

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. проректора по научной работе,
кандидат физико-математических
наук, доцент

Ю.В. Чемарина

2026 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный университет» о диссертационной работе Мельниковой Софьи Дмитриевны на тему: «Компьютерное моделирование многослойных полимерных пленок на основе полилактида», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Полимерные пленки различного состава в настоящее время являются наиболее широко используемыми упаковочными материалами в различных отраслях. При этом к комплексу свойств таких материалов предъявляются достаточно высокие требования по уровню влаго- и газобарьерных характеристик, и определенным механическим и теплофизическим свойствам. Зачастую однокомпонентные однослойные пленки не удовлетворяют предъявляемым требованиям. Для решения этой проблемы используются многослойные упаковочные материалы, для получения которых требуются многостадийные технологические процессы. Также для таких материалов затруднена их последующая переработка и утилизация. Многослойные коэкструзионные полимерные пленки являются новым классом материалов, позволяющих преодолеть эти ограничения, поскольку их получение производится в одностадийном технологическом процессе, а сочетание в одном материале слоев из полимеров с различающимися характеристиками позволяет управлять свойствами конечного материала. Кроме того, использование для создания таких пленок биоразлагаемых полимеров является одним из возможных путей упрощения утилизации или переработки полимерных материалов.

Ключевой особенностью структуры многослойных коэкструзионных пленок является наличие множества тонких (порядка десятков нанометров) чередующихся слоев из двух полимеров, образующихся в процессе коэкструзии. При этом свойства пленок существенным образом зависят от химического строения полимеров в чередующихся слоях и самой толщины слоев. Совместимость компонентов пленки определяет структурные особенности пленок на границе слоев, связанные с взаимной диффузией компонентов в объем соседнего слоя, тогда как толщина слоев может определять структурную организацию полимеров в слоях за счет возникновения сильных пространственных ограничений. Определение взаимосвязи этих факторов с конечными эксплуатационными характеристиками материалов представляет собой важную задачу, которая на фундаментальном уровне может решаться с применением методов компьютерного моделирования, что позволяет определять молекулярные механизмы влияния различных факторов на свойства пленок.

Вышеизложенное обуславливает **актуальность** работы, которая непосредственно связана с **теоретической и практической значимостью** как разработки новых подходов к модельному описанию многослойных коэкструзионных пленок, так и к исследованию зависимости структурных, теплофизических, механических и барьерных свойств этих материалов с применением методов компьютерного моделирования.

Целью диссертационной работы является изучение влияния ряда ключевых факторов (состав слоев, толщина слоев, совместимость полимеров в слоях, степень

кристалличности слоев) на структурные, теплофизические, механические и транспортные свойства многослойных полимерных пленок с помощью метода молекулярной динамики.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены **конкретные задачи**:

1. Разработаны модели многослойных полимерных пленок с учетом варьирования таких параметров, как состав слоев, толщина слоев, совместимость полимеров в слоях и степень кристалличности слоев;
2. Выполнен анализ влияния параметров многослойных пленок на структуру и теплофизические свойства;
3. Проведено исследование влияния параметров многослойных пленок на механические характеристики при деформациях растяжения и сдвига;
4. Проанализированы процессы массопереноса O_2 , CO_2 и H_2O в многослойных пленках и определены молекулярные механизмы, обуславливающие особенности этих процессов при варьировании параметров исследуемых систем.

Научная новизна диссертационной работы заключается в разработке методики исследования свойств многокомпонентных многослойных полимерных пленок с применением методов компьютерного моделирования и комплексном подходе к изучению совокупности свойств рассматриваемых систем при варьировании их состава и строения. В частности:

1. Разработаны модели и выполнено полноатомное компьютерное моделирование многокомпонентных многослойных полимерных пленок. Проанализировано влияние таких факторов, как состав слоев, толщина слоев, совместимость полимеров в слоях и степень кристалличности слоев на структуру, механические, теплофизические свойства материалов, а также на процессы массопереноса O_2 , CO_2 и H_2O в пленках.
2. Показано, что при большом объеме межфазных областей в случае совместимых полимеров в слоях многослойных пленок наблюдается одна температура стеклования, промежуточная относительно температур стеклования компонентов пленки.
3. Установлено, что при уменьшении толщины слоев в многослойных пленках до значений, близких к радиусу инерции полимеров, значение модуля Юнга увеличивается. Такой результат характерен для случая аморфных полимеров в чередующихся слоях и не зависит от их совместимости.
4. Показано, что в случае несовместимых полимеров в слоях пленки значения модуля сдвига и предела текучести при сдвиге близки к значениям для наиболее податливого компонента.
5. Установлено, что массоперенос молекул газов через пленку перпендикулярно плоскости слоев может быть затруднен, если в пленке чередуются слои полимера с легко перестраивающимися большими элементами свободного объема и полимера с медленно перестраивающимися более малыми элементами свободного объема.

Практическое значение результатов работы состоит в разработке новых подходов к изучению свойств полимерных материалов сложного строения с использованием теоретических моделей и сопоставления результатов компьютерного моделирования с имеющимися экспериментальными данными. Полученные в диссертационной работе результаты могут быть использованы при разработке коэкструзионных полимерных пленок для прогнозирования их эксплуатационных характеристик. В частности, полученные данные о влиянии толщины слоев на механические характеристики при деформации растяжения, а также о связи совместимости полимеров в слоях и характеристик при деформации сдвига могут быть полезны при разработке упаковочных пленок с улучшенными механическими свойствами. Понимание фундаментальных причин возможного ограничения диффузии газов в многослойной пленке при переходе из одного слоя в другой может использоваться при разработке материалов с заданными газобарьерными характеристиками.

Диссертационная работа изложена на 129 страницах и состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы (150 наименований) и 1 приложения, включает 27 рисунков и 9 таблиц.

Во введении приведены актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, описан личный вклад автора в диссертационную работу, приведена информация об апробации работы и публикациях по теме диссертации, структуре диссертации, основных положениях, выносимых на защиту.

В первой главе диссертации, представляющей собой аналитический обзор, приведен анализ современного состояния исследований в области получения и применения полимерных коэкструзионных пленок. Проанализировано влияние различных факторов, связанных с составом и микроструктурой таких материалов, на их эксплуатационные характеристики. Определено и обосновано направление исследований в диссертационной работе.

Во второй главе детально описаны разработанные теоретические модели и методика моделирования, используемые для исследования свойства модельных многослойных пленок, приведено обоснование выбранных параметров моделей и процедуры моделирования. Представлены данные по валидации используемых моделей.

Главы с третьей по пятую посвящены изложению результатов исследований и их подробному обсуждению и анализу.

В третьей главе рассмотрены структура и теплофизические характеристики изученных многослойных пленок, а также рассмотрено диффузионное поведение цепей полимеров в пленках. Установлено, что для многослойных систем ПЛА/ПБС и ПЛА/ПГБ глубина межслойной диффузии постепенно увеличивается со временем моделирования и, спустя некоторое время, достигает приблизительно постоянного значения, что соответствует достижению пленками метастабильного состояния, тогда как для пленок ПЛА/ПЭ глубина межслойной диффузии Z быстро достигает постоянного значения и остается постоянной в течение всего времени моделирования, что соответствует формированию устойчивой слоистой структуры. Также для пленок ПЛА/ПЭ обнаружено наличие двух температурных переходов, соответствующих температурам стеклования компонентов, что подтверждает формирование структуры из несмешивающихся слоев.

На основании исследования механических свойств изученных систем, описанного в главе 4, установлено, что, независимо от совместимости полимеров в чередующихся слоях многослойных пленок, уменьшение толщины слоев до значений близких к радиусу инерции цепей полимеров приводит к росту модуля упругости пленок в случае аморфных полимеров в слоях и показан молекулярный механизм, обуславливающий обнаруженную зависимость. При этом для механических характеристик при деформации сдвига установлено, что они определяются совместимостью полимеров в слоях и мало зависят от толщины слоев.

Интересен обнаруженный эффект, связанный с разницей в распространении локальных деформаций при сдвиговых напряжениях в пленках из совместимых и несовместимых полимеров. В случае многослойных пленок из совместимых полимеров деформации распределяются по всему объему пленки без определенной локализации, тогда как для пленок ПЛА/ПЭ характерна сильная неоднородность в распределении областей с высокими значениями локальной деформации атомного сдвига, возникающих в первую очередь в слоях полиэтилена, обладающего меньшим пределом текучести при сдвиговой деформации, чем ПЛА.

Анализ диффузии молекул CO_2 , O_2 и H_2O в изученных многослойных пленках, изложенный в пятой главе также позволил обнаружить неожиданный эффект, связанный с возникновением анизотропии диффузии молекул газов в пленках. Существенное различие коэффициентов диффузии кислорода и углекислого газа в пленках ПЛА/ПЭ в направлении нормали к поверхности слоев и в направлении вдоль слоя удалось связать с различиями в

размерах элементов свободного объема и скорости их релаксации вблизи поверхности раздела фаз ПЛА и ПЭ, что должно приводить к росту барьерных свойств многослойных полимерных материалов по сравнению с однокомпонентными пленками.

Диссертационная работа **Мельниковой С.Д.** представляет оригинальное целостное и законченное научное исследование, вносящее существенный вклад в развитие методов компьютерного моделирования и физики полимеров в целом.

Достоинством работы является систематический подход к анализу получаемых на основании компьютерного моделирования результатов. Для обнаруженных особенностей механических и транспортных свойств изученных многослойных пленок проведено исследование возможных молекулярных механизмов, обуславливающих их возникновение, и установлены факторы, определяющие конечные свойства материалов. Работа выполнена на высоком научном уровне с привлечением современных информативных методов исследования и обработки полученных результатов.

При общей положительной оценке диссертации возникают некоторые вопросы.

Можно ли утверждать, что выбранное для моделирования силовое поле единственное и оптимальное? Если нет, то какие физические механизмы могут быть иными при его выборе: число параметров, выбор между парными и многочастичными потенциалами и т.д.?

2) Проверялась ли корректность выбора размеров ячейки моделирования? Не возникало ли при моделировании артефактов периодических граничных условий, например, когда полимерная цепь взаимодействует «сама с собой»?

3) В работе выполнена оценка параметров растворимости рассмотренных полимеров, однако не выполнена оценка поверхностной энергии. Возможно ли это сделать? Существуют ли такие оценки для аналогичных систем на основе экспериментальных данных?

Можно ли подтвердить, что разница 100 К между температурами стеклования в эксперименте и моделировании согласуется с логарифмической зависимостью температуры стеклования от скорости охлаждения? Каковы физические причины такой зависимости?

5) Существует ли независимая валидация подхода к определению температур стеклования на основании гиперболической аппроксимации температурных зависимостей плотности?

) Нужно пояснить почему моделирование механических свойств пленок на растяжение проводилось только в плоскости слоев ХОУ?

Необходимо пояснить является ли эффект анизотропии диффузии газов в пленках положительным или отрицательным с точки зрения практического применения материалов? Не может ли этот эффект стимулировать расслоение и в конечном счете разрушение многослойной пленки из-за различия напряжения по различным направлениям?

В разделе 5.4 не хватает экспериментальной валидации полученных результатов. Было бы правильно сравнить полученные данные с имеющимися экспериментальными данными.

Указанные замечания не носят принципиального характера и не снижают высокой оценки работы. Диссертация изложена четко, хорошим языком. Обсуждение результатов проведено логично и убедительно, на высоком научном уровне. Сделанные выводы аргументированы. **Достоверность** полученных результатов не вызывает сомнений.

Результаты работы и разработанные автором диссертации подходы к анализу свойств многослойных коэкструзионных полимерных пленок могут использоваться при разработке новых полимерных материалов с заданными свойствами.

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в научных рецензируемых журналах. Результаты представлены в 7 тезисах докладов на всероссийских и международных научных конференциях. Опубликованные работы и автореферат отражают основное содержание диссертации. Апробация результатов диссертационной работы

осуществлена в процессе докладов и обсуждений на международных и российских конференциях.

Результаты исследований, приведенные в диссертации Мельниковой С.Д., соответствуют паспорту научной специальности 1.4.7. «Высокомолекулярные соединения» по пунктам 1, 6.

По объему и содержанию диссертационная работа Мельниковой Софьи Дмитриевны удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук и соответствует критериям п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции, а её автор, Мельникова Софья Дмитриевна безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Отзыв составлен по результатам обсуждения диссертационной работы Мельниковой Софьи Дмитриевны на расширенном заседании кафедры общей физики Тверского государственного университета от «2» сентября 2026 г., протокол № 1. Решение о содержании отзыва принято единогласно.

Отзыв подготовил

Профессор кафедры общей физики,

доктор физико-математических наук по специальности

1.3.8. физика конденсированного состояния,

доцент

Сдобняков Николай Юрьевич

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет»

170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33

, тел. +7 (4822) 32-15-50

и.о. проректора по научной деятельности

Подпись профессора кафедры общей физики, д.ф.-м.н. Сдобнякова Николая Юрьевича



Чемарина Ю.В.
03.09.2026