин водой при температуре 278-281 К.

Полученные пластины ПП, а также листовые образцы ПЭТФ перед измерениями обезжиривали ацетоном (Merck KGaA, Germany).

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

Кислотно-основные свойства исследуемых поверхностей (компоненты свободной поверхностной энергии) и работу адгезии определяли методом смачивания поверхностей каплями тестовых жидкостей (методом сидящей капли) с использованием уравнений:

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

где $W_a^{\text{экс}}$ – 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_s^d и γ_s^{ab} – дисперсионный и кислотно-основной компоненты свободной поверхностной энергии.

В качестве тестовых жидкостей использовали дважды дистиллированную воду, глицерин, 88%-ный водный раствор фенола, диметилсульфоксид (производство российских компаний), формамид, α -бромо-нафталин (Panreac®, Barcelona, Spain), анилин (Merck KGaA, Germany) и диодометан (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.

Все расчеты методами молекулярной динамики проводили с использованием программного пакета LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [29] с шагом по времени 1 фс. Программное обеспечение OVITO (Open Visualization Tool) использовали для визуализации и анализа по-

лученных траекторий [30]. Для определения механизма и прочности адгезионного взаимодействия ПЭТФ, ПП с поверхностью алюминия с использованием методов молекулярной динамики, исследования проводили по следующему алгоритму.

1. Построение моделей адгезивов ПЭТФ, ПП

В качестве критерия выбора моделей адгезивов ПЭТФ и ПП является корреляция значений расчетной плотности ($\rho_{\text{теор}}$) и температуры стеклования ($T_{g(\text{теор})}$) с экспериментальными данными ($\rho_{\text{экс}}$ и $T_{g(\text{экс})}$) [31, 32]. Известно [33], что длина макромолекулы влияет на значения этих параметров, поэтому для создания моделей ПЭТФ и ПП варьировали степень полимеризации ($n = 10-100$). Размер моделей ПЭТФ и ПП ограничивали 10000-12000 атомов (что соответствует 8 макромолекулам ПЭТФ и 50 макромолекулам ПП) в целях сокращения времени расчета для определения плотности и температуры стеклования. Моделирование аморфных ячеек ПЭТФ и ПП выполняли методом Монте-Карло в программном пакете EMC: Monte Carlo Simulations [34, 35] с использованием силового поля PCFF (Polymer Consistent Force Field) [36]. PCFF широко используется в моделировании методами молекулярной динамики для описания свойств полимерных материалов [37, 38].

2. Расчет методами молекулярной динамики моделей адгезивов ПЭТФ, ПП

Для решения уравнения движения атомов применяли алгоритм velocity-Verlet [39]. Для расчета электростатического потенциала использовали метод Particle-Particle-Mesh (PPM) [40]. Несвязанные взаимодействия моделировали с помощью потенциала Леннарда-Джонса 9-6 [41-43]. 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 [41-43].

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 и ПП в EMC задавали 0.8 г/см³ и постепенно увеличивали до экспериментального значения – 1.34 г/см³ для ПЭТФ [44] и 0.82-0.86 г/см³ для ПП [45] с помощью метода отжига [46] по алгоритму представленному в табл. 2.

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

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

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

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

4) охлаждали модели адгезивов от 600 К до 100 К в течение 50 нс в ансамбле NPT (1 бар).

Таблица 2 – Стадии отжига моделей адгезивов

Table 2 – Annealing stages of adhesive models

Но-мер ста-дии	Результат	Параметры стадии
1	На данной стадии все исследуемые модели ПЭТФ и ПП подвергали процедуре минимизации энергии. Это позволило снять основные внутренние напряжения и подготовить модели ПЭТФ 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 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 и ПП близких к экспериментальным значениям.
3	Окончательное равновесие моделей ПЭТФ и ПП достигалось в ходе длительного моделирования в NPT-ансамбле при 300 К и 1 бар. Критерием достижения равновесия служила стабилизация значений температуры (T), потенциальной энергии ($E_{пот}$) и плотности при проведении моделирования адгезивов, демонстрирующих отклонение не более 5-10% от их среднего значения на протяжении значительного периода моделирования	Уравнивали 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.

3. Построение моделей субстратов: окисленная и гидроксिलированная поверхности алюминия

На поверхности металлического алюминия оксидная пленка может существовать в различных формах в зависимости от температуры синтеза: γ - Al_2O_3 (573-773 К) [47], δ - Al_2O_3 (800-1200 К) [48], θ - Al_2O_3 (1223-1273 К) [48] и α - Al_2O_3 (800-1400 К) [49].

Структуру γ - Al_2O_3 выбрали в качестве модели субстрата, так как именно эта форма преимущественно образуется на поверхности металлического алюминия при нормальных условиях [50]. Структура γ - Al_2O_3 обладает более низкой поверхностной энергией по сравнению с другими фазами и отличается низкой температурой синтеза [50].

Кристаллографические данные для объемной структуры γ - Al_2O_3 взяли из модели, предложенной Н. Toulhoat и его коллегами на основе DFT-расчетов [51, 52]. Модель элементарной ячейки γ - Al_2O_3 содержит 16 атомов Al и 24 атома O [51, 52]. Данная модель γ - Al_2O_3 служит основой для создания более крупных суперячеек γ - Al_2O_3 [51, 52]. 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. 1), что находится в хорошем согласии с экспериментальными кристаллографическими данными [51, 52].

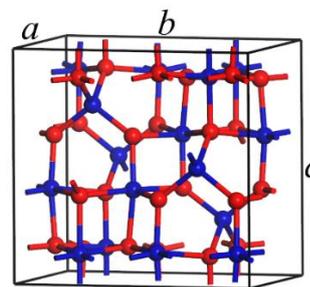


Рис. 1 – Элементарная ячейка γ - Al_2O_3 ; синий цвет – атомы Al, красный цвет – атомы O

Fig. 1 – Unit cell of γ - Al_2O_3 ; blue color – Al atoms, red color – O atoms

Для моделирования поверхности чистого и гидроксильированного оксида алюминия (γ - Al_2O_3 -OH, OH – это условное обозначение адсорбированных гидроксильированных групп на поверхности γ - Al_2O_3) выбрали поверхность γ - Al_2O_3 (001), представленной

в виде суперячейки (10×6×1; рис. 2). В качестве силового поля применяли IFF (Interface Force Field), разработанное специально для моделирования окисленных поверхностей металлов [53]. 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 [53].

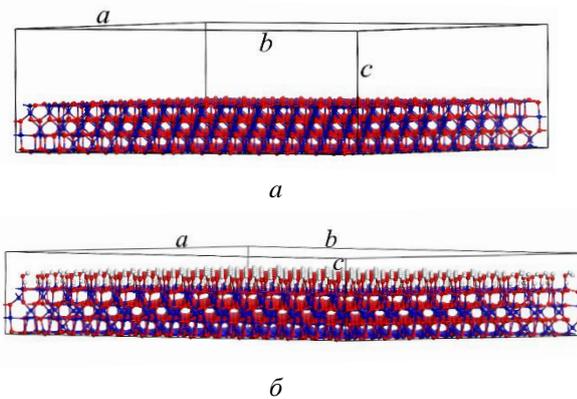


Рис. 2 – Поверхности субстратов: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ (б); синий цвет – атомы Al, красный цвет – атомы O, белый цвет – атомы H

Fig. 2 – Substrate surfaces: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ (b); blue color – Al atoms, red color – O atoms, white color – H atoms

4. Расчет методами молекулярной динамики моделей системы адгезив-субстрат

Системы ПЭТФ- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ПП- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ПЭТФ- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ 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, ПП, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ поместили в одну ячейку с использованием программы Moltemplate [54]. Для описания несвязанных взаимодействий между атомами адгезивов и субстратов использовали правило смещения Лоренца-Бертло [55]. Данное правило смещения широко используется при моделировании взаимодействий разнородных систем [55]. 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 смещения 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,

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

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- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ПП- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ПЭТФ- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ и ПП- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ для Ван-дер-Ваальсовских и кулоновских взаимодействий величина отсечки составляла 10 Å. Размеры имитационных ячеек систем ПЭТФ- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ПП- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ПЭТФ- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ и ПП- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ составляли 55.87 Å в направлении оси a и 55.98 Å в направлении оси b , что соответствовало размерам суперячеек $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$. Размеры имитационных ячеек систем ПЭТФ- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ПП- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ПЭТФ- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ и ПП- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ в направлении оси c были выбраны таким образом, чтобы обеспечить вакуумный слой толщиной 300 Å над поверхностью ПЭТФ и ПП. Модели ПЭТФ и ПП размещали на расстоянии 70 Å от поверхности субстрата, что исключало ее начальное пересечение с атомами поверхностей $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$. При моделировании систем адгезив- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, поверхность субстрата была полностью зафиксирована, а в системах адгезив- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$, -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 и ПП к поверхностям $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$. После того, как модели ПЭТФ и ПП были приближены к поверхностям $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$, для получения устойчивых систем ПЭТФ- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ПП- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ПЭТФ- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$ 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 течении 2 нс для окончательного уравнивания температуры и потенциальной энергии систем адгезив-субстрат.

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

$$E_{адг} = E_a + E_c - E_{a+c},$$

где E_a – потенциальная энергия адгезива, кДж/моль; E_c – потенциальная энергия субстрата, кДж/моль; E_{a+c} – общая потенциальная энергия системы адгезив-субстрат, кДж/моль.

$$W_{а\text{ расч}} = \frac{E_{адг}}{A_c},$$

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

Для определения механизма адгезионного взаимодействия в системах адгезив-субстрат использовали функцию радиального распределения $g(r)$ – Radial Distribution Function, RDF [56]:

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

где dN – число атомов, находящихся в сферическом слое толщиной dr ; Å на расстоянии $r \text{ Å}$ от выбранного

центрального атома; $4\pi^2 dr$ – объем сферического слоя Å^3 ; ρ – средняя числовая плотность атомов в системе, число атомов / Å^3 .

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 [56]. Присутствие выраженных пиков в $g(r)$ на коротких расстояниях (до 3.5 Å) указывает на образование связей между атомами адгезива и субстрата [56].

Результаты и их обсуждение

В табл. 3 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 ПЭТФ характеризуется более высокими значениями работы адгезии по сравнению с ПП, что указывает на большую прочность адгезионного взаимодействия ПЭТФ с поверхностью алюминия.

Таблица 3 – Кислотно-основные свойства поверхностей адгезивов и субстрата

Table 3 – Acid-base properties of adhesive and substrate surfaces

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	$W_{а\text{ эксп}}$, мДж/м ²
ПЭТФ	-	35.5	-	8.2	84.72
ПП	-	34.12	-	1.0	68.45
Алюминий	26.70	-	16.34	-	-

Начальные структуры ПЭТФ и ПП с различным значением n помещали в кубическую ячейку $53 \times 53 \times 53 \text{ Å}^3$ с начальной плотностью 0.8 г/см^3 (на рис. 3 показан пример структуры ПЭТФ с $n = 90$, ПП с $n = 20$).

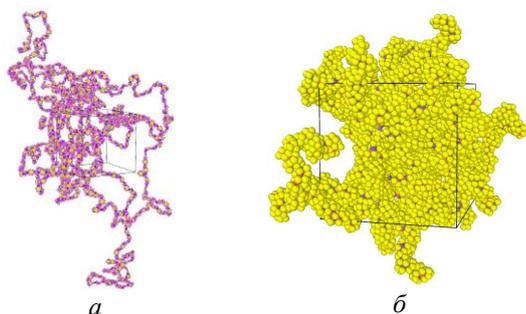


Рис. 3 – Начальные структуры адгезивов: a – ПЭТФ ($n = 90$); b – ПП ($n = 20$)

Fig. 3 – Initial structures of adhesives: a – PET ($n = 90$); b – PP ($n = 20$)

На рис. 4 и 5 показаны графики уравнивания данных параметров, где красная пунктирная линия показывает среднее значение параметров при моде-

лировании в течение 5 нс, синие пунктирные показывают максимальное и минимальное значения параметров в течении всего цикла уравнивания. Для ПЭТФ и ПП отклонение по температуре от максимального и минимального значений к среднему составляет 3-4% (рис. 4а и 5а), потенциальной энергии 2-3% (рис. 4б и 5б) и значения плотности 2-3% (рис. 4в и 5в), что позволяет использовать модели ПЭТФ и ПП для моделирования систем адгезив-субстрат (рис. 6а, б).

По окончании стадии длительного уравнивания рассчитали значения плотности для адгезивов. Для ПЭТФ – $\rho_{теор} = 1.32 \text{ г/см}^3$, для ПП – $\rho_{теор} = 0.81 \text{ г/см}^3$ (табл. 4). Аналогичные значения расчетной плотности наблюдались и у других моделей ПЭТФ и ПП с различной степенью полимеризации ($n = 10-100$) (табл. 4). Полученные данные находятся в хорошем согласии с экспериментальными значениями для ПЭТФ и ПП (1.34 г/см^3 для ПЭТФ [44] и $0.82-0.86 \text{ г/см}^3$ для ПП [45]), что подтверждает адекватность выбора силового поля.

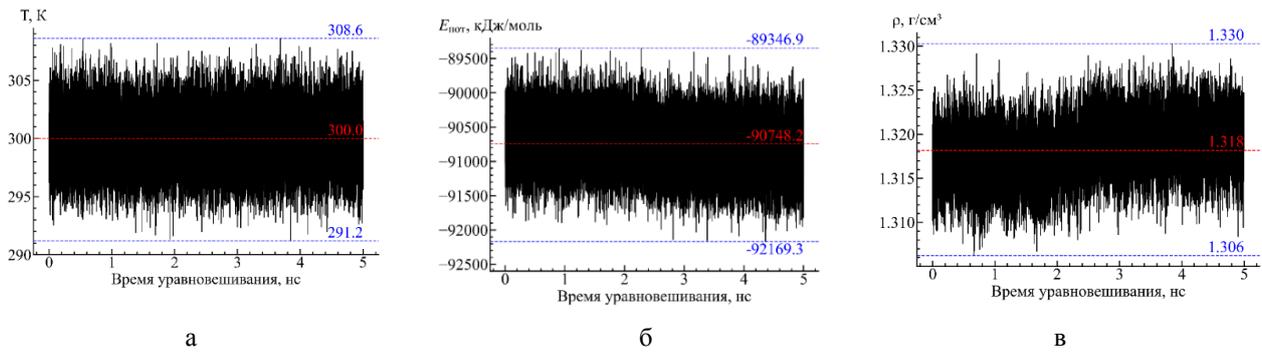


Рис. 4 – График уравнивания значений температуры (а), потенциальной энергии (б) и плотности (в) при проведении моделирования для ПЭТФ (n = 90)

Fig. 4 – Balancing graph of temperature (a), potential energy (b), and density (c) values during simulation for PET (n = 90)

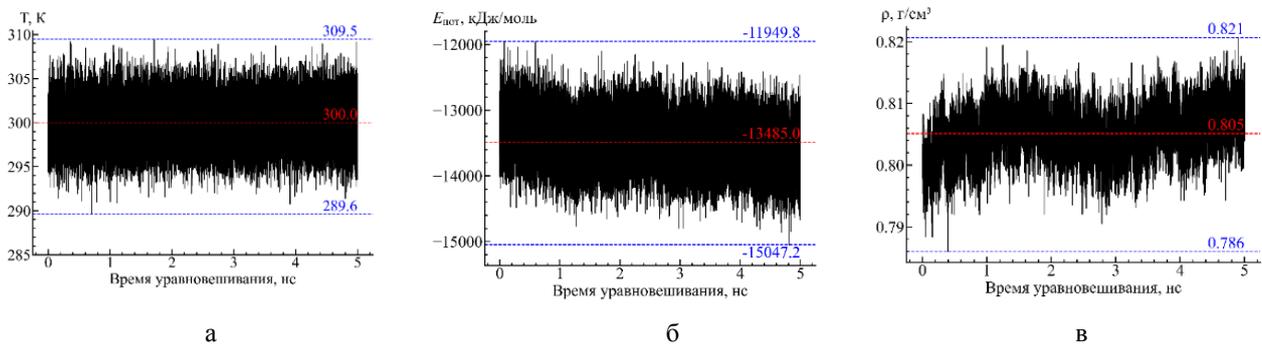


Рис. 5 – График уравнивания значений температуры (а), потенциальной энергии (б) и плотности (в) при проведении моделирования для ПП (n = 20)

Fig. 5 – Balancing graph of temperature (a), potential energy (b), and density (c) values during simulation for PP (n = 20)

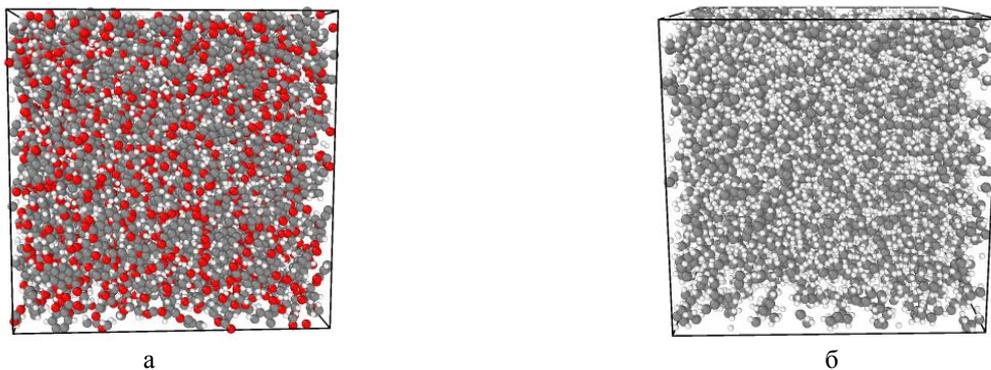


Рис. 6 – Уравновешенные структуры адгезивов: а – ПЭТФ (n = 90), б – ПП (n = 20)

Fig. 6 – Equilibrated adhesive structures: a – PET (n = 90), b – PP (n = 20)

Температуру стеклования $T_{g(\text{теор})}$ определяли как точку пересечения двух аппроксимирующих прямых на графике ρ от T (рис. 7а, б). Первую аппроксимирующую прямую строили к данным в области низких температур (100-300 К), представляющей стеклообразное состояние адгезива (рис. 7а, б). Вторую аппроксимирующую прямую строили для высоко-температурной области (400-600 К), соответствующей высокоэластическому состоянию адгезива (рис. 7а, б).

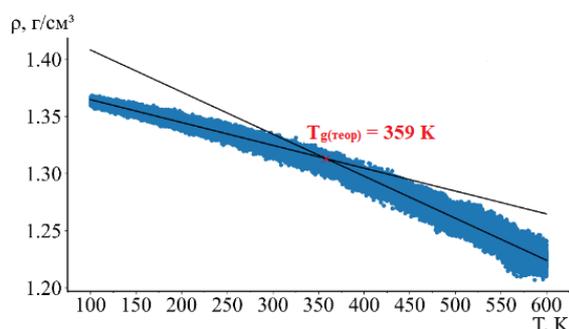
Выбранный температурный интервал (100-600 К) позволяет учесть в полной мере переход адгезива из

стеклообразного состояния в высокоэластическое. Для определения $T_{g(\text{теор})}$ адгезивов использовали уравновешенные модели ПЭТФ 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. Затем следовало уравнивание моделей адгезивов при 600 К и 1 бар, а далее – их медленное охлаждение (50 нс).

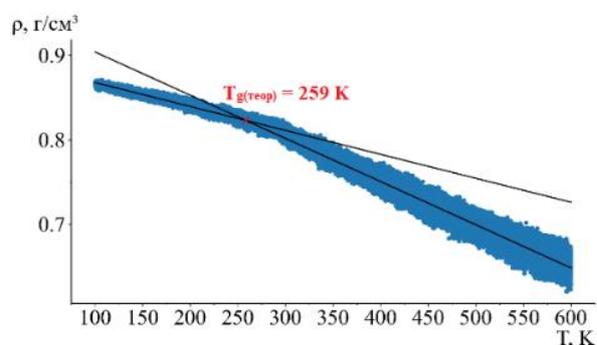
Таблица 4 – Плотность и температура стеклования адгезивов: эксперимент и расчет
 Table 4 – Density and glass transition temperature of adhesives: experiment and calculation

Адгезив	Степень полимеризации, n	Плотность ρ , г/см ³		Температура стеклования T_g , К	
		$\rho_{\text{эксп}}$	$\rho_{\text{теор}}$	$T_{g(\text{эксп})}$	$T_{g(\text{теор})}$
ПЭТФ (предварительное исследование)*	10	1.34 [44]	1.32	333-353 [57]	410
	20				390
	30				400
	40				400
	50				380
	60				390
	70				380
	80				380
	90				400
	100				410
ПЭТФ**	10	1.34 [44]	1.32	333-353 [57]	370
	20				404
	30				382
	40				380
	50				371
	60				400
	70				367
	80				384
	90				358
	100				368
ПП**	10	0.82-0.86 [45]	0.81	253-262 [58]	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.



а



б

Рис. 7 – Зависимость плотности моделей адгезивов от температуры: а – ПЭТФ (n = 90), б – ПП (n = 20)

Fig. 7 – Temperature dependence of adhesive model density: a – PET (n = 90), b – PP (n = 20)

Выбор таких длительных временных интервалов при моделировании был обусловлен необходимостью получения расчетных значений $T_{g(теор)}$, близких к $T_{g(эксп)}$ (табл. 4). Предварительные исследования на моделях ПЭТФ с $n = 10-100$ показали, что более короткие временные интервалы моделирования приводили к завышению значений $T_{g(теор)}$ (табл. 2) из-за кинетических эффектов.

Полученные при использовании длительных временных интервалов моделирования значения $T_{g(теор)}$ для ПЭТФ и ПП демонстрируют высокую корреля-

цию с $T_{g(эксп)}$ (табл. 4). Аналогичная картина наблюдается и для значений плотности моделей адгезивов. Полученные результаты позволяют утверждать, что модели ПЭТФ со степенью полимеризации $n = 90$ и ПП с $n = 20$ наиболее близки к реальным адгезивам. Поэтому данные модели использовали для моделирования адгезионного взаимодействия с поверхностями окисленного и гидроксидированного алюминия.

В ходе моделирования методами молекулярной динамики получили системы ПЭТФ- γ - Al_2O_3 , ПП- γ - Al_2O_3 , ПЭТФ- γ - Al_2O_3 -ОН и ПП- γ - Al_2O_3 -ОН (рис. 8).

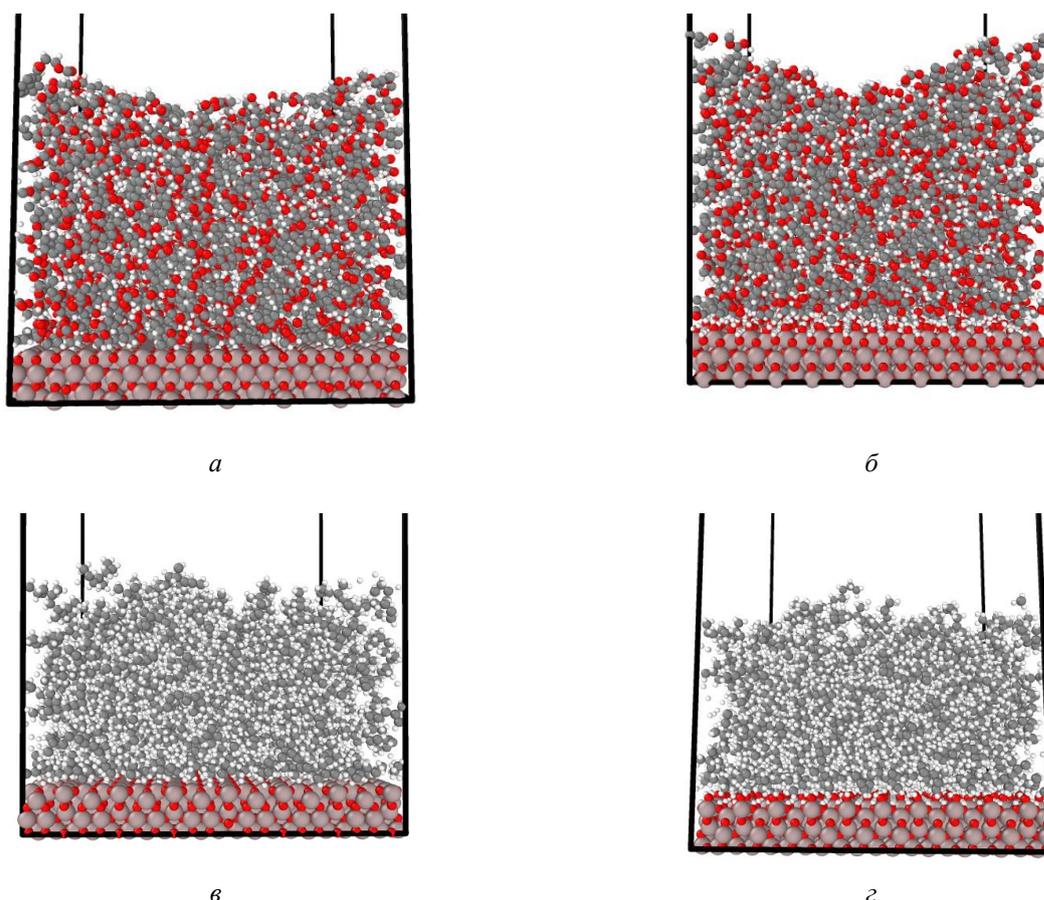


Рис. 8 – Уравновешенные системы адгезив-субстрат: ПЭТФ- γ - Al_2O_3 (а); ПП- γ - Al_2O_3 (б); ПЭТФ- γ - Al_2O_3 -ОН (в); ПП- γ - Al_2O_3 -ОН (г)

Fig. 8 – Equilibrated adhesive-substrate systems: PET- γ - Al_2O_3 (a); PP- γ - Al_2O_3 (b); PET- γ - Al_2O_3 -OH (c); PP- γ - Al_2O_3 -OH (d)

Для исследования механизма адгезионного взаимодействия между адгезивами и поверхностями γ - Al_2O_3 и γ - Al_2O_3 -ОН провели анализ RDF (рис. 9-11). В системе ПЭТФ- γ - Al_2O_3 наличие выраженных пиков в $g(r)$ на расстояниях до 3.5 \AA показало (рис. 9а-г), что данная система образуется за счет взаимодействия карбонильных (Ок) (рис. 9а), эфирных (Оэ) атомов кислорода (рис. 9б) и атомов углерода ароматического фрагмента (Сб) ПЭТФ (рис. 9в) с атомами алюминия поверхности γ - Al_2O_3 .

Количественной мерой межатомного взаимодействия между адгезивом и субстратом служит координационное число (CN). 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.

Сравнительный анализ координационных чисел адгезионного взаимодействия ПЭТФ с поверхностью γ - Al_2O_3 показывает, что связи Н-О (CN = 0.0948), Ок-Ал (CN = 0.0398), Сб-Ал (CN = 0.0324) вносят больший вклад в образование системы ПЭТФ- γ - Al_2O_3 , по сравнению со связью Оэ-Ал (CN = 0.0259).

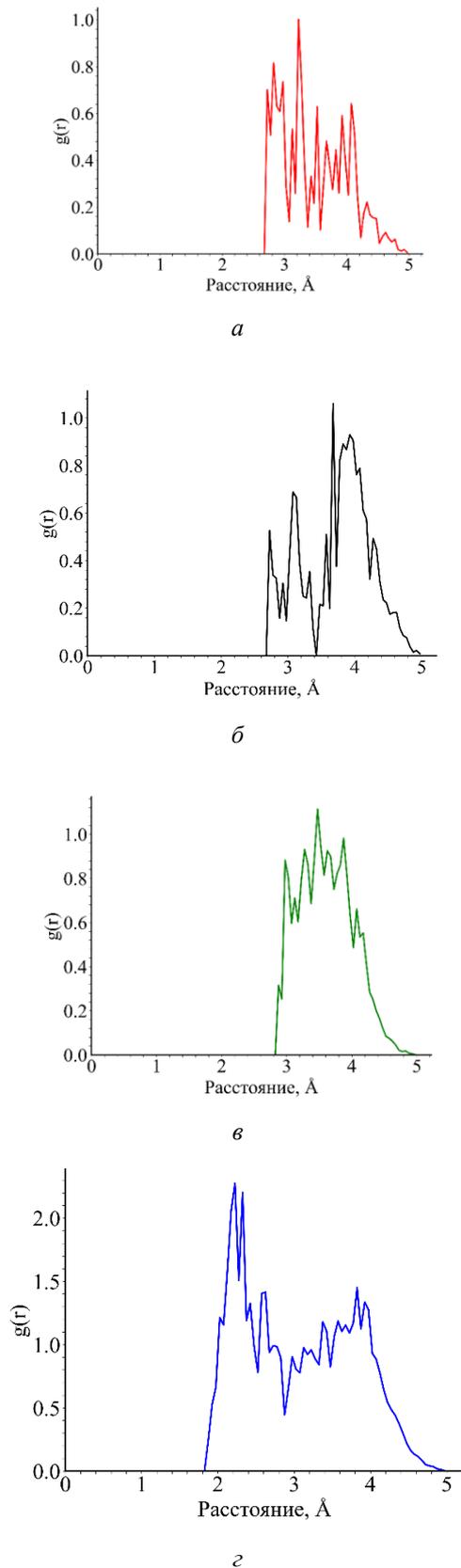


Рис. 9 – Функция радиального распределения типов атомов в системе ПЭТФ– γ - Al_2O_3 : Ок-Ал (а); Оэ-Ал (б); Сб-Ал (в); Н-О (г)

Fig. 9 – Radial distribution function of atom types in the PET– γ - Al_2O_3 system: Oc-Al (a); Oe-Al (b); Cb-Al (c); H-O (d)

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 (НО) поверхности γ - Al_2O_3 -ОН (Ок-НО-Ал и Оэ-НО-Ал, рис 10а, б). Также присутствуют водородные связи между атомами водорода ПЭТФ и гидроксильными атомами кислорода -ОН группы (О(Н)) поверхности γ - Al_2O_3 -ОН (О(Н)-Ал, рис 10в).

Сравнительный анализ координационных чисел адгезионного взаимодействия ПЭТФ с γ - Al_2O_3 -ОН показывает, что образование связей типа Н-О(Н)-Ал (CN = 0.1512) и Оэ-НО-Ал (CN = 0.0398) вносят больший вклад в образование системы ПЭТФ– γ - Al_2O_3 -ОН, по сравнению со связью Ок-НО-Ал (CN = 0.0157).

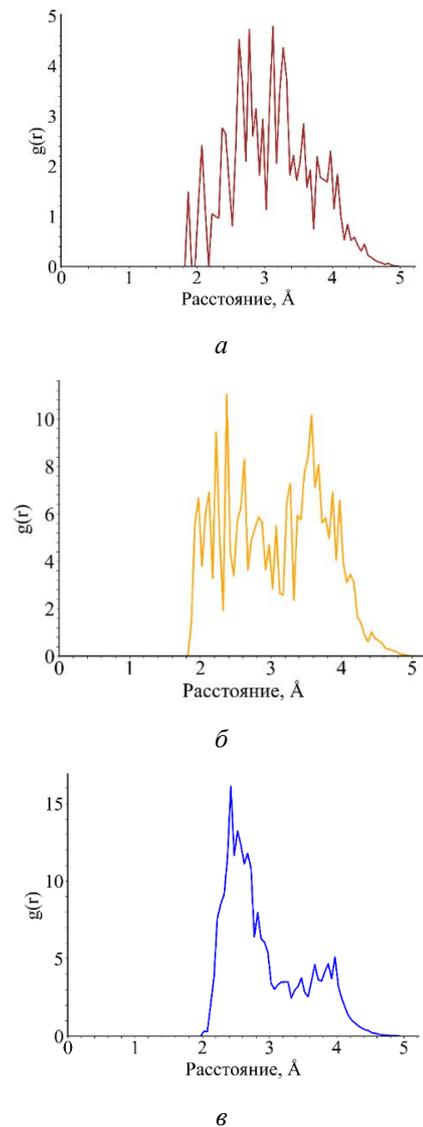


Рис. 10 – Функция радиального распределения типов атомов в системе ПЭТФ– γ - Al_2O_3 -ОН: Ок-НО-Ал (а); Оэ-НО-Ал (б); Н-О(Н)-Ал (в)

Fig. 10 – Radial distribution function of atom types in the PET– γ - Al_2O_3 -OH system: Oc-NO-Al (a); Oe-NO-Al (b); H-O(H)-Al (c)

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. 11а). В системе ПП- γ - Al_2O_3 -ОН водородные связи образуются за счет взаимодействия атома H ПП с атомом кислорода -ОН группы γ - Al_2O_3 -ОН (рис. 11б). 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).

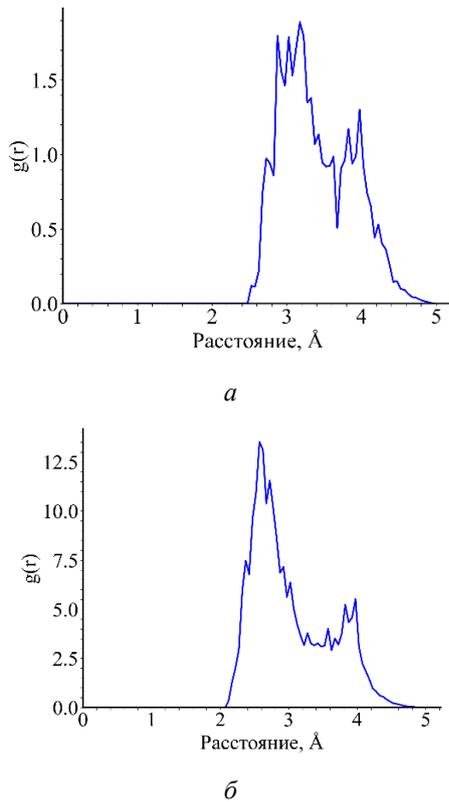


Рис. 11 – Функция радиального распределения типов атомов в системах: а) Н-О (ПП- γ - Al_2O_3); б) Н-О(Н)-Al (ПП- γ - Al_2O_3 -ОН)

Fig. 11 – Radial distribution function of atom types in systems: а) Н-ОН-О (PP- γ - Al_2O_3 -ОН); б) Н-О(Н)-Al (PP- 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 следующий ряд:

$$\begin{aligned} & \text{ПЭТФ-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{ПП-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \\ & \text{ПЭТФ-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ОН} > \text{ПП-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ОН} \end{aligned}$$

Тенденция полученных результатов моделирования для данных систем согласуются с экспериментальными данными по работе адгезии (табл. 5).

В системе ПЭТФ- γ - Al_2O_3 прочность адгезионного взаимодействия выше ($W_{a, \text{расч}} = 5.12$ мДж/м²), чем в ПП- γ - Al_2O_3 ($W_{a, \text{расч}} = 2.40$ мДж/м²) благодаря полярным группам ПЭТФ, образующим связи с атомами алюминия и кислорода поверхности γ - Al_2O_3 , тогда как ПП взаимодействует только за счет водородных связей с атомами кислорода поверхности γ - Al_2O_3 (табл. 5).

В системе ПЭТФ- γ - Al_2O_3 -ОН прочность адгезионного взаимодействия уменьшается ($W_{a, \text{расч}} = 4.26$ мДж/м²), по сравнению с системой ПЭТФ- γ - Al_2O_3 , из-за образования только водородных связей. В системе ПП- γ - Al_2O_3 -ОН, напротив, прочность адгезионного взаимодействия растет ($W_{a, \text{расч}} = 2.77$ мДж/м²), что обуславливается появлением дополнительных центров для образования водородных связей и устранением электростатического отталкивания, которое могло возникать между атомами алюминия и неполярными фрагментами макромолекулы ПП. При этом общая тенденция в ряду ПЭТФ – ПП по прочности адгезионного взаимодействия сохраняется.

Экспериментальные значения ($W_{a, \text{экс}} = 84.72$ мДж/м² для ПЭТФ и $W_{a, \text{экс}} = 68.45$ мДж/м² для ПП) на порядок выше расчетных. Это объясняется тем, что в предложенных моделях адгезив-субстрат не учитывается шероховатость поверхности субстрата, которая увеличивает площадь адгезионного взаимодействия и создает механические зацепления.

Таблица 5 – Энергетические характеристики систем адгезив-субстрат: эксперимент и расчет

Table 5 – Energy characteristics of adhesive-substrate systems: experiment and calculation

Адгезив	Эксперимент $W_{a, \text{экс}}$, мДж/м ²	Расчет			
		γ - Al_2O_3		γ - Al_2O_3 -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
ПП	68.45	47373	2.40	54660	2.77

Выводы

Методами молекулярной динамики с использованием силового поля Polymer Consistent Force Field (PCFF) созданы модели адгезивов полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и атактического полипропилена (ПП). Расчетные значения плотности и температуры

стеклования моделей ПЭТФ со степенью полимеризации $n = 90$ ($\rho_{\text{теор}} = 1.32$ г/см³, $T_{g(\text{теор})} = 358$ К) и ПП $n = 20$ ($\rho_{\text{теор}} = 0.81$ г/см³, $T_{g(\text{теор})} = 258$ К) коррелируют с экспериментальными данными (для ПЭТФ $\rho_{\text{экс}} = 1.34$ г/см³, $T_{g(\text{экс})} = 333$ -353 К, для ПП $\rho_{\text{экс}} = 0.82$ -0.86 г/см³, $T_{g(\text{экс})} = 253$ -262 К).

Анализ функций радиального распределения позволил установить механизмы адгезионного взаимодействия в системах адгезив-субстрат. В системе ПЭТФ- γ - Al_2O_3 взаимодействие обеспечивается преимущественно за счет образования связей между атомами кислорода сложноэфирной группы и углерода ароматического фрагмента ПЭТФ с атомами Al поверхности γ - Al_2O_3 . Для системы ПП- γ - Al_2O_3 основную роль в ее образовании играют водородные связи между атомами водорода ПП и кислорода γ - Al_2O_3 .

Наличие -ОН групп на поверхности гидроксильированного γ - Al_2O_3 меняет характер адгезионного взаимодействия в системах адгезив-субстрат. В системе ПЭТФ- γ - Al_2O_3 -ОН прочность адгезионного взаимодействия снижается (с $W_a^{\text{расч}} = 5.12$ мДж/м² до $W_a^{\text{расч}} = 4.26$ мДж/м²) из-за экранирования атомов алюминия -ОН группами. Это препятствует образованию сильных специфических (атомы кислорода сложноэфирной группы и атомы углерода ароматического фрагмента) связей, но способствует образованию более слабых водородных связей. Напротив, в системе с ПП наличие гидроксильных групп увеличивает число активных центров и снижает электростатическое отталкивание, что увеличивает прочность адгезионного взаимодействия (с $W_a^{\text{расч}} = 2.40$ мДж/м² до $W_a^{\text{расч}} = 2.77$ мДж/м²).

Таким образом, методами молекулярной динамики установлено, что наличие -ОН групп на поверхности окисленного алюминия по-разному влияет на прочность адгезионного взаимодействия: для ПЭТФ (полярный полимер с функциональными группами) работа адгезии уменьшается, а для ПП (неполярный полимер без функциональных групп) увеличивается.

Литература

1. G. Raos, B. Zappone. *Macromolecules*, 54, 10617-10644 (2021).
2. T. Trzepieciński, S. M. Najm, M. Sbayti, H. Belhadjsalah, M. Szpunar, H. G. Lemu. *Journal of Composites Science*, 5, 217 (2021).
3. T. Temesi, T. Czigany. *Advanced Engineering Materials*, 22, 2000007 (2020).
4. F. Aydın. *Journal of Alloys and Compounds*, 949, 169508 (2023).
5. Y. Li, P. Zhang, P. Bai, L. Wu, B. Liu, Z. Zhao. *Surface and Coatings Technology*, 334, 142-149 (2018).
6. S. Lal, R. Sehrawat, N. Sharma. *Materials Today: Proceedings*, S2214785323005308 (2023).
7. P. E. Doherty, R. S. Davis. *Journal of Applied Physics*, 34, 619-628 (1963).
8. C. Vargel. *Corrosion of Aluminium*. Elsevier, 2020. P. 159-162.
9. K. L. Mittal (ed.). *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings*. Springer US, Boston, MA, 1983.
10. A. J. Kinloch. *Journal of Materials Science*, 15, 2141-2166 (1980).
11. E. McCafferty. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 16, 239-255 (2002).
12. E. J. Berger. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 4, 373-391 (1990).
13. D. K. Owens, R. C. Wendt. *Journal of Applied Polymer Science*, 13, 1741-1747 (1969).
14. C. J. Van Oss. *Cell Biophysics*, 14, 1-16 (1989).
15. K. L. Mittal. *Active and Passive Electronic Components*, 3, 21-42 (1976).
16. I. A. Starostina, R. M. Khuzakhanov, E. V. Burdova, E. K. Sechko, O. V. Stoyanov. *Polymer Science Series D*, 3, 26-31 (2010).
17. E. G. Lewars. *Computational Chemistry*. Springer International Publishing, Cham, 2016.
18. N. V. Ulitin, V. I. Anisimova, A. A. Baldinov, I. A. Suvorova, D. A. Shiyani, K. A. Tereshchenko, I. A. Starostina, S. L. Khursan, Y. O. Mezhev, K. E. Kharlampidi, O. V. Stoyanov. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 132, 103692 (2024).
19. W. P. Vellinga, G. Eising, F. M. De Wit, J. M. C. Mol, H. Terryn, J. H. W. De Wit, J. Th. M. De Hosson. *Materials Science and Engineering: A*, 527, 5637-5647 (2010).
20. T. Okada, S. Uchida, K. Nakata. *Welding International*, 32, 85-94 (2018).
21. K. Nagatsuka, T. Onoda, T. Okada, K. Nakata. *Welding International*, 31, 9-16 (2017).
22. E. B. Tadmor, R. E. Miller. *Modeling Materials: Continuum, Atomistic and Multiscale Techniques*. Cambridge University Press, 2011.
23. M. Heydari, F. Sharif, M. Ebrahimi. *Fluid Phase Equilibria*, 536, 112966 (2021).
24. A. Sharma, S. Sharma. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1248, 012062 (2022).
25. J. Song, H. Lei, G. Zhao. *Computational Materials Science*, 168, 131-136 (2019).
26. J. B. Peri. *The Journal of Physical Chemistry*, 69, 220-230 (1965).
27. Компания АО "Экопет" (2007) – крупнейший завод по производству полиэтилентерефталата в России и Европе. <https://eko.pet/> <https://eko.pet/sertifikaty>. (дата обращения: 10.02.2026).
28. ООО "ЗапСибНефтехим" (2020) производство полипропилена. <https://shop.sibur.ru/catalog/poliolefiny/> (дата обращения: 10.02.2026).
29. S. Plimpton. *Journal of Computational Physics*, 117, 1-19 (1995).
30. A. Stukowski. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 18, 015012 (2010).
31. Y. Wang, W. Wang, Z. Zhang, L. Xu, P. Li. *European Polymer Journal*, 75, 36-45 (2016).
32. A. Kumar, K. Sharma, A. R. Dixit. *Molecular Simulation*, 46, 136-154 (2020).
33. M. Reynolds, D. L. Baker, P. D. Olmsted, J. Mattsson. *Physical Review Letters*, 135, 218101 (2025).
34. P. J. in't Veld. *Enhanced Monte Carlo: A multi-purpose modular solution*. (2003).
35. P. J. In 't Veld, G. C. Rutledge. *Macromolecules*, 36, 7358-7365 (2003).
36. H. Sun, S. J. Mumby, J. R. Maple, A. T. Hagler. *Journal of the American Chemical Society*, 116, 2978-2987 (1994).
37. L. Alzate-Vargas, M. E. Fortunato, B. Haley, C. Li, C. M. Colina, A. Strachan. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 26, 065007 (2018).
38. Y. Sun, L. Chen, L. Cui, Y. Zhang, X. Du. *Computational Materials Science*, 143, 240-247 (2018).
39. H. Kumar, P. K. Maiti. *Computational Statistical Physics*. Hindustan Book Agency, Gurgaon, 2011. P. 161-197.
40. R. W. Hockney, J. W. Eastwood. *Computer Simulation Using Particles*. CRC Press, 2021.
41. X. Wang, S. Ramirez-Hinestrosa, J. Dobnikar, D. Frenkel. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22, 10624-10633 (2020).
42. H. Heinz, R. A. Vaia, B. L. Farmer, R. R. Naik. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 17281-17290 (2008).
43. T.-C. Lim. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 64, 200-204 (2009).
44. A. B. Thompson, D. W. Woods. *Nature*, 176, 78-79 (1955).
45. J. E. Mark. *Polymer Data Handbook*, 2nd ed. Oxford University Press, Oxford New York, 2009.

46. S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, M. P. Vecchi. *Science*, 220, 671-680 (1983).
47. C. Loyola, E. Menéndez-Proupin, G. Gutiérrez. *Journal of Materials Science*, 45, 5094-5100 (2010).
48. L. Kovarik, M. Bowden, J. Szanyi. *Journal of Catalysis*, 393, 357-368 (2021).
49. P. S. Santos, H. S. Santos, S. P. Toledo. *Materials Research*, 3, 104-114 (2000).
50. V. E. Matulis, E. G. Ragojya, O. A. Ivashkevich, D. A. Lyakhov, D. Michels. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125, 419-426 (2021).
51. X. Krokidis, P. Raybaud, A.-E. Gobichon, B. Rebours, P. Euzen, H. Toulhoat. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105, 5121-5130 (2001).
52. M. Digne. *Journal of Catalysis*, 226, 54-68 (2004).
53. H. Heinz, T.-J. Lin, R. K. Mishra, F. S. Emami. *Langmuir*, 29, 1754-1765 (2013).
54. A. I. Jewett, D. Stelter, J. Lambert, S. M. Saladi, O. M. Roscioni, M. Ricci, L. Autin, M. Maritan, S. M. Bashusqeh, T. Keyes, R. T. Dame, J.-E. Shea, G. J. Jensen, D. S. Goodsell. *Journal of Molecular Biology*, 433, 166841 (2021).
55. M. P. Oliveira, P. H. Hünenberger. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 19, 2048-2063 (2023).
56. J. Li, L. He. *Applied Sciences*, 14, 11969 (2024).
57. D. Chen, H. G. Zachmann. *Polymer*, 32, 1612-1621 (1991).
58. X. Yu, R. Wu, Y. Yang. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114, 4955-4963 (2010).
19. W. P. Vellinga, G. Eising, F. M. De Wit, J. M. C. Mol, H. Terryn, J. H. W. De Wit, J. Th. M. De Hosson. *Materials Science and Engineering: A*, 527, 5637-5647 (2010).
20. T. Okada, S. Uchida, K. Nakata. *Welding International*, 32, 85-94 (2018).
21. K. Nagatsuka, T. Onoda, T. Okada, K. Nakata. *Welding International*, 31, 9-16 (2017).
22. E. B. Tadmor, R. E. Miller. *Modeling Materials: Continuum, Atomistic and Multiscale Techniques*. Cambridge University Press, 2011.
23. M. Heydari, F. Sharif, M. Ebrahimi. *Fluid Phase Equilibria*, 536, 112966 (2021).
24. A. Sharma, S. Sharma. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1248, 012062 (2022).
25. J. Song, H. Lei, G. Zhao. *Computational Materials Science*, 168, 131-136 (2019).
26. J. V. Peri. *The Journal of Physical Chemistry*, 69, 220-230 (1965).
27. Компания АО "Экопет" (2007) – крупнейший завод по производству полиэтилентерефталата в России и Европе. <https://eko.pet/> <https://eko.pet/serifikaty>. (дата обращения: 10.02.2026).
28. ООО "ЗапСибНефтехим" (2020) производство полипропилена. <https://shop.sibur.ru/catalog/poliolefin/> (дата обращения: 10.02.2026).
29. S. Plimpton. *Journal of Computational Physics*, 117, 1-19 (1995).
30. A. Stukowski. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 18, 015012 (2010).
31. Y. Wang, W. Wang, Z. Zhang, L. Xu, P. Li. *European Polymer Journal*, 75, 36-45 (2016).
32. A. Kumar, K. Sharma, A. R. Dixit. *Molecular Simulation*, 46, 136-154 (2020).
33. M. Reynolds, D. L. Baker, P. D. Olmsted, J. Mattsson. *Physical Review Letters*, 135, 218101 (2025).
34. P. J. in't Veld. *Enhanced Monte Carlo: A multi-purpose modular solution*. (2003).
35. P. J. In 't Veld, G. C. Rutledge. *Macromolecules*, 36, 7358-7365 (2003).
36. H. Sun, S. J. Mumby, J. R. Maple, A. T. Hagler. *Journal of the American Chemical Society*, 116, 2978-2987 (1994).
37. L. Alzate-Vargas, M. E. Fortunato, B. Haley, C. Li, C. M. Colina, A. Strachan. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 26, 065007 (2018).
38. Y. Sun, L. Chen, L. Cui, Y. Zhang, X. Du. *Computational Materials Science*, 143, 240-247 (2018).
39. H. Kumar, P. K. Maiti. *Computational Statistical Physics*. Hindustan Book Agency, Gurgaon, 2011. P. 161-197.
40. R. W. Hockney, J. W. Eastwood. *Computer Simulation Using Particles*. CRC Press, 2021.
41. X. Wang, S. Ramírez-Hinestrosa, J. Dobnikar, D. Frenkel. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22, 10624-10633 (2020).
42. H. Heinz, R. A. Vaia, B. L. Farmer, R. R. Naik. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 17281-17290 (2008).
43. T.-C. Lim. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 64, 200-204 (2009).
44. A. B. Thompson, D. W. Woods. *Nature*, 176, 78-79 (1955).
45. J. E. Mark. *Polymer Data Handbook*, 2nd ed. Oxford University Press, Oxford New York, 2009.
46. S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, M. P. Vecchi. *Science*, 220, 671-680 (1983).
47. C. Loyola, E. Menéndez-Proupin, G. Gutiérrez. *Journal of Materials Science*, 45, 5094-5100 (2010).
48. L. Kovarik, M. Bowden, J. Szanyi. *Journal of Catalysis*, 393, 357-368 (2021).
49. P. S. Santos, H. S. Santos, S. P. Toledo. *Materials Research*, 3, 104-114 (2000).
50. V. E. Matulis, E. G. Ragojya, O. A. Ivashkevich, D. A. Lyakhov, D. Michels. *The Journal of Physical Chemistry C*,

References

1. G. Raos, B. Zappone. *Macromolecules*, 54, 10617-10644 (2021).
2. T. Trzpieciński, S. M. Najm, M. Sbayti, H. Belhadjsalah, M. Szpunar, H. G. Lemu. *Journal of Composites Science*, 5, 217 (2021).
3. T. Temesi, T. Czigany. *Advanced Engineering Materials*, 22, 2000007 (2020).
4. F. Aydın. *Journal of Alloys and Compounds*, 949, 169508 (2023).
5. Y. Li, P. Zhang, P. Bai, L. Wu, B. Liu, Z. Zhao. *Surface and Coatings Technology*, 334, 142-149 (2018).
6. S. Lal, R. Sehrawat, N. Sharma. *Materials Today: Proceedings*, S2214785323005308 (2023).
7. P. E. Doherty, R. S. Davis. *Journal of Applied Physics*, 34, 619-628 (1963).
8. C. Vargel. *Corrosion of Aluminium*. Elsevier, 2020. P. 159-162.
9. K. L. Mittal (ed.). *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings*. Springer US, Boston, MA, 1983.
10. A. J. Kinloch. *Journal of Materials Science*, 15, 2141-2166 (1980).
11. E. McCafferty. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 16, 239-255 (2002).
12. E. J. Berger. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 4, 373-391 (1990).
13. D. K. Owens, R. C. Wendt. *Journal of Applied Polymer Science*, 13, 1741-1747 (1969).
14. C. J. Van Oss. *Cell Biophysics*, 14, 1-16 (1989).
15. K. L. Mittal. *Active and Passive Electronic Components*, 3, 21-42 (1976).
16. I. A. Starostina, R. M. Khuzakhanov, E. V. Burdova, E. K. Sechko, O. V. Stoyanov. *Polymer Science Series D*, 3, 26-31 (2010).
17. E. G. Lewars. *Computational Chemistry*. Springer International Publishing, Cham, 2016.
18. N. V. Ulitin, V. I. Anisimova, A. A. Baldinov, I. A. Suvo-rova, D. A. Shiyani, K. A. Tereshchenko, I. A. Starostina, S. L. Khursan, Y. O. Mezhev, K. E. Kharlampidi, O. V. Stoyanov. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 132, 103692 (2024).

125. 419-426 (2021)
51. X. Krokidis, P. Raybaud, A.-E. Gobichon, B. Rebours, P. Euzen, H. Toulhoat. The Journal of Physical Chemistry B, 105, 5121-5130 (2001).
52. M. Digne. Journal of Catalysis, 226, 54-68 (2004).
53. H. Heinz, T.-J. Lin, R. K. Mishra, F. S. Emami. Langmuir, 29, 1754-1765 (2013).
54. A. I. Jewett, D. Stelter, J. Lambert, S. M. Saladi, O. M. Roscioni, M. Ricci, L. Autin, M. Maritan, S. M. Bashusqeh, T. Keyes, R. T. Dame, J.-E. Shea, G. J. Jensen, D. S. Goodsell. Journal of Molecular Biology, 433, 166841 (2021).
55. M. P. Oliveira, P. H. Hünenberger. Journal of Chemical Theory and Computation, 19, 2048-2063 (2023).
56. J. Li, L. He. Applied Sciences, 14, 11969 (2024).
57. D. Chen, H. G. Zachmann. Polymer, 32, 1612-1621 (1991).
58. X. Yu, R. Wu, Y. Yang. The Journal of Physical Chemistry B, 114, 4955-4963 (2010).

© **А. А. Балдинов** – ассистент, каф. Общей химической технологии (ОХТ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, baldinov.andrei@yandex.ru; **Н. В. Улитин** – зав. каф., каф. ОХТ, КНИТУ, n.v.ulitin@mail.ru; **В. И. Анисимова** – доцент, каф. ОХТ, КНИТУ, anisimova.vvika@gmail.com; **И. С. Родионов** – ассистент, каф. ОХТ, КНИТУ, vip.ilya.00@mail.ru; **К. А. Терещенко** – профессор, каф. ОХТ, КНИТУ, nucleurmind@yandex.ru; **И. А. Старостина** – профессор, каф. физики, КНИТУ, irinastarostina@mail.ru; **О. В. Стоянов** – и.о. зав. каф., каф. Технологии пластических масс, КНИТУ, stoyanovov@corp.knrту.ru.

© **A. A. Baldinov** – Assistant, Department of General Chemical Technology (GCT), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, baldinov.andrei@yandex.ru; **N. V. Ulitin** – Head of the GCT Department, KNRTU, n.v.ulitin@mail.ru; **V. I. Anisimova** – Associate Professor, the GCT Department, KNRTU, anisimova.vvika@gmail.com; **I. S. Rodionov** – Assistant, the GCT Department, KNRTU, vip.ilya.00@mail.ru; **K. A. Tereshchenko** – Professor, the GCT Department, KNRTU, nucleurmind@yandex.ru; **I. A. Starostina** – Professor, Department of Physics, KNRTU, irinastarostina@mail.ru; **O. V. Stoyanov** – Acting Head of the Department of Plastics Technology, KNRTU, stoyanovov@corp.knrту.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 14.01.26

Дата принятия рукописи в печать – 09.02.26