

УДК 678.026:620.1

А.Е. Аверина¹, А.Б. Лантев², А.С. Нестеров², Г.А. Сарваева², Е.В. Николаев²**ПРИМЕНЕНИЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ
ДЛЯ ОЦЕНКИ ПРОЦЕССОВ СТАРЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА
ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ КЛИМАТА**

DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-47-56

Рассмотрены принципы воздействия климатических факторов на полимеры с точки зрения изменения структуры и взаимодействия молекул полимера. На основе анализа научно-технических литературных данных определены основные химические реакции, происходящие в полимере при воздействии температуры, влаги и ультрафиолетового излучения. Показана возможность применения методов квантовой химии для расчетов энергии воздействия климатических факторов на образование и разрыв связей между и внутри молекул в полимере для ранжирования факторов по степени деструктирующего воздействия. Построена модель полимера полиэтилентерефталата (лавсана), на примере которой рассчитано изменение энергии образования молекулярной системы из двух-трех полимерных молекул полиэтилентерефталата. Разработана кинетическая модель старения полиэтилентерефталата в результате увеличения энергии системы под действием климатических факторов.

Ключевые слова: климатические факторы, квантово-химические параметры, матрица, наполнитель, полимер, старение полимеров, термодинамические характеристики, энтропия.

А.Е. Averina¹, А.В. Laptev², А.С. Nesterov², G.A. Sarvaeva², E.V. Nikolaev²**APPLICATION OF QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS
TO EVALUATE THE AGING PROCESSES OF POLYETHYLENE
TEREPHTHALATE UNDER THE INFLUENCE OF CLIMATE**

In this paper, we consider the principles of the climate factors influence on polymers in terms of changes in the structure and interaction of polymer's molecules. Based on the scientific-technical literature analysis, the main chemical reactions occurring in a polymer when exposed to temperature, moisture, and ultraviolet radiation have been determined. The article shows the possibility of using quantum chemistry methods for calculating the energy of the influence of climate factors on the formation and breaking of bonds between and within molecules in a polymer for ranking factors by the degree of destructive influence. There has been constructed a model of polyethylene terephthalate (Dacron/Terylene) polymer which was used to calculate the change of the formation energy of the molecular system (of two or three polymer molecules of polyethylene terephthalate). There has also been developed a kinetic model of aging of polyethylene terephthalate as a result of increasing the energy of the system under the influence of climate factors.

Keywords: climate factors, quantum-chemical parameters, matrix, filler, polymer, polymer aging, thermodynamic characteristics, entropy.

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение Высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» [Federal State Budget Educational Institution of Higher Education M.V. Lomonosov Moscow State University]; e-mail: info@rector.msu.ru

²Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Изменение характеристик полимеров с течением времени и под действием внешних воздействующих факторов принято называть старением. В зависимости от сочетания действующих одновременно факторов старение подразделяется на несколько видов: под действием температуры – термическое старение,

под действием температуры и кислорода воздуха – термоокислительное, под действием солнечного излучения – световое и т. д. Старение происходит на всех этапах жизненного цикла материала – при межоперационном хранении в процессе изготовления изделий, при транспортировке изделий и их эксплуатации, причем на каждом этапе на полимер

действует одновременно несколько факторов при различных их сочетаниях и уровнях значений [1–4].

Разрушение отдельных связей С–С молекул полимера под действием на деталь механических нагрузок, называемое механодеструкцией, приводит к образованию радикалов и инициирует новые химические реакции пространственной сшивки полимерных молекул. Механодеструкция может активироваться не только внешней механической нагрузкой, но и под действием ультразвука, прокатки, резания и др. При механодеструкции под действием нагрузок и образовании радикалов молекулы полимера могут быстрее окисляться, терять атомы водорода и гидролизироваться, т. е. интенсифицируются процессы термоокислительной, химической, биологической деструкции и других видов старения полимеров [5].

Различные виды полимеров имеют разную скорость старения независимо от уровня действующих внешних факторов. Максимальную скорость старения имеют полимеры, молекулы которых содержат двойные связи, – ненасыщенные полимеры (полиэфиры, каучуки), минимальную скорость – фторсодержащие полимеры. В результате процессов старения полимеры теряют свои основные свойства – эластичность, прозрачность, цвет, диэлектрические характеристики и др. [6–8].

Материалы и методы

Исследования, проведенные в работе [9], позволяют представить картину разрушения полимеров с точки зрения кинетики изменения их механической прочности. Основным постулатом при исследовании механических свойств полимеров является концепция разрушения и деформирования [10–12] при постоянном изменении структуры полимерных молекул под действием температурных колебаний атомов. При разрушении полимеров решающее значение имеют локальные флуктуации тепловой энергии под действием механической нагрузки, которые приводят к образованию радикалов и химическим реакциям окисления и образования трехмерных структур.

Величина действующего на полимер напряжения определяет величину тепловых всплесков и количество флуктуаций, а направление напряжения определяет наиболее вероятные плоскости разрыва химических связей и направленность процесса разрушения [13, 14].

Проблемы прочности и относительности разрушения исследованы в работе [15]. Приведенные зависимости долговечности образца или конструкции дают возможность на

основе известных (или определенных экспериментально) констант материала и кинетической концепции прочности твердого тела делать научно обоснованный прогноз вероятности разрушения с учетом продолжительности действия нагрузок, температуры эксплуатации и уровня напряженно-деформированного состояния, а также результатов измерений параметров акустической эмиссии. Относительность и неопределенность являются объективной реальностью, учет которой необходим при прогнозировании остаточного ресурса несущей способности инновационных конструкций из углепластика.

При эксплуатации на полимер в различной степени влияет сразу множество факторов [16]. Кроме механической нагрузки значительное влияние на прочность полимеров оказывают: влажность, температура окружающей среды [17, 18], интенсивность УФ-излучения [19] и окислительные процессы [20]. Далее разберем отдельно каждый из факторов.

Влияние влажности

Процесс взаимодействия «полимер–вода» присутствует во многих процессах разрушения и оказывает влияние на эксплуатационные свойства промышленных полимеров. Подробно этот механизм воздействия рассмотрен в работе [21].

При контакте полимера с низкомолекулярными химическими соединениями, такими как влага, газы, легкие углеводороды и т. п., происходят процессы сорбции – проникновения этих соединений во внутреннюю структуру полимера. Сорбируемые вещества (в частности, пары воды) в значительной мере изменяют механические и другие характеристики изделий из полимеров.

В диссертации [22] изучены закономерности процессов сорбции влаги полимером в зависимости от степени его кристалличности, т. е. от плотности упаковки молекул полимера. Показано, что степень кристалличности значительно влияет на сорбционную способность полимера, и если для стеклообразного полимера энергию сорбции можно рассчитать на основании молекулярной структуры, то для эластомерных полимеров энергия сорбции практически не зависит от молекулярной структуры. Увеличение температуры повышает сорбционную способность полимера.

В работах [23, 24] подробно изучен процесс сорбции влаги полиэтилентерефталатом ПЭТФ. Установлено, что в процессе сорбции воды гидрофобным полимером звенья его макромолекул располагаются относительно проникших молекул воды упорядоченно, образуя в структуре ПЭТФ систему микропор.

В результате сорбции инклюдированная в структуру гидрофобного полимера вода оказывается под влиянием сил отталкивания со стороны гидрофобного полимера. За счет этих гидрофобных взаимодействий происходит ассоциация молекул сорбированной воды в кластеры.

Как показали работы по изучению влияния климата и влажности, которые проводились во ФГУП «ВИАМ» на различных климатических площадках [25, 26], значительное влияние на адсорбцию влаги оказывают микроорганизмы, изменяющие химический состав приповерхностных слоев полимера и увеличивающие гидрофильность поверхности.

Таким образом, можно сделать вывод, что процессы, обусловленные сорбцией воды, значительно влияют на характеристики полимерных материалов. Сорбционная способность определяется температурой, химическим и фазовым составом полимера.

Термоокислительная деструкция

Термоокислительной деструкцией называют разрушение полимера при совместном влиянии кислорода окружающей среды и повышенной температуры. Скорость такого процесса намного больше скорости старения при повышенной температуре. Все химические реакции при термоокислительной деструкции соответствуют кинетике цепных реакций с вырожденными разветвлениями, при которых на первом этапе взаимодействия полимерной молекулы с кислородом происходит образование оксидных и гидроксидных радикалов, на второй стадии под действием температуры они быстро распадаются, образуют новые радикалы и новые соединения с кислородом, при этом происходит рост цепи полимерной молекулы. Реакция останавливается только при взаимодействии двух радикалов и образовании устойчивой связи [27].

Механизмы термоокислительной деструкции на примере полиуретанов рассмотрены в обзоре [28]. В работе [29] теоретически смоделированы и подтверждены экспериментально процессы термоокислительной деструкции углерод- и азот-нитропроизводных алифатических, алициклических, ароматических и гетероароматических соединений, а также определена роль строения макромолекулы – в частности, особенностей расположения атомов азота в молекулах.

Влияние УФ-излучения на структуру полимера

Под влиянием УФ-излучения в полимерах начинают протекать процессы деструкции, активируются окислительные процессы и

процессы сшивания макромолекул. Сущность отличия реакций деструкции под действием УФ-излучения от тепловых воздействий заключается в наличии процесса фотопоглощения квантов с определенной длиной волны. Без доступа кислорода старению подвергается в основном поверхностный слой полимера. Из закона Гротгуса–Дрейпера известно, что фотохимические изменения вызывает только та спектральная составляющая света, которая поглощается веществом. В твердых материалах поглощаемые веществом длины волн часто располагаются близко друг от друга, превращаясь в полосы. Совокупность таких полос называется спектром поглощения вещества. С точки зрения фотохимии особый интерес представляет положение границы длинноволнового участка. Фотостарение полимера – результат воздействия УФ-облучения. Для понимания механизмов воздействия можно принять, что волна света длиной <300 мкм разрушает связи в макромолекуле, а свет с длиной волны >300 мкм активирует фотоокислительные реакции. Энергия фотона, которая поглощается макромолекулой, может расходоваться в физических и химических процессах. Фотоактивация молекулы может приводить к фотохимическим превращениям. Сначала разрываются валентные связи макромолекул и образуются свободные радикалы, которые далее вступают в химические реакции [30].

Явление фотодеструкции при проведении эксперимента в бескислородном пространстве изучено в работе [31]. Основное внимание уделено воздействию УФ-излучения видимого света на поли(3-гексилтиофен) (ПГТ) и последующую смесь с метиловым эфиром (6,6)-фенил С61 масляной кислоты (ЭФМК), осажденным на инертную подложку на основе КВг. Изменения химической структуры материалов отслеживали с помощью УФ-видимой и инфракрасной спектроскопии. Авторы работы [32] впервые наблюдали медленную фотохимическую эволюцию соединения ПГТ при воздействии искусственно ускоренного фотостарения. Замечено, что процесс значительно замедлился, когда смешали два соединения (ПГТ+ЭФМК). Экстраполяция данных, полученных в условиях искусственно ускоренного старения, на естественное старение показала, что смесь ПГТ+ЭФМК будет химически стабильной в течение 3 лет, если она хорошо защищена от кислорода.

В диссертации [32] изучено и установлено, что на кинетику фотодеструкции в полимерах оказывает влияние толщина образца. Если она заметно больше толщины проникновения УФ-излучения, то пренебречь этим фактом нельзя. Показано, что при

увеличении длительности воздействия УФ-излучения число разорванных связей растет, а прочность материала падает. Ухудшение прочностных характеристик связано с накоплением радиационных повреждений. Кроме того, установлено, что введение фуллерена C_{60} в структуру полимера оказывает светостабилизирующее действие. Необходимо также отметить, что этот способ светостабилизации является экологически чистым.

Влияние фуллерена на светостойкость полимеров также рассматривалось в работе [33]. Пленки полистирола, содержащие 0,5% (по массе) фуллерена C_{60} и N-бензилфуллеропирролидина, получали из толуола методом выпаривания растворителя. Фотоокислительную активность и термостабильность этих пленок определяли путем наблюдения за средней молекулярной массой и термогравиметрической кривой. Отслеживали также изменение потери массы и прочности при растяжении от продолжительности облучения. После 480 ч освещения потеря массы пленок из полистирола составила 6,8%, в то время как соответствующий показатель для полистирола с фуллереном C_{60} составил 6,1%. Потеря массы пленок из полистирола с фуллереном C_{60} и N-бензилфуллеропирролидином была значительно ниже, чем до этого – соответственно 3,8 и 2,7%. Полученные результаты показали, что наличие фуллеренов имеет хороший УФ-стабилизирующий эффект. В результате предложен вероятный механизм, объясняющий стабилизирующее действие производных фуллерена C_{60} в качестве многофункциональных УФ-стабилизаторов.

Таким образом, деструкция полимеров под действием УФ-излучения во многом определяется частотой излучения, поглонительной способностью молекул полимера и его прозрачностью. Воздействие УФ-излучения селективно и количество образовавшихся радикалов индивидуально для каждого органического полимера и определяется строением молекул и составляющими ее гетероатомами.

Результаты и обсуждение

Проблема прогнозирования свойств полимерных материалов в условиях воздействия факторов внешней среды является актуальной во всем мире, а знание процессов, ответственных за их разрушение, – важной научной и практической задачей. Процессы, происходящие в полимерных материалах при их эксплуатации, имеют сложный характер и зависят от молекулярной и надмолекулярной структуры полимера, а также кинетики взаимодействия их с внешней средой. Исследования

показали [34], что критерием стабильности свойств полимерных материалов является способность материала упруго деформироваться независимо от воздействующего фактора тепловых и силовых полей УФ-излучения – чем больше величина деформации, тем меньшей стабильностью обладает материал, тем быстрее образуются дефекты и проявляются усталостные процессы. Упругая, пластическая и прочностная анизотропия, а также анизотропия упрочнения, зависящая от типа кристаллической решетки, и конформации цепей – ответственны за появление предельных напряженно-деформированных состояний и разрушение материала. Таким образом, оценивая упругие свойства твердых тел на микроуровне с помощью фотодеформационного эффекта, можно прогнозировать долговечность твердых тел, подвергающихся воздействию факторов окружающей среды.

В кинетике механического разрушения полимеров особое значение имеют срединные макрорадикалы, которые являются одними из основных продуктов низкотемпературного радиолиза полимеров. В радикалах сохраняется целостность углеродного остова, однако наличие свободного валентного электрона приводит к ускоренному разрушению соседних связей C–C из-за инициализации реакции образования двойных связей. С увеличением дозы облучения и концентрации радикалов прочность полимеров уменьшается. Расчет энергетике механического разрушения срединных радикалов приведен в работе [35].

Компьютерное моделирование

Развитие вычислительной техники и программного обеспечения позволяет в значительной степени расширить область применимости компьютерного моделирования по сравнению с уровнем исследований, проводившихся еще десятилетие назад. До недавнего времени одним из основных методов моделирования различных структур и соединений являлся расчет молекулярной динамики системы при различных внешних условиях [36]. Однако все методы молекулярной динамики для описания силового поля и межатомных взаимодействий не учитывают в полной мере электронную структуру отдельных атомов, что в ряде случаев приводит к невозможности описать все происходящие в системе процессы [37].

В работе [38] представлен обзор возможностей компьютерного моделирования, в котором рассматриваются методы моделирования различных структур и соединений; описаны основные алгоритмы и программные продукты,

реализующие эти методы; выявлены основные проблемы и недостатки этих решений.

В работе [39] представлен пример расчета энергии разрыва связей в нитрилах в зависимости от их структуры. Показано, что различия между расчетным и экспериментальным значениями незначительны.

В настоящее время компьютерное моделирование методами квантовой химии и молекулярной динамики электронной и атомной структур молекулярных и кластерных систем различной сложности получило широкое распространение и стало неотъемлемой частью прикладных и фундаментальных исследований в различных областях науки. В работе [40] квантово-химические расчеты применены для исследования механизма ингибирования коррозии меди с помощью биополимера хитозана, изучен также механизм связывания молекул полимера с медной подложкой, рассчитаны длина и энергия связей. На основе полученных данных построены кинетические кривые связывания молекул полимера и подложки, результаты расчетов коррелируют с экспериментальными данными. Методы молекулярной механики успешно применены для исследования механизма поглощения ди(2-этилгексил)фталата грибной культурой рода *Ostreatus* [41]. В работе [42] приведено экспериментальное подтверждение ранее полученных расчетных данных связывания глюкозамина и вспомогательных веществ. Эксперимент показал высокую точность данных, полученных при квантово-химическом моделировании. Авторами статьи [43] показана применимость квантово-химического моделирования и разработана методика для выбора компонентов эластомерных композитов и способов модификации их наполнителей для получения материалов с более высокими прочностными свойствами.

Постоянная модификация и разработка композитов на основе полимерных материалов требуют возможности прогнозировать свойства композиций и новых структур. В настоящее время на основе этих методов и подходов уже практически сформировалось отдельное направление науки. Благодаря развитию компьютеров и полуэмпирических методов стало возможным получать и рассчитывать необходимые термодинамические параметры. Отдельный вклад внесли белорусские ученые – ими показано, что регулирование устойчивости материалов в температурно-силовых полях и агрессивных средах объективно осуществляется на стадиях синтеза макромолекул и переработки расплавов и растворов полимеров с помощью двух энергетических параметров:

энергии активации разрушения химических связей в изолированных цепях (E') и энергии межмолекулярных взаимодействий (ΔE_M). Кроме того, на свойства изделий из полимеров влияет изменение этих параметров в условиях их хранения и эксплуатации.

Теоретически обосновано и экспериментально доказано [44–46] простое соотношение

$$U_0 = E' + \Delta E_M,$$

тогда для параметра U_0 можно получить уравнение долговечности С.Н. Журкова:

$$\tau = \tau_0 \cdot \frac{e^{(U_0 - \gamma\sigma)}}{RT},$$

где τ_0 – долговечность материала в состоянии поставки; $U_0 = E' \sim E_{\text{хим.связ}} = \text{const}$ – экспериментальная константа для полимеров (соединений класса полимеров) и не зависит от добавок, вводимых в полимер, и его надмолекулярной структуры, которые влияют на долговечность и напряжение при разрыве σ через структурно-чувствительный коэффициент γ ; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

В твердых полимерных материалах реакционная способность определяется не только свойствами электронных оболочек реагирующих частиц, но и молекулярной подвижностью; процесс образования переходного комплекса сопровождается перегибридизацией атомов углерода основной цепи из sp_3 в sp_2 гибридное состояние. В свою очередь, скорость перегибридизации лимитируется структурной релаксацией – чем больше время релаксации, тем сильнее запаздывает образование переходного комплекса относительно акта переноса атома водорода. Это эквивалентно увеличению истинной энергии активации С–С-связи. Чем больше значение параметра ΔE_M , т. е. чем больше во времени разделены эти акты, тем выше значение U_0 по сравнению с величиной E' , так как за время реакции не успевает реализоваться активированный комплекс энергетически выгодного, оптимального строения, в результате процесс происходит с более высокой потенциальной энергией.

Теоретический расчет любого молекулярного комплекса начинается с нахождения комплекса состояния с минимальной потенциальной энергией, которому обычно соответствует равновесная геометрия расположения атомов. Установление распределения электронной плотности в молекулах и силовых констант связей позволяет рассчитать различные физико-химические и спектральные характеристики вещества. Все возможные подходы

при решении этой задачи, основными из которых являются методы молекулярной механики и квантово-химические методы, реализованы в комплексе программ HyperChem [47]. Возможности этого комплекса показаны в ряде работ [48, 49]. Методы молекулярной механики позволяют использовать классический ньютоновский метод для нахождения: энергии химического соединения, равновесной геометрии расположения атомов и молекулярной динамики объектов. В методе молекулярной механики атомы рассматриваются как ньютоновские частицы, которые взаимодействуют друг с другом посредством эмпирически задаваемых потенциальных полей.

Наиболее подходящим методом для оптимизации геометрии расположения атомов в полимере является метод AMBER, который специально разработан для расчета структур белков, поэтому идеально подойдет для молекул с большой молекулярной массой – полимеров.

Для расчета энергетических параметров следует использовать полуэмпирический метод PM3, который создавался для расчетов органических молекул.

Квантово-химические методы с большой точностью позволяют рассчитать свойства отдельных молекулярных систем (не прибегая к дорогостоящему эксперименту), а также выявить общие закономерности, присущие соединениям, обосновать данные закономерности и проводить корреляцию [50–53].

Квантово-химические расчеты осуществляются на основе уравнения Шредингера, точное решение которого невозможно для сложных многоэлектронных систем из-за очень большого расчетного времени. Поэтому в квантовой химии приоритетны приближенные

методы на основе метода самосогласованного поля. В зависимости от степени приближения методы можно разделить на неэмпирические (*ab initio* и функционал плотности), полуэмпирические, эмпирические (молекулярная механика) и методы молекулярной динамики.

Старение полимерных материалов [54] при действии климатических факторов и механических нагрузок может быть охарактеризовано изменением термодинамических характеристик происходящих процессов адсорбции, сорбции низкомолекулярных веществ, деформации материала и действия климатических факторов.

Изменение энергии полимера при модифицировании молекулы по результатам квантово-химических расчетов и сравнение с энергетическим воздействием отдельно взятых климатических факторов или их совокупности позволяют смоделировать вероятные химические реакции, происходящие в полимерных системах, – разрывы и построение химических связей, образование радикалов, гидратация и другие важные для понимания механизмов деструкции под действием внешних факторов процессы.

Для реализации предложенных ранее подходов к оценке механизма старения полимеров проведены эксперименты по климатическому старению образцов листового ПЭТФ в лабораторных условиях.

Молекулы ПЭТФ в процессе старения при образовании новых межатомных связей при расчете в комплексе программ HyperChem дают увеличение общей энергии образования молекул.

В табл. 1 приведены значения изменения энергии образования молекулы при создании и разрыве связей. Видно, что для разрыва связи необходимо меньшее количество энергии, чем при образовании.

Таблица 1

Химические реакции при климатическом старении полимера

Изменение в молекуле полимера	Энергия, ккал/моль	Модуль изменения энергии, ккал/моль
ПЭТФ из 11 звеньев	1367,11	–
Добавление связи:		
С–О	1368,27	1,16
С–Н	1368,33	1,22
С–С	1442,22	75,11
С–ОН	1377,73	10,62
Удаление связи:		
С–Н	1367,57	0,4
С–С	1365,04	2,7
Разрыв связи С=О	1373,45	6,34

Таблица 2

Расчетные значения энергии воздействия климатических факторов

Климатический фактор	Величина действующего фактора	Энергия воздействия за период испытаний 15/30 сут, ккал/моль, при максимальном и минимальном значении фактора
Относительная влажность воздуха	10–90%	0/0–24/24
Температура воздуха	0–68 °С	-0,190/-0,32–0,239/0,460
УФ-излучение	5–60 Вт/м ²	89/178–1073/2146

Термодинамические характеристики процесса старения полимера могут быть получены суммированием – например, вклада в изменение значения энтропии в элементарном объеме полимерного материала. С помощью этих характеристик определяют изменение свойств полимера независимо от физических параметров воздействия, поэтому полученные изменения (например, энтропии для каждого отдельного случая воздействия) можно арифметически сложить для получения и расчета изменения энергии системы при многофакторном воздействии. В табл. 2 представлены рассчитанные изменения энергии, передаваемой молекулам ПЭТФ, при воздействии климатических факторов.

При воздействии трех факторов (температуры, влажности и УФ-излучения) в первую очередь в начальный период воздействия происходят адсорбция и абсорбция, сопровождаемые гидролизом и окислением поверхности; при длительном и постоянном воздействии УФ-излучения сначала разрываются образованные влагой связи, а затем разрываются С–С-связи и образуются новые. При аморфном состоянии ПЭТФ равновероятны разрыв связей в цепи полимера и образование связей между двумя рядом стоящими цепями полимера, образование более плотноупакованных узлов и разрывов между узлами, т. е. деструкция полимера

и его старение. Температура оказывает вторичное действие, облегчающее как гидролиз и окисление, так и деструкцию полимера [55, 56].

Заключения

Квантово-химические расчеты полимерных молекул и оптимизация их геометрии расположения атомов с использованием метода AMBER, определение энергетических характеристик молекулярных систем методом РМЗ позволят до проведения экспериментов качественно оценить изменение параметров системы полимерных молекул при изменении количества межмолекулярных и межмолекулярных химических связей в системе.

Использование методов квантово-химических расчетов позволяет оценить реакционную способность молекул для определения возможности деструкции того или иного полимера и определить механизм и последовательность старения полимера.

Построение адаптированных к реальным полимерным системам компьютерных моделей полимеров позволит получать сравнительные характеристики климатической стойкости полимеров, их смесей, наполненных полимеров с варьированием таких параметров, как влажность воздуха, температура окружающей среды и уровень ультрафиолетового излучения.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Климатическое старение полимерных композиционных материалов авиационного назначения. I. Оценка влияния значимых факторов воздействия // Деформация и разрушение материалов. 2019. №12. С. 7–16.
2. Каблов Е.Н., Ерасов В.С., Панин С.В., Курс М.Г., Гладких А.В., Автаев В.В., Сорокина Н.И., Лукьянычев Д.А. Исследование совместного влияния механических нагрузок и климатических факторов на свойства материалов в составе крупногабаритной конструкции экспериментального отсека крыла после 4 лет испытаний // Докл. II Междунар. науч.-техн. конф. «Коррозия, старение и биостойкость материалов в морском климате». М.: ВИАМ, 2016. С. 6.
3. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Климатическое старение полимерных композиционных материалов авиационного назначения. II. Развитие методов исследования на ранних стадиях старения // Деформация и разрушение материалов. 2020. №1. С. 15–21.

- Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Куршев Е.В., Горяшник Ю.С. Особенности биодеструкции термопластов на основе полиэфиров в различных климатических зонах // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. №7 (79). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.03.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-84-91.
- Симионеску К., Опра К. Механохимия высокомолекулярных соединений / пер. с рум. М.: Мир, 1970. 357 с.
- Ангерт Л.Г. Энциклопедия полимеров. М., 1977. Т. 3. 985 с.
- Лаптев А.Б., Голубев А.В., Киреев Д.М., Николаев Е.В. К вопросу биодеструкции полимерных материалов в природных средах (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. №9 (81). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.03.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-100-107.
- Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2018. №2 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
- Журков С.Н. Кинетическая концепция прочности твердых тел // Вестник АН СССР. 1968. №3. С. 46–52.
- Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
- Ярцев В.П. Физико-технические основы работоспособности органических материалов в деталях и конструкциях: дис. ... д-ра техн. наук. Воронеж, 1998. 350 с.
- Ратнер С.Б., Ярцев В.П. Физическая механика пластмасс. Как прогнозируют работоспособность? М.: Химия, 1992. 320 с.
- Тагер А.А. Физико-химия полимеров: учеб. пособие. 2-е изд. М.: Химия, 1968. 536 с.
- Гиляров В.Л. Кинетическая концепция прочности и самоорганизованная критичность в процессе разрушения материалов // Физика твердого тела. 2005. №5. С. 808–811.
- Баранов М.В., Шатров А.К. Проблемы прочности: кинетическая концепция прочности, относительность и неопределенность // Космонавтика. 2012. № 2 (2). С. 2–10.
- Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров: книга для хим.-техн. спец. вузов. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1978. 328 с.
- Воробьева Г.Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств: справочное пособие для химико-техн. спец. вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1975. 816 с.
- Кутыинов В.Ф., Киреев В.А., Старцев О.В., Шевалдин В.Н. Влияние климатического старения на характеристики упругости и прочности полимерных композитных материалов // Ученые записки ЦАГИ. 2006. №4. С. 54–64.
- Елизаветин М.А. Повышение надежности машин: книга для инж.-техн. спец. вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение, 1973. 430 с.
- Большаков В.А., Алексакин В.М. Повышение остаточной прочности при сжатии после низкоскоростного удара углепластиков, изготавливаемых инфузионным методом формования // Авиационные материалы и технологии. 2013. №4. С. 47–50.
- Роулэнд С. Вода в полимерах. М.: Мир, 1984. 555 с.
- Чулкова Ю.С. Закономерности равновесной сорбции паров воды и органических растворителей аморфно-кристаллическими полимерами: дис. ... канд. хим. наук. СПб.: Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, 2010. 105 с.
- Сажин Б.С., Дмитриева Л.Б., Сажин В.Б. Сорбционная способность и влияние сорбируемой влаги на структуру полиэтилентерефталата // Успехи в химии и химической технологии. 2008. Т. 22. №4 (84). С. 116–118.
- Helseth E. The Influence of Microscale Surface Roughness on Water-Droplet Contact Electrification // Langmuir. 2019. Vol. 35 (25). P. 8268–8275. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00988> (дата обращения: 10.07.2020).
- Андреева Н.П., Павлов М.Р., Николаев Е.В., Курносков А.О. Исследование влияния воздействия атмосферных факторов на свойства полимерного конструкционного стеклопластика на цианэпирной основе в естественных условиях холодного, умеренного и тропического климата // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. №3 (75). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.07.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-105-114.

26. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Колпачков Е.Д. Термодинамические характеристики старения полимерных композиционных материалов в условиях реальной эксплуатации // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №3 (52). С. 80–88. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-80-88.
27. Основы физики и химии полимеров / под ред. В.Н. Кулезнева. М.: Высшая школа, 1977. 248 с.
28. Нестеров С.В., Бакиров И.Н., Самуилов Я.Д. Термическая и термоокислительная деструкция полиуретанов // *Вестник Казанского технологического университета*. 2011. №1. С. 10–22.
29. Королев В.Л., Пивина Т.С., Поролло А.А., Петухова Т.В., Шереметев А.Б., Ившин В.П. Дифференциация молекулярного строения нитросоединений как основа моделирования процессов их термодеструкции // *Успехи химии*. 2009. №10. С. 1022–1047.
30. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против света и тепла. Л.: Химия, 1972. 200 с.
31. Manceau M., Chambon S., Rivaton A., Gardette J.-L., Guillerez S., Lemaitre N. Effects of Long-Term UV-Visible Light Irradiation in the Absence of Oxygen on P3HT and P3HT: PCBM Blend // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2010. Vol. 94. No. 10. P. 1572–1577. DOI: 10.1016/j.solmat.2010.03.012.
32. Истамов Ф.Х. Фото- и фотомеханическая деструкция полимеров с различной локализацией хромофоров в цепи: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Душанбе: Тадж. гос. нац. ун-т, 2009. 122 с.
33. Xiao L., Zhao Y., Jin B. et al. Synthesis of novel ultraviolet stabilizers based on [60] fullerene and their effects on photo-oxidative degradation of polystyrene // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2019. Vol. 28. P. 465–473. DOI: 10.1080/1536383x.2019.1703695.
34. Корецкая Л.С., Александрова Т.И., Русов В.П., Ухарцева И.Ю. Метод прогнозирования свойств полимерных материалов в условиях воздействия факторов внешней среды // *Потребительская кооперация*. 2011. №3 (34) С. 69–74.
35. Квачадзе Н.Г., Томашевский Э.Е., Жижиков В.В. Энергетика механического разрушения срединных радикалов // *Физика твердого тела*. 2015. Т. 57. Вып. 11. С. 2186–2190.
36. Болотин В.В. Прогнозирование ресурса машин и конструкций. М.: Машиностроение, 1984. 312 с.
37. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М., 1963. 702 с.
38. Балашова С.А. Методы моделирования структуры и свойств композитных материалов // *Инновационные процессы в науке и образовании: сб. статей Междунар. науч.-практ. конф.: в 2 ч. Пенза: Наука и Просвещение, 2019. Ч. 1. 228 с.*
39. Виноградова М.Г., Серегин Э.А. Энергия разрыва связей в нитрилах. Численные расчеты и основные закономерности // *Вестник Тверского государственного университета. Сер.: Химия*. 2019. №4 (38). С. 36–40.
40. Oukhrib R., El Ibrahimy B., Bourzi H. et al. Quantum chemical calculations and corrosion inhibition efficiency of biopolymer «chitosan» on copper surface in 3% NaCl // *Journal of mechanical engineering and sciences*. 2017. Vol. 1. No. 8. P. 195–208.
41. Ahuactzin-Pérez M., Tlecuitl-Beristain S., García-Dávila J. et al. A novel biodegradation pathway of the endocrine-disruptor di(2-ethylhexyl) phthalate by *Pleurotus ostreatus* based on quantum chemical investigation // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2018. No. 147. P. 494–499.
42. Никулина Т.М., Погребняк Л.В., Погребняк А.В. Молекулярное моделирование и теоретическое обоснование состава лекарственной формы – присыпки с наночастицами селена и глюкозамином // *Здоровье и образование 21 века*. 2018. Т. 20. №1. С. 207–211.
43. Valiev N.N., Vorobyev V.V., Karnet Yu.N., Kornev Yu.V., Yumashev O.B. Application of quantum-chemical modeling results in experimental investigations of silicone composites // *Materials Physics and Mechanics*. 2017. No. 32. P. 293–297.
44. Прокопчук Н.Р. Кинетический принцип прогнозирования зависимости механических свойств полимерных волокон и пленок от их химического строения и состава: дис. ... д-ра хим. наук. Минск, 1985. 297 с.
45. Прокопчук Н.Р., Толкач О.Я., Паплевко И.Г. О температурной зависимости энергии активации деструкции пластмасс, волокон и резин // *Доклады НАН Беларуси*. 1998. Т. 42. №5. С. 67–71.
46. Прокопчук Н.Р., Толкач О.Я., Павленко И.Ф. Изменение структуры и параметров деструкции ПЭВД в процессе фотостарения // *Весті НАН Беларусь. Сер.: хім. навук*. 1999. №3. С. 101–104.
47. HyperChem for Windows. Release 8.0. Hypercube Inc. 2007. URL: <http://www.hyper.com> (дата обращения: 26.05.2020).
48. Гладий Ю.П. Строение макромолекулы целлюлозы. Квантово-химический расчет // *Известия вузов. Сер.: Технология текстильной промышленности*. 2015. №5. С. 25–28.
49. Гладий Ю.П. Квантово-химический расчет молекулы красителя метилового оранжевого // *Технологии и качество*. 2017. № 2 (38). С. 19–21.

50. Ключев С.А. Использование пакетов программ, основанных на полуэмпирических методах, в химическом образовании // Сборник трудов IV Междунар. науч.-практ. конф. «Современные информационные технологии и ИТ-образование» (Москва, 14–16 дек. 2009 г.). М.: Интуит.ру, 2009. С. 282–289.
51. Стриханов М.Н., Дегтяренко Н.Н., Пилюгин В.В. и др. Компьютерная визуализация наноструктур // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5. №5–6. С. 12–13.
52. Ишанходжаева М.М., Фролова Ю.В. Физическая химия: практическое руководство к квантово-химическому расчету молекул моделей природных полимеров и их растворителей. СПб.: СПбГТУРП, 2001. Ч. II. 40 с.
53. Соловьев М.Е., Соловьев М.М. Компьютерная химия. М.: СОЛОН-Пресс, 2005. 536 с.
54. Лаптев А.Б., Бугай Д.Е., Александров А.А., Ларионов В.И. Экологические и биологические факторы воздействия на сложные технические системы // Безопасность в техносфере. 2017. Т. 6. №4. С. 21–30.
55. Petrova A.P., Laptev A.B. Thermal resistance of carborane-containing polyurethane-adhesive systems // Polymer Science. Series D. 2018. Vol. 11. No. 1. P. 24–27.
56. Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В., Скирта А.А. Статистическая обработка результатов климатических испытаний стеклопластиков // Пластические массы. 2016. №3–4. С. 58–64.