**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ им. В.Г. ШУХОВА»**

**На правах рукописи**

**СТЕПИНА ИРИНА ВАСИЛЬЕВНА**

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

**Специальность 2.1.5. Строительные материалы и изделия**

**Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук**

**Научный консультант:**
**член-корр. РААСН,**
**доктор технических наук, профессор**
**Строкова Валерия Валерьевна**

**Белгород – 2026**

# ОГЛАВЛЕНИЕ

**ВВЕДЕНИЕ** ..... 6

**1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА** ..... 21

1.1 Особенности применения лигноцеллюлозных материалов в строительстве ..... 22

1.2 Условия эксплуатации деревянных конструкций с защитными покрытиями ..... 29

1.3 Развитие отечественных научных направлений в области древесных материалов ..... 36

1.4 Анализ методов модифицирования лигноцеллюлозных материалов ..... 56

1.5 Модификаторы поверхности лигноцеллюлозных материалов и технологии создания защитных покрытий ..... 66

1.6 Выводы к главе 1 ..... 74

**2 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ (ЛЦСМ) ЗА СЧЕТ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ (ЭОС)** …… 76

2.1 Теоретические основы использования «зеленых» материалов в современных строительных технологиях ..... 80

2.2 Состояние и пути совершенствования отечественной нормативной базы по модифицированию и защите строительных изделий из древесины ..... 88

2.3 Проблемы и пути повышения эффективности использования лигноцеллюлозного сырья в производстве строительных материалов ..... 101

2.4 Анализ деградации древесины во времени ..... 110

2.5 Предпосылки использования фосфор-, кремнийорганических и боразотных соединений для модифицирования поверхности ЛЦСМ с целью повышения их эксплуатационной стойкости ..... 120

2.6 Особенности состава и структуры различных видов лигно-целлюлозных материалов с позиций модифицирования ЭОС ..... 136
2.7 Выводы к главе 2 ..... 147
**3 МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЛЦСМ ФОСФОР- И КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ (ФОС и КОС)** ..... 152
3.1 Влияние химической природы ФОС и КОС на кинетические параметры модифицирования ЛЦСМ ..... 153
3.2 Оценка эффективности двухстадийного химического модифицирования целлюлозных материалов ФОС и КОС ..... 165
3.3 Влияние факторов внешней среды на эффективность защитного действия ФОС и КОС ..... 189
3.4 Прогнозирование долговечности защитного действия ФОС и КОС по термодинамическим и кинетическим параметрам процесса терморазложения модифицированной древесины ..... 197
3.5 Выводы к главе 3 ..... 206
**4 МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЛЦСМ БОРАЗОТНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ (БАС)**..... 209
4.1 Получение БАС, содержащих четырехвалентный атом бора. Анализ химического состава и строения ..... 210
4.2 Изменение надмолекулярной структуры ЛЦМ при модифицировании БАС ..... 223
4.3 Формирование гидролитически устойчивых химических связей БАС с целлюлозой за счет бор-аминной координации в составе модификатора ..... 240
4.4 Изменение химического состава ЛЦСМ при модифицировании БАС ..... 251
4.5 Выводы к главе 4 ..... 280
**5 ЭКСПЛУАТАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ЛЦСМ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭОС**..... 282
5.1 Физико-механические свойства и гидрофобность ЛЦСМ, модифицированных ЭОС ..... 283

5.2 Стойкость модифицированных ЛЦСМ к действию плесневых и дереворазрушающих грибов ..... 318
5.3 Термическая стойкость модифицированных ЛЦСМ ..... 331
5.4 Пиролиз древесины сосны, модифицированной БАС ..... 365
5.5 Повышение адгезии ЛКМ к древесине путем модифицирования ее поверхности БАС ..... 384
5.6 Токсичность некоторых БАС – модификаторов ЛЦСМ ..... 394
5.7 Выводы к главе 5 ..... 402
**6 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО НЕДРЕВЕСНОГО ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СЫРЬЯ И ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ** ..... 406
6.1 Модифицирование недревесного растительного сырья БАС ..... 408
6.2 Анализ совместимости растительного сырья, модифицированного БАС, с полимерными связующими ..... 423
6.3 Теплофизические свойства композиционных материалов на основе модифицированного недревесного растительного сырья и полимерных связующих ..... 436
6.4 Эксплуатационная стойкость композиционных материалов на основе модифицированного растительного сырья и полимерных связующих ..... 447
6.5 Выводы по главе 6 ..... 457
**7 МОДЕРНИЗАЦИЯ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА БИОСТОЙКИХ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОВЫШЕННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ** ..... 460
7.1 Технология получения био-, огнезащитных составов на основе ЭОС ..... 462
7.2 Технологические особенности получения биостойких ЛЦСМ повышенной термостойкости с использованием элементоорганических модификаторов ..... 483

7.3 Модернизация технологии производства биостойких теплоизоляционных композиционных материалов на основе модифицированного недревесного растительного сырья ..... 487
7.4 Технико-экономическое обоснование эффективности ЛЦСМ модифицированных ЭОС ..... 493
7.5 Апробация и внедрение результатов исследования ..... 499
7.6 Финансовая поддержка диссертационного исследования ..... 502
7.7 Выводы к главе 7 ..... 504
**ЗАКЛЮЧЕНИЕ** ..... 507
**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ** ..... 510
**ПРИЛОЖЕНИЯ** ..... 569
Приложение А. Список принятых сокращений ..... 570
Приложение Б. Перечень действующих (на 02.2025 г.) нормативных документов по модифицированию и защите древесины строительных изделий ..... 571
Приложение В. Заключения внешних организаций по результатам испытаний ..... 576
Приложение Г. Титульные листы технических условий на разработку защитных составов ..... 598
Приложение Д. Акты выпуска опытных партий защитных составов ..... 603
Приложение Е. Акты внедрения ..... 609
Приложение Ж. Справка о внедрении результатов в учебный процесс ..... 620

# ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность** работы продиктована комплексом взаимосвязанных научных, экологических, технологических и экономических факторов, отражающих ключевые вызовы и тенденции современного строительного материаловедения и принципы устойчивого развития. Императив устойчивого развития и снижения экологического следа стройиндустрии связан с тем, что она является одним из крупнейших потребителей ресурсов и генераторов отходов, в том числе выбросов $CO_2$ в то время, как глобальные инициативы (Парижское соглашение, цели устойчивого развития ООН, Европейский «Зеленый курс») требуют радикального снижения негативного воздействия строительства на окружающую среду. «Зеленые» материалы на основе местного/вторичного лигноцеллюлозного сырья, будучи материалами с низкой энергоемкостью производства, являются ключевым ответом на этот вызов. Их широкое внедрение критически важно. Однако лигноцеллюлозные строительные материалы (ЛЦСМ) уступают традиционным каменным по надежности, поскольку являются горючими материалами с низкой биостойкостью, и потому не удовлетворяют требованиям безопасности и долговечности строительных конструкций. Преодоление этих ограничений позволит расширить применение ЛЦСМ.

Потенциал элементоорганических соединений (ЭОС), как универсального инструмента для управления свойствами ЛЦСМ за счет модифицирования их поверхности, заключается в следующем. За счет наличия органической составляющей ЭОС имеют высокое сродство к компонентам лигно-углеводного комплекса (ЛУК) клеточных стенок растительного сырья (РС), а за счет наличия функциональных групп у неорганической составляющей ЭОС обладают высокой реакционной способностью к образованию устойчивых ковалентных связей, исключающих вымывание элементоорганических модификаторов (ЭОМ) из состава ЛЦСМ. ЭОС способны выступать «молекулярными мостиками», улучшая адгезию и совместимость разнородных фаз в составе растительных композитов и, тем самым, придавать новые свойства ЛЦСМ – гидрофобность, термо- и биостойкость.

Недостаточность фундаментальных знаний о физико-химических механиз-

мах модифицирования ЛЦСМ ЭОС проявляется в отсутствии обобщенных принципов: управления химическим составом и, как следствие, свойствами ЛЦСМ при модифицировании их поверхности ЭОС; подбора состава ЭОМ и оценки критериев их эффективности с точки зрения повышения эксплуатационных свойств ЛЦСМ; оценки влияния факторов внешней среды на эффективность защитного действия ЭОС; технологических параметров создания био- и термостойких ЛЦСМ с использованием ЭОС. Не изучены детально: кинетика и термодинамика реакций ЭОС с компонентами ЛУК РС; влияние структуры ЭОС на эффективность модифицирования и формирование межфазных слоев; долговременная стабильность модифицированных структур в реальных условиях эксплуатации.

Таким образом, ***ключевой научной проблемой*** является отсутствие физико-химических основ создания защитных средств на основе ЭОС, обеспечивающих повышение эксплуатационных свойств строительных материалов и изделий из древесины и другого сырья растительного происхождения (все вместе – лигноцеллюлозные строительные материалы (ЛЦСМ)). Решение указанной научной проблемы требует разработки обобщённой физико-химической модели модифицирования ЭОС ЛЦСМ, описывающей взаимодействие ЭОС с компонентами ЛУК; принципов проектирования составов защитных средств, технологий их нанесения; прогнозирования свойств и оценки сроков эксплуатации модифицированных ЛЦСМ; управления структурообразованием композиционных строительных материалов на основе модифицированного ЛЦМ и полимерных связующих.

В связи с изложенным выше, актуальность диссертационного исследования обусловлена необходимостью преодоления функциональных ограничений лигноцеллюлозных строительных материалов для их массового внедрения в контексте глобальных требований к обеспечению принципов устойчивого развития и декарбонизации технологий производства строительных материалов. Применение ЭОС представляет собой высокоперспективный инструмент направленного модифицирования таких материалов, однако процессы их взаимодействия со сложными многокомпонентными системами РС остаются недостаточно изученными. Изучение физико-химических взаимодействий и разработка научно обоснованных принципов, базирующихся на глубоком понимании механизмов формирования

структуры и свойств на межфазных границах взаимодействия ЭОС и ЛУК, является критически важной для создания нового поколения конкурентоспособных высокоэффективных и экологичных лигноцеллюлозных строительных материалов.

Научные и практические данные и закономерности, установленные и обобщённые в диссертационной работе, получены автором в период с 2002 по 2026 гг. при выполнении следующих финансируемых работ: хоз-договорных НИР на исторических объектах памятников архитектуры (музея-усадьбы Мураново (2002–2003 гг.), музея-усадьбы Щусева (2003–2004 гг.), Свято-Троицкой Сергиевой Лавры (2004, 2005 гг.); в рамках грантов программы ПРИОРИТЕТ-2030 НИУ МГСУ (2023–2025 гг.); Гос. заданий № FZWN-2025-0006, № FZWN-2026-0006 БГТУ им. В.Г. Шухова.

**Степень разработанности темы.** В 1960-е годы в ИНЭОС РАН в лаборатории гетероцепных полимеров совместно с лабораторией физики полимеров и лабораторией молекулярной спектроскопии, МИТХТ им. Ломоносова и МГТУ им. Косыгина была осуществлена молекулярная сборка функциональных кремнийорганических соединений на поверхности субстрата с целью модифицирования свойств синтетических и природных полимеров (полиарилатов, целлюлозы и др.) с целью придания им биоцидных и гидрофобных свойств. В 1980-е годы первые работы по использованию ЭОС (фосфор- и кремнийорганических соединений, ФОС и КОС соответственно) для модифицирования ЛЦСМ с целью их антипирирования и антисептирования были проведены группой ученых МГСУ. В качестве модификаторов исследовались эфиры фосфорных кислот, а также соединения, содержащие в своем составе атомы фосфора и азота – фосфозены. Было установлено, что введение в древесину 0,3–7,0 вес. % химически связанного фосфора является предпосылкой создания устойчивых во времени огнезащитных свойств ЛЦСМ. Для повышения биостойкости и гидрофобности ЛЦСМ этой же группой ученых было предложено последовательное фосфорилирование и силилирование. Дальнейшие работы были направлен на поиск оптимального сочетания фосфорилирующего и силилирующего модификаторов.

В 1960-е годы в РХТУ им. Д.И. Менделеева были синтезированы борорга-

нические соединения и их комплексы с азотсодержащими соединениями. Химия боразотных соединений (БАС) получила свое развитие во второй половине XX века, когда были описаны основные представители этого класса соединений. С практической точки зрения БАС рассматривались как ингибиторы коррозии металлов и источники молекулярного водорода. Их использование в качестве модификаторов природных полимерных материалов не рассматривалось из-за высокой стоимости.

Анализ современных исследований, посвященных изучению, прогнозированию и корректировке характеристик ЛЦСМ, модифицированных ЭОС, для последующего формирования параметров их качества выявляет критический пробел: отсутствуют систематизированные принципы, позволяющие определять и классифицировать критерии оценки эффективности ЭОМ ЛЦСМ. Также отсутствуют прогнозно-оценочные методики, способные на этапе подбора связующего оценить его совместимость с модифицированной лигноцеллюлозной основой и потенциальную пригодность при создании композиционных материалов на основе модифицированного РС. Остается открытым вопрос выяснения роли заместителей и функциональных групп в составе модификатора в формировании состава, структуры и совокупности эксплуатационных свойств лигноцеллюлозных материалов после модифицирования. Стоит отметить, что понимание закономерностей изменения состава, структуры и свойств ЛЦСМ в процессе модифицирования необходимо для целенаправленного проектирования как составов защитных средств, так и композиционных материалов на основе модифицированного РС.

**Цель и задачи работы.** Разработка физико-химических основ модифицирования лигноцеллюлозных строительных материалов элементоорганическими соединениями для создания «зеленых» композитов с пролонгированными защитными свойствами (повышенными био-, термостойкостью и гидрофобностью).

Для достижения указанной цели решались следующие **задачи**:

– разработка теоретических основ модифицирования ЛЦСМ: обоснование принципов направленного химического взаимодействия, гидролитической устойчивости, функциональности ЭОС, управления полярностью и экологичностью для формирования стабильного полифункционального барьерного слоя на молеку-

лярном уровне;

– экспериментальное исследование модифицирования ЛЦСМ фосфор- и кремнийорганическими соединениями (ФОС и КОС): определение влияния предварительного фосфорилирования на эффективность модифицирования; изучение кинетики и механизмов силилирования целлюлозы и древесины; оценка термостойкости, огнезащитных и гидрофобных свойств модифицированных материалов;

– разработка принципов комплексной защиты ЛЦСМ: обоснование двухстадийного метода модифицирования ЛЦСМ ФОС и КОС; определение корреляции между структурой модификаторов, кинетическими параметрами модифицирования и эксплуатационными свойствами (биостойкость, огнезащита, гидрофобность);

– синтез и применение боразотных соединений (БАС) для модифицирования ЛЦСМ: исследование механизмов химического взаимодействия БАС с целлюлозой; анализ влияния модифицирования на степень кристалличности, надмолекулярную структуру и гидролитическую стабильность модифицированной целлюлозы; оценка биостойкости и термической устойчивости модифицированных ЛЦСМ;

– создание композиционных материалов на основе модифицированного сырья: исследование совместимости модифицированного недревесного растительного сырья (на примере борщевика Сосновского) с полимерными связующими (полиуретановым (ПУ), поливинилацетатным (ПВА), казеиновым клеем (КК)); разработка биостойких теплоизоляционных материалов (ТИМ) с улучшенными теплофизическими и механическими свойствами;

– оценка эксплуатационной стойкости модифицированных ЛЦСМ: определение грибостойкости, огнезащитной эффективности, водопоглощения и прочностных характеристик; анализ долговечности материалов в условиях климатических воздействий;

– кинетическое моделирование процессов деградации модифицированной древесины: расчет эффективной энергии активации терморазложения; прогнози-

рование (на основе уравнения Журкова) долговечности;

– модернизация производственных процессов для внедрения защитных средств на основе ЭОС; технологическая апробация; разработка нормативно-технической документации и внедрение; технико-экономическое обоснование эффективности биоогнезащитных средств и композитов; валидация результатов на реальных объектах (строительные конструкции, ТИМ).

**Научная новизна работы.** Предложена концепция комплексного управления процессами модифицирования лигноцеллюлозных строительных материалов (ЛЦСМ) элементоорганическими соединениями (ЭОС), базирующаяся на следующих основных пяти принципах: направленного химического взаимодействия; гидролитической устойчивости связей; функциональности ЭОС; управления полярностью и смачиваемостью; экологичности и технологичности. Модифицирование обеспечивает формирование устойчивого полифункционального барьерного слоя на молекулярном уровне, что позволяет получать ЛЦСМ с прогнозируемыми эксплуатационными свойствами (повышенными био-, термостойкостью и гидрофобностью) и минимальным воздействием на окружающую среду.

Установлены закономерности кинетики и механизмов химического взаимодействия фосфор- (ФОС) и кремнийорганических (КОС) соединений с компонентами ЛЦСМ: доказано, что предварительное фосфорилирование поверхности (особенно диметилфосфитом (ДМФ)) создает реакционноспособный «мостик», существенно снижающий энергию активации ($E_a$) последующего силилирования полиметилсиликонатом натрия (ПМСН) и полиэтилгидридсилоксаном (ПЭГС) (в 1,5–10 раз) и повышающий степень модифицирования (содержание Si возрастает в 1,8 раза); выявлено, что для тетраэтоксисилана (ТЭС) доминирующим фактором в процессе модифицирования являются диффузионные ограничения, а предварительное фосфорилирование не оказывает положительного влияния на кинетику силилирования; установлен факт химического взаимодействия между молекулами ФОС и КОС в растворах, играющего ключевую роль в формировании комплексных защитных систем.

Научно обосновано и экспериментально подтверждено технологическое

решение двухстадийного модифицирования ЛЦСМ ФОС и КОС, как эффективного метода комплексной защиты: доказано, что данная технология обеспечивает формирование гидролитически устойчивых химических связей модификатора с поверхностью, недостижимое при одностадийной обработке, что подтверждается отсутствием вымывания P и Si после климатических испытаний; установлено, что комбинации ДМФ+ПЭГС, ДМФ+ПМСН, ТИТ (трихлорэтилфосфит)+ПЭГС обеспечивают синергетический эффект, проявляющийся в повышении термостойкости ($E_a$ терморазложения возрастает практически в 2 раза, до 363 кДж/моль для ДМФ+ПЭГС), биостойкости (полное подавление роста грибов родов *Penicillium* и *Aspergillus*), огнезащитной эффективности (отнесение ко II группе, увеличение выхода зольного остатка более чем в 15 раз для ДМФ+ТЭС) и долговременной гидрофобности (сохраняется после 30 суток контакта с водой).

Предложен механизм интеркристаллитного модифицирования целлюлозы БАС, сопровождающийся увеличением степени кристалличности целлюлозной матрицы без нарушения ее макроструктуры («мягкое» модифицирование): доказано образование координационных связей B←N, обеспечивающих гидролитическую стабильность связи модификатора с поверхностью материала преимущественно через первичные OH-группы ($C^6$) целлюлозы; установлено, что модифицирование БАС приводит к увеличению степени кристалличности (с 47,65% до 50,11–51,12%), уменьшению межплоскостных расстояний и повышению индекса кристалличности (с 1,27 до 1,38–1,5), что связанно с перераспределением водородных связей.

Установлены закономерности влияния модифицирования ЭОС на эксплуатационные свойства ЛЦСМ: выявлено, что двухстадийное модифицирование ФОС+КОС является эффективным методом, обеспечивающим стабильную и долговременную гидрофобность древесины (после 30 суток водонасыщения), значительно превосходя по эффективности как одностадийную обработку КОС, так и модифицирование БАС; доказано, что поверхностное модифицирование БАС повышает термостойкость древесины за счет подавления образования горючих летучих продуктов на втором этапе терморазложения (~140–420 °C) и повышения термической устойчивости карбонизированного остатка (сдвиг температуры мак-

симума окисления на ~35°С, снижение скорости окисления в ~2 раза).

Установлено, что введение фенильного заместителя в состав БАС приводит к снижению рабочей концентрации модификатора. Состав с 10%-ной концентрацией моноэтаноламин(NB)фенилибората (МЭАФБ) обеспечивает гарантированную защиту древесины от действия плесневых и дереворазрушающих грибов, в то время как при использовании не содержащих фенольных групп моно- и диэтаноламин(NB)боратов (МЭАБ/ДЭАБ соответственно), необходимы составы с 50% концентрацией.

Разработаны научные основы создания «зеленых» биостойких композиционных строительных материалов на основе модифицированного недревесного сырья, полученного из инвазивного растения (борщевика Сосновского) и полимерных связующих. Установлено, что химическое модифицирование измельченных стеблей борщевика моноэтаноламин(NB)боратом (МЭАБ) приводит к деполимеризации гемицеллюлоз и лигнина при сохранении целлюлозного каркаса, что способствует фиксации модификатора в структуре материала и повышению его плотности. Научно обоснован выбор оптимальных пар «модифицированное сырье – связующее» («модиф. БС – казеиновый клей (избыток)»; «модиф. БС – полиуретан (избыток)») на основе расчета параметров взаимной растворимости и испытаний адгезионной прочности.

**Теоретическая значимость работы.** Разработана концепция комплексного управления модифицированием ЛЦСМ – обоснована и экспериментально подтверждена научная гипотеза о формировании устойчивого полифункционального барьерного слоя на молекулярном уровне за счет реакционноспособных элементоорганических соединений (ЭОС: ФОС, КОС, БАС), интегрированных в капиллярно-пористую структуру лигноцеллюлозного материала.

Предложенные теоретические положения (принципы, механизмы, кинетические модели) закладывают научный фундамент для управления свойствами ЛЦСМ материалов на всех этапах их жизненного цикла и разработки новых «зеленых» технологий модифицирования поверхности ЛЦСМ и создания биостойких композиционных материалов с использованием возобновляемого (в т.ч. инвазивного недревесного растительного) источника сырья и малотоксичных ЭОС, отве-

чающих требованиям устойчивого развития.

Установлены фундаментальные принципы комплексного управления процессами модифицирования ЛЦСМ ЭОС: принцип направленного химического взаимодействия ЭОС с компонентами ЛУК для обеспечения прочной связи модификатора через ковалентные связи с гидроксильными группами лигноуглеводного комплекса; принцип гидролитической устойчивости связей ЭОС с поверхностью, обеспечивающий долговечность результата модификации в условиях влагонасыщения; принцип функциональности ЭОС для придания специфических защитных свойств (био-, огнезащита, гидрофобные свойства) за счет введения определенных функциональных групп и совместного действия модификаторов разного типа; принцип управления полярностью и смачиваемостью поверхности ЛЦСМ с помощью ЭОС для регулирования адгезии и водопоглощения; принцип экологичности и технологичности, предполагающий замену токсичных составов на малотоксичные КОС и снижение концентраций ФОС и БАС.

Установлены кинетические закономерности и разработаны модели процессов модифицирования ЭОС ЛЦСМ: выявлен полихронный характер кинетики реакций силилирования целлюлозы и древесины КОС, обусловленный кинетической неэквивалентностью реакционных центров ЛУК; установлено влияние предварительного фосфорилирования ФОС (ДМФ, ТИТ) на кинетические параметры (снижение $E_a$, увеличение степени модифицирования) при последующем силилировании ПМСН и ПЭГС за счет формирования реакционноспособного «мостика»; разработана и верифицирована кинетическая модель процесса силилирования, дифференцирующая кинетическую и диффузионную области протекания реакций для разных систем модификаторов; доказано химическое взаимодействие между молекулами ФОС и КОС в растворах и на поверхности, влияющее на эффективность модифицирования.

Доказан механизм интеркристаллитного модифицирования целлюлозы боразотными соединениями и установлено его влияние на надмолекулярную структуру.

Представлено теоретическое обоснование механизмов повышения эксплуа-

тационной стойкости древесины строительных конструкций: установлены корреляции между двухстадийным модифицированием (ФОС+КОС) и формированием структур, устойчивых к климатическим воздействиям, биодеструкции и вымыванию; доказана ключевая роль энергии активации ($E_a$) терморазложения как параметра, характеризующего термостойкость модифицированных ЛЦСМ, показано ее значительное увеличение при последовательной обработке их ДМФ и КОС; обоснованы механизмы огнезащитного действия разработанных составов ЭОМ – увеличение выхода кокса и золы, снижение потери массы в критическом интервале температур, разбавление горючих газов, образование защитного слоя оксидов (для БАС); объяснено влияние типа и способа модифицирования (одно-/двухстадийного) на водопоглощение, прочностные свойства и гидрофобность.

**Практическая значимость работы.** Предложена феноменологическая модель деградации древесины во времени, заключающаяся в последовательном протекании следующих процессов: медленная деструкция, характеризующаяся постепенным гидролизом гемицеллюлоз под действием влаги и микробиоты и, как следствие, ростом пористости; критическое снижение содержания пентозанов, приводящее к потере опоры для целлюлозных фибрилл, их деструкции и резкому увеличению объема капиллярной пористости.

Разработана технология получения эффективных боразотных модификаторов ЛЦСМ.

Модернизированы технологии модифицирования ЛЦСМ: оптимизирована двухстадийная обработка (ФОС + КОС), повышающая долговечность, гидрофобность и огнестойкость древесины; установлены технологические параметры модифицирования, обеспечивающие максимальную эффективность; предложена стратегия «мягкого модифицирования» БАС, обеспечивающая повышение кристалличности целлюлозы и сохранение уникальных природных свойств структуры древесного композита.

Обоснована и реализована технология предварительного модифицирования недревесного РС МЭАБ, обеспечивающая получение с применением полимерного связующего теплоизоляционных композитов с повышенной биостойкостью, оптимальным сочетанием низкой теплопроводности, регулируемой плотности, вы-

соких прочностных характеристик и повышенной термической стойкости.

Разработаны экологичные составы защитных средств для ЛЦСМ, обеспечивающие грибостойкость (0 баллов по ГОСТ 9.048-89) и огнезащитную эффективность (II группа по ГОСТ Р 53292-2009): «Фоскос», «Фоскос+», «Ксилостат», «Ксилостат+», «АФБ», «АФБ+». На защитные составы «Ксилостат», «Ксилостат+», «АФБ» получены патенты РФ; на составы «Ксилостат», «Ксилостат+», «Фоскос», «Фоскос+» и «АФБ+» разработаны ТУ.

Разработаны составы (защищенные патентом РФ) и технология производства теплоизоляционных материалов (ТИМ) на основе предварительно модифицированного МЭАБ недревесного лигноцеллюлозного сырья и полимерных связующих (ПУ, ПВА, КК), характеризующихся: низкой теплопроводностью ($\lambda$=0,055 Вт/(м·°С) при плотности 182 кг/м³; повышенной прочностью (до 0,40 МПа при сжатии); высокой биостойкостью (0 баллов по ГОСТ 9.048-89); повышенной термостойкостью (сдвиг температуры основного разложения до +65°С).

Решены актуальные проблемы ресурсосбережения и экологии природопользования: использование недревесного РС на основе инвазивного вида (борщевик Сосновского) для производства композитов решает проблему его утилизации и расширения спектра как сырья, так и ТИМ; замена высокотоксичных защитных составов на малотоксичные, содержащие ЭОС, способствует повышению экологичности как самих материалов, так и технологии их производства; достигнутое снижение энергозатрат при модифицировании ЛЦСМ.

Повышена экономическая эффективность модифицированных ЛЦСМ, заключающаяся в следующем: увеличение в 1,4 раза срока службы модифицированной древесины (по расчетам по уравнению Журкова); снижение затрат на техническое обслуживание и ремонт строительных объектов за счет повышения долговечности материалов.

**Методология и методы исследования.** Методология работы построена на основополагающих законах и теориях строительного материаловедения, системного анализа, а также теоретико-эмпирических методах исследования, основанных на принципах воспроизводимости, статистической достоверности и комплексного анализа с использованием системного, многоуровнего подхода,

сочетающего фундаментальные исследования физико-химических процессов с прикладными испытаниями свойств модифицированных лигноцеллюлозных строительных материалов.

Для установления компонентного состава древесных композитов, эксплуатируемых до 500 лет, применяли: азотно-спиртовой метод (для определения целлюлозы); метод анализа с использованием 72 % серной кислотой (для определения лигнина); модифицированный бромид-броматный метод (для определения пентозанов). Капиллярно-пористую структуру древесного композита изучали методом сорбции воды и бензола. Содержание кремния в образцах устанавливали в соответствии с ГОСТ 20841.2–75. Природу продуктов взаимодействия борной и фенилборной кислот с моно- и диэтаноламинами устанавливали с помощью ЯМР- и ИК-спектроскопии. Для определения факта химического взаимодействия модификаторов с компонентами ЛУК использовали ИК-спектроскопию, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), рентгеноструктурный анализ (РСА). Исследование микроструктуры ЛЦСМ проводили с помощью РЭМ. Для оценки физико-механических свойств модифицированных ЛЦСМ были использованы следующие методы: термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия – терморазложение материалов; автоматизированная модульная термоаналитическая система (термоанализатор) (интегральный метод) для оценки кинетических параметров термической деструкции модифицированной древесины; биостойкость оценивали согласно ГОСТ 9.048-89; огнезащитную эффективность оценивали методом «керамического короба» согласно ГОСТ 16363-98. Совместимость модифицированного растительного сырья с полимерными связующими оценивали путем расчета величин поверхностного натяжения, параметров взаимной растворимости и молярного объема по методике, разработанной в ИНЭОС РАН; экспериментальное подтверждение теоретических расчетов проводили по определению прочности сцепления компонентов методом отрыва цилиндра в соответствии с ГОСТ 32299-2013 (ISO 4624: 2002). Долговечность защитного действия разработанных составов определяли путем климатических испытаний в камере погоды (ГОСТ 9.308-85, метод 6 и ГОСТ 9.054-75, метод 1).

**Положения, выносимые на защиту:**

– концепция комплексного управления процессами модифицирования лигноцеллюлозных строительных материалов (ЛЦСМ) элементоорганическими соединениями (ЭОС);

– закономерности кинетики и механизмы химического взаимодействия фосфор- (ФОС) и кремнийорганических (КОС) соединений с компонентами ЛЦСМ;

– технологическое решение двухстадийного последовательного модифицирования ЛЦСМ ФОС и КОС, как эффективного метода комплексной защиты материала;

– механизм интеркристаллитного модифицирования целлюлозы боразотными аминокомплексами (МЭАБ, ДЭАБ, МЭАФБ, ДЭАФБ);

– закономерности влияния модифицирования ЭОС на эксплуатационные свойства ЛЦСМ;

– технология синтеза, рекомендации по применению боразотных соединений (БАС) и влияние химического состава БАС на эффективность защитного действия модификаторов ЛЦСМ;

– составы защитных средств и свойства модифицированных ЛЦСМ;

– составы, технология производства и свойства теплоизоляционных материалов (ТИМ) на основе модифицированного недревесного лигноцеллюлозного сырья и полимерных связующих;

– результаты апробации и внедрения.

**Степень достоверности полученных результатов** обеспечивается: комплексным подходом к решению обозначенных проблем; системным анализом научной литературы; теоретическим обоснованием предлагаемых решений; методически обоснованным комплексом исследований; результатами, полученными с помощью современных физико-химических методов исследования, стандартных методик; использованием лабораторного метрологически аттестованного испытательного оборудования; необходимым количеством проведенных экспериментов, обеспечивающим адекватность и воспроизводимость результатов; обсуждением результатов исследований на конференциях различного уровня и их положитель-

ной апробацией в промышленных условиях.

**Апробация результатов работы.** Результаты работы представлялись на международных и всероссийских научно-технических конференциях, симпозиумах и конгрессах в Архангельске (2002), Астрахань (2022), Барнауле (2014), Брянске (2009), Владивостоке (2018, 2020, 2023), Воронеже (2010), Вроцлаве (Польша, 2014), Москве (2002–2012, 2016, 2022, 2025), Новосибирск (2025), Ростове-на-Дону (2018, 2019), Санкт-Петербурге (2009, 2025), Улан-Удэ (2021), Уфе (2013), Хошимине (Вьетнам, 2018), Челябинск (2016) и др.

**Внедрение результатов исследований.** Промышленная апробация разработанных защитных средств на основе ЭОС и технологий модифицирования осуществлялась при реставрации объектов культурного наследия и защите современных строительных конструкций.

Защитный состав «Фоскос» внедрен для: защиты клееных деревянных конструкций физкультурно-оздоровительного комплекса конноспортивного клуба в Одинцовском районе Московской области; защиты от биокоррозии древесины перемычек и рам окон подвала западной части главного дома музея-усадьбы «Мураново»; защиты от биокоррозии половых лаг музея архитектуры А.В. Щусева. Для внедрения в производственный процесс результатов работы были разработаны технические условия на биоводозащитный состав «Фоскос» (ТУ 2499-002-02066523-2004).

Биоогнезащитные составы («Ксилостат» и «Ксилостат+») на основе четырехкоординационных боразотных соединений внедрены фирмой ООО «Технобалт Ltd» для поверхностной обработки путем кистевого нанесения при защите древесины наружных элементов строительных конструкций культурно-развлекательного комплекса Всеволожского района («Ксилостат») и культурно-спортивного комплекса Всеволожского района («Ксилостат+») Ленинградской области, а также предприятием ООО «НордДревБел» для защиты выпускаемых пиломатериалов.

Проведено внедрение разработанного биоогнезащитного состава «АФБ» для защиты древесины строительных конструкций чердачных помещений офисного здания, расположенного в Брянской обл.

На предприятии АО «Апрелевский завод теплоизделий» осуществлена опытно-промышленная апробация разработанного биостойкого теплоизоляционного материала на основе модифицированных БАС измельченных стеблей борщевика Сосновского и полиуретанового связующего.

**Личный вклад автора** заключается в выявлении проблематики, выборе и формировании направления исследования, разработке экспериментальных методик, получении и интерпретации экспериментальных данных, формулировании теоретических положений, основных выводов и результатов работ по теме диссертации. В опубликованных в соавторстве работах, автору в равной или большей степени принадлежат сформулированные положения и результаты экспериментальных исследований.

**Публикации.** Основные положения работы изложены в 87 публикациях, в том числе: 41 – в российских журналах, входящих в перечни рецензируемых научных изданий и международных реферативных баз, рекомендованных ВАК РФ; 17 – в зарубежных изданиях, индексируемых в базах Scopus и Web of Science, приравненных к К1–К2[1]. Из них 1 публикации – в журналах Q1 (Web of Science), 2 – Q2 (Web of Science); 42 – в журналах из «Белого списка». Всего в журналах К1 – 27; К2 – 7. Получено 3 патента на изобретения и 1 патент на полезную модель. Издана монография.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа[2] включает введение, семь глав, заключение, список литературы и приложения. Диссертация изложена на 620 страницах машинописного текста, включающего 100 таблиц, 145 рисунков, список литературы из 631 источника, 7 приложений.

---

[1] *Категорирование (приравнивание) согласно рекомендации Президиума ВАК № 30/1-разн. от 24.11.2023.*

[2] *Тема и содержание диссертационной работы соответствуют паспорту специальности 2.1.5. Строительные материалы и изделия, в части пунктов: 1, 9, 10*

# 1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Традиционные методы защиты древесины, основанные на применении антипиренов, биоцидных пропиток и лакокрасочных покрытий, зачастую не обеспечивают необходимого комплексного и долговременного эффекта, а также могут вызывать вопросы экологической безопасности. В этой связи перспективным направлением является разработка принципов и технологий глубокой модификации материала, направленной на изменение его свойств на химическом и надмолекулярном уровнях. Особый интерес в данном контексте представляют элементорганические соединения, сочетающие в своем составе неорганическую и органическую составляющие. Их применение открывает возможность формирования новых фаз и химических связей в структуре лигноцеллюлозного сырья и на его поверхности, что позволяет целенаправленно влиять на гидрофобность, био- и огнестойкость.

Целью данной главы является системный критический анализ современного состояния научных исследований и технологических разработок в области модифицирования лигноцеллюлозных строительных материалов для выявления наиболее перспективных тенденций, нерешённых проблем и обоснования выбора направлений собственных исследований. Поставленная цель достигается путем последовательного решения следующих задач:

- анализ области применения и специфических требований к лигноцеллюлозным материалам в строительстве;
- изучение факторов и условий эксплуатации, определяющих деградацию деревянных конструкций, и роли защитных покрытий;
- обзор развития отечественных научных школ в области химии и технологии древесины;
- сравнительная оценка существующих методов модифицирования (пропитка, поверхностная обработка, термо- и химическая модификация) с точки зрения их эффективности, технологичности и экологичности;
- детальный анализ класса элементорганических соединений как модификаторов поверхности и объёма, а также сопутствующих технологий создания защитных покрытий на их основе.

Проведённый обзор послужит теоретической и информационной основой для формулировки гипотезы, постановки конкретных задач и выбора методологии экспериментальных исследований, направленных на разработку новых физико-химических подходов к созданию долговечных и многофункциональных лигноцеллюлозных строительных материалов.

## 1.1 Особенности применения лигноцеллюлозных материалов в строительстве

Лигноцеллюлозные материалы (ЛЦМ) – природные композиты на основе целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина – переживают ренессанс в современном строительстве. Труды крупнейших ученых – Горшина С.Н. [1], Айзенштадта А.М. [2], Леоновича А.А. [3], Ломакина А.Д. [4], Машкина Н.А., Хрулева В.М. [5], Пичугина А.П. [6], Покровской Е.Н. [7] и др. посвящены проблемам, связанным с использованием древесного и недревесного растительного сырья в современных строительных технологиях, а также вопросам модифицирования ЛЦМ с целью повышения их эксплуатационных свойств. Разработке инновационных композиционных материалов с использованием растительного сырья посвящены труды Матвеевой Л.Ю. [8], Стородубцевой Т.Н. [9], Сусоевой И.В. [10] и др. Актуальность этой проблематики связана с переходом к принципам устойчивого развития и «зеленой» экономики. Использование ЛЦМ позволяет не только снизить углеродный след и энергоемкость зданий, но и эффективно вовлекать в оборот многотоннажные отходы переработки растительного сырья.

Строительная отрасль сегодня – это один из крупнейших источников антропогенного воздействия на планету (рисунок 1.1). На ее долю приходится до 40% мирового потребления энергии и сырья, а также генерируется колоссальный объем отходов [11, 12].

Требования устойчивого развития, снижения углеродного следа и поиска возобновляемых ресурсов приводит к тому, что использование ЛЦМ в современных строительных технологиях выходит за рамки традиционных пиломатериалов, предлагая инновационные решения.

Аналитик строительной отрасли Куприн Р.Г. в своем ТГ-канале уверенно заявляет, что Россия готова к революции в строительстве – развитию многоэтажного деревянного домостроения. В своей публикации [13] он дает ссылку на то, что в ходе круглого стола в Совете Федерации 21 января 2026 года, посвященного развитию деревянного домостроения, представитель комитета «Деловой России» Денис Воронов сообщил, что в первом квартале этого года Россия утвердит исторический свод правил по пожарной безопасности деревянных многоквартирных домов. В свою очередь Куприн Р.Г. отмечает, что это не просто бюрократический документ – это последний триггер масштабной трансформации жилищного строительства страны.

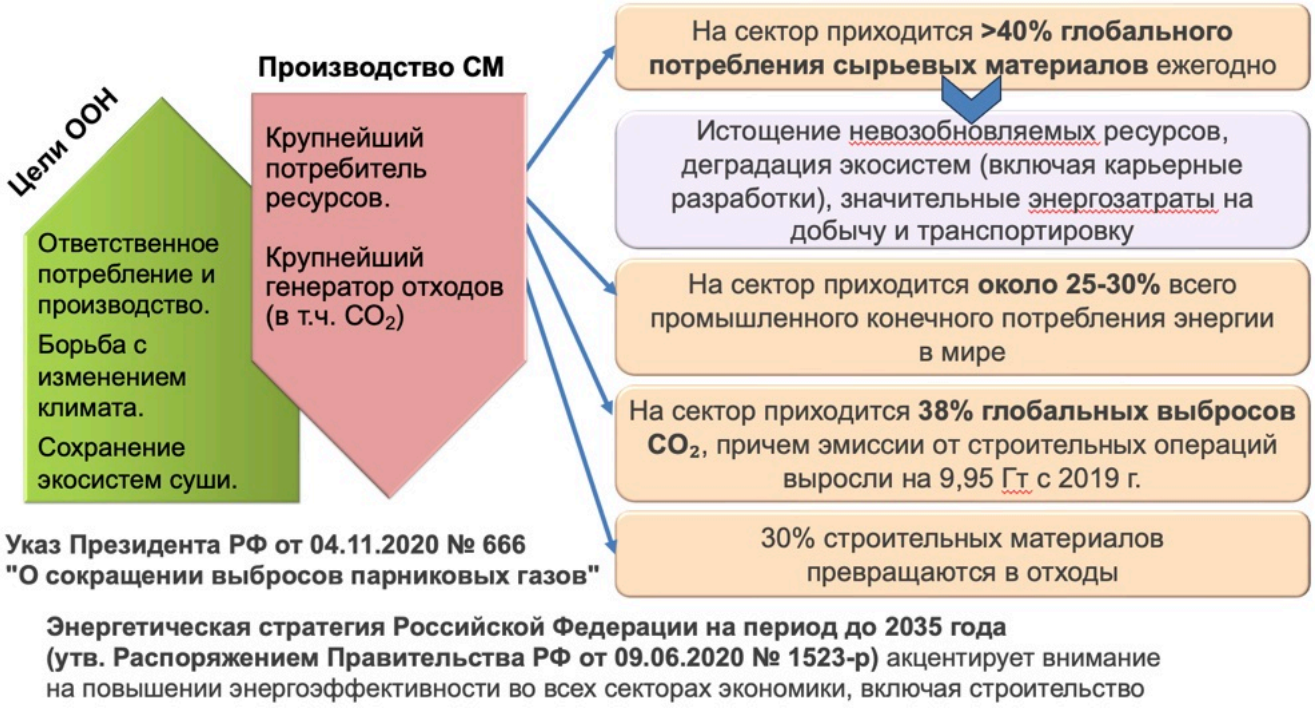



**Рисунок 1.1** – Несоответствие стройиндустрии императиву устойчивого развития

Редакция журнала «Строительные материалы» в своем ТГ-канале [14] отмечает, что современная тенденция такова, что акцент в строительстве жилья смещается в сторону индивидуального строительства, где высока доля деревянного домостроения. В пользу деревянного домостроения приводят аргументы экологичеости, воспроизводимости сырьевой базы, легкости конструкций, возможности комбинации с другими материалами, высокой скорости строительства. Од-

ним из главных преимуществ деревянного домостроения обычно называют относительно невысокую цену.

В данном разделе систематизированы ключевые особенности применения ЛЦМ в строительстве. Можно выделить следующие основные группы лигноцеллюлозных материалов, используемых в строительстве.

***Массивная древесина***, применяемая в каркасном домостроении (стойки, балки, обвязки), элементы кровли, настилы, временные конструкции. Требует грамотной сушки, защиты от биоразрушения и огня. Применение ограничено длиной/сечением натуральных бревен [15, 16].

***Клееные массивные деревянные конструкции*** (Glued Laminated Timber – Glulam, Cross-Laminated Timber – CLT). CLT представляет собой революционный материал для стен, перекрытий, крыш в многоэтажном строительстве. Glulam – длиннопролетные балки, арки, колонны. Эти материалы сочетают в себе высокую прочность, стабильность размеров и быстроту монтажа. Особенности их применения связаны с требованиями тщательного расчета узлов, защиты торцов, решения вопросов акустики и вибраций, необходимости сертификации клеев и самого материала [17, 18].

***Инженерные древесные продукты*** (Engineered Wood Products – EWP), к которым относятся фанера (Plywood) [19, 20], ориентированно-стружечные плиты (OSB) [21, 22], древесностружечные плиты (Particleboard, MDF) [23, 24], клееный брус (LVL – Laminated Veneer Lumber) [25, 26], параллельно-строганный брус (PSL – Parallel Strand Lumber) [27, 28]. Эти материалы используют для обшивки каркасов (OSB, фанера), изготовления чернового пола, внутренних перегородок (MDF, ДСП), несущих элементов (LVL, PSL – балки, ригели), опалубки. Ключевые аспекты их применения связаны с эффективным использованием древесного сырья (включая низкосортное), стабильностью размеров, возможностью создания крупноформатных изделий, а также с чувствительностью к влаге (особенно OSB, ДСП, MDF), требованиями к качеству связующих, необходимостью защиты кромок.

***Модифицированная древесина*** (Thermally Modified Timber – TMT, Acetylated Wood). Отличается повышенной долговечностью, стабильностью размеров, биостойкостью без (или с минимальным) применением биоцидов. TMT используют для фасадов, террас, окон, саун [29]. Ацетилированную древесину – для окон,

дверей, фасадов в агрессивных средах [30]. Ключевые аспекты применения связаны со снижением гигроскопичности, повышением устойчивости к гниению. При использовании необходимо учитывать возможное снижение прочности (особенно на удар) у ТМТ, более высокую стоимость, изменение цвета.

***Древесно-полимерные композиты*** (Wood-Plastic Composites – WPC) используют для изготовления террасных досок, облицовки фасадов, ограждений, садовых конструкций. Эти материалы сочетают свойства древесины (внешний вид, обрабатываемость) и пластика (влагостойкость, долговечность) [31]. Характеризуются низкими требованиями к уходу, стойкостью к гниению и насекомым. Однако, подвержены короблению при нагреве, ползучести под нагрузкой [31]. При использовании необходимо обратить внимание на вопросы рециклинга в конце срока службы.

***Материалы на основе недревесной лигноцеллюлозы*** (лубяные волокна, солома, бамбук, агроотходы и прочее). Соломенные блоки/панели используют для утепления стен и крыш [32]; бамбук (массив, ламинат, клееные конструкции) используют для возведения конструкций, изготовления напольных покрытий и в качестве отделки [33]. Лубяные волокна (лен, конопля) используют для изготовления теплоизоляционных матов, композитов [34]. Агроотходы (шелуха, стебли) используют в качестве наполнителей легких бетонов, а также для изготовления плитных материалов [35]. Эти материалы обладают превосходными теплоизоляционными свойствами, однако остаются нерешенными вопросы стандартизации, долговечности (особенно биостойкость), совместимости с другими материалами, технологии крупномасштабного производства. Требуется разработка специфических методов защиты и конструктивных решений.

Особенности применения перечисленных выше ЛЦМ обусловлены следующими факторами.

***Экологичность и углеродный след***. Неоспоримыми преимуществами ЛЦМ являются возобновляемость сырья, секвестрация углерода в течение срока службы здания, значительно меньшая воплощенная энергия по сравнению с бетоном и сталью [36]. Применение ЛЦМ требует анализа полного жизненного цикла, включая

лесозаготовку, транспортировку, обработку, утилизацию для использования потенциала замкнутого цикла за счет рециклинга и биоразлагаемости (кроме материалов с синтетическими связующими/полимерами).

***Физико-механические свойства***. ЛЦМ характеризуются высоким отношением прочности к массе, высокими теплоизоляционными свойствами (особенно у волокнистых материалов и материалов с низкой плотностью), легкостью обработки, анизотропией – свойства сильно зависят от направления волокон в составе ЛЦМ. Это требует учета в расчетах и проектировании конструкций (особенно CLT, Glulam). Гигроскопичность ЛЦМ, и, как следствие, разбухание/усадка являются критичными факторами, обуславливающими необходимость тщательного контроля влажности на этапе производства и монтажа, защиты от прямого увлажнения, проектирования с учетом возможных деформаций, использования стабилизированных материалов (ТМТ, ацетилированные) или гидрофобизаторов [37, 38]. Ползучесть ЛЦМ проявляется в способности к медленной деформации под длительной нагрузкой и требует учета в расчетах несущих конструкций (особенно при высоком уровне напряжений и влажности) [39].

***Долговечность и защита***. ЛЦМ отличает уязвимость к биоразрушению (грибы, насекомые) и атмосферным воздействиям (УФ-деградация, эрозия). В этой связи особенности применения связаны с необходимостью конструкционной защиты, заключающейся в проектировании узлов, исключающим застой влаги, обеспечении вентиляции, применении капиллярных разрывов, защите торцов. Для этих целей используется физическая защита (обшивки, покрытия (краски, лаки), облицовки фасадов); химическая защита (пропитка антисептиками и антипиренами (экологические аспекты и эффективность – область активных исследований); модифицирование (термическое, ацетилирование и др.) для придания свойств, снижающих потребность в химической защите [40].

***Пожарная безопасность***. Горючесть является основным барьером на пути широкого применения ЛЦМ, особенно для многоэтажного строительства. Основными способами борьбы являются следующие: конструктивная защита (обшивка гипсокартоном, огнезащитные плиты, увеличение сечений); огнезащитные пропитки и покрытия (развитие экологичных и эффективных составов); системный

подход, заключающийся в проектировании зданий с учетом поведения деревянных конструкций при пожаре, противопожарные преграды, спринклерные системы [41].

***Технологичность и экономика***. Преимуществами ЛЦМ являются высокая степень заводской готовности (особенно CLT, Glulam, панели), скорость монтажа «сухим» способом, снижение затрат на фундаменты из-за легкости [42]. Основные особенности применения здесь связаны с необходимостью защиты от увлажнения при транспортировке и хранении, высокоточной разметки и подгонки элементов, потребностью в обученных монтажниках и проектировщиках, знакомых со спецификой деревянных конструкций. При этом стоимость зачастую выше первоначальной стоимости материалов по сравнению с традиционными, но может компенсироваться скоростью строительства и снижением трудозатрат. Дополнительная экономия осуществляется на этапе эксплуатации за счет отсутствия необходимости в теплоизоляции.

***Акустика и комфорт***. Древесина обладает хорошими звукопоглощающими свойствами. Однако, ударный шум может быть проблемой в деревянных перекрытиях. Решается эта проблема путем применения плавающих полов, упругих прокладок, сыпучих заполнителей. Воздушный шум требует тщательной герметизации стыков и применения массивных или многослойных конструкций (CLT показывает хорошие результаты) [43]. Влажностный комфорт обусловлен способностью древесины «дышать» и регулировать влажность в помещении – положительный фактор [44].

Современные тенденции применения ЛЦМ выражаются в следующем.

***Многоэтажное деревянное строительство*** (Mass Timber Construction – MTC). Интенсивное развитие CLT, Glulam, LVL для зданий высотой 8+ этажей [45]. В этом направлении есть необходимость в дополнительных исследованиях в области сейсмостойкости, динамических характеристик, долгосрочного поведения узловых соединений.

***Гибридные конструкции*** – комбинация ЛЦМ с бетоном для оптимизации несущей способности, теплопроводности, акустики [46]. При этом необходимы дополнительные исследования по проектированию соединений, решению проблемы

различия в деформациях материалов.

***Умные и функциональные материалы***. Разработка ЛЦМ с улучшенными свойствами: самозатухающие, биостойкие гидрофобные/супергидрофобные, с улучшенными теплоизоляционными характеристиками, огнестойкие [47]. В этом направлении нерешенными остаются вопросы эффективного модифицирования ЛЦМ, исключающего вымывание модификатора из состава подложки.

***Интеграция с BIM***. Развитие библиотек параметрических деревянных элементов и инструментов для проектирования сложных деревянных конструкций, оптимизации раскроя [48].

***Циркулярная экономика***. Разработка ЛЦМ с улучшенной ремонтопригодностью, разборных соединений, эффективных технологий рециклинга и утилизации в конце срока службы. Использование вторичной древесины и агроотходов [49].

***Повышение долговечности***. Поиск экологически безопасных и высокоэффективных консервантов, развитие методов модифицирования древесины для применения в сложных условиях [50].

***Стандартизация и кодексы***. Необходимость постоянного обновления строительных норм и правил для адекватного учета специфики современных ЛЦМ (особенно МТС, модифицированной древесины, недревесных ЛЦМ), гармонизация международных стандартов [51].

Таким образом, применение лигноцеллюлозных материалов в строительстве характеризуется уникальным сочетанием экологических преимуществ, высоких физико-механических свойств и технологичности, но требует глубокого понимания их специфических особенностей: гигроскопичности, горючести, анизотропии и долговечности. Современные тенденции, такие как многоэтажное деревянное строительство, гибридные конструкции, разработка умных материалов и фокус на циркулярную экономику, открывают огромные перспективы. Однако для их полной реализации необходимы дальнейшие интенсивные исследования в области материаловедения, разработки конструктивных решений и узлов, методов модифицирования и средств защиты, стандартизации и моделирования жизненного цикла. ЛЦМ перестают быть нишевым продуктом, становясь ключевым элементом устойчивого будущего строительной отрасли.

## 1.2 Условия эксплуатации деревянных конструкций с защитными покрытиями

В последние десятилетия наблюдается значительный рост популярности древесных материалов в современном строительстве. По данным Росстата, в 2009 году ввод деревянного жилья находился на уровне 7,5 млн кв. м. Затем с 2010 по 2018 год показатель варьировался от 6,7 млн до 8,3 млн кв. м, снижаясь и увеличиваясь в отдельные годы. Но с 2019 года ввод деревянных домов начал планомерно расти. В 2020 году показатель составил 9,3 млн кв. м, в 2021 году – 10,8 млн кв. м., в 2022 году – 14,2 млн кв. А по итогам 2023 года ввод жилья из дерева превысил 15,6 млн кв. м, увеличившись за год на 9,8%, а за два года – на 44,4%. Доля деревянного домостроения по итогам 2023 года составила около 14% [52].

Повышенный интерес к материалам и изделиям из древесины и деревянным домам в целом в рамках общемировой концепции «зеленого строительства» обусловлен комплексом факторов. Так, древесина – единственный возобновляемый строительный материал, поглощающий углекислый газ в процессе роста, 1 м³ древесины связывает ~1 тонну $CO_2$. Хвойные породы (сосна, кедр) выделяют фитонциды, очищающие воздух от патогенов. Например, в домах из сибирского кедра стерильность воздуха превышает показатели операционных [53]. Древесина разлагается без токсичных отходов, в отличие от бетона или пластика. Росту популярности строительных материалов на основе древесины способствует и развитие технологических инноваций в ее обработке. Модификаторы увеличивают устойчивость к влаге и гниению, антипирены снижают горючесть, а антисептики защищают от грибного поражения и насекомых [54].

Условия эксплуатации оказывают существенное влияние на долговечность деревянных конструкций и эффективность их защиты. Основные факторы условий эксплуатации деревянных конструкций делятся на: климатические, биологические, механические (эксплуатационные нагрузки) и конструктивные (рисунок 1.2).

Наиболее значимым **климатическим фактором** условий эксплуатации деревянных конструкций и их защитных покрытий является **влажность**. Циклическое увлажнение/высыхание вызывает набухание/усушку, ведущее к растрескиванию, короблению, ослаблению соединений;ускоряет вымывание защитных

средств. Постоянная высокая влажность (>>20%) создает условия для развития грибов (синевы, плесени, гнили) [55]. Способствует коррозии металлических крепежей [56].

**Рисунок 1.2** – Классификация факторов условий эксплуатации деревянных конструкций

Классы эксплуатации деревянных конструкций, согласно ГОСТ Р 70876-2023 «Конструкции деревянные из массивной (цельной) древесины. Общие технические условия», определяются в зависимости от условий увлажнения, в которых будет находиться древесина в процессе эксплуатации. Эти условия напрямую определяют равновесную влажность древесины и, следовательно, требования к ее начальной влажности и защите (таблица 1.1).

Класс эксплуатации 1 соответствует условиям эксплуатации, при которых конструкция находится внутри отапливаемого здания, воздух имеет низкую влажность, соответствующую температуре +20°С при относительной влажности окружающего воздуха, превышающей 65% не более чем несколько недель в году, равновесная влажность древесины при этом составляет 8-9 %. Примеры: элементы каркаса, перекрытия, стропильные системы внутри жилых домов с постоянным отоплением, мебель, внутренние лестницы.

Требования к влажности при изготовлении: древесина должна быть высушена до влажности, при которой в процессе эксплуатации она не будет превышать 9% (обычно 8-9% для клееных конструкций, до 15-18% для цельных при условии

гарантии высыхания в конструкции).

**Таблица 1.1** – Классы условий эксплуатации конструкций (ГОСТ Р 70876-2023)

| Обозначение классов условий эксплуатации по СП 64.13330 | Расчетная эксплуатационная влажность древесины, % | Относительная влажность воздуха в зоне конструкций при температуре от 12 °С до 24 °С, % | Рекомендуемая технологическая влажность древесины по ее группе состояния при изготовлении конструкций |
|---|---|---|---|
| 1 (сухой) | 8–9 | Св. 40 до 50 включ. | До 15 (сухая) |
| 2 (нормальный) | 10–12 | Св. 50 до 60 включ. | |
| 3 (влажный) | 13–15 | Св. 60 до 75 включ. | 16–22 (воздушно-сухая) |
| 4 (мокрый) | 16 и более | Св. 75 | От 23 и выше (влажная) |

Класс эксплуатации 2 соответствует условиям эксплуатации, при которых конструкция находится внутри здания, воздух имеет повышенную влажность, соответствующую температуре +20°С при относительной влажности окружающего воздуха, превышающей 85% не более чем несколько недель в году, равновесная влажность древесины составляет не более 12%. Примеры: несущие конструкции в неотапливаемых или периодически отапливаемых помещениях (склады, гаражи, некоторые производственные цеха), внутренние конструкции в зданиях с умеренно влажным режимом (бассейны, бани – при условии хорошей вентиляции).

Требования к влажности при изготовлении: древесина должна быть высушена до влажности, при которой в процессе эксплуатации она не будет превышать 20%. Использование древесины естественной влажности не допускается.

Класс эксплуатации 3 соответствует условиям эксплуатации, при которых конструкция находится снаружи, защищена от прямого воздействия атмосферных осадков, но подвержена воздействию климатической влажности (туман, роса, высокая относительная влажность воздуха), равновесная влажность древесины при этом может превышать 20%. Примеры: навесы, открытые веранды (кровля и элементы под ней), наружные стойки и балки, защищенные от прямого дождя и снега

козырьками, элементы наружных стен под обшивкой/облицовкой с вентилируемым зазором.

Требования к влажности при изготовлении: допускается использование древесины воздушно-сухой влажности (18-22% и ниже), но обязательна защитная обработка (антисептирование, огнебиозащита). Для ответственных конструкций предпочтительна сушка.

Класс эксплуатации 4 соответствует условиям эксплуатации, при которых конструкция находится в контакте с землей или пресной водой либо подвержена прямому и продолжительному воздействию атмосферных осадков (дождь, снег). Равновесная влажность древесины при этом значительно выше 20% (часто близка к точке насыщения волокна ~28-30% или выше). Примеры: столбы ЛЭП и связи, сваи, нижние венцы срубов, мостовые конструкции, элементы террас без защиты сверху, причалы.

Требования к влажности при изготовлении: допускается применение древесины естественной влажности, но обязательна усиленная защитная обработка (глубокое антисептирование под давлением, применение стойких пород древесины – лиственница, дуб). Повышенные требования к проектированию для обеспечения быстрого стока воды и проветривания.

Основные параметры при выборе класса эксплуатации следующие. ***Равновесная влажность*** – это ожидаемая влажность древесины в установившихся условиях эксплуатации. Она определяет риск биоповреждений (грибок, гниль) и величину возможных деформаций (усушка/разбухание). ***Влажность при изготовлении*** должна быть такой, чтобы при достижении равновесной влажности в конструкции не возникло недопустимых деформаций или снижения прочности. Для классов 1 и 2 требуется сушка, для 3 и 4 она желательна, но не всегда обязательна при условии защиты. ***Биозащита*** (Антисептирование): Обязательна для классов 3 и 4. Для класса 2 часто рекомендуется. Для класса 1 обычно не требуется, если нет риска локального увлажнения. ***Порода древесины*** – устойчивость к гниению критически важна для классов 3 и 4. Для классов 1 и 2 можно использовать менее стойкие хвойные породы (сосна, ель) при условии соблюдения влажностного режима и защиты. ***Конструктивные меры*** – обеспечение проветривания, защита

от прямого попадания воды, устройство гидроизоляции в местах контакта с фундаментом или грунтом (особенно для класса 4) являются неотъемлемой частью проектирования для каждого класса.

Правильное определение класса эксплуатации на стадии проектирования является основой для выбора типа древесины, ее начальной влажности, необходимости и вида защитной обработки, а также для расчета несущей способности с учетом длительных эффектов влажности. Неправильный выбор класса ведет к преждевременному разрушению конструкции.

Влияние **температуры** на деревянные конструкции в процессе эксплуатации проявляется следующим образом. Высокие температуры ускоряют химические реакции деградации (окисление, гидролиз), могут вызывать растрескивание [57]. Низкие температуры делают древесину хрупкой [58]. Циклы замораживания/оттаивания при наличии влаги вызывают механические повреждения (растрескивание). Средние температуры ускоряют биологическую деградацию (оптимум для развития грибов ~20-30°C) [59].

**Солнечная радиация** (УФ-излучение) приводит к фотодеградации – разрушению лигнина в поверхностных слоях, приводящее к поседению, шероховатости, растрескиванию, потере прочности на поверхности, ослаблению адгезии покрытий [60].

**Атмосферные осадки** (дождь, снег) приводят к прямому увлажнению и, как следствие, к биопоражениям и набуханию за счет вымывания водорастворимых компонентов защитных составов (антисептиков, антипиренов) из древесины и покрытий [61].

**Атмосферные загрязнители** (газы, пыль, соли) приводят к химической агрессии в виде кислотных дождей, приводящих к разрушению целлюлозы и лигнина, действия солей, повышающих гигроскопичность, оксидов серы/азота. Загрязнение поверхности приводит к снижению эффективности покрытий, ухудшению внешнего вида, созданию питательной среды для микроорганизмов [62].

Действие **биологических факторов** проявляется за счет развития грибных мицелиев в структуре древесного композита. Дереворазрушающие грибы, например, базидиомицеты (белая, бурая гниль) наиболее опасны, поскольку разрушают структурные компоненты древесины (целлюлозу, лигнин), приводя к потере массы

и прочности. Развитие их мицелиев начинается при влажности более 20% [63, 64].

**Плесневые и грибы синевы** поражают заболонь, питаются содержимым клеток, не разрушая стенки существенно, но вызывают эстетические дефекты, повышают водопоглощение и могут быть индикаторами условий для гнили. Могут развиваться при влажности >20% [65].

**Насекомые-древоточцы** такие как точильщики, усачи, термиты (в регионах распространения). Личинки проделывают ходы, разрушая древесину изнутри. Активность может зависеть от влажности и температуры.

**Бактерии** медленно разрушают древесину в условиях постоянного увлажнения (шпалы, сваи), могут способствовать проникновению влаги.

**Морские древоточцы** – моллюски (корабельные черви *Teredo*) и ракообразные (*Limnoria*) – разрушают древесину в морской воде.

**Механические и эксплуатационные нагрузки** проявляются в действии статических нагрузок – постоянное напряжение в элементах конструкции (изгиб, сжатие, растяжение); динамических/циклических нагрузок – вибрации, ударные воздействия (ветер, движение людей/техники). Могут вызывать усталостные явления, ослабление соединений, повреждение защитных покрытий (растрескивание, отслаивание) [66]. Абразивное воздействие песка, пыли, трения (настилы, полы) приводит к истиранию поверхности древесины и покрытий. Эксплуатационные повреждения, например, удары, царапины, сверление, перетяжка крепежа нарушают целостность материала и защитного слоя [66].

**Конструктивные факторы** связаны с деталировкой узлов – обеспечением стока воды, предотвращением застоя влаги, вентиляцией скрытых полостей; защитой торцов, поскольку торцы являются основным путем впитывания влаги. Использование металлических крепежей обуславливает риск коррозии и повреждения древесины продуктами коррозии (дубильные кислоты). Контакты с другими материалами, например, бетоном (щелочная среда, капиллярный подсос влаги), грунтом (постоянное увлажнение, биопоражение) может приводит к повышению равновесной влажности древесины [67].

Условия эксплуатации определяют требования к защитным покрытиям. Эффективность покрытия напрямую зависит от соответствия его свойств конкретным условиям эксплуатации конструкции и обеспечивается выполнением следующих

функций. Барьерная функция (основная для ЛКМ), обеспечивающая водоотталкивающую способность поверхности древесины и низкое водопоглощение, критична для всех условий. Предотвращает прямое увлажнение древесины и уменьшает деформации.

***Паропроницаемость*** – способность пропускать водяной пар из древесины наружу. Низкая паропроницаемость на влажной древесине или в условиях конденсации может привести к отслаиванию и скоплению влаги под пленкой, требуется баланс.

***Стойкость к УФ-излучению***. Эта функция обязательна для наружных поверхностей. Пигментированные покрытия (краски, темные лазури) значительно устойчивее прозрачных лаков.

***Эластичность/термопластичность*** – это способность покрытия расширяться/сжиматься вместе с древесиной при изменении влажности/температуры без растрескивания или отслаивания.

***Адгезия***. Первичная адгезия зависит от подготовки поверхности (шлифовка, очистка), свойств грунта/пропитки, нанесения. Долговременная адгезия определяется устойчивостью к влаге, УФ, циклическим деформациям основания. Адгезия является критическим фактором долговечности системы.

***Стойкость к биоповреждениям***. Плотная непроницаемая пленка ЛКМ сама по себе является барьером для грибов и насекомых. Однако при нарушении целостности защита теряется. Пропиточные составы содержат биоциды (антисептики, инсектициды), которые защищают объем древесины даже при повреждении поверхности. Эффективность зависит от глубины и концентрации пропитки, выщелачиваемости биоцидов.

***Стойкость к химическим и атмосферным воздействиям***. Устойчивость к кислотным/щелочным средам, загрязнителям, солям (особенно для конструкций в агрессивных средах, у моря, в промышленных зонах).

***Механическая и абразивная стойкость*** обеспечивается твердостью, ударопрочностью, износостойкостью. Особенно важна для настилов, полов, мебели, элементов с высокой эксплуатационной нагрузкой.

***Декоративные свойства*** и сохранение внешнего вида. Цветостойкость (к

УФ), грязеотталкивающая способность, блеск. Важны для фасадов, элементов интерьера.

Важно отметить, что некорректное определение класса эксплуатации на стадии проектирования ведет к преждевременной деградации конструкций из-за растрескивания, коробления, биоповреждений и потери несущей способности. Перспективы развития исследований связаны с оптимизацией композитных защитных систем, адаптированных к специфике климатических зон и условиям эксплуатации, а также с разработкой долговечных экологичных покрытий в рамках концепции устойчивого строительства. Данный системный подход формирует научную основу для проектирования надежных деревянных конструкций с прогнозируемым сроком службы в современных строительных объектах.

## 1.3 Развитие отечественных научных направлений в области древесных материалов[1]

Древесные материалы играют важную роль в экономике России, занимая значимое место в строительстве, энергетике и производстве биопродуктов. Научные исследования в этой области отражают как традиционные подходы (производство пиломатериалов и композиционных строительных материалов), так и инновационные тренды (биополимеры, наноцеллюлоза). С учетом того, что одной из основных целей инициативы «Жильё» в рамках национального проекта Российской Федерации «Инфраструктура для жизни» является развитие рынка индивидуального жилищного строительства, подразумевающего использование недорогих экологически чистых строительных материалов, таких как древесина, анализ развития научных направлений в этой области является актуальной задачей.

Целью данного этапа теоретических изысканий явилась систематизация данных научных работ в области использования древесного сырья в различных отраслях народного хозяйства. Достижение поставленной цели осуществлялось путем анализа диссертационных исследований на соискание ученой степени кандидата и

[1] Данные, представленные в подразделе, отражены в работе: **Степина И.В.** Развитие отечественных научных направлений в области древесных материалов // Строительные материалы. 2025. № 8. С. 75–90. DOI: 10.31659/0585-430X-2025-838-8-75-90

доктора наук за период с 2012 по 2025 гг., с выделением основных направлений, динамики и региональных особенностей развития науки о древесных материалах в России. Анализ проводился на основе 333 диссертаций, защищенных в российских вузах и научно-исследовательских организациях. В качестве источников информации использовались данные с официальных сайтов: ВАК – https://vak.minobrnauki.gov.ru, Российской государственной библиотеки – https://www.rsl.ru и НЭБ – https://www.elibrary.ru. Для обработки данных использовались следующие подходы: статистический анализ – оценка динамики защит по годам, распределение по степеням (канд./докт.); выделение ключевых кластеров – технологии переработки, экология, разработка материалов; сетевой анализ – установление связей между научными руководителями, вузами и темами; географическое картирование – идентификация региональных центров исследований.

**Период с 2012 по 2015 гг.** В этот период по данной тематике было защищено 125 диссертаций, основными направлениями научных исследований которых являлись (в порядке уменьшения числа защищенных диссертаций): технологии переработки древесины (оптимизация, новые методы); оценка и управление древесными ресурсами; материалы и материаловедение (разработка композитов, модификация древесины) (рисунок 1.3).

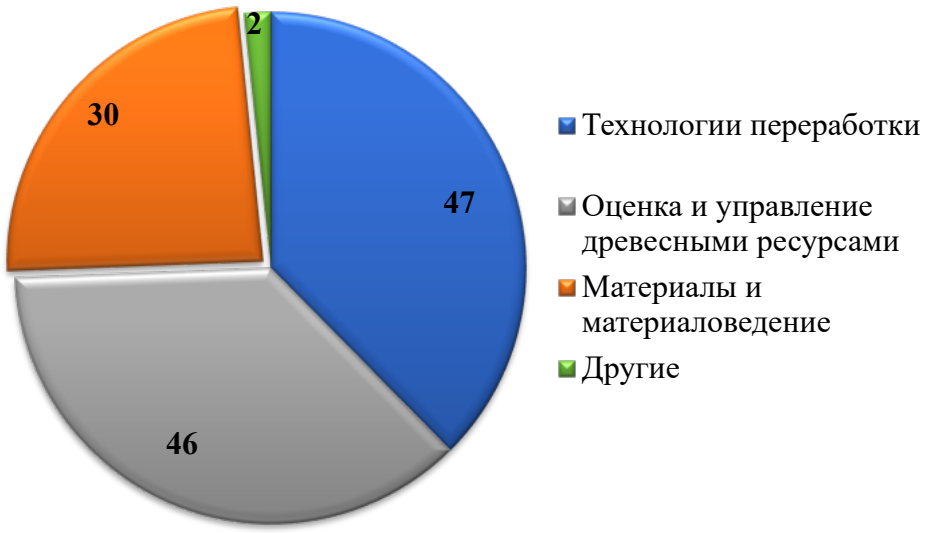



**Рисунок 1.3** – Распределение по тематическим кластерам диссертационных работ, выполненных в период с 2012 по 2015 гг.

В период 2012–2015 гг. отмечается циклический характер изменения числа

защит в кластерах технологии переработки древесины и оценка и управление древесными ресурсами (рисунок 1.4). По направлению технологии переработки в 2013 г. году наблюдался значительный рост защит по сравнению с 2012 г. (+55%). В 2014 г. – резкий спад по числу защит в этом направлении (–64%). В 2015 г. – максимальный скачок – 19 защит (+280%). По направлению оценка и управление древесными ресурсами наблюдается аналогичная ситуация: в 2013 г. – рост защит (+55%); в 2014 г. – резкий спад (–65%) и в 2015 г. – рост на 100%. По направлению материалы и материаловедение наблюдается относительно умеренный, но постоянный интерес к разработке новых материалов, в том числе для строительства.

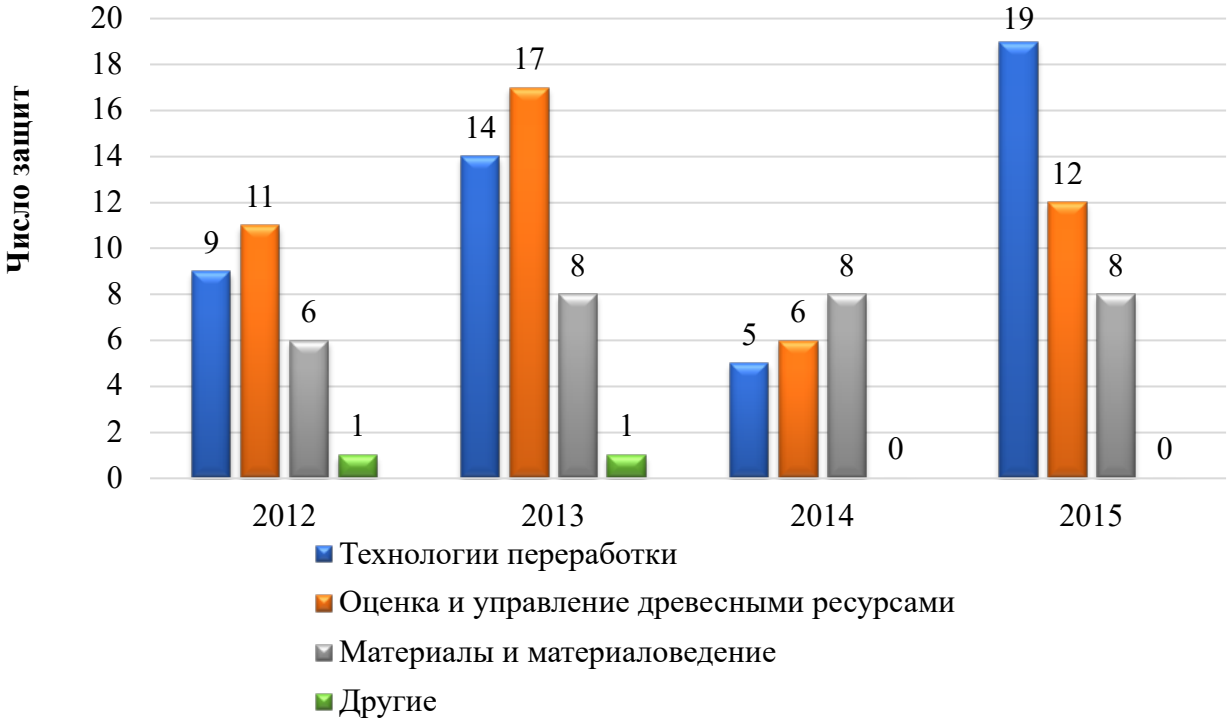



**Рисунок 1.4 –** Распределение диссертационных работ по тематическим кластерам (2012–2015 гг.)

Анализ распределения работ в данных укрупненных кластерах показывает весьма широкий спектр специальностей, в рамках паспортов которых были защищены диссертации, и тематики которых связаны с разработкой новых и повышением эффективности существующих видов древесных материалов, а также материалов, получаемых на основе недревесного растительного сырья. Так по кластеру материалы и материаловедение (рисунок 1.5) всего 5 работ, касающихся разра-

ботки строительных материалов, было выполнено по специальности 2.1.5 Строительные материалы и изделия, тогда как больше половины приходится на защиты по специальности 4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины. Это свидетельствует о существенной междисциплинарности вопросов переработки древесного сырья при производстве строительных материалов различного назначения, что не характерно, например, для направления, связанного с разработкой каменных строительных материалов.

**Рисунок 1.5** – Распределение научных специальностей внутри кластера материалы и материаловедение (2012–2015 гг.)

За период 2012–2015 гг. из всего объема защищенных диссертаций (125 работ), только 7 защит пришлось на докторские диссертации, из которых лишь две работы посвящены разработке эффективных строительных материалов на основе древесного сырья. Это работа, выполненная Сивенковым А.Б. в Академии Государственной противопожарной службы МЧС России по теме «Влияние физико-химических характеристик древесины на ее пожарную опасность» (специальность 1.4.7. Высокомолекулярные соединения) и работа Варанкиной Г.С., по теме «Формиро-

вание низкотоксичных клееных древесных материалов» (специальность 4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины), подготовленная в Санкт-Петербургском государственном лесотехническом университете имени С.М. Кирова.

В исследованиях Сивенкова А.Б. определены основные пожарно-технические характеристики образцов древесины хвойных и лиственных пород из 20 регионов Российской Федерации и Республики Вьетнам в широком диапазоне плотностей внешнего радиационного теплового потока с установлением наиболее опасных режимов горения древесного материала. Это значительно расширяет научные представления о поведении древесины в условиях пожара и экспериментальную базу данных для моделирования динамики развития пожара, оценки нарастания опасных факторов пожара на строительных объектах из древесины, предела огнестойкости элементов деревянных конструкций и расчета величины индивидуального пожарного риска в зданиях различных классов функциональной пожарной опасности [68-72].

В исследованиях Варанкиной Г.С. установлено, что перспективным направлением снижения токсичности клееных материалов является применение новых видов модификаторов, улучшающих физико-химические свойства клеев и готовой продукции. Модификаторы, являясь реакционно-способными веществами, благодаря своей структуре и многокомпонентному составу образующих их элементов, обладают высокой активностью, поэтому существенно изменяют свойства клеев. Показано, что введение модификаторов в состав карбамидо- и фенолоформальдегидных смол и клеев, позволяет изменять характер их взаимодействия с древесиной как на этапе нанесения клеев и подготовки клеевого слоя к склеиванию, так и в процессе горячего прессования [73-77].

Анализ географического картирования по подготовке кадров высшей квалификации в период с 2012 по 2015 гг. по организациям, авторам и руководителям/консультантам позволил выявить 4 основных региональных центра, на базе которых функционируют исторически сложившиеся научные школы, исследования которых посвящены вопросам изучения и разработки материалов на основе древесного сырья (рисунок 1.6). Это Урал, Сибирь, Центральный федеральный округ (ЦФО) и Северо-западный федеральный округ (С-ЗФО). В каждом из регионов есть

свои лидеры. На Урале – это Уральский государственный лесотехнический университет (7 защит за период); в Сибири – Национальный исследовательский Томский политехнический университет (2 защиты); в ЦФО – Академия Государственной противопожарной службы МЧС России (2 защиты, в том числе 1 докторская); в С-ЗФО – Петрозаводский государственный университет (3 защиты).

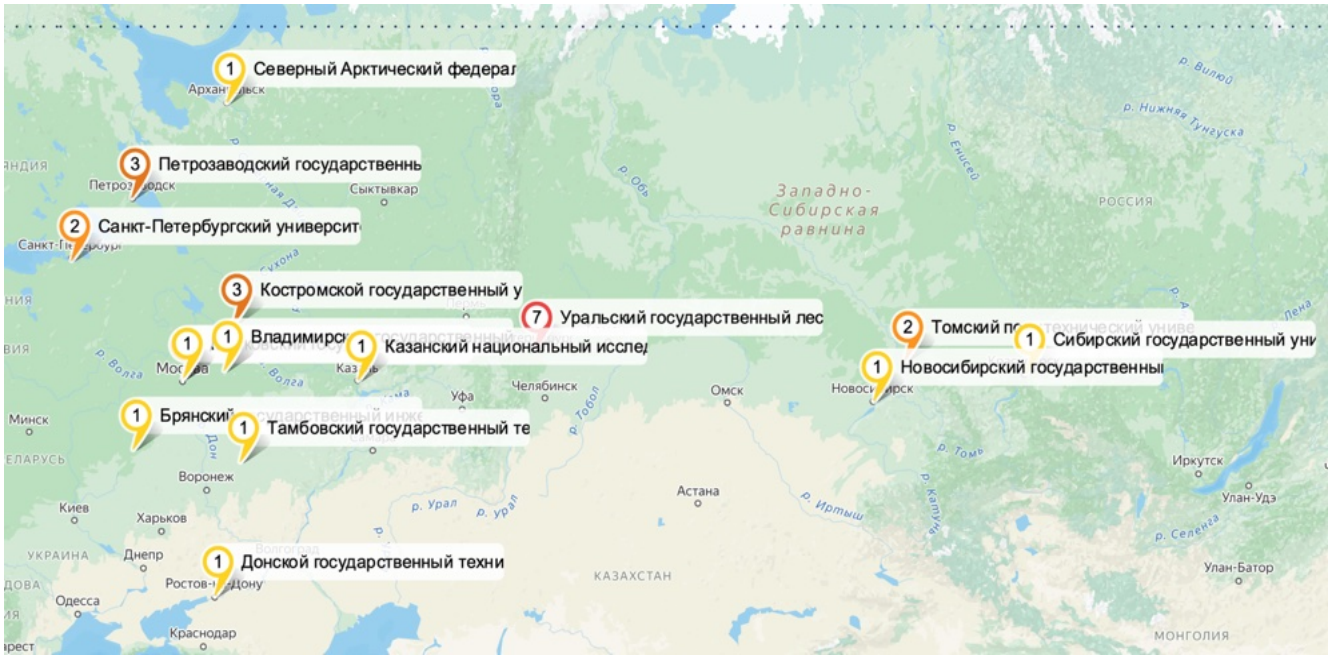



**Рисунок 1.6** – География научных центров по направлению древесных материалов и материаловедению (2012–2015 гг.)

Среди руководителей лидером в период с 2012 по 2015 гг. являлся доктор технических наук, доцент Костромского государственного технологический университет Угрюмов С.А., под руководством которого в этот период подготовлено три кандидатские диссертации. Тематика работ, выполненных под руководством д.т.н. Угрюмова С.А., посвящена технологии древесно-стружечных плит с повышенными физико-механическими свойствами на основе фуранового олигомера [78-81]; формированию древесных материалов на основе измельчённой древесины и костры льна [82-84]; композиционным материалам на основе шпона и древесно-клеевой композиции [85-87].

Изучению свойств древесных композитов с новыми карданолсодержащими адгезивами [88-90], получению древесно-полимерных композитов повышенной водостойкости [91-93] посвящены работы, выполненные под руководством д.т.н.

Глухих В.В. Под руководством к.т.н. Шишлова О.Ф. защищены работы по получению древесных композиционных материалов с карданолсодержащими новолачными смолами [94-96] и получению древесных композиционных материалов с карданолсодержащими спирторастворимыми резольными смолами [97-99].

Анализ работ, защищенных по специальности 2.1.5. за период 2012–2015 гг. позволил выявить следующие направления исследований. В работе Горностаевой Е.Ю. теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены принципы повышения эффективности древесно-цементных композиций путем целенаправленного регулирования структуры на макро-, микро- и наноуровне путем оптимизации размеров частиц древесного заполнителя, применения добавок микро- и нанодисперсного кремнезема [100-102].

Гончаровой Ю.В. разработан технологический режим формирования защитно-декоративных покрытий с использованием красящего состава на основе полимерных композиций. Теоретически обоснована возможность регулирования цвета поверхности древесины хвойных пород при использовании красящего состава на основе полимерной композиции путем изменения насыщенности и светлоты. Представлена рецептура шеллачной политуры для окончательной отделки реставрируемой поверхности древесины. Применение подобранного состава шеллачной политуры обеспечивает равномерность покрытия поверхности изделий мебели [103-105]. Данная тематика несколько не соответствует традиционным работам в области строительного материаловедения, однако интересна с позиции применения результатов исследования для реставрации строительных объектов, представляющих культурно-историческую ценность.

Батин М.О. установил, что применение традиционных фенолоформальдегидных модификаторов для защиты древесины эффективно, однако выделяемые при этом свободные фенол и формальдегид не позволяют рекомендовать данные составы для практической реализации. Показано, что введение в состав полимерной композиции 10–15% наноразмерных добавок, состоящих из 30% раствора кремнезоля и 2–4% трехпроцентной дисперсии углеродных нанотрубок позволяет снизить в 1,5–2 раза количество свободного фенола и формальдегида, что придает материалу экологическую безопасность при обеспечении повышенной водо-, био- и кор-

розионной стойкости. При этом сохраняются фунгицидные свойства, способствующие длительному сопротивлению эксплуатационных воздействий и агрессивных сред животноводческих помещений [106-108].

Ерофеев А.В. на основании анализа трех основных схем утепления зданий установил, что система утепления, при которой теплоизоляционный слой располагается снаружи здания, является оптимальной. Показал, что утеплитель необходимо защищать от неблагоприятных воздействий путем облицовки фасадов здания. Разработал технологическую схему изготовления декоративно-защитных плит на основе древесных композитов, состоящих из четырех основных этапов [109-111].

Стенин А.А. на основании анализа минерально-сырьевой базы Архангельской области обосновал выбор компонентов (базальт и сапонит) для получения на их основе минерального наполнителя, используемого для обработки поверхности древесины с целью улучшения ее эксплуатационных свойств [112-114].

Работы, посвященные строительным материалам на основе растительного сырья, защищенные по иным специальностям, посвящены либо вопросам модифицирования древесного сырья с целью повышения его био- и огнестойкости, как например работы Котляровой И.А. [115-117] и Триполицына А.А. [118-120]; либо созданию композиционных материалов на основе растительного сырья с заданными свойствами, как например работы Андреева А.А., Трошина Д.П., Чернышова Д.О. [121-123] и др. Небольшое число исследований посвящено системному анализу свойств древесных материалов – это работы Тарасова Н.И., Дымова С.М. и Маликова И.А. [124, 125].

Таким образом, диссертации 2012–2015 гг. отражают переход от классического древесиноведения к междисциплинарным исследованиям. Доминируют прикладные задачи, но потенциал для инноваций (нанотехнологии, биоинженерия) остается нераскрытым. Для будущих работ критически важны экология и цифровизация.

**Период с 2016 по 2019 гг.** Число защищенных диссертаций по вопросам, связанным с использованием древесных ресурсов в народном хозяйстве, в этот период несколько снизилось (~ на 10%) по сравнению с предыдущим периодом и составило 109 работ. Существенно изменился характер распределения по направлениям научных исследований по сравнению с предшествующим периодом (рисунок 1.7).

Наблюдается значительный прирост числа защищенных диссертаций по технологии переработки древесины (+38%); снижение числа защит по оценке и управлению древесными ресурсами (–37%); снизилось число защит по материалам и материаловедению (–50%).

**Рисунок 1.7** – Распределение по тематическим кластерам диссертационных работ, выполненных в период с 2016 по 2019 гг.

В 2016–2019 гг. также, как и в предшествующий период отмечается циклический характер изменения числа защит по направлениям технологии переработки и оценка и управление древесными ресурсами – за периодами спада (2016 и 2018 гг.) следуют периоды подъема (2017 и 2018 гг.) (рисунок 1.8). Число защит по направлению материалы и материаловедение в это период меняется незначительно, можно отметить повышение интереса к этой области в 2017 г. и постепенное снижение к 2019 г.

Внутри кластера материалы и материаловедение соотношение специальностей претерпело существенные изменения по сравнению с предыдущим периодом (рисунок 1.9). В данный период отсутствуют работы по специальностям 2.1.5. Строительные материалы и изделия, 2.3.1. Системный анализ, управление и обработка информации, 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, 1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества, 1.3.14. Теплофизика и теоретическая теплотехника. Появились работы по специальностям

2.6.17 Материаловедение, 2.1.1. Строительные конструкции, здания и сооружения. Число защит по специальности 2.1.5. резко снизилось – с 5 до 0.

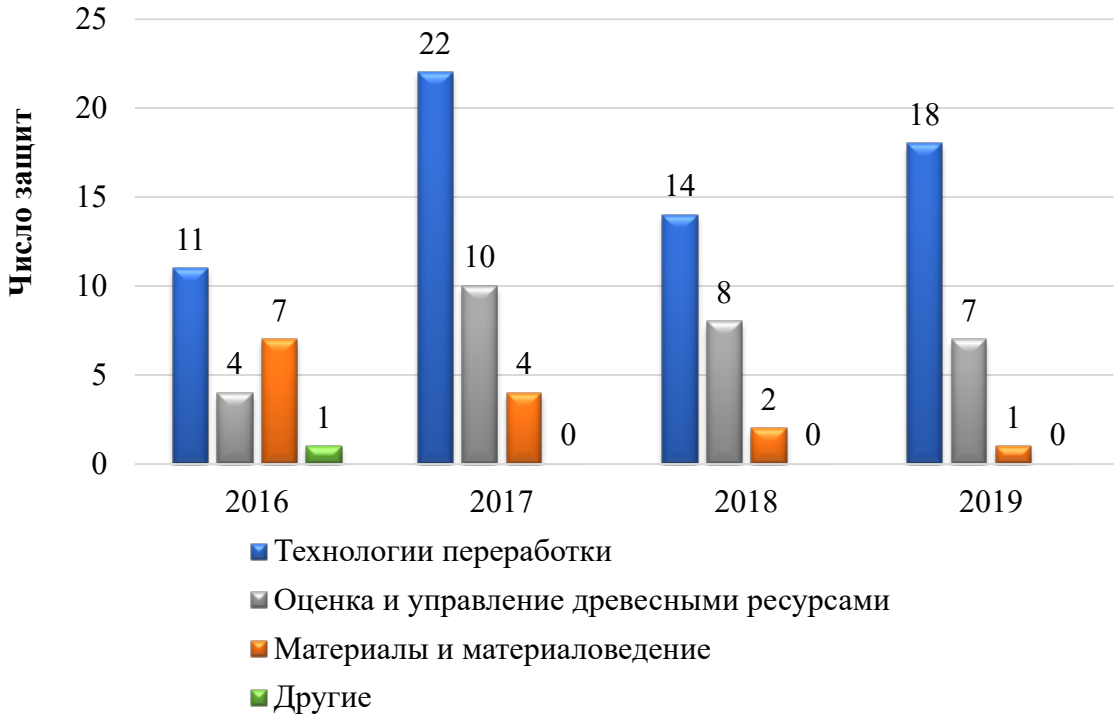



**Рисунок 1.8** – Распределение диссертационных работ по тематическим кластерам (2016–2019 гг.)

**Рисунок 1.9** – Распределение научных специальностей внутри кластера материалы и материаловедение (2016–2019 гг.)

В период 2016–2019 гг. лидирующими вузами в подготовке работ к защите

по направлению материалы и материаловедение являлись Казанский национальный исследовательский технологический университет (2 защиты), Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (2 защиты), Уральский государственный лесотехнический университет (2 защиты, из них 1 докторская), Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова (2 защиты) (рисунок 1.10).

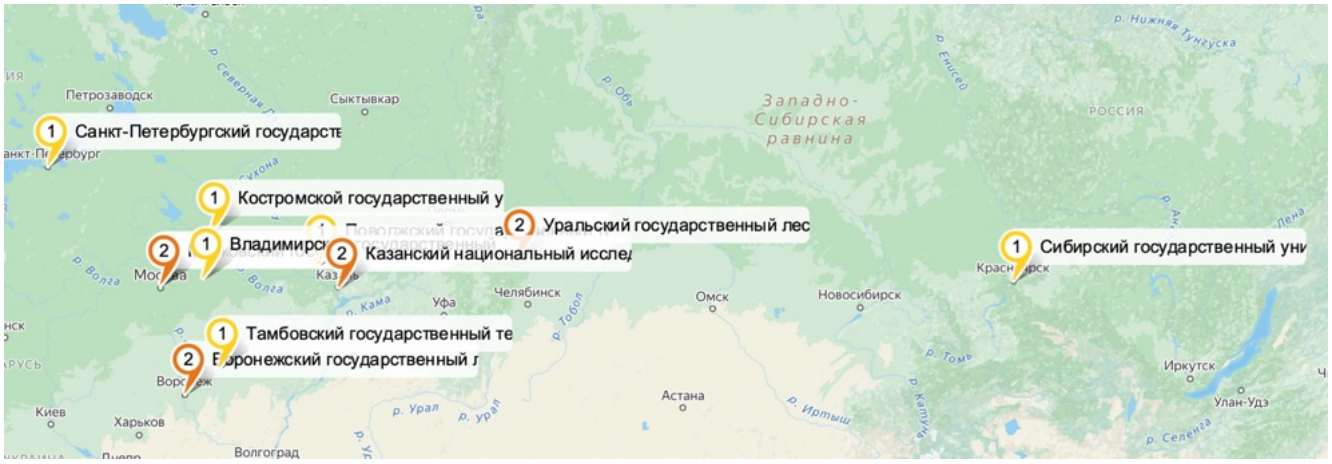



**Рисунок 1.10 –** География научных центров по направлению древесные материалы и материаловедение (2016–2019 гг.)

Из 109 защищенных диссертаций по направлению древесные ресурсы в данный период подготовлено 12 докторских работ. Из них только 1 посвящена разработке строительных материалов – это работа Газеева М.В., подготовленная в Уральском государственном лесотехническом университете по специальности 4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины, посвященная формированию лакокрасочных покрытий (ЛКП) на древесине с применением аэроионизационных методов пленкообразования. В ходе исследования было установлено, что аэроионизационный способ позволяет сократить время пленкообразования ЛКП древесины, образованных водно-дисперсионными акриловыми, полиуретановыми и пентафталевыми лакокрасочными материалами (ЛКМ). Интенсификация процесса пленкообразования достигается за счет воздействия электрического поля электроэффлювиального аэроионазационного устройства и активных форм кислорода. При этом ускоряются процессы, протекающие на всех этапах перехода ЛКМ из жидкого в твердое состояние, и повышаются физико-механические показатели ЛКП [126-130].

Тематики защищенных работ в рамках кластера материалы и материаловедение по другим специальностям можно разделить на три группы. К наиболее многочисленной группе относятся работы, посвященные созданию композиционных материалов на основе растительного сырья. Так, в работе Файзуллина И.З. установлено влияние размера частиц и дозировки древесной муки на свойства древесно-полимерных композитов (ДПК) на основе полипропилена. Показано, что с уменьшением размера частиц древесной муки наблюдается повышение модуля упругости и предела текучести при растяжении, понижение вязкости, и меньшее падение упруго-прочностных характеристик с увеличением наполнения, что наблюдается и после климатических испытаний [131-133].

В работах Салдаева В.А. разработаны математические модели, позволяющее определять физико-механические, теплофизические и эксплуатационные показатели древеснополимерного теплоизоляционного материала в зависимости от массовой концентрации основных компонентов композиции. А также разработана ресурсосберегающая технология переработки отходов лесопромышленного комплекса с дальнейшим использованием их в качестве наполнителя в производстве теплоизоляционного материала, обладающего высокими теплофизическими и эксплуатационными показателями при низкой рыночной стоимости [134-136].

Осетров А.В. теоретически обосновал закономерности формирования клеевых соединений в структуре древесно-стружечных плит, изготовленных с применением модифицированной фурфурол-ацетоновым мономером фенолоформальдегидной смолы. Установил, что введенный модификатор к основной смоле приводит к снижению величины поверхностного натяжения и краевого угла смачивания модифицированного клеевого состава, что обеспечивает повышение равномерности осмоления древесных частиц, повышению работы адгезии, повышению физико-механических свойств [137-139].

В исследованиях Морозова И.М. выполнен сравнительный анализ эффективности процесса подготовки древесноволокнистых отходов с использованием быстроходной дисковой мельницы, конической мельницы, гидроразбивателя и мельницы, работающей по сухому способу размола. Наибольшая эффективность процесса подготовки древесноволокнистых отходов была достигнута с использованием мельницы, работающей по сухому способу размола. Выполнена оценка

морфологических характеристик вторичных древесных волокон и структурообразования плиты с учетом их использования в готовой плитной продукции [140-142].

Вторая по числу защит группа работ посвящена изучению свойств древесины. К этой группе относится работа Белковского С.Ю., в которой было установлено, что комплексный биополимер – древесина, относится к классу функциональных материалов, в частности, к подклассу «умных» материалов (smart materials). Доминантным признаком умных материалов является эффект памяти формы (ЭПФ). Носителем ЭПФ древесины являются квази-остаточные замороженные деформации [143-145]. В работах Шевелевой Н.Н. и Бахшиевой М.А. изучалась структура и свойства древесины различными методами [146-149]. В третью группу вошли работы Портнова Ф.А. и Кляченковой О.А., посвященные модифицированию древесины с целью повышения ее стойкости к действию огня и микроорганизмов [150-153].

Из представленных данных видно, что в 2016–2019 гг. преобладали прикладные исследования, направленные на повышение эффективности и экологичности лесоперерабатывающей отрасли. Научная деятельность сосредоточена в ведущих лесотехнических университетах, где разрабатываются инновационные технологии для устойчивого использования древесных ресурсов. Основными тенденциями научных исследований в этот период являются технологическая направленность: большинство работ посвящено инновациям в переработке древесины, включая энергосбережение и утилизацию отходов и экологизация исследований – рост интереса к экологическим аспектам (очистка воды, снижение эмиссии формальдегида, использование биотоплива).

**Период с 2020 по 2025 гг.** В этот период общее число защит по совокупности направлений снизилось примерно на 10% по сравнению с предшествующим периодом и составило 99 работ. Из них 75% занимают работы, относящиеся к кластерам технологии переработки (38 работ) и оценка и управление древесными ресурсами (37 работ) (рисунок 1.11). Число работ, защищенных по направлению материалы и материаловедение, увеличилось более чем на 50% по сравнению с предыдущим периодом и составило 23 работы. При этом данное направление является стабильно развивающейся областью исследований (рисунок 1.12). А интерес ученых к наиболее популярным направлениям исследований (технологии переработки и оценка и

управление древесными ресурсами), как и в предшествующие периоды, меняется циклически.

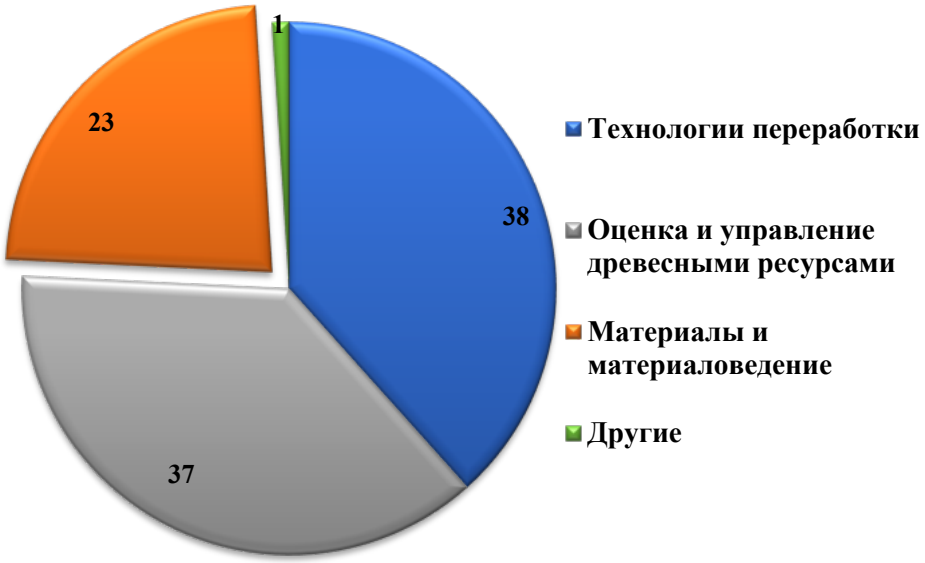



**Рисунок 1.11** – Распределение по тематическим кластерам диссертационных работ, выполненных в период с 2020 по 2025 гг.

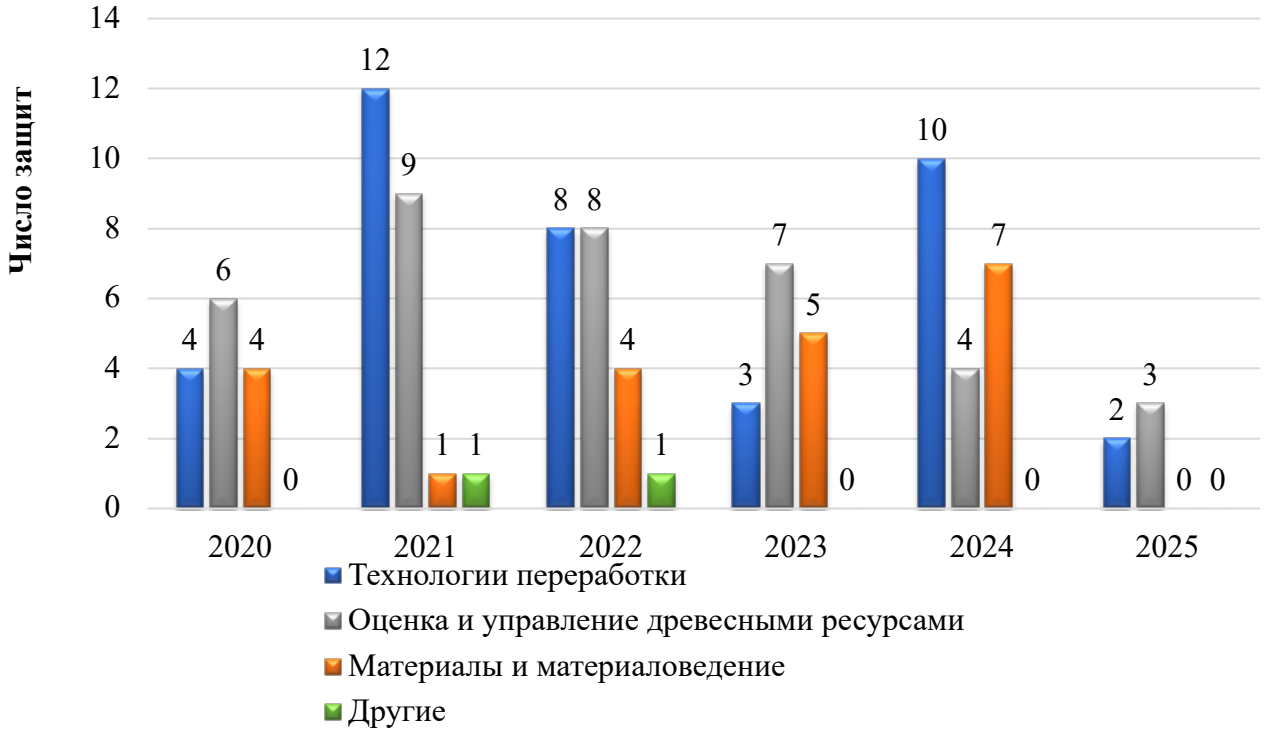



**Рисунок 1.12** – Распределение диссертационных работ по тематическим кластерам (2020–2025 гг.)

Распределение диссертационных работ по научным специальностям внутри

кластера материалы и материаловедение (рисунок 1.13) похоже на предшествующие периоды (рисунки 1.5, 1.9). Лидером по числу защит является специальность 4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины, на втором месте – 2.1.5. Строительные материалы и изделия, число защит по которой резко увеличилось по сравнению с предыдущим периодом. Появились новые специальности, в рамках которых были защищены диссертации по тематике материалов из древесины: 1.1.7. Теоретическая механика, динамика машин и 1.5.15. Экология. Не было защит по специальностям 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов, 2.6.18. Охрана труда, пожарная и промышленная безопасность, по которым защиты проходили в предыдущие периоды.

**Рисунок 1.13 –** Распределение научных специальностей внутри кластера материалы и материаловедение (2020–2025 гг.)

В текущий период (2020–2025 гг.) лидирующим научным центром по числу подготовленных диссертаций является Казанский национальный исследовательский технологический университет (рисунок 1.14), в котором за этот период подготовлено 4 диссертации, 3 из которых под руководством Сафина Р.Р., в том числе одна докторская по специальности 4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины (Хасаншин Р.Р.). В работе Хасаншина Р.Р., посвященной термическому модифицированию древесного наполнителя в

производстве композиционных материалов, в результате проведенного математического и физического моделирования определена продолжительность процесса термомодифицирования в барабанной установке и относительная плотность измельченной древесины в зависимости от температуры обработки и параметров оборудования: поворота осыпания, диаметра и длины барабана. Установлена рациональная скорость движения теплоносителя 0,75–2,6 м/с, обеспечивающая длину барабана не более 8–10 м. Моделирование стадии охлаждения в шнековом аппарате позволило рекомендовать предложенный метод снижения температуры материала для дальнейшего использования ввиду простоты и эффективности данного оборудования [154-158].

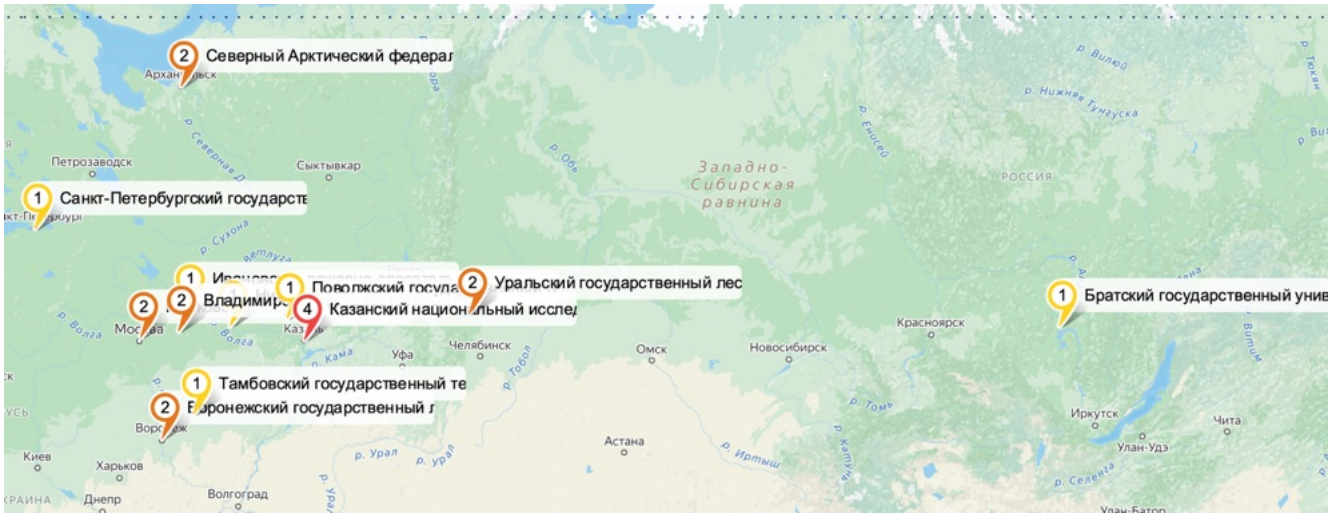



**Рисунок 1.14** – География научных центров по направлению древесных материалов и материаловедению (2020–2025 гг.)

В Северном (Арктическом) федеральном университете имени М.В. Ломоносова в текущий период было защищено две диссертации в рамках кластера материалы и материаловедение и одна из них – докторская по специальности 4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины, выполненная Шараповым Е.С. на тему «Совершенствование методов и средств квазинеразрушающего контроля физико-механических свойств древесины и древесных материалов». Шараповым Е.С. решена важная проблема по совершенствованию квазинеразрушающего метода оперативной диагностики и контроля физико-механических свойств, строения и внутреннего состояния древесины и древесных

материалов, основанного на процессе сверления тонкими буровыми сверлами. Получены новые знания в области обработки древесины резанием, неразрушающего контроля физико-механических свойств древесины в пределах годичных слоев по радиусу и длине лесоматериалов, а также разработки новых методов и средств определения физико-механических свойств древесины и древесных материалов [159-163].

В Уральском государственном лесотехническом университете Яцун И.В. защищена докторская диссертация по специальности 4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины, посвященная проблеме формирования древесных композиционных материалов с рентгенозащитными свойствами [164-166]. Под ее руководством Шишкина С.Б. продолжила исследования и подготовила кандидатскую диссертацию, посвященную формированию рентгенозащитного лакокрасочного материала на древесной подложке [167-169].

Работы по специальности 2.1.5. Строительные материалы и изделия были подготовлены в следующих вузах. В Ивановской пожарно-спасательной академии Государственной противопожарной службы МЧС России Панев Н.М. провел ранжирование антипиренов по показателям кислородного индекса древесины, прошедшей поверхностную огнезащитную пропитку. Построил ряд антипиренов по пожарной опасности древесины, пропитанной огнезащитными средствами. Разработал математическую модель, описывающую процесс термодеструкции древесины, пропитанной огнезащитным средством на глубину 1–3 мм, в результате воздействия опасных факторов пожара, а также позволяющую оценить глубину её разрушения в зависимости от времени воздействия высокой температуры [170-172].

В Северном (Арктическом) федеральном университете имени М.В. Ломоносова Килюшева Н.В. разработала научно-обоснованные рецептурно-технологические решения, направленные на получение строительных материалов из древесины, обладающих улучшенными физико-механическими и пожарно-техническими характеристиками, заключающиеся в использовании в качестве пропиточного раствора водной органоминеральной суспензии на основе арабиногалактана и предварительно механоактивированного полиминерального кварцсодержащего песка [173-175].

В Казанском государственном архитектурно-строительном университете Хантимировым А.Г. рассмотрены три вида наноструктур без среды-носителя: многослойные УНТ, ультрадисперсные и мезопористые углеродные отходы промышленности и кремнеземистые добавки. Проанализированы их структурные и размерные особенности. Изучен характер взаимодействия связующих агентов с поверхностью частиц древесных материалов. Показано, что в присутствии коксов разной степени механоактивации взаимодействие осуществляется через водородные связи между кислородсодержащими группами коксов и гидроксильными группами в структурах частиц древесины, причем разная природа кислородсодержащих групп на поверхности коксов обуславливает различную силу взаимодействия [176-178].

В работе, выполненной Мамонтовым С.А. в Тамбовском государственном техническом университете по специальности 2.1.5. Строительные материалы и изделия, проведен анализ существующих способов прогнозирования долговечности композитных материалов, выявлена необходимость разработки методик, позволяющих учитывать совместное длительное действие механической нагрузки и факторов старения. Разработан графоаналитический метод, позволяющий по полученным эмпирическим уравнениям прогнозировать долговечность древесных композитов по продолжительности ускоренного старения. Разработана методика прогнозирования долговечности, учитывающая совместное действие факторов старения и длительной механической нагрузки и позволяющая определять срок службы древесных композитов при естественном старении по результатам ускоренного лабораторного старения [179-181].

В Национальном исследовательском Московском государственном строительном университете Содомоном М. теоретически обоснована и экспериментально доказана возможность создания биостойкого теплоизоляционного материала путем химической модификации измельченного недревесного растительного сырья 30%-ным водным раствором моноэтаноламинтригидроксибората при комнатной температуре в течение 30 минут с последующей сушкой на воздухе до постоянной массы и прессованием под давлением 20 кПа в плиты заданной формы с использованием полиуретанового связующего при соотношении масс 3:1 [182-184].

Совокупность работ, выполненных по другим специальностям, можно разде-

лить на три группы. Это работы, связанные с разработкой композиционных материалов на основе древесного сырья [185-188], на которые приходится половина всех исследований; работы, посвященные изучению структуры и свойств древесины [189-192] и работы по модифицированию древесного сырья [193-196]. Две последние группы в равном соотношении.

Основной фокус исследований в период с 2020 г. по настоящее время направлен на устойчивое использование древесных ресурсов, инновационные технологии переработки и экологические аспекты лесного хозяйства. Основными трендами в текущий период являются: рост интереса к экологическим исследованиям; активная разработка технологий утилизации отходов (биоуголь, композиты) и увеличение числа междисциплинарных работ (химия + технология, экология + экономика).

Таким образом, анализ диссертационных исследований, защищенных с 2012 по 2025 гг. демонстрирует эволюцию от классического древесиноведения к междисциплинарным и экологически ориентированным подходам. В 2012–2015 гг. наметился переход к прикладным задачам. В 2016–2019 гг. усилилась технологическая направленность (энергосбережение, утилизация отходов) и экологизация исследований (биотопливо, снижение вредных выбросов). С 2020 г. акцент сместился на устойчивое использование ресурсов, разработку технологий переработки (биоуголь, композиты) и рост междисциплинарных проектов, объединяющих химию, материаловедение, технологию, экологию и экономику. Несмотря на прогресс, сохраняется необходимость разработки эффективных способов модифицирования древесного сырья для производства строительных материалов устойчивых к действию биотических и абиотических факторов внешней среды.

Во все периоды с 2012 по 2025 гг. доминирующим научным направлением в области исследования древесных ресурсов являются исследования по развитию технологий переработки древесного сырья. Второе место занимают исследования, связанные с оценкой и управлением древесными ресурсами. И лишь не более трети из всего числа научных исследований занимают исследования по разработке материалов на основе древесного сырья. Это говорит о том, что потенциал по развитию инновационных разработок, связанных с созданием эффективных материалов на основе растительного (как древесного, так и недревесного) сырья еще велик и сочетание междисциплинарного научного подхода, государственной поддержки и

растущего спроса на устойчивые решения делает это направление одним из ключевых для будущего «зеленого» строительства.

В составе кластера материалы и материаловедение в период с 2012 по 2025 гг. сохраняется тенденция доминирования числа защит по специальности 4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины, хотя в исследованиях разрабатываются строительные материалы, что свидетельствует о высоком уровне междисциплинарного характера научных разработок в этой области. Относительно небольшое число защит по специальности 2.1.5. Строительные материалы и изделия в составе кластера на протяжении всего периода с существенным снижением в период 2016–2019 гг. свидетельствует о дефиците научных исследований древесины, как основы для создания композиционных строительных материалов, и о необходимости развития в дальнейшем именно этого направления, особенно с учетом экологизации строительства.

Таким образом, комплексный анализ развития отечественных научных направлений в области древесных материалов за период 2012–2025 гг. позволил выявить ключевые тенденции: доминирование технологий переработки древесины (48–65% работ), рост экологических исследований (до 30% к 2025 г.). Анализ направлений исследований ведущих научных школ и их вклада в развитие композитных материалов, химической и термомодификации древесного сырья, исследования структуры и свойств материалов на основе древесины, интегрированных в диссертационных работах с 2012 по 2025 гг., демонстрирует эволюцию от классического древесиноведения к междисциплинарным и экологически ориентированным подходам. В 2012–2015 гг. наметился переход к прикладным задачам. В 2016–2019 гг. усилилась технологическая направленность (энергосбережение, утилизация отходов) и экологизация исследований. С 2020 г. акцент сместился на устойчивое использование ресурсов, разработку технологий переработки и рост междисциплинарных проектов, объединяющих химию, строительное материаловедение, технологию, экологию и экономику. Несмотря на прогресс, сохраняется необходимость разработки эффективных способов модифицирования древесного сырья для производства строительных материалов устойчивых к действию биотических и абиотических факторов внешней среды.

## 1.4 Анализ методов модифицирования лигноцеллюлозных материалов

Лигноцеллюлозные строительные материалы (ЛЦСМ), к которым относится древесина различных пород, недревесное растительное сырье и композиционные материалы на их основе, представляют собой возобновляемый ресурс для строительной индустрии. Их отличительными особенностями являются экологичность: производство ЛЦСМ обычно требует меньше энергии, чем производство стали, бетона или пластиков [197, 198], многие ЛЦСМ поддаются переработке, компостированию или энергетическому использованию в конце жизненного цикла [199, 200], ЛЦСМ способны регулировать влажность в помещении, создавая комфортную среду [201, 202]; энергоэффективность: отличные теплоизоляционные свойства снижают потребность в отоплении/охлаждении [203, 204]; легкость: меньший вес конструкций из ЛЦСМ по сравнению с бетоном/кирпичом позволяет экономить на фундаменте; высокий коэффициент конструктивного качества ЛЦСМ: при сравнительно небольшой плотности, древесина обладает высокой прочностью на изгиб, сжатие и растяжение, что позволяет использовать ее для несущих конструкций, подвергающихся значительным нагрузкам [205, 206]; высокая скорость строительства: заводское производство элементов конструкций (особенно CLT, Glulam) и простота монтажа ускоряют процесс; высокие тепло- и звукоизоляционные свойства ЛЦСМ позволяют экономить на применении соответствующих дополнительных материалов [207, 208]; паропроницаемость ЛЦСМ: способствует здоровому микроклимату, предотвращает накопление влаги в помещениях [209, 210]; сейсмоустойчивость: конструкции из ЛЦСМ обладают хорошей гибкостью и способностью поглощать энергию землетрясений [211, 212].

Однако нативное состояние ЛЦМ не соответствует требованиям, предъявляемым к строительным материалам из-за гидрофильности (склонности к поглощению влаги, набуханию и, как следствие, к биодеградации), горючести, ограниченной совместимости с полимерными матрицами в композитах.

**Модифицирование** – ключевой инструмент для целенаправленного изменения свойств ЛЦМ, расширения сфер их применения. При этом используются следующие основные группы методов.

***Химические методы***, основанные на введении в состав ЛЦМ новых функциональных групп или изменение существующих через химические реакции [213, 214]. К этой группе относятся ***реакции этерификации*** компонентов ЛУК, например, ***ацетилирование*** ($CH_3CO$-) – реакция с уксусным ангидридом/кетеном, которая снижает гидрофильность, повышает размерную стабильность, устойчивость к гниению, улучшает совместимость с полимерами [215, 216] (механизм взаимодействия заключается в замене гидроксилов на ацетатные группы); **бензоирование ($C_6H_5CO$-),** механизм которого аналогичен ацетилированию, но осуществляется с использованием бензоилхлорида (дает более выраженное повышение гидрофобности и термопластичности) [217]; **карбоксиметилирование (-$CH_2COOH$),** основанное на введении карбоксильных групп (монохлоруксусная кислота + щелочь), повышает гидрофильность, ионообменную емкость, набухаемость (используется для получения суперабсорбентов) [218]; **фосфорилирование (-$PO_3H_2$)** – реакция с фосфорсодержащими реагентами неорганической и элементорганической природы [219], значительно повышает био- и огнестойкость, улучшает адгезию; ***силилирование*** (-$Si(R_1)(R_2)$-O-) привитие кремнийорганических соединений на поверхность ЛЦМ, обеспечивающее гидрофобность [220] и др.

**Этерификация неорганическими соединениями, например, сульфатирование/сульфонирование (-$OSO_3H$ / -$SO_3H$) п**ридает анионный характера поверхности, повышает водостойкость и адгезию к другим материалам [221].

***Окисление***, например, **перйодатное окисление, при котором осуществляют** селективный разрыв $C^2$-$C^3$ глюкозных звеньев с образованием диальдегидной целлюлозы (DAC). DAC – ценный промежуточный продукт для дальнейшего модифицирования, например, сшивки [222]. **Температурно-каталитическое окисление (ТОС)**, при котором используют $HNO_3/H_3PO_4$ с $NaNO_2$. Этот метод применяют для получения карбоксильной целлюлозы с высоким содержанием карбоксильных групп [223]. **Окисление 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксилом (TEMPO)** представляет собой селективное окисление первичных спиртовых групп целлюлозы ($C^6$) до карбоксильных групп. Таким образом осуществляют получение нанофибриллированной целлюлозы (CNF) с высокой плотностью заряда [224].

**Кросслинкинг (сшивка), для которой используются следующие сшиватели. Альдегидные сшиватели (глутаральдегид), которые используют для с**оздания ковалентных связей между цепями полимеров ЛЦМ. Это повышает механическую прочность, устойчивость к набуханию и растворителям [225]. **Эпоксидные смолы, изоцианаты, карбодиимиды,** механизм действия которых аналогичен альдегидным сшивателям [226, 227]. **Цитратная сшивка** использует лимонную кислоту в качестве нетоксичного сшивателя [228].

**Прививка полимерных цепей**, заключающаяся в инициировании радикальной полимеризации на поверхности ЛЦМ. Позволяет кардинально менять поверхностные свойства (гидрофильность/гидрофобность), вводить «умные» функции (термо-, pH-чувствительность) [229, 230].

Преимущества этой группы методов заключаются в высокой эффективности, возможности глубокого изменения свойств, добавлении специфических функций. К недостаткам относятся использование токсичных, дорогостоящих веществ, необходимость очистки сточных вод, возможная деградация полимеров (особенно при жестких условиях), сложность контроля степени замещения.

**Физические методы**, принцип действия которых основан на изменении структуры и свойств ЛЦМ без изменения химического состава (или с минимальными изменениями) за счет физических воздействий. К этой группе относится ***термомодифицирование*** **(Torrefaction, Thermowood),** при котором осуществляется нагрев ЛЦМ в интервале 160-260°C в бескислородной среде (пар, инертный газ, масло) [231, 232]. При этом отмечается снижение гигроскопичности, повышение биологической стойкости и стабильности размеров, потемнение. Механизм действия этого метода связан *с* капиллярно-поровой дегидратацией, декарбоксилированием гемицеллюлоз, конденсацией лигнина.

**Механическая обработка** – это интенсивное механическое воздействие на ЛЦМ, приводящее к уменьшению размера частиц, степени кристалличности целлюлозы, увеличению удельной поверхности и реакционной способности. Является подготовительным этапом для нанофибрилляции [233].

**Нанофибрилляция** представляет собой получение целлюлозных нановоло-

кон или нанокристаллов путем интенсивной механической гомогенизации, ультразвука или комбинированных методов [224]. При этом отмечается резкое увеличение удельной поверхности, прочности, барьерных свойств ЛЦМ.

**Плазменная обработка (атмосферная/низкотемпературная),** при которой осуществляется воздействие ионизированного газа ($O_2$, $N_2$, Ar, $NH_3$ и др. плазмообразующие газы) на ЛЦМ [234, 235]. Этим методом осуществляют очистку поверхности, активацию (введение кислородосодержащих групп – OH, C=O, COOH), микроперфорирование, повышение гидрофильности и адгезии. Возможна прививка функциональных мономеров (плазмоиндуцированное графтирование) [236].

**Гамма-облучение** – осуществление генерации радикалов в структуре ЛЦМ. Приводит к деструкции (снижение молекулярной массы, вязкости), увеличению реакционной способности (за счет радикалов), облегчению последующей ферментации или модифицирования. Может использоваться для сшивки или инициирования прививки полимерных цепей [237]. **УФ-облучение** – осуществление фотохимических реакций на поверхности ЛЦМ [238].

**Пропитка (импрегнация)**, суть которой сводится к введению химических веществ в поры и клеточные стенки древесины под давлением или без него [7, 239, 240]. При этом используются следующие *типы модификаторов*:

**Консерванты (биоциды):** соли меди, хрома, мышьяка, аммония, соединения бора**.** Целью консервации является защита от грибков, насекомых древоточцев. Эффективность консервантов достаточно высокая, но они вызывают экологические проблемы при вымывании биоцидов из состава защищаемого материала [241].

**Антипирены:** соли фосфора, азота, бора, интумисцентные покрытия, которые при нагревании расширяются, образуя толстый слой пены или коксового остатка [242]. Целью применения антипиренов является снижение горючести, замедление распространения пламени. Антипирены, введенные в состав ЛЦСМ методом импрегнации, демонстрируют высокую эффективность**,** но могут вымываться и снижать прочность подложки [243].

**Гидрофобизаторы:** воски, масла, силаны, силоксаны снижают водопоглощение, препятствуют набуханию [244]. Обладают высокой эффективностью для защиты от жидкой воды, но не предотвращают равновесную влажность.

**Преимуществами импрегнации** являются относительная простота, хорошо освоенные технологии (особенно для консервантов и антипиренов), возможность глубокой пропитки. Однако, вымываемость многих составов, потенциальная токсичность и экологические риски, возможное ухудшение механических свойств, изменение внешнего вида подчеркивают недостатки этого метода.

К преимуществам физических методов модифицирования можно отнести сохранение основной массы материала, возможность поверхностного селективного модифицирования, улучшение адгезии. К недостаткам – менее глубокое изменение свойств по сравнению с химией, возможная деструкция при высокоэнергетических воздействиях, сложность масштабирования некоторых методов (плазма), ограниченная глубина проникновения (плазма, УФ).

**Физико-химические методы сочетают в себе совокупность** физических и химических воздействий для синергетического эффекта. Например, **стеам-взрыв (Steam Explosion)** – это обработка насыщенным паром под высоким давлением (1,0 – 4,5 МПа) с последующим резким сбросом давления [245]. При этом происходит частичный гидролиз гемицеллюлоз, перестройка лигнина, дефибрилляция, увеличение доступности целлюлозы. Используется для улучшения адгезии в композитах [246].

**Гидротермальная обработка (автогидролиз) –** нагрев в воде/паре при повышенных температурах и давлении [247]. Приводит к селективному удалению гемицеллюлоз, концентрированию целлюлозы и лигнина, изменению структуры лигнина. Используется для улучшения последующей переработки [247].

**Органозольв-процессы** – обработка органическими растворителями (этанол, метанол, органические кислоты) с водой и катализаторами при повышенных температуре и давлении [248]. Обеспечивает эффективное фракционирование ЛЦМ (делигнификация), получение относительно чистых фракций целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз, которые затем модифицируются отдельно [248].

**Обработка ионными жидкостями** с применением расплавленных солей как растворителей и/или реагентов, способных растворять целлюлозу и лигноцеллюлозу [249]. Используется для регенерации целлюлозы (формование волокон, пле-

нок), фракционирования, химического модифицирования *in situ* (например, этерификация в ИЖ среде). Позволяет работать в «мягких» условиях [249].

**Щелочная активация (мерсеризация)** – обработка концентрированными растворами NaOH, приводящая к изменению кристаллической структуры целлюлозы, набуханию, увеличению удельной поверхности и реакционной способности. Часто обязательная стадия перед химическим модифицированием [250].

**Преимущества физико-химических методов модифицирования ЛЦМ** заключаются в высокой эффективности, часто лучшей селективности, возможности фракционирования и работы в более «мягких» условиях. Недостатки проявляются в сложности оборудования (высокие Т/Р), стоимости реагентов (особенно ИЖ), необходимости регенерации/очистки растворителей.

**Биологические методы** связаны с использованием ферментов или микроорганизмов для селективного воздействия на компоненты ЛЦМ. К этой группе относится **ферментативное модифицирование**, при котором используются ферменты, модифицирующие лигнин (Laccase, Пероксидазы). За счет действия этих ферментов происходит окисление лигнина, изменение его реакционной способности, улучшение адгезии, появляется возможность сшивки или прививки [251]. В качестве биологических агентов модифицирования используют **гидролазы целлюлозы/гемицеллюлоз (Эндоглюканазы, Ксиланазы),** за счет действия которых осуществляется контролируемая деполимеризация, увеличение доступности поверхности, уменьшение размера частиц, изменение морфологии. Этот подход используется для получения микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), улучшения диспергируемости нанофибрилл. **Эстеразы (Ацетилэстеразы)** используются для удаление ацетильных групп с гемицеллюлоз и повышения гидрофильности [252]. **Оксидазы (Глюкозооксидаза, Галактозооксидаза) –** для генерация активных форм кислорода ($H_2O_2$) *in situ* для отбелки или активации поверхности [253].

**Модифицирование микроорганизмами** с использованием грибов (например, белой гнили) для селективной деградации лигнина (биоделигнификация) или изменения его структуры [254].

Преимущества **биологических методов** модифицирования ЛЦМ заключа-

ются в высокой специфичности, «мягких» условиях (температура, pH), экологичности (меньше токсичных отходов), низком энергопотреблении. К недостаткам относятся высокая стоимость ферментов, длительность процессов, сложность контроля глубины модифицирования, чувствительность к ингибиторам, необходимость стерильных условий для микробов.

**Гибридные/комбинированные** методы подразумевают последовательное или одновременное применение двух и более методов из разных групп для достижения синергетического эффекта или решения проблем отдельных методов. Например, **щелочная предобработка + ферментативный гидролиз –** удаление лигнина и гемицеллюлоз щелочью повышает доступность целлюлозы для ферментов [255]; **плазменная активация + химическое графтирование** – плазма генерирует активные центры на поверхности, облегчая последующую прививку полимера [256]; **механохимическая активация (помол) + химическое модифицирование** – интенсивное измельчение увеличивает реакционную способность для последующего химического модифицирования [257]; **термомодифицирование + пропитка наноматериалами –** повышение стабильности размеров термообработкой + придание функциональных свойств пропиткой (например, антипирены, антимикробные агенты) [258].

Преимущества этой группы заключаются в большом потенциале для преодоления ограничений отдельных методов, достижении уникальных комбинаций свойств, повышении эффективности. Недостатки сводятся к усложнению технологий, увеличению числа стадий, потенциально более высокой стоимости.

Таким образом, модифицирование лигноцеллюлозных материалов является ключевым направлением для расширения их применения в строительстве и других высокотехнологичных отраслях, позволяя преодолеть присущие нативным материалам недостатки (гидрофильность, горючесть, биоразлагаемость). Проведенный сравнительный анализ методов модифицирования выявил их значительное разнообразие, специфические преимущества и проблемы использования (таблица 1.2).

Наибольший потенциал для создания материалов с принципиально новыми свойствами демонстрируют химические методы (особенно прививка полимеров, «умная» функционализация) и гибридные/комбинированные подходы, позволяющие достигать синергетических эффектов.

**Таблица 1.2** – Сравнительный анализ методов модифицирования ЛЦМ

| Группа методов | Подходы | Основные эффекты | Перспективы | Проблемы |
|---|---|---|---|---|
| **Химические** | Этерификация (ацетилирование, бензоирование, карбоксиметилирование, фосфорилирование, силилирование);<br>Окисление;<br>Кросслинкинг (альдегиды, эпоксиды, изоцианаты, цитраты);<br>Прививка полимерных цепей. | Глубокое изменение свойств (гидрофобность, био/огнестойкость, прочность, стабильность размеров, адгезия);<br>Введение специфических функций («умные» материалы);<br>Возможность кардинального улучшения совместимости с полимерами. | Разработка новых высокоселективных и менее токсичных реагентов;<br>Создание «зеленых» химических процессов (например, на основе цитратов);<br>Функционализация для адресных применений (медицина, электроника). | Использование токсичных/дорогих реагентов;<br>Сложность контроля степени замещения/сшивки;<br>Проблема утилизации отходов и очистки стоков;<br>Риск деструкции ЛЦМ при жестких условиях. |
| **Физические** | Термомодифицирование;<br>Механическая обработка;<br>Нанофибрилляция;<br>Плазменная обработка;<br>Гамма-/УФ-облучение;<br>Пропитка/Покрытие (Консерванты, Антипирены, Гидрофобизаторы). | Повышение гидрофобности, биостойкости, размерной стабильности;<br>Повышение реакционной способности, адгезии;<br>Улучшение барьерных свойств, огнезащиты;<br>Возможность поверхностной селективной модификации. | Развитие нанотехнологий (нанофибриллы, нанопокрытия);<br>Оптимизация плазменных процессов для промышленности;<br>Создание экологичных составов для пропитки (на биоснове, без выщелачивания). | Ограниченная глубина модификации (особенно плазма, УФ);<br>Риск деструкции при высокоэнергетических воздействиях (облучение, мех. обработка);<br>Вымываемость пропиток. |
| **Физико-химические** | Стеам-взрыв;<br>Гидротермальная обработка (автогидролиз);<br>Органозольв-процессы;<br>Обработка ионными жидкостями (ИЖ);<br>Щелочная активация (мерсеризация). | Улучшение доступности целлюлозы, реакционной способности;<br>Получение чистых фракций (целлюлоза, лигнин, гемицеллюлозы);<br>Работа в «мягких» условиях (ИЖ); | Разработка регенерируемых и дешевых ИЖ;<br>Интеграция с последующими стадиями модификации или синтеза биопродуктов;<br>Оптимизация для получения материалов с заданными свойствами. | Высокие требования к оборудованию (Т, Р);<br>Высокая стоимость реагентов (особенно ИЖ);<br>Необходимость регенерации/очистки растворителей;<br>Потенциальная коррозия |

| Группа методов | Подходы | Основные эффекты | Перспективы | Проблемы |
|---|---|---|---|---|
| | | Синергетический эффект. | | оборудования. |
| **Биологические** | Ферментативное модифицирование (Пероксидазы, Гидролазы, Эстеразы, Оксидазы) | Высокая специфичность и селективность;<br>Контролируемая деполимеризация;<br>Повышение гидрофильности/активация поверхности;<br>Биоделигнификация. | Разработка более стабильных и активных ферментных коктейлей;<br>Генетическая инженерия микроорганизмов/ферментов;<br>Интеграция в «зеленые» и низкоэнергетические технологические цепочки;<br>Производство высокоценных продуктов из фракций. | Высокая стоимость ферментов;<br>Длительность процессов;<br>Сложность контроля глубины модификации;<br>Чувствительность к ингибиторам;<br>Необходимость стерильных условий (для микроорганизмов). |
| **Гибридные / Комбинированные** | Щелочная предобработка + Ферментативный гидролиз;<br>Плазменная активация + Химическое графтирование;<br>Термообработка + Пропитка наноматериалами. | Преодоление ограничений отдельных методов;<br>Синергетическое улучшение свойств;<br>Уникальные комбинации характеристик (стабильность + функциональность);<br>Повышение общей эффективности процесса. | Разработка универсальных платформ для комбинирования методов;<br>Оптимизация последовательности и параметров стадий;<br>Создание материалов с мультифункциональными свойствами;<br>Повышение экономической целесообразности. | Усложнение технологии и оборудования;<br>Увеличение числа стадий и времени процесса;<br>Потенциально высокая совокупная стоимость;<br>Сложность моделирования и управления процессом. |

Таким образом, физико-химические и биологические методы становятся все более востребованными благодаря возможности работы в «зеленых», менее энергоемких условиях, соответствуя принципам устойчивого развития. Физические методы (нанофибрилляция, плазменная обработка, термомодификация) являются актуальными для улучшения адгезии, барьерных свойств и придания специфических поверхностных характеристик. Их интеграция в комбинированные схемы существенно расширяет возможности модифицирования.

Однако, несмотря на прогресс, перед отраслью стоят серьезные проблемы. Токсичность многих реагентов, проблема выщелачивания модификаторов, утилизация отходов требуют разработки «зеленых» альтернатив и замкнутых циклов. Высокая стоимость передовых методов (ферменты, плазма, некоторые гибридные схемы) ограничивает их промышленное внедрение. Необходимы исследования по снижению затрат и повышению рентабельности. Сложность масштабирования (плазма, некоторые биологические процессы), высокие требования к оборудованию (Т, Р для физико-химических методов), длительность процессов (биология), сложность контроля (химия, гибриды) являются барьерами для широкого применения. Обеспечение стабильности и воспроизводимости свойств модифицированных ЛЦМ, особенно при комбинированных воздействиях, а также прогнозирование их долговременного поведения в реальных условиях эксплуатации требуют углубленных исследований и разработки соответствующих стандартов.

Успешное развитие области модифицирования ЛЦМ для строительной индустрии и других секторов экономики требует комплексного подхода, сочетающего фундаментальные исследования механизмов модифицирования с прикладными разработками, направленными на преодоление технологических, экологических и экономических вызовов. Акцент должен быть сделан на создании устойчивых, высокоэффективных и экономически жизнеспособных технологий, способных обеспечить конкурентоспособность лигноцеллюлозных материалов как возобновляемой альтернативы традиционным. Комбинированные и гибридные подходы представляются наиболее перспективным путем для достижения этой цели.

## 1.5 Модификаторы поверхности лигноцеллюлозных материалов и технологии создания защитных покрытий

Лигноцеллюлозные материалы (древесина, ДСП, ДВП, OSB, фанера и др.) – основа экологичного строительства. Однако их природная гидрофильность, склонность к биоразложению грибами и насекомыми, горючесть и размерная нестабильность ограничивают применение. Модифицирование – ключевой путь преодоления этих недостатков. Представленная ниже классификация модификаторов основана на механизме их взаимодействия с компонентами древесины (целлюлоза, гемицеллюлозы, лигнин) и природе воздействия (таблица 1.3).

***Гидрофобизаторы*** снижают поверхностную энергию материала, затрудняя смачивание и капиллярное впитывание воды. Не изменяют химически компоненты древесины. К ним относятся воски (парафины, натуральные воски), которые покрывают поверхность и поры, создавая физический барьер. Эффективны, но могут мигрировать; масла (льняное, тунговое, термически модифицированные) проникают в клеточные стенки, полимеризуются, уменьшая гигроскопичность и улучшая стабильность, часто сочетают водоотталкивающие и защитные свойства; силиконы и силаны образуют гидрофобные пленки на поверхности и внутри пор; метилметакрилаты и другие мономеры образуют гидрофобные полимеры внутри структуры [259, 260]. Гидрофобизаторы препятствуют водопоглощению, набуханию, растрескиванию, тем самым повышают долговечность ЛЦСМ.

***Стабилизаторы размеров/форм*** (Bulking Agents) физически заполняют капиллярно-пористую структуру древесины или химически связываются с гидроксильными группами (-OH) в клеточных стенках, блокируя их доступность для воды. Ацетилирование – реакция уксусного ангидрида с -OH группами древесины. Образование ацетильных групп ($CH_3COO$-) замещает гидрофильные -OH, резко снижая гигроскопичность и повышая стабильность. Фурфурилирование – пропитка фурфуриловым спиртом с последующей полимеризацией внутри древесины – заполняет полости и модифицирует стенки клеток, обеспечивая выдающуюся стабильность, твердость и биостойкость. N-метилол-соединения (NMA – N-methylolacrylamide) взаимодействуют с -OH группами, образуя поперечные сшивки внутри клеточных стенок, эффективно снижают набухание [261].

**Таблица 1.3** – Сравнительная характеристика модификаторов ЛЦСМ

| Класс модификатора | Основной механизм действия | Основные представители / технологии | Преимущества | Недостатки |
|---|---|---|---|---|
| **Гидрофобизаторы** | Снижение поверхностной энергии, создание водонепроницаемого барьера. | Воски (парафин, карнауба), масла (льняное, тунговое), силиконы/силаны, метилметакрилаты. | Относительная простота нанесения, быстрое улучшение водоотталкивающих свойств, доступность. | Часто временный эффект (миграция, вымывание), может мешать адгезии последующих покрытий. |
| **Стабилизаторы размеров/формы** | Заполнение пор или химическое блокирование -OH групп в клеточных стенках. | Термообработка, ацетилирование, фурфурилирование, N-метилол-соединения (N-метилолакриламид). | Глубокое и долговременное улучшение стабильности размеров и форм, улучшение некоторых механических свойств. | Высокая стоимость (особенно ацетил., фурфур.), сложные процессы (темп., давл.), возможное снижение прочности (термомод.), эмиссия формальдегида, изменение цвета. |
| **Антисептики** | Подавление развития биодеструкторов (грибы, насекомые, бактерии). | Солевые, Органо-биоциды, Нано-биоциды (Cu, Ag, ZnO), Биоконсерванты (танин, эфирные масла, хитозан). | Высокая эффективность против широкого спектра вредителей, продление срока службы в неблагоприятных условиях. | Токсичность для человека/окружающей среды, вымываемость, возможное коррозионное действие (соли меди). |
| **Антипирены** | Образование защитного слоя (кокс, расплав), выделение негорючих газов, поглощение тепла. | Солевые (APP, Бораты), Интумисцентные системы (APP/Пентаэритрит/Меламин), Огнезащитные покрытия, Наноантипирены (глины, | Значительное повышение огнестойкости, соответствие строгим строительным нормам. | Вымываемость (соли, бораты), возможное снижение прочности, сложность нанесения (интумисц.), токсич- |

| Класс модификатора | Основной механизм действия | Основные представители / технологии | Преимущества | Недостатки |
|---|---|---|---|---|
| | | гидроксиды металлов). | | ность продуктов горения некоторых составов. |
| **Упрочнители** | Заполнение пустот, армирование, сшивка полимеров древесины. | Полимерные пропитки (фурфур. спирт, ФФ, МФ смолы), Мономеры (ММА, стирол), Наноармирующие агенты (наноглина), Сшивающие агенты (карбодиимиды). | Существенное улучшение механических характеристик, возможность создания материалов с уникальными свойствами. | Высокая стоимость (особенно наноармирование), сложность глубокой пропитки (вязкость), возможная хрупкость, эмиссия формальдегида (ФФ, МФ смолы). |
| **Поверхностные покрытия** | Создание функционального слоя на поверхности. | Лаки, краски, морилки; гидрофобные/супергидрофобные составы; интумисцентные краски; фотокаталитические покрытия ($TiO_2$); УФ-стабилизирующие составы. | Широкий спектр функциональности, относительная простота обновления, высокая декоративность. | Ограниченный срок службы, защита только поверхности, возможное растрескивание/шелушение, ограниченная паропроницаемость. |
| **Реакционноспособные** | Образование ковалентных связей с компонентами древесины или между молекулами модификатора внутри структуры. | Элементорганические соединения, альдегиды (формальдегид, глутаральдегид), карбодиимиды, эпоксидные смолы, изоцианаты, N-метилол-агенты. | Глубокая и стабильная модификация, высокое улучшение свойств, долговечность. | Сложность процессов (катализаторы, контроль реакции), токсичность исходных веществ (формальдегид, изоцианаты), изменение цвета/запаха. |

Термообработка химически изменяет древесину (за счет деградации гемицеллюлоз, конденсации лигнина), снижая количество гидроксильных групп. Значительно повышает стабильность и биостойкость [262]. Использование стабилизаторов обеспечивает резкое снижение равновесной влажности, гигроскопичности, набухания/усушки, повышение долговечности.

***Антисептики*** подавляют развитие грибов, насекомых, бактерий за счет химического воздействия (блокирование ферментов, нарушение мембран и т.д.). Классические консерванты (хромированный арсенат меди – CCA (Chromated Copper Arsenate), соединения меди и четвертичных аммониевых солей – ACQ (Alkaline Copper Quat) – водный раствор, в котором основным действующим веществом является медь (обычно в виде соединений, таких как оксид или карбонат меди), а также четвертичные аммониевые соединения, например, алкилдиметилбензиламмоний хлорид, азолы меди, соединения бора) эффективны, но имеют экологические и токсикологические ограничения (особенно CCA) [263, 264]. Органо-биоциды такие как йодопропинилбутилкарбамат (IPBC), тиабендазол (TCMTB), дихлороктилизотиазолинон (DCOIT) часто применяются в комбинациях для широкого спектра действия, могут выщелачиваться [265, 266]. Модификаторы с биоцидным эффектом (термообработка, фурфурилирование, ацетилирование) изменяют субстрат, делая его непригодным для питания микроорганизмов (снижение гигроскопичности, удаление питательных гемицеллюлоз, изменение структуры). Нано-биоциды (наночастицы меди, серебра, цинка, диоксида титана) обеспечивают пролонгированную защиту за счет контролируемого высвобождения ионов или фотокаталитической активности ($TiO_2$), имеют проблемы с фиксацией и миграцией [267, 268]. Биоконсерванты (экстракты растений – танин, эфирные масла; хитозан); биополимеры с антимикробными свойствами являются экологичной альтернативой, но часто менее долговечны, требуют импрегнации носителей [269]. Антисептики обеспечивают защиту от гниения, плесени, синевы, насекомых-древоточцев, увеличивая тем самым срок службы строительных изделий из ЛЦМ.

***Антипирены*** замедляют воспламенение и распространение пламени за счет: образования защитного коксового слоя (углеобразование), выделения негорючих

газов (разбавление кислорода), эндотермических реакций (поглощение тепла), создания расплавленных барьеров. Солевые антипирены (на основе фосфора, азота, бора – APP – полифосфат аммония, борная кислота/бораты, гуанидинфосфаты) являются самыми распространенными. Действуют комплексно (углеобразование + газообразование + эндотермия), могут выщелачиваться [270, 271]. Интумисцентные системы при нагревании образуют вспененный углеродистый (коксовый) слой, изолирующий материал от пламени и тепла. Состоят из источника углерода (пентаэритрит), катализатора дегидратации (полифосфат аммония), пенообразователя (меламин) и связующего. Высокоэффективны, но сложны в применении [272]. Огнезащитные покрытия (краски, лаки) создают барьер на поверхности. Могут быть интумисцентными или неинтумисцентными. Наноантипирены (наноглины, нано-$Mg(OH)_2$, нано-$Al(OH)_3$, нано-CNTs) улучшают барьерные свойства, способствуют образованию прочного кокса, синергируют с традиционными антипиренами [273, 274]. Модификаторы с огнезащитным эффектом (термообработка, фурфурилирование) повышают температуру воспламенения и снижают скорость горения за счет измененной химии и структуры. Антипирены повышают предел огнестойкости, снижают распространение пламени, уменьшают дымообразование и понижают токсичность газов.

***Упрочнители*** обеспечивают укрепление структуры за счет заполнения пустот, создания композита, сшивки полимеров древесины или армирования. Полимерные пропитки (фурфуриловый спирт, фенолформальдегидные, меламиноформальдегидные смолы) полимеризуются внутри древесины, создавая композит с повышенной твердостью, прочностью на сжатие/изгиб, износостойкостью; мономеры с последующей полимеризацией in situ (метилметакрилат, стирол) действуют аналогично [275]. Наноармирующие агенты (целлюлозные нановолокна/нанокристаллы, наноглина, нано-$SiO_2$, углеродные нанотрубки) укрепляют матрицу древесины или клеевые швы в плитах за счет высоких значений отношения поверхности к объему и высокой прочности [276]. Сшивающие агенты (например, поликарбодиимиды) формируют поперечные связи между макромолекулами древесины, повышая жесткость и стабильность [275]. Применение упрочнителей обеспечивает

повышение прочности (твердость, изгиб, сжатие), жесткости, ударной вязкости, износостойкости.

***Поверхностные покрытия*** создают функциональный слой на поверхности материала, не проникающего глубоко в структуру. Защитно-декоративные покрытия (лаки, краски, морилки) предохраняют от УФ-излучения, влаги, истирания; придают цвет, могут содержать биоциды, УФ-стабилизаторы. Функциональные покрытия: гидрофобные / супергидрофобные на основе фторполимеров, силанов, наноструктурированных поверхностей («эффект лотоса») [277]; антипиреновые покрытия – интумисцентные и неинтумисцентные лаки/краски [272]; фотокаталитические покрытия (на основе $TiO_2$) – самоочищающиеся (разложение органических загрязнений под УФ), антимикробные [278]; УФ-стабилизирующие покрытия – с УФ-абсорберами и антиоксидантами для предотвращения фотохимической деградации лигнина [279]. Поверхностные покрытия обеспечивают защиту от внешних факторов (влага, УФ, грязь, микроорганизмы, огонь), улучшение эстетики, придание специальных свойств (самоочистка).

***Реакционноспособные модификаторы*** формируют ковалентные связи между модификатором и функциональными группами древесины (преимущественно -OH), либо между молекулами самого модификатора внутри структуры древесины, создавая сшитую сеть. Элементорганические соединения (ЭОС) имеют в своем составе реакционноспособные группы, способные вступать в химическое взаимодействие с компонентами ЛУК, обеспечивая стабильный защитный эффект [54]. Альдегиды (формальдегид, глутаральдегид) реагируют с -OH группами, образуя ацетали или сшивая молекулы. Эффективны для стабилизации, но токсичность формальдегида ограничивает применение [280]. Карбодиимиды реагируют с карбоксильными группами (в гемицеллюлозах) и -OH, образуя стабильные связи, повышая гидролитическую стабильность и прочность [281, 282]. Эпоксидные смолы могут реагировать с -OH группами компонентов ЛУК, образуя сшитую структуру. Часто требуют катализаторов [226]. Изоцианаты обладают высокой реакционной способностью по отношению к -OH группам ЛУК, образуя уретановые связи, поэтому эффективны для сшивки и гидрофобизации [227]. Реакционноспособные мо-

дификаторы обеспечивают повышение размерной стабильности, прочности, жесткости, устойчивости к гидролизу и биоразложению и возгоранию.

Химическая природа модификаторов ЛЦСМ обуславливает соответствующие технологии создания защитных покрытий. Технология ***погружения (иммерсии)***, при которой материал погружают в раствор / дисперсию покрытия отличается простатой, возможностью обработки сложных форм, равномерностью (при правильной вязкости), глубокой пропиткой (для проникающих составов) (ГОСТ 20022.6-93). Однако имеет ряд недостатков – большой расход материалов, необходимость последующей сушки/отверждения, риск образования толстых слоев и подтеков, сложность контроля толщины.

***Нанесение кистью/валиком*** может осуществляться в ручном или механизированном режиме. Преимущества этого способа заключаются в простате, малом расходе материалов (локально), применимости для ремонта и небольших объемов (ГОСТ 20022.6-93). Однако неравномерность толщины, низкая производительность, зависимость качества от навыка оператора, риск образования потеков являются существенными недостатками этой технологии.

***Распыление*** различных видов (ГОСТ 20022.6-93): пневматическое, при котором струя воздуха распыляет материал, дешево, но характеризуется низким переносом материала (большими потерями) и неравномерностью; безвоздушное, при котором материал подается под высоким давлением через сопло, имеет лучший перенос, толстые слои за один проход, подходит для вязких материалов; электростатическое, при котором частицы покрытия заряжаются и притягиваются к заземленной поверхности материала, имеют высокий перенос материала (>80%), равномерное покрытие сложных форм (эффект «окутывания»), экономят материал, однако, требует электропроводности поверхности или грунтовки; HVLP (High Volume Low Pressure) – компромисс между пневматическим и безвоздушным, отличается меньшим туманом, лучшим переносом [283].

***Накатка (прокатка)*** – нанесение покрытия валиками (прямая или обратная накатка) (ГОСТ 20022.6-93). Отличается высокой скоростью нанесения, равномерностью толщины, применимостью для листовых материалов и непрерывных процессов (производство ДСП, МДФ, фанеры). Однако имеет ограничения по вязкости

материалов и сложности при обработке профилированных поверхностей.

***Вакуум-давление (автоклавная пропитка)*** – единственный метод для глубокой (до сердцевины) и равномерной пропитки строительных изделий из древесины (ГОСТ 20022.6-93). Ключевые параметры: величина вакуума/давления, время циклов, концентрация раствора. Требуется дорогостоящее оборудование.

***Технологии нанесения пленочных покрытий. Ламинация*** – приклеивание готовой полимерной пленки (ПВХ, меламин, акрил) к поверхности под давлением и температурой. При этом покрытия имеют отличные декоративные и защитные свойства, но технология требует гладкой основы и специального оборудования [284]. ***Кашировани***е аналогично ламинации, но характеризуется более тонкой пленкой, клей наносится только на основу или пленку. Чаще используется для плоских панелей [285].

***Инновационные технологии. Слой за слоем (LbL)*** – поочередное погружение в растворы поликатионов и полианионов (или других взаимодействующих компонентов). Позволяет создавать ультратонкие (нанометровые), многофункциональные покрытия с точным контролем состава и толщины. Эффективно для огнезащиты, антипирирования, обеспечения барьерных свойств [286]. *Самовосстанавливающиеся покрытия* содержат микрокапсулы с восстановителем, способным образовывать химические связи, за счет которых происходит автоматическое «залечивание» мелких повреждений [287]. *Функциональные «умные» покрытия,* отвечающие на внешние стимулы (pH, температура, свет, влага) изменением цвета, проницаемостью, смачиваемостью [288].

Таким образом, современные стратегии защиты лигноцеллюлозных материалов представляют собой сложный комплекс методов модификации поверхности и нанесения покрытий. Выбор оптимального решения требует глубокого понимания химии поверхности древесины/волокон, механизмов действия модификаторов и покрытий, а также тщательного анализа технологических возможностей и ограничений. Актуальными направлениями исследований являются разработка экологически безопасных, многофункциональных и долговечных систем защиты, сочетающих достижения органической химии, нанотехнологий и инженерных подходов к нанесению.

## 1.6 Выводы к главе 1

Проведенный анализ научно-технической литературы и патентных источников позволяет сформулировать следующие основные выводы:

1. Лигноцеллюлозные материалы сохраняют значительный потенциал в строительстве благодаря возобновляемости и благоприятному экологическому профилю. Однако их широкое применение ограничивается анизотропией, гигроскопичностью и низкой природной стойкостью к биоразрушителям и огню.

2. Эксплуатационные условия деревянных конструкций, особенно в условиях переменной влажности и биологической агрессии, предъявляют жесткие требования к системам защиты. Традиционные лакокрасочные покрытия и биоцидные пропитки часто носят барьерный или временный характер, не устраняя фундаментальных недостатков материала и создавая проблемы утилизации.

3. Отечественная научная школа в области химии и технологии древесины имеет глубокие традиции в области модифицирования. Однако современные исследования, ориентированные на создание новых полифункциональных материалов с помощью высокоселективных химических агентов, требуют развития.

4. Среди методов модифицирования наиболее перспективным для кардинального изменения свойств является химическое модифицирование, направленное на взаимодействие с гидроксильными группами компонентов древесины. Оно позволяет снизить гигроскопичность – основную причину большинства деструктивных процессов.

5. Элементорганические соединения (ЭОС) выделяются в отдельный класс перспективных модификаторов. Их уникальность заключается в возможности формирования прочных химических связей с компонентами ЛУК, а также в создании на поверхности и в объёме материала неорганических или гибридных сетчатых структур, придающих материалу гидрофобность, термостабильность и огнезащитные свойства. Существующие разработки в этой области носят в основном фрагментарный характер и не раскрывают в полной мере взаимосвязь «структура ЭОС – механизм взаимодействия – комплекс свойств модифицированного материала».

6. Установлено противоречие между высоким потенциалом элементорганических соединений как агентов глубокого модифицирования лигноцеллюлозных

материалов и недостаточной изученностью закономерностей их реакционно-диффузионного поведения в пористой структуре ЛЦСМ, механизмов формирования межфазных слоёв и количественного влияния на комплекс эксплуатационных характеристик строительных композитов.

7. Можно выдвинуть следующую **научную гипотезу**: целенаправленный синтез и селективное применение реакционноспособных элементорганических соединений (на основе кремния, фосфора, бора) позволит осуществить химическое модифицирование ЛУК за счёт образования химических связей с макромолекулами целлюлозы и лигнина. Это приведёт к формированию стабильных гибридных органо-неорганических структур в поверхностном и объёмном слоях материала, что обеспечит синергетическое улучшение его гидрофобных, биозащитных и огнестойких характеристик, а также повысит долговечность в условиях эксплуатации.

# 2 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ (ЛЦСМ) ЗА СЧЕТ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ (ЭОС)

Вторая глава диссертационного исследования посвящена системному анализу теоретических предпосылок и научных основ, формирующих фундамент для целенаправленного модифицирования лигноцеллюлозных строительных материалов (ЛЦСМ). Актуальность такого модифицирования обусловлена необходимостью преодоления противоречий, присущих древесным материалам: между их экологической привлекательностью, возобновляемостью и низкой природной стойкостью к биологическим и атмосферным факторам, а также между высокой доступностью сырья и ограниченностью его применения в конструкциях с повышенными эксплуатационными требованиями (рисунок 2.1).

**Рисунок 2.1** – Преимущества ЛЦСМ

Использование элементоорганических соединений (ЭОС) открывает путь к глубокой трансформации поверхности и объемных свойств ЛЦСМ за счет формирования новых химических связей и создания защитных барьерных слоев. Однако разработка эффективных и технологичных решений невозможна без комплексного рассмотрения проблемы на стыке материаловедения, химии поверхности, строительной нормативистики и принципов устойчивого развития.

При этом необходимо отметить, что в научно-технической литературе, посвященной обработке и защите растительных полимерных материалов, часто наблюдается терминологическая неоднозначность в употреблении понятий «модифицирование» и «модификация». В контексте настоящего диссертационного исследования, рассматривающего физико-химические основы целенаправленного изменения свойств лигноцеллюлозных строительных материалов (ЛЦСМ) с помощью элементоорганических соединений (ЭОС), принципиально важным является четкое разграничение этих терминов.

Анализ отечественной и зарубежной литературы показывает, что термины «модифицирование» и «модификация» нередко используются как синонимы, что создает методологические трудности при описании технологических процессов и их конечных продуктов. В англоязычной традиции ситуация усугубляется использованием единого термина «modification» для обозначения как действия, так и его результата. Однако для русского научного языка, обладающего более тонкой словообразовательной системой, разграничение этих понятий не только возможно, но и необходимо.

В техническом регулировании и стандартизации (ГОСТ 32794-2014 «Композиты полимерные. Термины и определения») под «модифицированием» понимается процесс целенаправленного изменения структуры и свойств материалов путем введения модификаторов или воздействия различными физико-химическими факторами. Однако применительно к лигноцеллюлозным материалам такая трактовка требует уточнения, учитывая специфику их природного происхождения и сложность химического строения.

В рамках настоящего исследования предлагается и обосновывается следующее терминологическое разграничение. **Модифицирование** – это совокупность физико-химических и технологических операций, направленных на целенаправленное изменение состава, структуры и свойств лигноцеллюлозного материала путем обработки его элементоорганическими соединениями, сопровождающееся химическим взаимодействием функциональных групп ЭОС с реакционноспособными центрами компонентов ЛЦМ (целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз) и/или поликонденсацией модификатора в порах и на поверхности суб-

страта. **Модификация** – это конечный продукт процесса модифицирования, представляющий собой лигноцеллюлозный материал с измененными (приобретенными) физико-химическими, механическими и эксплуатационными свойствами, обусловленными образованием новых химических связей между компонентами субстрата и элементоорганическими соединениями и/или формированием пространственной сетки модификатора в структуре материала.

Предлагаемое разграничение приобретает особую значимость в контексте изучения именно физико-химических основ модифицирования, поскольку позволяет четко разделить:

1. Кинетический аспект – скорость и механизм взаимодействия ЭОС с субстратом, диффузионные процессы, стадии химических реакций (процесс – модифицирование);

2. Структурный аспект – конечное распределение элементоорганических фрагментов, характер образовавшихся связей, морфология модифицированного слоя (результат – модификация);

3. Функциональный аспект – приобретенные эксплуатационные характеристики, их зависимость от условий проведения процесса (связь процесса и результата).

Применительно к элементоорганическим соединениям это разграничение особенно важно, поскольку:

- В процессе модифицирования происходит взаимодействие реакционноспособных групп ЭОС (алкоксильных у силанов, гидроксильных у фосфонатов, борсодержащих циклов у боразотов) с гидроксильными, карбоксильными и фенольными группами ЛЦМ;
- В результате модифицирования формируется новая органо-неорганическая гибридная структура, где ковалентно связанные элементоорганические фрагменты определяют комплекс приобретенных свойств (гидрофобность, биостойкость, огнезащиту).

Таким образом, предлагаемое терминологическое разграничение соответствует как словообразовательным нормам русского научного языка, так и логике физико-химического описания процессов целенаправленного изменения свойств природных полимерных материалов.

**Логика и структура главы** выстроены последовательно от рассмотрения общих концепций к конкретным механизмам и методам:

**Раздел 2.1** посвящен анализу мирового и отечественного тренда, рассматривая теоретические основы использования в строительстве «зеленых» материалов, что обосновывает экологическую и ресурсную целесообразность совершенствования именно лигноцеллюлозных композитов.

**Раздел 2.2** анализирует современное состояние и пути развития нормативной базы, что является критически важным для практического внедрения разрабатываемых модификаторов и методов, обеспечивающим правовое и техническое соответствие будущих решений.

**Раздел 2.3** фокусируется на технологических и экономических аспектах, выявляя системные проблемы в цепочке переработки лигноцеллюлозного сырья и намечая пути повышения его эффективности за счет глубокой переработки и модификации.

**Раздел 2.4** детально рассматривает фундаментальный процесс деградации древесины во времени под действием гигротермических и биологических факторов. Этот анализ служит прямым обоснованием необходимости и определяет мишени для направленного защитного воздействия.

**Раздел 2.5** формирует ядро теоретического обоснования, представляя научные предпосылки для выбора конкретного класса модификаторов – фосфор-, кремнийорганических и боразотных соединений. Обосновывается их уникальная сочетаемость с химией лигноцеллюлозного субстрата и потенциал для придания материалов огне-, биозащитных и гидрофобизирующих свойств.

**Раздел 2.6** завершает теоретическое исследование, проводя сравнительный анализ состава и структуры различных видов ЛЦМ (целлюлозы, древесного и недревесного растительного сырья) с позиции их реакционной способности и адгезии к ЭОС. Это позволяет дифференцировать подходы к модифицированию в зависимости от типа растительного сырья.

Таким образом, целью настоящей главы является формирование целостной теоретической и аналитической базы, которая систематизирует существующие знания, выявляет ключевые проблемы и научно обосновывает выбор стратегии моди-

фицирования поверхности ЛЦСМ элементоорганическими соединениями для повышения их эксплуатационной стойкости и долговечности в рамках концепции устойчивого строительства. Последующие экспериментальные исследования будут опираться на выводы и гипотезы, сформулированные в данной главе.

## 2.1 Теоретические основы использования «зеленых» материалов в современных строительных технологиях[2]

«Зеленое» строительство (экостроительство, устойчивое строительство) – это подход к проектированию, возведению и эксплуатации зданий, направленный на минимизацию воздействия на окружающую среду и оптимизацию ресурсопотребления на всех этапах жизненного цикла объекта [289, 290]. Основными целями при этом являются: снижение потребления энергии и воды (до 30–50% по сравнению с традиционными технологиями); улучшение качества внутренней среды (воздух, освещение, акустика) для здоровья людей; сокращение отходов и выбросов $CO_2$ (например, на 25% для энергопотребления) [291]; сохранение экосистем через рациональное использование земельных ресурсов и биоразнообразия. Концепция устойчивого развития, рассматриваемая на уровне государств, часто связана с проблемами мирового масштаба, такими как глобальное потепление или постепенное исчерпание ресурсов. Эти два критерия представляют собой точки невозврата для нашей цивилизации [289, 292]. В связи с чем сохранение окружающей среды является одной из основных характеристик устойчивого развития.

«Зеленые» (экологичные) строительные материалы – это материалы, при производстве, использовании и утилизации которых минимизируется негативное воздействие на окружающую среду и здоровье человека [289, 292]. Их ключевыми особенностями являются: возобновляемость, перерабатываемость, низкий углеродный след, энергоэффективность, безопасность и долговечность. «Зеленые» строительные материалы характеризуются следующими преимуществами [289, 292-294]:

– снижение воздействия на окружающую среду: меньше выбросов $CO_2$,

[2] Данные, представленные в подразделе, отражены в работе: **Степина И.В.** «Зеленые» строительные материалы на основе лигноцеллюлозного сырья // Региональная архитектура и строительство. 2025. № 4. С. 73-80. DOI: 10.54734/20722958_2025_4_73

меньше добычи первичных ресурсов, меньше отходов на свалках;

– энергоэффективность: лучшая изоляция и, как следствие, меньше затрат энергии на отопление/охлаждение;

– здоровье и комфорт: улучшенное качество воздуха в помещении (меньше токсичных испарений), естественная регуляция влажности («дышащие» материалы);

– долговечность и низкие эксплуатационные расходы: многие экоматериалы являются более долговечными и требуют меньшего ухода;

– возобновляемость и устойчивость: использование ресурсов, которые можно воспроизводить;

– инновации и эстетика: современные решения и естественная красота природных материалов.

Все многообразие «зеленых» строительных материалов условно можно разделить на пять основных категорий (рисунок 2.2), которые, безусловно, взаимодополняемы и пересекаемы как по виду материалов, так и по вкладу в минимизацию негативного воздействия на окружающую среду. При этом необходимо отметить, что во всех категориях значительную долю занимают строительные материалы на основе лигноцеллюлозного сырья (ЛЦСМ) – это материалы на основе древесного и недревесного сырья растительного происхождения.

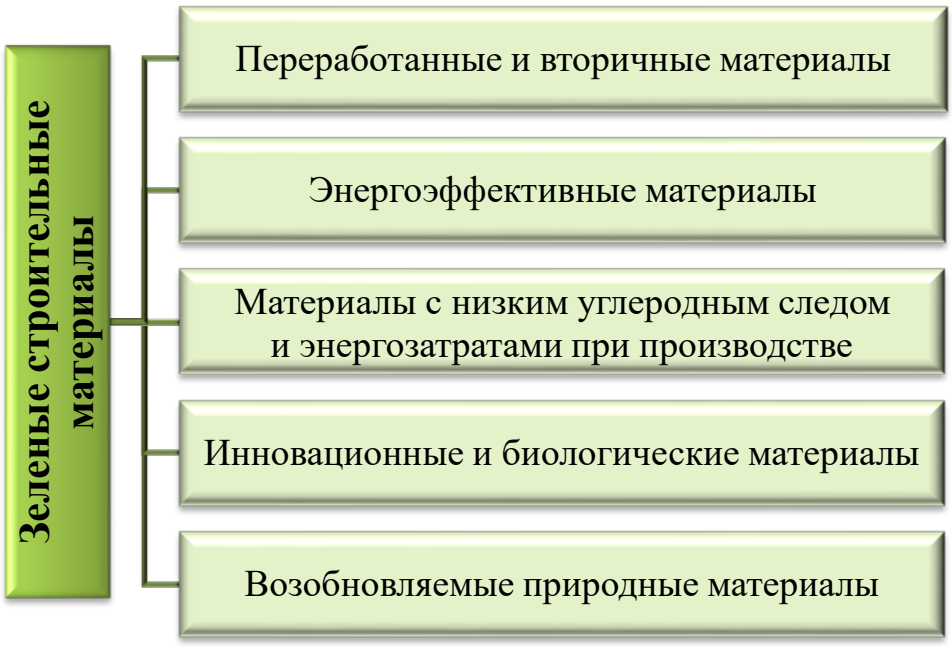



**Рисунок 2.2** – Классификация «зеленых» строительных материалов

**Переработанные и вторичные материалы**. Например, переработанный бетон и кирпич [295-298]: бой бетона и кирпича дробят и используют как заполнитель для нового бетона («бетонный щебень»), дорожных оснований, отсыпок. Это сокращает потребность в добыче природного щебня и вывозе отходов на свалки [299, 300]. Переработанное стекло: стеклобой используют для производства стекловаты (утеплитель), стеклянной плитки, добавок в бетон и асфальт, декоративных элементов [301-303]. Переработанный пластик: из пластиковых отходов делают композитные пиломатериалы (террасные доски с заполнителем на основе лигноцеллюлозного сырья), изоляционные материалы на основе лигноцеллюлозного сырья, тротуарную плитку, ковровые покрытия. Таким образом решается проблема утилизации пластикового мусора [304, 305]. Переработанный металл (сталь, алюминий) – металлолом, который переплавляется с огромной экономией энергии (до 95% для алюминия) по сравнению с производством первичного металла, и используется для производства прочных и долговечных металлических изделий различного назначения [306, 307].

**Энергоэффективные материалы** представлены высокоэффективной изоляцией. К этой группе относятся: целлюлозная вата из переработанной макулатуры, обладающая высокими изоляционными свойствами [308]; минеральная вата (каменная/стеклянная), которая часто содержит значительный процент вторичного сырья, являясь негорючим материалом с высокими звукоизолирующими свойствами [309]; пробковые плиты – натуральный изолятор; древесноволокнистые плиты из отходов деревообработки, «дышащие» с хорошими теплоизоляционными и звукопоглощающими свойствами [310, 311].

Помимо вышеперечисленных материалов, представляющих собой композиты из различных по составу преимущественно волокнистых компонентов как природного, так и техногенного (отходы промышленности) генезиса, к энергоэффективным относятся, например, различные классы ячеистых строительных материалов, энергосберегающее остекление из многокамерных стеклопакетов и стекла с низкоэмиссионным покрытием (Low-E), заполненные инертным газом (аргон, криптон), значительно снижающие теплопотери зимой и перегрев летом [312] и т.д.

**Материалы с низким углеродным следом и энергозатратами** при произ-

водстве. К ним относятся глиняные материалы (саман, глинобитные блоки, сырцовый кирпич), которые производятся из глины, песка, соломы/опилок. Такие материалы часто не требуют обжига (сушатся на солнце, тем самым, не участвуя во вкладе в повышение углеродного следа), являются «дышащими», способны регулировать влажность [313]. Натуральные штукатурки и краски на основе глины, мела, растительных масел, минеральных пигментов, которые не содержат токсичных летучих органических соединений и безопасны для здоровья [314]. Лигноцеллюлозные строительные материалы (древесина, композиционные материалы на основе древесного и недревесного растительного сырья) также относятся к группе материалов с низким углеродным следом и энергозатратами.

**Рисунок 2.3** – Ny-Fi Tower у центра искусств в Нью-Йорке. Фото © Cecil Barnes V/ archdaily.com

**К инновационным и биологическим материалам** относятся мицелиальные композиты, «выращенные» на основе грибного мицелия и растительных отходов (шелуха, опилки). Как правило, это легкие, биоразлагаемые материалы, являющиеся хорошими изоляторами. Такие материалы используются для упаковки, изготовления акустических панелей, элементов мебели [315, 316]. Примером и демонстрацией таких материалов является органическая грибовидно-кирпичная башня высотой 12 м, построенная из биоразлагаемых кирпичей, состоящих из сельскохозяйственных отходов и грибной культуры, представляющая собой арт-объект и демонстрирующая актуальность и перспективность производства и применения такого вида «зеленых» материалов в строительстве, как материалов будущего (рисунок 2.3). Кирпичи, из которых построена башня, выращены за 5 дней [316, 317].

К инновационным био-материалам относятся биопластики на основе растительного сырья (кукурузный крахмал, целлюлоза) могут быть биоразлагаемыми или компостируемыми [318].

Еще одной из разновидностей материалов, относящихся к данной категории, являются «зеленые» кровли и стены – это живые растения на крышах и фасадах, которые позволяют улучшить изоляцию, управлять ливневыми стоками, создают благоприятную среду обитания, очищают воздух, улучшаю видеоэкологическую обстановку и охлаждают города [319].

**Возобновляемые природные материалы** занимают первое место среди «зеленых» строительных материалов поскольку в наибольшей степени соответствуют целям «зеленого» строительства. К таковым относятся строительные материалы на основе лигноцеллюлозного (растительного) сырья, часто называемые биокомпозитами или природными композитами. Среди них традиционные материалы – древесина и древесные композиты [320], клееный брус (Glulam) и перекрестно-клееная древесина (CLT – Cross-Laminated Timber), позволяющие строить многоэтажные здания [321, 322].

Древесностружечные плиты (ДСП, OSB – ориентированно-стружечная плита) изготавливаются из древесной щепы/стружки и связующих (часто формальдегидных, но разработаны экологичные альтернативы на основе лигнина или сои) [323]. Древесноволокнистые плиты (ДВП, MDF (Medium Density Fibreboard – древесноволокнистая плита средней плотности (600–850 кг/м³), HDF (High Density Fibreboard – древесноволокнистая плита высокой плотности (850–1000 кг/м³)) производят из древесных волокон, например, мягкие ДВП (для изоляции) и твердые (для мебели, отделки) [324].

Древесно-полимерные композиты (ДПК/WPC (Wood-Plastic Composite)), представляющие собой смесь древесной муки/волокон с пластиком (часто переработанным ПЭТ, ПЭ, ПП), используются для изготовления террасной доски, ограждений, отделки, устойчивы к гниению [325, 326].

В статье [292] описан процесс создания прозрачной древесины (рисунок 2.4). Этот процесс включает в себя удаление лигнина, содержащегося в стенках клеток, что позволяет сделать древесину «красиво белой» (как это описывают исследова-

тели), но не помогает сделать ее прозрачной, поскольку сама древесина задерживает свет. Но внедрив в «белое дерево» прозрачный полимер, известный как преполимеризованный метилметакрилат (ПММА), ученые смогли изменить его коэффициент преломления и добиться пропускания света до 85%, сохранив при этом привычную структуру дерева. Такая прозрачная древесина в перспективе, по мнению авторов, может заменить оконное стекло, сделав его более дешевым. Кроме того, такие окна могут пропускать свет внутрь и, в зависимости от уровня светопропускания, обеспечивать приватность для жильцов.

**Рисунок 2.4** – Образец прозрачной древесины [278]

Материалы на основе недревесного растительного сырья, например, соломы, которая используется в виде тюков, чаще всего рисовой, пшеничной, ржаной соломы, как заполнитель стенового каркаса или как несущие элементы, обладают отличными теплоизоляционными свойствами [327, 328]. Соломенные панели представляют собой прессованную солому, облицованную картоном, ДВП или цементными плитами для удобства монтажа и повышения огнестойкости [329, 330].

Материал гемпкрит (Hempcrete) представляет собой смесь конопляной костры (сердцевины стебля), извести (как связующее) и воды. Такой аморфный материал, используемый для заполнения каркаса, изоляции, внутренних перегородок, обладает исключительными свойствами: отличная тепло- и звукоизоляция; высокая паропроницаемость (дышащий материал); регулируемая влажность в помещении; огнестойкость и устойчивость к вредителям; отрицательный углеродный след (конопля поглощает много $CO_2$ в процессе роста, а известь в процессе эксплуатации карбонизируется) [331, 332].

Льняные плиты/маты из коротких льняных волокон (костры) со связующим (часто крахмал) используются для тепло- и звукоизоляции стен, крыш, перекрытий.

Такие материалы отличаются хорошими экологическими показателями, паропроницаемы, устойчивы к грызунам [333].

Пробковые плиты/гранулы из коры пробкового дуба являются отличными тепло- и звукоизоляционными материалами, обладают упругими свойствами, водо-, био- и огнестойкостью. Используются как изоляция, подложка под полы, декоративные панели [334, 335].

Бамбуковые стебли/балки используются как конструкционный материал (леса, каркасы, кровля) в регионах произрастания. Прочность на растяжение у таких видов материалов сравнима со сталью [336]. Бамбуковые композиты – склеенные под давлением полосы бамбука (аналогично клееному брусу или фанере) (Bamboo Glulam, Bamboo Plywood, Bamboo Scrimber) обладая высокой плотностью, применяются для конструкций, отделки, напольных покрытий, мебели [337-339].

Камышовые/тростниковые маты используются для кровли (традиционная тростниковая крыша), как звукоизоляция под штукатурку, для временных конструкций [340].

Джут, сизаль, кенаф, кокосовое волокно (койр) используются в виде матов, плит или в качестве армирующих добавок в композиты (например, с биополимерами или минеральными вяжущими) для изоляции, подложек, легких панелей [341].

С учетом того, что растительное сырья относится к быстро возобновляемым материалам, технологии производства строительных материалов на их основе выходят на уровень высоко востребованных и перспективных с позиций «зеленого» низко углеродного строительства. Ключевыми преимуществами возобновляемых природных материалов являются следующие показатели:

– источники сырья восстанавливаются за относительно короткий срок;

– низкий углеродный след – поглощение $CO_2$ при росте растений, меньшая энергоемкость производства по сравнению с бетоном, сталью, пластиками. При этом некоторые материалы (гемпкрит) имеют отрицательный углеродный след;

– биоразлагаемость/компостируемость – многие материалы (особенно с натуральными связующими) могут безопасно возвращаться в природу;

– энергоэффективность – высокие теплоизоляционные свойства (солома, конопля, лен, пробка) снижают потребность в отоплении/охлаждении;

– здоровый микроклимат – паропроницаемость («дышащие» стены) способствует регуляции влажности в помещении, снижая риск образования плесени;

– хорошая звукоизоляция;

– утилизация отходов сельского хозяйства – использование соломы, льняной костры, конопляной костры, рисовой шелухи и т.д.

Однако, необходимо отметить и существующие ограничения на использование возобновляемых природных материалов в строительстве [342, 343]:

– низкая водостойкость – требуется модифицирование и/или создание правильных конструктивных решений для защиты от влаги;

– огнестойкость – многие материалы (особенно плотные – гемпкрит, соломенные тюки в оштукатуренной стене) обладают хорошей огнестойкостью, но сложившиеся стереотипы часто выступают барьером к их использованию;

– стандартизация и сертификация – не все материалы имеют долгую историю применения и развитые стандарты (особенно новые композиты);

– стоимость и доступность – могут быть дороже традиционных материалов из-за меньших масштабов производства и логистики. Кроме того, доступность сырья зависит от региона.

Таким образом, строительные материалы на основе растительного сырья – это не возврат в прошлое, а современные, технологичные решения для устойчивого «зеленого» строительства. Они сочетают экологические преимущества с высокими эксплуатационными характеристиками, особенно в области теплоизоляции и создания здоровой среды обитания. По мере развития технологий, стандартизации и увеличения масштабов производства их роль в строительстве будет только расти.

Концепция устойчивого развития, как правило, связана с проблемами мирового масштаба, такими как глобальное потепление или постепенное исчерпание ресурсов. Эти два критерия представляют собой точки невозврата для нашей цивилизации. Сохранение окружающей среды является одной из основных характеристик устойчивого развития и главным фактором, способствующим быстрому распро-

странению «зеленых» строительных материалов на основе лигноцеллюлозного сырья, воздействие которых на окружающую среду весьма ограничено и даже может быть положительным.

При внедрении принципов зеленого строительства в современные строительные технологии необходимо помнить о так называемом «зеленом камуфляже» (greenwashing) – не все материалы, позиционируемые как «экологичные», являются таковыми. Особое внимание необходимо обращать на сертификаты (LEED, BREEAM, Cradle to Cradle, ЭКО) и анализировать полный жизненный цикл как самого материала, так объекта, в состав которого, как правило, входят материалы разной природы (состава), структуры и, как следствие, разного срока эксплуатации. Кроме того, «зеленые» материалы могут быть дороже традиционных на этапе покупки, но часто окупаются за счет долговечности, экономии энергии и экологичности. Рационально использование принципа локальности – использование местных материалов резко снижает их стоимость и транспортный углеродный след.

## 2.2 Состояние и пути совершенствования отечественной нормативной базы по модифицированию и защите строительных изделий из древесины[3]

Реализация общемировой концепции «зеленого строительства» (Green Building), подразумевающей проектирование, строительство и эксплуатацию зданий с минимальным воздействием на окружающую среду, с акцентом на ресурсосбережение и экологическую ответственность, и включающей в себя использование энергоэффективных технологий, устойчивых и возобновляемых строительных материалов, снижение отходов и загрязнения, а также создание здоровой среды обитания, невозможна без рационального использования единственного полностью возобновляемого сырьевого материала – древесины.

В России реализуется комплекс государственных инициатив по развитию «зелёного строительства», направленных на повышение энергоэффективности,

[3] Данные, представленные в подразделе, отражены в работе: **Степина И.В.**, Строкова В.В., Ильина В.В. Состояние и пути совершенствования отечественной нормативной базы по модифицированию и защите строительных изделий из древесины // Жилищное строительство. № 11. С. 79-88. DOI: 10.31659/0044-4472-2025-11-79-88

экологичности и устойчивости зданий. Ключевые инструменты включают следующие направления. Разработка и внедрение национальных стандартов: ГОСТ Р 70346-2022 для многоквартирных жилых зданий и ГОСТ Р 71392-2024 для индивидуального жилья (ИЖС), устанавливающие критерии энергоэффективности, использования экоматериалов, снижения выбросов $CO_2$ и создания здорового микроклимата; межгосударственные «зелёные» стандарты (пилотный запуск в 2025–2026 гг.) в сотрудничестве со странами БРИКС и СНГ, разрабатываются ДОМ.РФ на основе российского опыта и международных практик (LEED, BREEAM) [344]; в разработке находятся стандарты для общественных зданий и капремонта (ТК 366 «Зелёные технологии») [345]. Финансовая поддержка проектов: субсидирование застройщиков через «Кластерную программу» ДОМ.РФ (на октябрь 2024 г. профинансировано 650 тыс. м² «зелёного» жилья в 34 регионах по 117 кредитным договорам [346]; льготная ипотека для покупателей жилья, соответствующего «зелёным» стандартам (обсуждается на отраслевых сессиях) [345].

Рост популярности древесины в современном строительстве обусловлен комплексом экологических, технологических и экономических факторов. По данным Росстата, в 2009 году ввод деревянного жилья находился на уровне 7,5 млн кв. м. Затем с 2010 по 2018 год показатель варьировался от 6,7 млн до 8,3 млн кв. м, снижаясь и увеличиваясь в отдельные годы. Но с 2019 года ввод деревянных домов начал планомерно расти. В 2020 году показатель составил 9,3 млн кв. м, в 2021 году – 10,8 млн кв. м., в 2022 году – 14,2 млн кв. А по итогам прошлого года ввод жилья из дерева превысил 15,6 млн кв. м, увеличившись за год на 9,8%, а за два года – на 44,4%. Доля деревянного домостроения по итогам 2023 года составила около 14% [347].

Повышенный интерес к материалам и изделиям из древесины и деревянным домам в целом в рамках общемировой концепции «зеленого строительства» обусловлен комплексом факторов. Так, древесина – единственный возобновляемый строительный материал, поглощающий углекислый газ в процессе роста, 1 м³ древесины связывает ~1 тонну $CO_2$ [348]. Хвойные породы (сосна, кедр) выделяют фитонциды, очищающие воздух от патогенов. Например, в домах из сибирского кедра стерильность воздуха превышает показатели операционных [349]. Древесина раз-

лагается без токсичных отходов, в отличие от бетона или пластика. Росту популярности строительных материалов на основе древесины способствует и развитие технологических инноваций в ее обработке. Пропитки увеличивают устойчивость к влаге и гниению, антипирены снижают горючесть, а антисептики защищают от грибного поражения и насекомых [325, 350-354].

Разработка новых композитных материалов, например таких как, прозрачная древесина, с прочностью стали и светопропускающей способностью 85% [355-357]; жидкая древесина – термопластичный материал из древесной стружки и полимеров, сочетающий свойства дерева и пластика [358, 359], и разработка инновационных инженерных изделий: клееный брус и LVL-балки, которые позволяют перекрывать пролеты до 36 м (спортивные залы, бассейны) с минимальной усадкой [360-362] также способствуют росту объемов используемой в строительстве древесины. Таким образом, популярность древесины – это результат синергии традиций и инноваций: от многовекового опыта работы с массивом до нанотехнологий, превращающих дерево в высокотехнологичный материал. С ростом урбанизации и климатических рисков её роль в современных строительных технологиях будет усиливаться, особенно в проектах, сочетающих экологию и экономику.

Рост производства и потребления строительных материалов на основе древесины непосредственно и остро связан с необходимостью создания и обновления нормативных документов, регламентирующих как методы и средства ее защиты от биотических и абиотических факторов внешней среды, так и методы испытаний. Нормативные документы по защите древесины строительных конструкций в Российской Федерации включают основные стандарты и правила (Приложение Б). Эти документы регулируют требования к проектированию, строительству, эксплуатации и защите деревянных конструкций, включая методы обработки, испытания и контроль качества. При работе с древесиной важно учитывать также местные строительные нормы и правила (СНиП) и технические регламенты.

Представленные в Приложении Б группы нормативных документов были проанализированы с точки зрения динамики их принятия, оценки их состояния, выявления проблем и возможных способов совершенствования для каждой группы.

Анализ динамики введения нормативных документов (рисунок 2.4), включающий как в большей степени их актуализацию – порядка 17 %, так и разработку новых – остальные, показал следующую тенденцию. Периоды активного нормирования приходятся на 2020-е (19) и 1980-е (18) годы, период спада наблюдается в 2000-е годы (принято всего 3 ГОСТа). Начальный период: 1970-е (11 ГОСТов) характеризуется умеренной активностью. Общий тренд в рассматриваемый период можно представить так: спад в 1990-е → глубокий спад в 2000-е → восстановление в 2010-е → значительный рост в 2020-е.

Динамика по группам. *Группа 1* (наименее активная): очень низкая активность на всем протяжении; отсутствие стандартов в 1970-е, 1990-е, 2000-е, 2020-е.

*Группа 2* (нестабильная): в 1970-е принят 1 стандарт; пик в 1980-е (принято 2 стандарта); полное отсутствие активности в 1990-е и 2000-е; восстановление до 3 в 2010-е; снова отсутствие в 2020-е. Для этой группы характерна ярко выраженная нестабильность, длительные периоды бездействия.

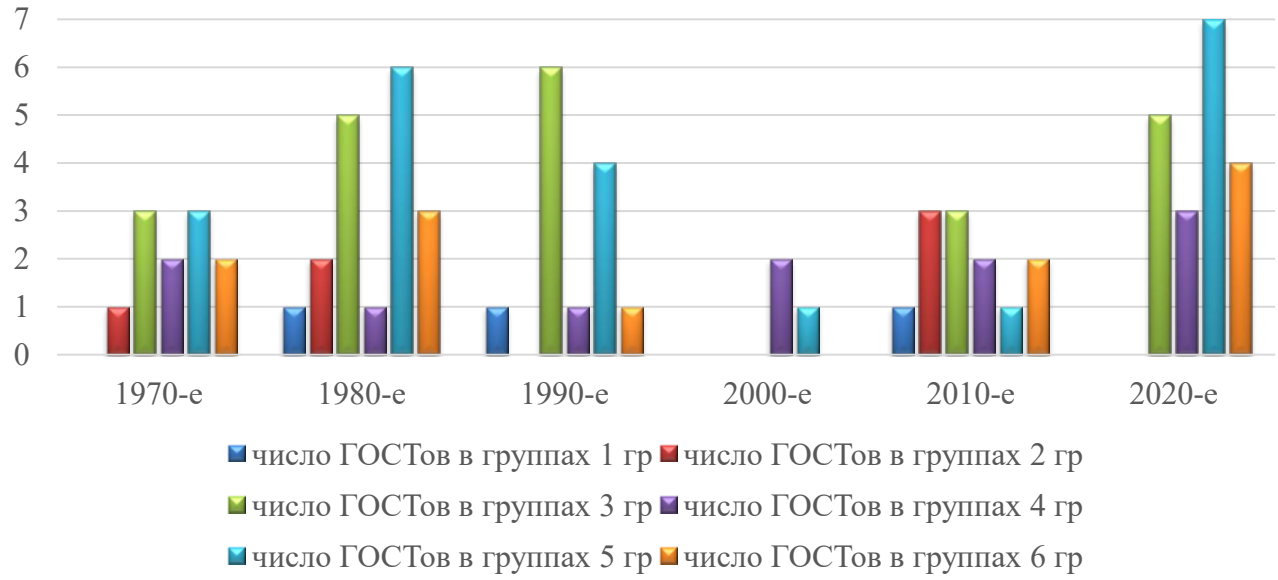



**Рисунок 2.4** – Динамика принятия нормативных документов по модифицированию и защите древесины

*Группа 3* (лидер, стабильный рост): стабильно высокая активность почти во все периоды (кроме 2000-х); в топ-2 по количеству принятых стандартов в 1970-е (3 стандарта), 1980-е (5 стандартов), 1990-е (6), 2020-е (5); единственная группа с высокой активностью в 1990-е (6); полное отсутствие в 2000-е. Это одна из самых

стабильных групп, характеризующаяся ростом в 2020-е после паузы в 2000-е.

*Группа 4* (циклическая) характеризуется умеренной активностью в принятии стандартов: 1970-е (2), 1980-е (1), 1990-е (1), 2000-е (2), 2010-е (2), 2020-е (3); относительно стабильна по активности принятия стандартов, но с колебаниями количества. Имеет циклический характер, с небольшим ростом в последние два десятилетия (2000-е, 2010-е, 2020-е) после минимума в 1980-90-е.

*Группа 5* (абсолютный лидер в пиках): высокая и нестабильная активность; лидер в 1970-е (3), 1980-е (6 – абсолютный пик группы), 2020-е (7 – абсолютный максимум группы); значительная активность в 1990-е (4) и 2010-е (1); минимум в 2000-е (1). Группа характеризуется резкими колебаниями количества принятых стандартов. Демонстрирует взрывной рост в 1980-е и особенно в 2020-е, будучи самой активной группой в эти периоды.

*Группа 6* (умеренная, с ростом в конце периода): стабильная, но не лидирующая активность в 1970-е (2), 1980-е (3), 1990-е (1), 2010-е (2); отсутствие принятых стандартов в 2000-е; значительный рост в 2020-е (4) – максимум для группы. Характеризуется умеренной стабильностью принятия стандартов с выраженным ростом в текущем десятилетии.

2000-е отличаются резким спадом стандартизации во всех группах. Причины могут быть связаны с переходным периодом в экономике/промышленности после 1990-х. 2020-е демонстрируют самый значительный подъем стандартизации за весь рассматриваемый период, особенно в группах 3, 5 и 6. Это указывает на активное обновление и развитие нормативной базы в соответствующих областях. Группы 3 и 5 являются наиболее значимыми на протяжении большей части времени (за исключением 2000-х). Группа 3 показывает стабильно высокую активность, группа 5 – выдающиеся пики. Группа 1 практически не развивается. Группа 2 характеризуется длительными периодами забвения, что может указывать на изменение приоритетов или устаревание сферы ее регулирования. Сравнение 1980-х (лидеры: гр.3, гр.5) и 2020-х (лидеры: гр.5, гр.3, гр.6) показывает, что фокус стандартизации, оставаясь на технических/производственных группах (3 и 5), расширился, включив более активное развитие группы 6. Период 2010-х можно охарактеризовать как осторожное восстановление активности после провала 2000-х, которое затем перешло

в бурный рост 2020-х.

Динамика принятия ГОСТов отражает значительные изменения в приоритетах стандартизации и внешних условиях. После глубокого кризиса 2000-х годов наблюдается мощное возрождение и развитие нормативной базы в 2020-е, особенно в ключевых технико-производственных областях (группы 3, 5), а также в группе 6. При этом некоторые группы (1, 2) остаются на периферии этого процесса.

Анализ действующих нормативных документов и вводимых в 2025–2026 гг. ГОСТов, позволил выявить ряд проблем и наметить возможные пути совершенствования нормативной базы в области модифицирования и защиты древесины строительных изделий для каждой группы (таблица 2.1).

**Проблема устаревания** обусловлена тем, что **з**начительная часть базы (особенно группы 3, 5, 6) представлена стандартами 1970–1990-х годов, не отражающими современные материалы, технологии, оборудование и требования (включая экологические). Решением может стать приоритетная плановая актуализация или отмена устаревших ГОСТов.

**Проблема дублирования и фрагментации** особенно остро проявляется в группах 3 и 5 (методы испытаний), где множество стандартов описывают схожие свойства разными, иногда устаревшими методами. Для решения этой проблемы необходима радикальная оптимизация – объединение дублирующих стандартов в современные комплексные документы (серии ГОСТ Р) и отмена неактуальных.

**Проблема устаревания** обусловлена тем, что значительная часть базы (особенно группы 3, 5, 6) представлена стандартами 1970–1990-х годов, не отражающими современные материалы, технологии, оборудование и требования (включая экологические). Решением может стать приоритетная плановая актуализация или отмена устаревших ГОСТов.

**Проблема дублирования и фрагментации** особенно остро проявляется в группах 3 и 5 (методы испытаний), где множество стандартов описывают схожие свойства разными, иногда устаревшими методами. Для решения этой проблемы необходима радикальная оптимизация – объединение дублирующих стандартов в современные комплексные документы (серии ГОСТ Р) и отмена неактуальных.

**Таблица 2.1** – Состояние, проблемы и пути совершенствования отечественной нормативной документации по модифицированию и защите древесины строительных изделий

| Группа документов | Анализ состояния | Проблемы | Пути совершенствования |
|---|---|---|---|
| **1. Основы и классификации** | Охвачены ключевые термины (ГОСТ 20022.1-90, ГОСТ 23944-80) и классификация (ГОСТ 20022.2-2018). Актуальность удовлетворительная. | Недостаточная детализация классификаций для новых видов модифицированной древесины (нано-, гибридные). Отсутствие единого документа, интегрирующего все аспекты. | Разработка комплексного стандарта «Основные положения». Актуализация классификаций с включением инновационных материалов и методов. Гармонизация терминологии с международными (ISO, EN). |
| **2. Модифицированная древесина** | **Значительный охват материалов.** Установлены ТУ для различных видов продукции (ГОСТ Р 56879-2016, ГОСТ Р 56613-2015, ГОСТ Р 54577-2011) и сырья (ГОСТ 23551-79). Стандарты на заготовки (ГОСТ 24588-81, ГОСТ 9629-81) требуют обновления. | Устаревание ряда ТУ (особенно ГОСТ 9629-81, ГОСТ 24588-81). Отсутствие стандартов на новые виды модифицированной древесины (нано-, био-). Недостаточное внимание к экологичности. | Приоритетная актуализация старых ГОСТов на заготовки. Разработка новых ТУ для инновационных материалов. Включение требований по экологической безопасности и сертификации (типа EPD). |
| **3. Методы испытаний модифицированной древесины** | **Наиболее развитая, но фрагментированная группа.** Широкий охват свойств (физико-механические, огнестойкость, влажность, токсичность). | Устаревание ряда ГОСТов: многие ГОСТы 70-90-х гг. (например, ГОСТ 13338-86, ГОСТ 21523.XX-93) не соответствуют со- | **Критическая оптимизация: о**бъединение дублирующих методов, отмена морально устаревших ГОСТов. Разработка **единого комплекса стандартов** (серии ГОСТ |

| Группа документов | Анализ состояния | Проблемы | Пути совершенствования |
|---|---|---|---|
| | Появились новые методы (2023–2025 гг.). | временным реалиям и оборудованию.<br>**Неполнота: о**тсутствуют стандартизированные методы для оценки долговечности, стойкости к УФ, биоразлагаемости. | Р) по испытаниям модифицированной древесины. Разработка недостающих методов (долговечность, УФ, биостойкость). Гармонизация с ISO, EN, ASTM. |
| **4. Средства защиты древесины** | **Охвачены основные типы защитных средств: о**гнезащита (ГОСТ Р 5927Х-2020, ГОСТ Р 53292-2009), антисептики (ГОСТ 30495-2006, ГОСТ 30495-97), пропиточные масла (ГОСТ 10835-78, ГОСТ 2770-74), покрытия (ГОСТ 33095-2014, ГОСТ 25130-82). | Устаревшие ТУ на масла (ГОСТ 10835-78, ГОСТ 2770-74).<br>Недостаток стандартов на современные экологичные и комплексные составы (огнебиозащита).<br>Отсутствие стандартов на нано- и биозащитные средства. | Актуализация стандартов на масла или их замена.<br>Разработка ТУ на современные экологичные и многофункциональные составы.<br>Создание стандартов для инновационных средств защиты (нано-, био-).<br>Усиление требований по экотоксикологии. |
| **5. Методы испытаний средств защиты** | **Весьма объемная, но неоднородная группа.** Охвачены ключевые аспекты: огнезащита (ГОСТ Р 30028.3-2022, ГОСТ 16363-98), биоэффективность (ГОСТ Р 30028.4-2022, ГОСТ 24008-80), вымываемость | **Сильное устаревание:** множество ГОСТов 70-90-х гг. (ГОСТ 18610-82, ГОСТ 9.058-75, ГОСТ 9.057-75 и др.).<br>**Дублирование/Противоречия:** несколько методов оценки биозащиты от грибов. | **Кардинальная ревизия:** отмена/замена большинства устаревших ГОСТов (особенно 70-80-х гг.).<br>**Унификация: с**оздание единых, современных стандартов на методы испытаний по ключевым |

| Группа документов | Анализ состояния | Проблемы | Пути совершенствования |
|---|---|---|---|
| | (ГОСТ Р 50241-2021, ГОСТ 16713-71), проникающая способность (ГОСТ 27014-2021), токсичность (ГОСТ 16712-95), коррозионность (ГОСТ 26544-85). | **Неполнота:** отсутствие стандартизированных ускоренных методов для оценки долговременной эффективности, методов для новых типов средств.<br>**Сложность:** многие методы (особенно биологические) длительны и трудоемки. | направлениям (огнезащита, биоэффективность, долговечность).<br>Разработка **современных ускоренных** лабораторных и инструментальных методов.<br>Разработка методов для новых средств (нано-, биопрепараты).<br>Гармонизация с международными методами (EN, OECD). |
| **6. Технологии защиты и модифицирования** | **Охвачены ключевые процессы:** пропитка (ГОСТ Р 71942-2025, ГОСТ Р 58965-2020, ГОСТ 20022.5-93), модифицирование (ГОСТ 24329-80), подготовка (ГОСТ 20022.14-84, ГОСТ 20022.3-75), безопасность (ГОСТ 12.3.034-84).<br>Важные СП по проектированию защиты (СП 516.1325800.2022, СП 28.13330.2017, СП 64.13330.2017). | **Устаревание:** ГОСТ 24329-80 (способы модифицирования), ГОСТ 20022.3-75/4-75/5-93/14-84 (технологии пропитки). **Неполнота:** отсутствие стандартов на современные технологии (термическое модифицирование ТМТ (Thermally Modified Timber), импрегнация, плазменная обработка, цифровое управление процессами).<br>**Разрозненность:** отсутствие связи между технологическими ГОСТами и СП. | Приоритетная **разработка новых стандартов** на современные технологии модифицирования и пропитки. Актуализация/замена устаревших технологических ГОСТов.<br>Разработка стандартов на автоматизацию и контроль качества процессов.<br>Усиление связи технологических стандартов с СП по проектированию и применению. |

**Проблема неполноты** связана с отсутствием стандартов на инновационные материалы (нанодревесина, гибридные композиты), современные технологии (импрегнация, автоматизация), экологичные и комплексные средства защиты, а также на методы оценки долговечности и новых свойств. Решение – разработка новых стандартов в приоритетных инновационных направлениях.

**Проблема гармонизации** проявляется в том, что база слабо гармонизирована с ведущими международными стандартами (ISO, EN, ASTM), что затрудняет экспорт/импорт и признание испытаний. Решение – активное внедрение принципов гармонизации при разработке/актуализации стандартов (принятие международных как национальных, адаптация).

**Проблема сложности и длительности методов** заключается в том, что многие методы испытаний (особенно биологические в группе 5) трудоемки и длительны. Решение может быть связано с разработкой и внедрением современных ускоренных лабораторных и инструментальных методов испытаний.

**Усиление системности –** необходимо обеспечить четкую взаимосвязь между стандартами на материалы (группа 2), методы их испытаний (группа 3), средства защиты (группа 4), методы их испытаний (гр. 5), технологии применения (группа 6) и требованиями СП по проектированию и эксплуатации (группа 6). Решение – разработка сквозных технических комитетов и программ стандартизации, охватывающих всю цепочку.

Данный анализ показывает, что, несмотря на значительный объем нормативной базы, она требует масштабной модернизации, оптимизации и дополнения для эффективного регулирования быстро развивающегося рынка модифицированной и защищенной древесины в строительстве.

Гармонизация нормативных документов в области модифицирования и защиты древесины строительных изделий – чрезвычайно сложный процесс именно из-за высокой междисциплинарности объекта и охватываемых вопросов. Сложности возникают на стыке интересов, компетенций и требований множества специалистов.

**Строительные материаловеды** фокусируются на общих свойствах материалов, долговечности, совместимости с другими стройматериалами, технологичности обработки и монтажа. Их интересуют параметры прочности, деформативности,

стабильности размеров (ГОСТ Р 55657-2013, ГОСТ Р 71406-2024, ГОСТ Р 25579-83).

**Специалисты по древесине (деревообработчики, технологи деревообработки)** глубоко понимают специфику древесины как материала (породы, анизотропия, гигроскопичность), процессы ее модифицирования (термическая, пропитка – ГОСТ Р 24588-80), требования к сырью (ГОСТ 23551-79) и заготовкам (ГОСТ 9629-81, ГОСТ 24588-81).

**Специалисты по пожарной безопасности** требуют высокой и предсказуемой огнезащитной эффективности покрытий и пропиток (ГОСТ Р 59271-2020, ГОСТ Р 59274-2020, ГОСТ Р 59270-2020, ГОСТ 16363-98, ГОСТ Р 30028.3-2022), оценки токсичности продуктов горения (ГОСТ 30567-98), методов испытаний (ГОСТ 24617-81). Их требования часто конфликтуют с экологическими или технологическими.

**Проектировщики и конструкторы** нуждаются в четких, однозначных и стандартизированных расчетных характеристиках (прочность на сжатие/растяжение/изгиб, модули упругости – ГОСТ Р 55657-2013, ГОСТ Р 21523.7-87, ГОСТ Р 21523.8-93, ГОСТ Р 21523.9-87), данных о долговечности, поведении в условиях эксплуатации (влажность, температура) для надежного расчета узлов и конструкций (СП 64.13330.2017). Им критически важна согласованность данных между разными стандартами.

**Химики и технологи защиты древесины** (полимерщики, специалисты по реологии и т.д.) разрабатывают составы для пропитки (ГОСТ Р 58965-2020, ГОСТ 20022.5-93, ГОСТ 2770-74, ГОСТ 10835-78), огнезащиты, антисептирования. Их интересуют механизмы действия, глубина проникновения (ГОСТ Р 27014-2021), стойкость к вымыванию (ГОСТ Р 50241-2021, ГОСТ 16713-71), совместимость компонентов, технологические параметры нанесения (ГОСТ Р 71942-2025, ГОСТ 20022.4-75). У специалистов данного научного направления терминология и методы оценки эффективности специфичны.

**Биологи и микологи** оценивают эффективность защиты от биоповреждений – грибов (деревоокрашивающих, плесневых, дереворазрушающих базидиомицетов – ГОСТ 28184-89, ГОСТ 24008-80, ГОСТ Р 30028.4-2022), насекомых, термитов (ГОСТ 9.058-75), морских древоточцев (ГОСТ 15155-2025). Они разрабатывают и

валидируют биологические методы испытаний (ГОСТ 18610-82), которые сложно стандартизировать и увязать с химическими или физическими параметрами.

**Экологи и гигиенисты** требуют оценки экологической безопасности защитных средств (токсичность для человека – ГОСТ 16712-95, окружающей среды, биоразлагаемость), минимизации вымываемости вредных компонентов (ГОСТ Р 50241-2021), ограничения применения опасных веществ (креозот, некоторые антипирены). Их требования часто вступают в противоречие с требованиями пожарных и химиков.

**Коррозионисты** оценивают влияние защитных составов на металлические крепежные элементы (ГОСТ 26544-85), что критично для конструкций.

**Стандартизаторы и метрологи** обеспечивают корректность формулировок, непротиворечивость требований и методов испытаний *между разными стандартами*, прослеживаемость измерений, валидацию экспресс-методов (ГОСТ Р 50241-2021, ГОСТ Р 30028.3-2022, ГОСТ Р 30028.4-2022).

**Основные сложности гармонизации**, вытекающие из этой междисциплинарности, можно свести к следующим положениям.

**1. Конфликт требований –** требования разных дисциплин часто противоречат друг другу. Например:

**Пожарные ⇔ экологи:** самые эффективные антипирены могут быть токсичны или стойки в окружающей среде. Экологи требуют их запрета/ограничения, пожарные – высокой эффективности.

**Биологи ⇔ химики/технологи:** глубокая пропитка обеспечивает лучшую биозащиту, но может быть технологически сложной или негативно влиять на прочность. Биологические методы испытаний долгие, технологи нуждаются в экспресс-методах (которые биологи могут считать недостаточно точными).

**Проектировщики ⇔ материаловеды/технологи:** проектировщикам нужны консервативные, гарантированные значения прочности. Новые модифицирующие составы/пропитки могут изменять свойства непредсказуемо, требуя длительных натурных испытаний для подтверждения характеристик, на которые можно рассчитывать.

**2. Разная терминология и методология** – каждая дисциплина имеет свою устоявшуюся терминологию и методы исследования/испытаний. Согласование

единых терминов (ГОСТ 20022.1-90, ГОСТ 23944-80, ГОСТ Р 58561-2019) и, главное, взаимоприемлемых, воспроизводимых и сопоставимых методов испытаний (особенно для комплексных свойств, таких как долговечность или огнезащитная эффективность) – многоступенчатая и многогранная задача. Экспресс-методы (ГОСТ Р 50241-2021, ГОСТ Р 30028.3-2022 и т.д.) часто вызывают споры об их адекватности «классическим» методам.

**3. Сложность объекта.** Древесина – природный, неоднородный, анизотропный, гигроскопичный материал. Ее свойства сильно зависят от породы, места произрастания, направления волокон, начальной влажности. Модифицирование и пропитка еще больше усложняют картину. Разработать универсальные стандарты, адекватно описывающие поведение *всех* видов модифицированной/защищенной древесины во *всех* условиях, практически невозможно. Требуется сложная классификация по типам модифицирования, породам, условиям эксплуатации (ГОСТ 20022.2-2018, ГОСТ Р 70483.1-2023).

**4. Динамика развития.** Постоянно появляются новые модифицирующие технологии, защитные составы, методы испытаний. Нормативная база всегда отстает от практики. Гармонизация – длительный процесс согласований, а к его завершению технологии могут устареть.

**5. Ведомственная разобщенность.** Разработка и утверждение стандартов часто курируются разными ведомствами (Росстандарт, Минстрой, МЧС) и техническими комитетами по стандартизации (ТК), имеющими свою специфическую направленность. Координация между ними затруднена.

**6. Объем и взаимосвязь документов.** Как видно из списка, нормативных документов очень много (ГОСТы, ГОСТ Р, СП), и они тесно переплетены. Изменение одного стандарта (например, метода испытаний) требует пересмотра всех стандартов (технических условий, классификаций), которые на него ссылаются, чтобы сохранить непротиворечивость системы. Это гигантская работа.

**7. Баланс между детализацией и универсальностью.** Слишком детальные стандарты становятся негибкими и быстро устаревают. Слишком общие – не дают четких указаний для практиков и проектировщиков, оставляя место для разночтений.

Гармонизация нормативной документации для модифицированной и защищенной древесины – это непрерывный и сложный процесс поиска консенсуса между множеством дисциплин, каждая со своими целями, языком, методами и требованиями. Ключевые вызовы – разрешение объективных конфликтов требований (огнезащита/экология, эффективность/технологичность), унификация терминологии и методов испытаний, учет природной сложности древесины и влияния на нее различных обработок, а также координация усилий множества ведомств и экспертных сообществ в условиях быстрого развития технологий. Успешная гармонизация критически важна для безопасного, долговечного и экологичного использования древесины в современном строительстве.

Таким образом, существующая нормативная база по защите и модифицированию строительной древесины, несмотря на свой объем, перестала в полной мере отвечать динамично развивающимся технологиям и требованиям рынка. Ее масштабная, планомерная и системная модернизация, направленная на ликвидацию устаревших норм, устранение дублирования и фрагментации, восполнение пробелов в регулировании инноваций и гармонизацию с международными стандартами, является необходимым условием для обеспечения конкурентоспособности, качества, долговечности и экологической безопасности российского деревянного домостроения в настоящем и будущем. Только обновленная, логичная и полная система стандартов сможет эффективно поддерживать растущую роль древесины как ключевого экологичного, высокотехнологичного и возобновляемого строительного материала.

## 2.3 Проблемы и пути повышения эффективности использования лигноцеллюлозного сырья в производстве строительных материалов[4]

По данным мировой статистики в последние десятилетия отмечается бурный рост использования лигноцеллюлозного (растительного) сырья в производстве строительных материалов. Согласно общемировым тенденциям за 2013–2023 гг.

[4] Данные, представленные в подразделе, отражены в работе: **Степина И.В.**, Строкова В.В., Ильина В.В. Проблемы и пути повышения эффективности использования растительного сырья в производстве строительных материалов // Строительные материалы. 2025. № 10. С. 49-54. DOI: 10.31659/0585-430X-2025-840-10-49-54

отмечается рост рынка древесных материалов: объем рынка инженерной древесины (CLT, LVL, клееный брус) вырос на ~45–60% за 10 лет [363, 364]; производство CLT (кросс-ламинированных панелей) увеличилось в 3–4 раза благодаря спросу на многоэтажное деревянное строительство (Европа, Северная Америка). В области производства плитных материалов отмечается годовой рост рынка OSB-плит примерно на 4–6%, особенно в США и Китае; производство ДСП и МДФ стабилизировалось в ЕС, но выросло в Азии на ~20% [365]. На рынке биокомпозитов также отмечается рост производства, например, ежегодный прирост рынка древесно-полимерных композитов (ДПК) составлял ~8–10%, достигнув $5–6 млрд к 2023 г. [366]. Использование целлюлозной ваты (эковаты) в Европе выросло на ~30% за десятилетие из-за энергоэффективных стандартов [365].

Ключевыми драйверами роста при этом являются: «зеленое» строительство (сертификаты BREEAM, LEED стимулируют использование биоразлагаемых материалов); государственные программы (в ЕС проекты типа «New European Bauhaus» поддерживают деревянное строительство); урбанизация (быстрое возведение деревянных многоэтажек (например, 18-этажный дом в Норвегии)). Древесина как углеродно-нейтральный материал становится основой ESG-стратегии – принцип управления и развития компании, основанный на трех базовых факторах. Эти факторы и образуют аббревиатуру ESG: Environment (экология и окружающая среда), Social (социальное развитие), Governance (корпоративное управление).

Согласно отечественной статистике, в России ежегодно используется примерно 130 млн м³ необработанной древесины (рисунок 2.5), из которых 25–30% (20–25 млн м³) направляется в строительство [367]. Доля деревянного жилья в сельской местности составляет 60–70%; в городах примерно 7–10% нового жилья возводится с использованием древесных материалов (преимущественно каркасные дома и дома из клееного бруса) [368]. Важно отметить, что Россия экспортирует примерно 40 млн м³ круглого леса и пиломатериалов ежегодно, но только ~15% перерабатывается в высокотехнологичные строительные материалы [369]. Проблемой является то, что в России сохраняется низкая доля глубокой переработки древесины, что ограничивает ее применение в современных конструкциях, таких как деревянное домостроение, производство инновационных материалов или биохимических продуктов.

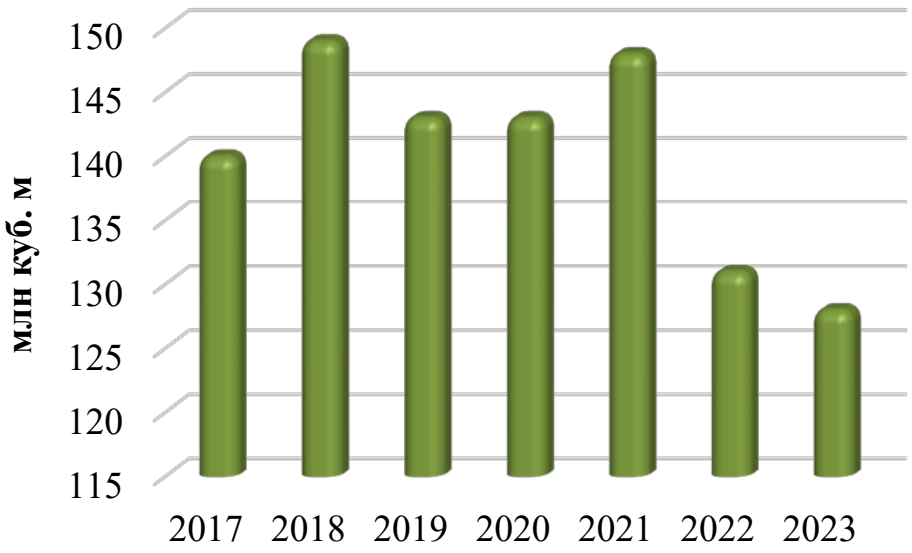



**Рисунок 2.5** – Объемы производства необработанных лесоматериалов по данным Росстата (https://rosstat.gov.ru)

Ключевые аспекты обозначенной проблемы состоят в следующем. Сырьевая ориентация экспорта: Россия, обладая 20% мировых запасов древесины, экспортирует преимущественно необработанный кругляк. Доля необработанной древесины в структуре экспорта достигает 30%, тогда как, например, в Финляндии или США аналогичный показатель близок к нулю [370, 371]. Это приводит к потере добавленной стоимости: доход с 1 м³ леса в России составляет 64–67 долларов США, а в Финляндии – 470 [370, 372].

Недостаток инфраструктуры и логистики, например, низкая протяженность лесных дорог. Протяженность дорог на 1000 га лесного фонда в России – 1,4 км, тогда как в Финляндии – 90 км. Это затрудняет доступ к удалённым лесным массивам, где сосредоточены основные ресурсы [370, 371]. Энергозатраты: многие предприятия зависят от внешних источников энергии, что увеличивает себестоимость продукции. Модернизация требует перехода на автономные энергоустановки, но инвестиции в такие проекты ограничены [370].

И самое главное – это устаревшие технологии переработки и модифицирования растительного сырья. Сюда же относится использование устаревшего оборудования – большинство заводов используют оборудование, не способное перерабатывать низкосортную древесину и отходы. Например, только 15 % древесины в России подвергается глубокой переработке, тогда как в Финляндии – почти 100%

[370, 372]. До 74% лиственной древесины (например, осины) классифицируется как низкокачественная, но её переработка требует современных технологий, таких как производство технологической щепы или древесных плит [373, 374].

Обозначенные проблемы обуславливают ряд негативных последствий как для экологии – непереработанные отходы (ветви, сучья, опилки) составляют до 30% от заготовленной древесины, что увеличивает нагрузку на экосистемы, так и для строительной отрасли – отсутствие переработки приводит к дефициту и завышенной стоимости специализированных материалов, таких как клееный брус или модифицированная древесина, необходимых для энергоэффективного строительства.

Пути решения обозначенных проблем могут быть следующие. Во-первых – это государственная поддержка отрасли: внедрение нацпроектов, как в Финляндии, где инвестиции в деревоперерабатывающую промышленность удвоили показатели за десятилетие [370]. Во-вторых – инфраструктурные инвестиции: строительство лесных дорог и логистических хабов, например, в рамках проекта ФГИС ЛК, который переведёт управление лесами в цифровой формат в 2025 году [375]. И в-третьих – это развитие научных направлений, связанных с переработкой и модифицированием растительного сырья для создания эффективных строительных материалов, т.к. строительная отрасль является основным потребителем древесного сырья.

При использовании растительного сырья в производстве лигноцеллюлозных строительных материалов (ЛЦСМ) для пролонгирования срока службы строительных изделий необходимо устранить природные недостатки исходного сырья такие как, например, гигроскопичность, низкая биостойкость, горючесть, деформации при изменении влажности. Химическое модифицирование является эффективным способом повышения стойкости ЛЦСМ к действию биотических и абиотических факторов внешней среды.

Анализ основных проблем, возникающих при производстве и эксплуатации строительных материалов на основе растительного сырья, позволил выявить следующие способы повышения их эффективности путем физико-химического модифицирования (рисунок 2.6).

| ПРОБЛЕМЫ | ПРИЧИНЫ | РЕШЕНИЯ |
|---|---|---|
| Неравномерность пропитки и модифицирования | Анизотропная структура древесины | Предварительная обработка поверхности для улучшения проницаемости |
| Ухудшение механических свойств после обработки | Снижение прочности на изгиб и ударной вязкости из-за деструкции целлюлозы и лигнина | Использование комбинированных методов обработки, ЭОМ |
| Высокая стоимость и неэкологичность модифицирующих составов | Многие эффективные пропитки токсичны и требуют утилизации отходов | Применение биополимеров и природных смол, БАС, рециклинг отходов модификации |
| Несовместимость с другими строительными материалами | Модифицированная древесина может хуже склеиваться из-за снижения поверхностной активности или выделения остаточных химикатов | Поверхностная активация (плазма, коронный разряд), использование БАС |
| Низкая долговечность модифицированных материалов | Старение древесины под УФ-излучением | *Введение фотостабилизирующих добавок*, использование ЭОМ |
| Вымываемость модификаторов | Низкое сродство к гидроксилированным подложкам | Использование ЭОМ |
| Отсутствие химического взаимодействия с компонентами ЛУК | Отсутствие функциональных групп в составе модификаторов | Использование функциональных ЭОМ |
| Гидролитическая нестабильность связей модификаторов с ЛУК | Гидролиз образующихся химических связей модификаторов с подложкой | Формирование гидролитически устойчивых химических связей ЭОМ с подложкой |
| Повышенная гидрофильность и влажность | Наличие сильно полярных групп в составе привитых модификаторов | Использование ЭОМ с низкой полярностью |
| Ухудшение качества поверхности подложки | Избыток солей вызывает коробление и растрескивание | «Мягкое модифицирование» с использованием низких концентраций ЭОМ |
| Коррозия металлических креплений | Повышение электропроводности среды | Использование ЭОМ с низкой электропроводностью |
| Ухудшение внешнего вида из-за высолообразования | Применение неорганических модификаторов | Использование ЭОМ |

**Рисунок 2.6** – Проблемы и способы повышения эффективности использования лигноцеллюлозных строительных материалов путем модифицирования растительного сырья (ЭОМ – элементорганические модификаторы; БАС – боразотные соединения; ЛУК – лигно-углеводный комплекс)

**Неравномерность пропитки и модифицирования.** Древесина имеет анизотропную структуру, что затрудняет равномерное распределение модифицирующих составов (пропиток, полимеров, наночастиц). Особенно сложно обрабатывать плотные породы (дуб, ясень) и зрелую древесину с низкой пористостью [376, 377].

Решением данной проблемы может стать предварительная обработка поверхности для улучшения проницаемости, например, механическая активация (фрезерование, перфорация) увеличивает площадь контакта с пропитками; вакуумная пропитка под давлением (ВДП) обеспечивает глубокое проникновение составов [378]; биологическая предобработка ферментами (ксиланазы, липазы), которые разрыхляют клеточные стенки [379]; улучшение проницаемости древесины с помощью микроволновой и плазменной обработки [380] или использование наночастиц и коллоидных систем (наночастицы $SiO_2$, $TiO_2$ и ZnO лучше проникают в клеточную структуру и обеспечивают более равномерное распределение) [381].

**Ухудшение механических свойств после обработки.** Некоторые методы (термическая модификация, кислотная обработка) могут снижать прочность на изгиб и ударную вязкость из-за деструкции целлюлозы и лигнина [382, 383]. В этом случае решением может стать использование комбинированных методов обработки, например, термообработка плюс пропитка полимерами (например, фурановыми смолами) сохраняет прочность; ацетилирование (замена гидроксильных групп на ацетильные) снижает гигроскопичность без значительной потери прочности [384, 385], а также использование эластичных модификаторов (полиуретановые и эпоксидные пропитки компенсируют хрупкость после термообработки) [386, 387]. В работах [54, 388] показано, что элементорганические модификаторы (ЭОМ) не снижают прочность древесины.

**Высокая стоимость и неэкологичность модифицирующих составов.** Многие эффективные пропитки (на основе фенолформальдегидных смол, солей меди) токсичны и требуют утилизации отходов [389, 390]. Альтернативы (на основе растительных масел, силикатов) часто менее эффективны. Применение биополимеров и природных смол, таких как лигнин, танины, крахмал и растительные масла (льняное, тунговое) как альтернатива синтетическим смолам [391, 392]; рециклинг отходов

модификации – использование побочных продуктов (гидролизный лигнин, пиролизные смолы) для новых пропиток [393, 394] способствуют преодолению этой проблемы. Использование недорогих боразотных соединений (БАС) для модифицирования ЛЦСМ позволяет снизить стоимость этого процесса [395].

**Проблемы совместимости с другими строительными материалами.** Модифицированная древесина может хуже склеиваться из-за снижения поверхностной активности или выделения остаточных химикатов [396]. Решением может выступать поверхностная активация (плазма, коронный разряд), а также применение для модифицирования БАС – это улучшает адгезию клеев и покрытий [397-400].

**Низкая долговечность модифицированных материалов.** Некоторые методы модифицирования (например, обработка щелочами) могут ускорять старение древесины под УФ-излучением [401]. Для предотвращения этого необходимо вводить в состав модификаторов фотостабилизирующие добавки (УФ-блокеры) – нано-$TiO_2$, ZnO, лигнин-полимерные покрытия [402, 403]. В работе [404] показано, что при использовании для модифицирования ЛЦСМ ЭОС обеспечивается долговечный защитный эффект.

**Вымываемость неорганических модификаторов.** Низкое сродство неорганических модификаторов к гидроксилированным лигноцеллюлозным подложкам приводит к их вымыванию и сокращению срока защиты. Решение: использование элементорганических модификаторов (ЭОМ), таких как фосфор- (ФОС) и кремнийорганические соединения (КОС), формирующих гидролитически устойчивые связи. Исследования Evans P.D. (2019), Покровской Е.Н. и соавторов (2010, 2020) показали, что фосфорорганические соединения образуют ковалентные связи с целлюлозой, обеспечивая устойчивость к экстракции водой [405-407]. Работы Mai C. et al. (2004) и Котеневой И.В. (2008) подтвердили, что силанольные группы кремнийорганических соединений взаимодействуют с гидроксильными группами лигнина, повышая стабильность покрытий [408, 409].

**Отсутствие химического взаимодействия модификаторов с компонентами ЛУК.** Неорганические модификаторы из-за отсутствия функциональных групп в их составе не взаимодействуют с лигно-углеводным комплексом (ЛУК). Решение: применение ЭОМ с функциональными группами, способными к химиче-

скому связыванию. Работа Алиевой А.П. (2021) продемонстрировала, что эпоксидные модификаторы образуют связи с лигнином, улучшая адгезию [410]. В исследовании Баранова О.В. и соавторов (2020) использовались силанольные группы в ЭОМ для взаимодействия с полисахаридами ЛУК [411].

**Гидролитическая нестабильность связей модификаторов с ЛУК.** Связи, образуемые неорганическими модификаторами, разрушаются под действием воды. Решение: ЭОМ формируют устойчивые к гидролизу связи (например, Si-O-C). Исследование Abel M. L. с соавторами (2006) показало, что силановые покрытия сохраняют целостность после гидролиза [412]. Зарубежная работа Wang M. и соавторов (2020) подтвердила стабильность фосфатных связей в условиях высокой влажности [413].

**Повышение гидрофильности и влажности.** Неорганические модификаторы увеличивают водопоглощение за счет полярных групп. Решение: ЭОМ с низкой полярностью (например, на основе бор-азотных соединений). В работе Baysal E. и соавторов (2006) гидрофобные боратные модификаторы снизили водопоглощение ЛЦСМ на 40% [414]. Исследование Cappelletto E. и соавторов (2013) продемонстрировало эффективность алкилсиланов в блокировании капиллярной конденсации [415].

**Ухудшение качества поверхности подложки**. Избыток солей вызывает коробление и растрескивание древесины. Решение: «мягкое модифицирование» с использованием низких концентраций ЭОМ. Работа [416] показала, что растворы ФОС сохраняют прочность ЛЦСМ при снижении биокоррозии. Исследование Ya. Xie и соавторов (2013) подтвердило, что умеренная модификация кремнийорганическими соединениями не влияет на механические свойства [417].

**Коррозия металлических креплений.** Неорганические модификаторы повышают электропроводность среды. Решение: гидрофобные ЭОМ на основе кремнийорганических соединений (КОС) блокируют проникновение воды [418]. Работа Ding Z. и соавторов (2022) показала, что силиконовые покрытия снижают скорость коррозии [419].

**Ухудшение внешнего вида из-за высолообразования.** Неорганические модификаторы образуют высолы на поверхности модифицированной древесины.

ЭОМ не вызывают кристаллизацию солей и таким образом препятствуют высолообразованию. В исследовании [420] составы на основе БАС сохранили естественную текстуру древесины. Работа [421] подтвердила отсутствие высолов на поверхности древесины при использовании для модифицирования поверхности органосиланов.

Таким образом, в процессе физико-химического модифицирования растительного сырья используют различные классы химических соединений (рисунок 2.7), из всего многообразия которых необходимо выделить элементорганические соединения (ЭОС) как модификаторы широкого спектра действия, позволяющие решить практические все проблемы, возникающие при производстве и эксплуатации ЛЦСМ (см. рисунок 2.6).

**Рисунок 2.7** – Классификация модификаторов для производства ЛЦСМ по химическому составу

Применение элементорганических модификаторов демонстрирует значительный потенциал для повышения эффективности модифицирования лигноцеллюлозных строительных материалов с целью пролонгирования срока службы строительных изделий на их основе за счет обеспечения долговечной био- и термостойкости ЛЦСМ. Российские исследования акцентируют внимание на разработке составов на основе ФОС, КОС и БАС, тогда как зарубежные работы расширяют понимание механизмов взаимодействия ЭОМ с компонентами лигно-углеводного комплекса древесины. Перспективным направлением является комбинирование разных типов модификаторов для достижения синергетического эффекта.

## 2.4 Анализ деградации древесины во времени[5]

В рамках исследований, предваряющих разработку вопросов химической защиты, было изучено изменение структурных характеристик и компонентного состава незащищённой древесины в зависимости от времени её службы. Для этого применялась древесина сосны, отобранная из внутренних помещений памятников деревянной архитектуры с разным сроком эксплуатации (до 500 лет): Успенского собора Кирилло-Белозерского монастыря (1493 г.); Колокольни в деревне Кулига Красноборского района Архангельской области (1600 г.); Ильинской церкви в Белозерске (1699 г.); Преображенского собора в Белозерске (1790 г.); дома Толстых в Калуге (1870 г.); Преображенской церкви на острове Кижи в Карелии (1700 г.); летнего дворца-усадьбы Останкино в Москве (1750 г.). Контрольную группу составили образцы неэксплуатировавшейся древесины [422, 423].

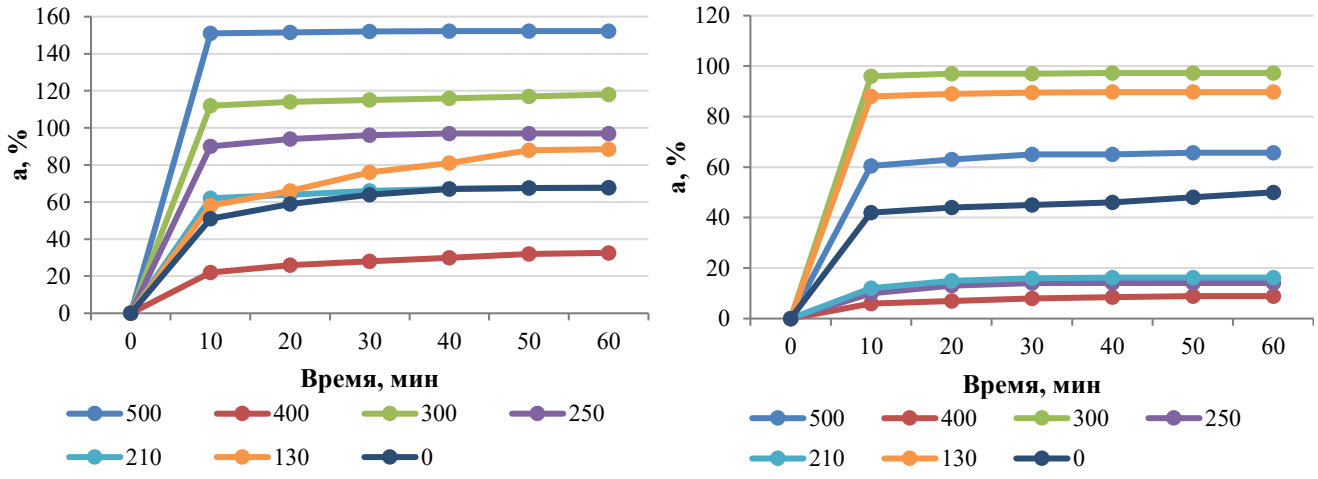
Экспериментальные данные (рисунок 2.8), полученные методом изотермической сорбции [424], свидетельствуют, что для всех образцов наблюдается типичная для сорбционных процессов зависимость: быстрое начальное поглощение в первые минуты, затем постепенное замедление и выход на плато (равновесное состояние).

[5] Данные, представленные в подразделе, отражены в работе: Покровская Е.Н., **Котенева И.В.** Изучение древесины памятников деревянного зодчества // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2003. – № 2-3. – С. 23-27.

Однако форма кривых и равновесные значения существенно различаются в зависимости от сорбата и длительности предварительной эксплуатации древесины.

Учитывая, что вода – полярный сорбат и сорбируется преимущественно на гидроксильных группах целлюлозы и гемицеллюлоз, а также конденсируется в макропорах и капиллярах (> 50 нм) за счёт поверхностного натяжения, а бензол – неполярная молекула, его адсорбция на древесине происходит за счёт дисперсионных взаимодействий с ароматическими фрагментами лигнина, а также в микропорах и мезопорах (2–50 нм), где действуют усиленные адсорбционные потенциалы, то характер кинетических кривых может дать представление об изменении структуры древесного композита в процессе длительной эксплуатации [425, 426].

В процессе эксплуатации лигнин частично окисляется, деполимеризуется с образованием жёсткого микропористого каркаса, гидрофобность поверхности растёт. Кроме того, вымывание смол и экстрактивных веществ открывает поры, ранее недоступные для бензола. Этими объясняется рост количества сорбированного бензола древесиной, эксплуатирующейся 300-500 лет (рисунок 2.8) [422, 423].




*а)* *б)*

**Рисунок 2.8** – Кинетические кривые сорбции: *а* – воды; *б* – бензола древесиной различной длительности эксплуатации (лет)

По данным ИК-спектрометрии (рисунок 2.9) длительная эксплуатация древесины (особенно 500 лет) приводит к уменьшению интенсивности полос поглощения С–Н (область 2800–3000 $см^{-1}$) и О–Н (область 3200–3600 $см^{-1}$), что связано с деградацией целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина с потерей гидроксильных и алкильных групп [427].

Среди образцов 300 – 500 лет прослеживается общий тренд в области 3200–3600 $см^{-1}$: чем старше древесина, тем выше пропускание (500 > 400 > 300Б ≈ 210). Однако образец 300 лет из Кижи показывает аномально низкое пропускание (0,14), сравнимое с 210-летним. Это может быть связано с различными условиями эксплуатации (влажность, доступ кислорода, биоповреждения) или породой древесины.

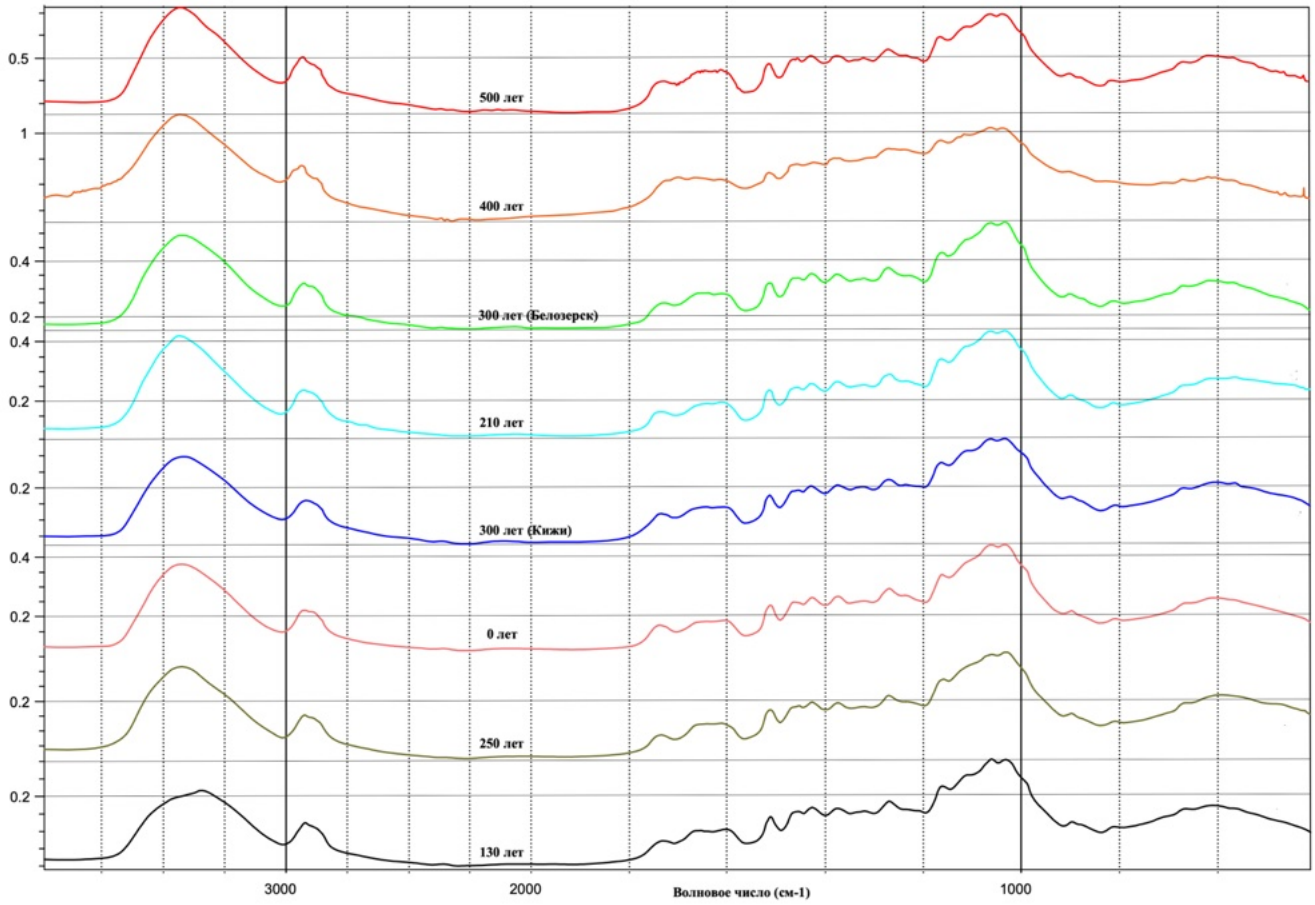



**Рисунок 2.9** – ИК-спектры древесины сосны различной длительности эксплуатации

Анализ изменения компонентного состава древесины сосны (целлюлоза определялась азотно-спиртовым методом, лигнин – методом с 72%-ной серной кислотой (модификация ВНПОБумпрома), пентозаны – модифицированным бромид-броматным методом [428]) показал, что длительная эксплуатация (вплоть до 500 лет) приводит к постепенному накоплению целлюлозы (с 57% до 64%) и снижению доли лигнина (с 38% до 31%), а также снижение доли пентозанов практически до 0%, рисунок 2.10. В то же время начальный период (0 – 250 лет) отражает активи-

зацию биохимических и гидролитических процессов – происходит частичная деградация целлюлозы и накопление лигнина, рисунок 2.10.

Однако к 500 годам формируется устойчивый тренд: древесина становится более обогащённой целлюлозой и обеднённой лигнином. Это важно учитывать при оценке механических свойств, биостойкости и химической переработки исторической древесины [422, 423].

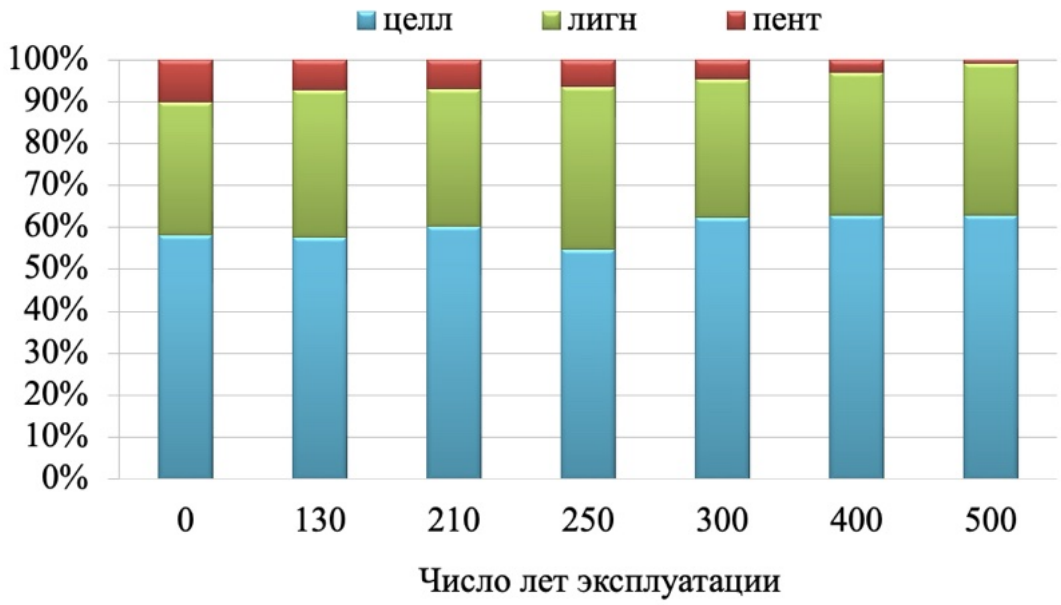



**Рисунок 2.10** – Компонентный состав древесины (в % по массе) различной длительности эксплуатации

Феноменологическая модель деградации древесины сосны во времени заключается в последовательном протекании следующих процессов: медленная деструкция, характеризующаяся постепенным гидролизом гемицеллюлоз под действием влаги и микробиоты и, как следствие, ростом пористости; критическое снижение содержания пентозанов, приводящее к потере опоры для целлюлозных фибрилл, их деструкции и резкому увеличению объема пор и капилляров.

Схему процесса можно представить следующим образом: постепенный гидролиз пентозанов → рост объема пор и капилляров → усиление сорбции влаги → ускорение гидролиза пентозанов → деградация целлюлозы (рисунок 2.11).

Для количественного описания процессов сорбции [54, 429, 430] использовался аппарат для описания релаксационных связей в полимерах, развитый в рабо-

тах [431, 432, 433]. Согласно цитированным работам, процессы сорбции происходят не только путем заполнения отдельных пор молекулами сорбата, но и вызывают конформационные перестройки макромолекул, т.е. сопровождаются релаксационными процессами. В результате коэффициент диффузии изменяется в ходе самого процесса [423].

**Рисунок 2.11** – Схема процесса деградации древесины в процессе длительной эксплуатации

Связывая скорость диффундирующей молекулы с силой, действующей на нее, авторами [432, 433] были получены следующие соотношения для описания кинетики сорбционных процессов (2.3), (2.4).

$$\frac{M(t)}{M\infty} = \frac{\int_0^t T_1*}{\int_0^\infty T_1*(t)} \frac{(t)dt}{dt}; \qquad (2.3) \qquad \frac{M(t)}{M\infty} = \frac{\int_0^t T_2*(t)dt}{\int_0^\infty T_2*(t)dt}; \qquad (2.4)$$

где: $M(t)$ – масса сорбированного вещества за время (t);

$M\infty$ – равновесная масса сорбированного вещества, которое имеет место при $t$, стремящимся к бесконечности;

$T^*(t)$ – переменная часть ядра.

$$T_1^*(\tau) = -\frac{S_0}{K_Б m_1}\left\{\frac{1}{\left[\frac{1}{(1+k*\tau/\beta)^\beta} - \alpha_0\right] ln\left[\frac{1}{(1+k*\tau/\beta)^\beta}\right] + \left[1 - \frac{1}{(1+k*\tau/\beta)^\beta}\right]}\right. \qquad (2.5)$$

$$\left. \rightarrow \frac{1}{ln\left[1-\frac{1}{(1+k*\tau/\beta)^\beta}\right]} - \frac{1}{ln\, 0.5}\right\},$$

где: $S_0$ – начальная энтропия системы;

$K_Б$ – константа Больцмана;

$m_1$ – число релаксантов в системе, которые взаимодействуя друг с другом осуществляют перестройку структуры полимерного тела [432, 433].

Под релаксантами подразумеваются различные неоднородности структуры, микрополости и другие дефекты, которые, взаимодействуя друг с другом в ходе сорбционного процесса, приводят к возникновению микроструктуры другого типа, например, слияние нескольких микрополостей в одну и т.д. Скорость взаимодействия релаксантов определяется уравнением (2.6) [432, 433]:

$$k^* = kC_0^{n-1}\,, \tag{2.6}$$

где: $k^*$ – константа скорости взаимодействия релаксантов, которое описывается уравнением реакции $n$-ного порядка [432, 433]:

$$\frac{dC}{d\tau} = kc^n, \tag{2.7}$$

где: $C$ – текущая концентрация релаксантов;

$n$ – порядок реакции, который может быть и дробным;

$\tau$ – текущее время, которое пробегает значения от 0 до Т;

$\beta$ – величина, связанная с порядком реакции $n$:

$$\beta = \frac{1}{n-1}. \tag{2.8}$$

$T_2^*(\tau)$ – переменная часть ядра:

$$T_2^*(\tau) = \frac{S_0}{K_Б m_2}\left[\frac{1}{a\tau^\nu\, ln\, a\,\tau^\nu + (1-a\tau^\nu)\, ln(1-a\tau^\nu)} - \frac{1}{ln\, 0.5}\right] \tag{2.9}$$

где: $K_Б$ – константа Больцмана,

$m_2$ – количество неоднородностей в материале, ответственных за диффузионный механизм сорбции,

$a$ – константа материала, связанная с долей релаксантов соотношением:

$$1-\alpha = a\tau^{b/2}\,, \tag{2.10}$$

которое получено при анализе случайного блуждания частиц на решетке. Если величина $b$=1, то соотношение (2.11) соответствует фиковской диффузии [432, 433]:

$$1-\alpha = \frac{4}{l}\left(\frac{D\tau}{\pi}\right)^{1/2}, \tag{2.11}$$

где: $l$ – размер образца;

$D$ – коэффициент диффузии.

Соотношение уравнений (3) и (4) нуждается в некотором пояснении. Уравнение (3) получено в предположении, что лимитирующей стадией процесса сорбции является скорость взаимодействия релаксантов друг с другом. Однако лимитирующей стадией процесса может быть диффузия молекул сорбата в материале, и если диффузия происходит с меньшей скоростью, чем взаимодействие релаксантов, то в этом случае процесс сорбции лимитируется диффузионными процессами и ядро (4) должно лучше описывать процесс сорбции, чем ядро (3) [432, 433].

Анализ сорбционных процессов был проведен в данной работе с помощью ЭВМ-программы, разработанной в ИНЭОС РАН совместно с компьютерной фирмой Million Zillion Software Company. Данная часть программы, предназначенная для описания релаксационных процессов и процессов сорбции в полимерах, построена следующим образом. В память ЭВМ заносятся все значения интегралов:

$$\int_0^T = T_1^*(\tau)\, d\tau; \qquad (2.12) \qquad \int_0^T = T_2^*(\tau)\, d\tau; \qquad (2.13)$$

при различных значениях кинетических параметров процесса $k^*$, $\beta$, $\alpha$, $\gamma$.

При занесении экспериментальных данных в компьютер, проводится анализ методом наименьших квадратов качества аппроксимации кривых сорбции по уравнениям (3) и (4). При этом компьютер выбирает те значения пар параметров, для которых коэффициент корреляции ($r$) является максимальным. Если $r$ для одной и той же кривой сорбции является наибольшим при описании сорбционного процесса одним из ядер (3) или (4), на основании этого можно судить о механизме сорбции с рассматриваемых выше позиций. Если $r$ при описании процесса с помощью уравнения (3) выше, чем при описании с помощью уравнения (4), то это свидетельствует о том, что лимитирующей стадией процесса является скорость взаимодействия релаксантов друг с другом. Если же $r$ при описании процессов сорбции с помощью уравнения (4) выше, чем с помощью уравнения (3), то лимитирующей стадией процесса является диффузия релаксантов в материале [423].

Результаты аппроксимации экспериментальных кривых сорбции для образцов древесины различной длительности эксплуатации (данные приведены для различных сорбатов, представляющих собой водные растворы диметилфосфита – ДМФ-10%, ДМФ-50%, $H_2O_{дист}$, $C_6H_6$) (таблица 2.2) свидетельствуют о том, что для всех изученных образцов и сорбатов коэффициент корреляции ($r$) при описании

процесса моделью с ядром (3) (лимитирует взаимодействие релаксантов) был выше и ближе к *1*, чем при использовании модели с ядром (4) (лимитирует диффузия). Это доказывает, что лимитирующей стадией сорбции является скорость взаимодействия структурных неоднородностей (релаксантов), а не диффузионные процессы [434, 435].

**Таблица 2.2** – Результаты аппроксимации экспериментальных кривых сорбции для образцов древесины различной длительности эксплуатации

| № п/п | Год начала и кол-во лет эксплуатации | Сорбат | $a_{max}$,% | $k$* | $\beta$ | $r_1$ | $\alpha$ | $r_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| порода древесины – сосна | | | | | | | | |
| 1 | 1493 (~500) | ДМФ-10% | 146,94 | 0,1 | 0,8 | 0,99 | 0,315 | 0,71 |
| | | ДМФ 50% | 153,88 | 0,1 | 0,2 | 0,98 | 0,0306 | 0,96 |
| | | $H_2O_{дист}$ | 152,23 | 0,1 | 0,8 | 0,98 | 0,126 | 0,64 |
| | | $C_6H_6$ | 65,7 | 0,1 | 0,3 | 0,98 | 0,126 | 0,84 |
| 2 | 1600 (~400) | ДМФ 10% | 34,18 | 0,1 | 0,2 | 0,99 | 0,315 | 0,91 |
| | | ДМФ 50% | 41,29 | 0,1 | 0,8 | 0,99 | 0,126 | 0,96 |
| | | $H_2O_{дист}$ | 32,63 | 0,01 | 0,4 | 0,99 | 0,126 | 0,97 |
| | | $C_6H_6$ | 8,86 | 0,1 | 0,2 | 1 | 0,315 | 0,94 |
| 3 | 1699 (~300) | ДМФ 10% | 50,35 | 0,1 | 0,5 | 0,99 | 0,315 | 0,79 |
| | | ДМФ 50% | 60,82 | 0,1 | 0,2 | 0,99 | 0,0306 | 0,92 |
| | | $H_2O_{дист}$ | 58,00 | 0,01 | 0,2 | 0,99 | 0,315 | 0,93 |
| | | $C_6H_6$ | 12,87 | 0,1 | 0,2 | 1 | 0,315 | 0,99 |
| 4 | 1790 (~210) | ДМФ 10% | 60,33 | 0,1 | 0,3 | 0,99 | 0,0306 | 0,9 |
| | | ДМФ 50% | 63,91 | 0,1 | 0,2 | 0,99 | 0,0306 | 0,93 |
| | | $H_2O_{дист}$ | 67,75 | 0,01 | 0,8 | 0,99 | 0,0306 | 0,98 |
| | | $C_6H_6$ | 16,24 | 0,1 | 0,3 | 0,98 | 0,0306 | 0,92 |
| 5 | 1870 (~130) | ДМФ 10% | 127,6 | 0,1 | 0,2 | 0,98 | 0,0306 | 0,98 |
| | | ДМФ 50% | 150,5 | 0,1 | 0,6 | 1 | 0,315 | 0,77 |
| | | $H_2O_{дист}$ | 88,49 | 0,01 | 0,2 | 0,99 | 0,3150 | 1 |
| | | $C_6H_6$ | 89,73 | 0,1 | 0,8 | 0,98 | 0,126 | 0,66 |
| 6 | 2000 (0) | ДМФ 10% | 82,9 | 0,1 | 0,3 | 0,98 | 0,0306 | 0,9 |
| | | ДМФ 50% | 95,3 | 0,1 | 0,2 | 0,99 | 0,0306 | 0,96 |

| № п/п | Год начала и кол-во лет эксплуатации | Сорбат | $a_{max}$,% | $k^*$ | $\beta$ | $r_1$ | $\alpha$ | $r_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $H_2O_{дист}$ | 69,5 | 0,01 | 0,3 | 0,99 | 0,0306 | 0,84 |
| | | $C_6H_6$ | 54,8 | 0,01 | 0,4 | 1 | 0,126 | 0,98 |
| порода древесины – дуб | | | | | | | | |
| 7 | 1750* (~250) | ДМФ 10% | 46,0 | 0,01 | 0,8 | 0,99 | 0,126 | 0,96 |
| | | $H_2O_{дист}$ | 42,55 | 0,00001 | 0,8 | 1 | 0,126 | 0,99 |
| | 1500* (~500) | ДМФ 10% | 56,0 | 0,001 | 0,3 | 1 | 0,315 | 1 |
| | | $H_2O_{дист}$ | 54,42 | 0,001 | 0,2 | 1 | 0,126 | 0,99 |

* $r_1$ – коэффициент корреляции для уравнения (4), $r_2$ – для уравнения (3)

Константа скорости взаимодействия релаксантов ($k^*$) для системы сосна-вода оставалась постоянной (~0,01) в течение первых 400 лет эксплуатации, а затем возрастала на порядок (рисунок 2.12). Это объясняется устойчивостью структуры в начальный период (вымывание низкомолекулярных фракций) и ее значительной перестройкой после 400–500 лет (объединение микродефектов в макропустоты) [434, 435].

Значения $k^*$ для дуба на 2-4 порядка ниже, чем для сосны (таблица 2.2), что подтверждает значительно более высокую структурную стабильность древесины дуба при длительной эксплуатации [434, 435].

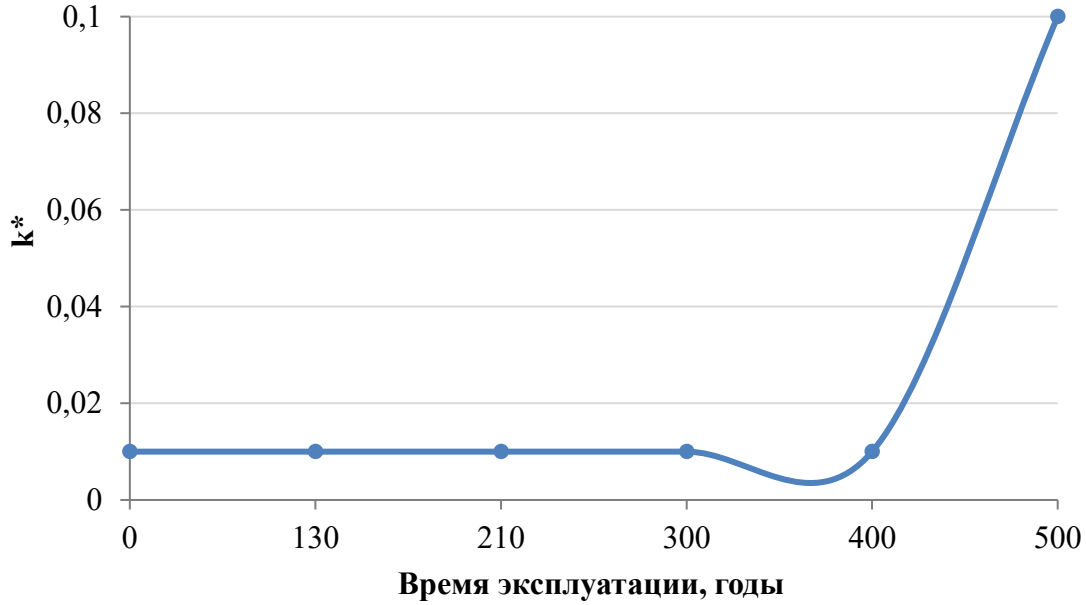



**Рисунок 2.12 –** Изменение k* в процессе эксплуатации древесины сосны

В процессе длительной (до 500 лет) эксплуатации древесины строительных конструкций памятников деревянного зодчества происходят следующие изменения:

Развивается капиллярно-пористая структура (увеличение удельной поверхности), что проявляется в росте разности сорбционных емкостей по воде и бензолу ($\Delta S$). Процесс носит волнообразный характер с критическими периодами каждые ~150 лет.

Происходит значительное (до ~8,5%) вымывание пентозанов и умеренная деградация целлюлозы (снижение на ~9%). Содержание лигнина остается практически стабильным (снижение ≤5%). Изменения компонентного состава также имеют волнообразный характер.

Основные химические группы ЛУК, регистрируемые ИК-спектроскопией, сохраняются без существенных изменений.

Процесс сорбции влаги лимитируется скоростью взаимодействия структурных неоднородностей (релаксантов), а не диффузией. Скорость этого взаимодействия ($k$) резко возрастает после ~400 лет эксплуатации сосны, что связано с объединением микродефектов. Древесина дуба демонстрирует на порядки более низкие значения $k$, подтверждая ее высокую структурную стабильность.

Совокупность выявленных изменений (увеличение удельной поверхности и сорбционной способности, снижение содержания структурных углеводов) приводит к повышению гидрофильности древесины, снижению ее гидрофобности и, как следствие, к резкому ускорению процессов биокоррозии и деструкции, особенно в критические периоды и после длительных сроков эксплуатации (>400 лет для сосны). Данные изменения усугубляются неблагоприятной экологической обстановкой.

Полученные результаты однозначно свидетельствуют о прогрессирующей деградации структуры и изменении состава древесины при длительной эксплуатации, критически влияющей на ее долговечность. Это подчеркивает острую необходимость разработки и применения эффективных методов защиты, в первую очередь химической, направленной на стабилизацию структуры и повышение биостойкости, особенно в выявленные критические периоды и для древесины, эксплуатирующейся свыше 400 лет.

## 2.5 Предпосылки использования фосфор-, кремнийорганических и боразотных соединений для модифицирования поверхности ЛЦСМ с целью повышения их эксплуатационной стойкости[6]

Анализ фундаментальных ограничений лигноцеллюлозных материалов, проведенный в предыдущих разделах, со всей очевидностью указывает на то, что преодоление присущей им циклической деградации и расширение областей эффективного применения требуют перехода от традиционных, зачастую эмпирических методов защиты к стратегии целенаправленного физико-химического конструирования поверхности и приповерхностных слоев. Такой подход основывается на глубоком понимании реакционной способности функциональных групп древесных полимеров – целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз, и на использовании модификаторов, способных вступать с ними в устойчивые химические взаимодействия, формируя новые композитные структуры с заданными свойствами.

В этом контексте элементоорганические соединения (ЭОС), содержащие в своих молекулах атомы кремния, фосфора или бора, связанные с органическими радикалами, представляются исключительно перспективным классом модифицирующих агентов. Их уникальность определяется двойственной природой: органический фрагмент обеспечивает совместимость с лигноцеллюлозным субстратом и возможность тонкой настройки растворимости и реакционной способности, в то время как неорганическое ядро (Si, P, B) придает образующемуся покрытию или встроенной в структуру древесины связи принципиально новые, зачастую синергетические функциональные свойства.

**Основные научные и технологические предпосылки выбора именно этих классов соединений заключаются в следующем:**

1. **Химическое сродство и ковалентная фиксация.** Фосфор-, кремний- и

[6] Данные, представленные в подразделе, отражены в работе: **Stepina I.**, Strokova V., Il’ina V. Modern trends in the chemical modification of “green” building materials // Architecture and Engineering. 2026. No 1 (11). P. 73–83. DOI: 10.23968/2500-0055-2026-11-1-73-83

борсодержащие функциональные группы (гидроксильные, алкоксильные, эпоксидные, амино- и др.) проявляют высокую реакционную способность по отношению к окси-, карбонильным и гидроксильным группам лигноцеллюлозы. Это открывает путь не к простой адсорбции, а к образованию прочных ковалентных связей (эфирных, сложноэфирных, Si-O-C, B-O-C), обеспечивающих долговременную стабильность модифицирующего слоя и его устойчивость к выщелачиванию.

2. **Синергия защитных функций:**

- **Кремнийорганические соединения** (силаны, силоксаны) при полимеризации или конденсации на поверхности формируют тонкие, эластичные, гидрофобные и химически инертные барьерные слои с низким поверхностным натяжением. Это кардинально снижает сорбционное влагопоглощение – ключевой триггер всех последующих процессов деградации (набухание, развитие грибов, гидролиз).
- **Фосфорорганические соединения** вносят два критически важных вклада. Во-первых, они выступают как эффективные антипирены, способствуя ингибированию горючих газов при термическом воздействии. Во-вторых, многие из них обладают выраженной биоцидной или фунгистатической активностью, напрямую подавляя развитие дереворазрушающих организмов.
- **Боразотные соединения** являются классическими и высокоэффективными ингибиторами биологического поражения, обладая токсичностью для грибов и насекомых. При этом современные боразотные структуры (например, на основе борсодержащих гетероциклов) позволяют решить проблему вымываемости традиционных борных препаратов, обеспечивая химическую фиксацию в материале.

3. **Потенциал для создания гибридных наноструктур.** ЭОС способны выступать в качестве прекурсоров для формирования неорганических или органо-неорганических гибридных сеток (например, кремнеземных или полисилоксановых) непосредственно в порах и на стенках клеток древесины. Это ведет к наноструктурному армированию, повышению твердости, термостабильности и барьерных свойств без нарушения макроструктуры материала.

Таким образом, **целью настоящего раздела** является систематизация и

углубленный анализ теоретических и экспериментальных предпосылок для применения фосфор-, кремний- и боразотных соединений в качестве модификаторов поверхности ЛЦСМ. В разделе будут рассмотрены механизмы их взаимодействия с компонентами древесины, ожидаемый характер влияния на основные эксплуатационные свойства (гидрофобность, био- и огнестойкость, фотодеградационная стабильность), а также сформулированы критерии выбора конкретных ЭОС в зависимости от типа лигноцеллюлозного субстрата и целевых показателей модифицирования. Данный анализ служит непосредственным теоретическим обоснованием для планирования и проведения экспериментальных исследований, представленных в последующих главах настоящей диссертации.

**Химическое (реакционное) модифицирование ЛЦСМ** основано на химическом взаимодействии модификатора (в том числе наноразмерного) с гидроксильными группами (-OH) целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина с образованием ковалентных связей [436]. Существенными преимуществами этого метода являются глубокое и стабильное модифицирование свойств ЛЦСМ, экологичность многих продуктов реакции, высокие биостойкость, стабильность размеров и снижение горючести ЛЦСМ [436]. Использование при этом в качестве модификаторов элементорганических систем, сочетающих в себе неорганические элементы (Si, P, B, N) с органическими соединениями, делают возможными уникальные механизмы управления свойствами ЛЦСМ за счет высоко сродства к подложке [437]. Представленный обзор анализирует последние достижения в данной области, фокусируясь на российских и международных исследованиях.

Широкий спектр элементоорганических соединений (ЭОС), использование которых позволяет оказывать влияние на структуру древесины и, тем самым, в той или иной степени изменять ее свойства, обеспечивает повышенный интерес со стороны исследователей к вопросам поиска путей разработки рациональных рецептурно-технологических решений по созданию различных видов модификаторов.

По ключевому элементу, входящему в состав элементорганических модификаторов (ЭОМ), их можно разделить на следующие укрупненные группы (рисунок 2.13):

– кремнийорганические соединения (КОС);

– фосфорорганические соединения (ФОС);

**Рисунок 2.13 –** Позиционирование ЭОС в концептуальной проекции «эффективные модификаторы ЛЦСМ»

– бороорганические соединения (БОС);

– ЭОМ на основе других элементов (Sn, Cu, Zn);

– поликомпонентные системы.

**Кремнийорганические соединения (КОС)**. Механизм их действия связан с образованием гидрофобных силоксановых (Si-O-Si) сеток на поверхности или в порах ЛЦСМ, либо с ковалентным связыванием ОН-групп целлюлозы/лигнина/гемицеллюлоз через силановые связующие агенты. Тем самым КОС обеспечивают гидрофобизацию подложки, повышение стабильности размеров, улучшение атмосферостойкости, умеренное повышение термостойкости. Например, алкилалкоксисиланы (в частности метилтриметоксисилан, МТМС) проникают и полимеризуются в клеточных стенках; силоксаны (силиконовые масла/смолы) образуют водоотталкивающие пленки; силазаны, которые содержат в своем составе атомы азота, обладают высокой проникающей способностью и не только гидрофобизируют поверхность ЛЦСМ, но и повышают био- и огнестойкость. [438, 439].

Особенности состава, свойств и механизма действия КОС обеспечивают повышенный интерес к данным видам соединений с точки зрения использования их в качестве модификаторов для улучшения эксплуатационных свойств строительных материалов и изделий на основе древесины, что подтверждает анализ публикаций результатов исследований ведущих научных школ, работающих в данном направлении.

Так в работе [440] рассмотрены вопросы взаимодействия однокомпонентного полиуретана и кремнийорганического соединения из группы алкоксисиланов-тетрапропоксисилана. Композиция предназначена для получения гидрофобного покрытия с улучшенными эксплуатационными свойствами для защиты строительных конструкций из ЛЦСМ от воздействия техногенных и природных факторов. Механизмы взаимодействия однокомпонентного полиуретана с тетрапропоксисиланом изучены с помощью спектроскопии. Продуктом взаимодействия полимера и тетрапропоксисилана является трехмерно сшитый полимер, в котором макромолекулы полиуретана сшиты кремнийорганическими молекулами. В основе химической реакции лежит механизм взаимодействия изоцианатных групп с реакционноспособными группами алкоксисилана. Влияние модификатора на структуру

поверхности отвержденного покрытия изучали с помощью микроскопа. Определен контактный угол смачивания модифицированной и немодифицированной композиции, а также определена концентрация тетрапропоксисилана, при которой покрытие приобретает гидрофобные свойства. Изучено влияние тетрапропоксисилана на адгезионные характеристики полимерной композиции. Изучено изменение твердости композиции при различных концентрациях алкоксисилана. Химическая модификация полиуретана позволяет варьировать его свойства в нужном направлении без ухудшения других его характеристик [440].

В работе [441] исследовалась стабилизация размеров заболони приморской сосны путем химического модифицирования гидрофобными кремнийорганическими соединениями. Модифицирование проводили путем этерификации, используя различные химически синтезированные модели, содержащие триметилсилильные группы: 3-триметилсилилпропановый ангидрид (I), 2-триметилсилилметилглутаровый ангидрид (II) и триметилсилилетенон (III). Прививка была подтверждена с помощью инфракрасной спектроскопии, а также $^{13}C$ и $^{29}Si$ ЯМР CP MAS анализа, соответствующие элементы были обнаружены в клеточных стенках древесины. Стабилизация размеров, вызванная I и II группами, оказалась стабильной в течение трех циклов сушки в печи с последующим вымачиванием в воде и превосходила стабилизацию, вызванную ацетилированием. Однако было обнаружено, что трансплантат из III группы постепенно гидролизуется в ацетильную группу через металлотропную перегруппировку. Дальнейшее исследование гигроскопичности и набухания модифицированной древесины I и II группами показало, что стабилизация размеров обусловлена эффектом набухания, а не изменением гигроскопичности субстрата. В частности, считается, что объемные трансплантаты I и II групп локально разбухают в клеточной стенке древесины, обнаруживая участки с новыми гидроксильными группами, доступными для воды [441].

В работе [442] описано большое разнообразие кремнийорганических соединений для нанесения на древесину. Некоторые соединения, такие как органо-функциональные силаны, которые в основном применяются в сочетании с тетраалкоксисиланами (золь-гель процесс), а также хлорсиланы и производные триметилсилила, были предложены для полной пропиточной обработки древесины. Кроме того, для обработки поверхности древесины были разработаны и другие системы, такие как

плазменное покрытие гексаметилдисилоксаном и микроэмульсиями, содержащими в основном смеси силана и силоксана. Эффекты, связанные с различными видами обработки, варьируются от увеличения стабильности размеров, долговечности и огнестойкости, до усиления гидрофобизации древесины. В случаях с гниением и огнестойкостью для получения удовлетворительных результатов требуется сочетание систем на основе кремния с другими химическими веществами. Благодаря отличным водоотталкивающим свойствам и устойчивости к атмосферным воздействиям некоторых видов обработки рекомендуется применять древесину, модифицированную кремнием, в условиях класса опасности III (EN 335 вне наземной экспозиции) [442].

В работе [443] проведены сопоставительные исследования процесса пропитки древесины растворами кремнийорганических соединений, в качестве которых использовали гамма-аминопропилтриэтоксисилан и гексаметилсилан (растворы в гексане и уайтспирите), а также карбамидоформальдегидным сополимером и машинным маслом с последующей сушкой. Показано, что пропитка древесины продуктом гамма-аминопропилтриэтоксисиланом позволяет улучшить характеристики изделий из натуральной древесины [443].

В работе [444] исследовано влияние нанодисперсий элементорганических соединений на прочностные свойства микологически разрушенной древесины. В качестве химических модификаторов авторами предложено использовать элементоорганические соединения, в первую очередь кремнийорганические нанодисперсии в водных средах, а именно полиорганосилоксаны. Основные физико-механические свойства этих полимеров связаны с высокой гибкостью их макромолекул и относительно малым межмолекулярным взаимодействием [444]. При взаимодействии образцов с полиорганосилоксанами, по предварительным исследованиям, наблюдается повышение физико-механических свойств. При этом сопротивление при сжатии взрастает на 16 %, прочность при статическом изгибе возрастает на 18 %. При взаимодействии полиорганосилоксана и целлюлозы прослеживается процесс взаимодействия между гидроксильными группами целлюлозы и гидроксилами кремнийорганического состава, обладающими наибольшей активностью [444].

При обработке древесины гексаметилдисилазаном в составе подложки били

обнаружены лишь следовые количества кремния [437]. Это говорит о низкой реакционной способности силазанов по отношению к компонентам лигно-углеводного комплекса клеточных стенок древесины, что натолкнуло автора [437] на необходимость предварительного фосфорилирования подложки для повышения степени сислилирования. Для этой цели использовались фосфорорганические соединения [437].

**Фосфорорганические соединения (ФОС)** способны формировать многофункциональные защитные системы через химическое модифицирование древесины. Они обеспечивают комплексный эффект: огнезащита, гидрофобизация, укрепление и биозащита, что делает их незаменимыми в строительстве и реставрации. Защитный механизм действия данных видов элементоорганических соединений проявляется при нагревании и связан с образованием фосфорной кислоты, дегидратацией древесины и образованием углеродного слоя. При этом происходит разбавление горючих газов негорючими. За счет наличия функциональных групп в составе, ФОС могут химически связываться с ОН-группами компонентов лигно-углеводного комплекса (ЛУК) клеточных стенок ЛЦСМ. Благодаря этому ФОСы обеспечивают высокий уровень огнезащиты (приводят к снижению скорости распространения пламени, уменьшению дымообразования). Кроме того, как правило ФОС обладают биозащитными свойствами (проявляют фунгицидное, инсектицидное действие). Примерами таких соединений могут служить алкилфосфаты/фосфонаты (диметил метилфосфонат, ДММФ), которые являются эффективными антипиренами; галогенированные фосфаты (например, трис(хлорпропил)фосфат, ТХПФ), которые обладают повышенной эффективностью за счет синергии P и Cl, но их применение экологически небезопасно; фосфазены, являющиеся негалогенированными, термостабильными антипиренами; амидофосфаты/фосфорамидаты, которые могут химически связываться с древесиной [445, 446].

В работе [447] проанализировано влияние фосфорсодержащих органических материалов на пожарную опасность древесины. Выявлена корреляция термодинамических критериев (энергии Гиббса) и идентифицированного физико-химического поведения модифицированной древесины [447].

В исследовании [448] изучен процесс модифицирования древесины эфирами фосфористой кислоты в целях уменьшения пожароопасных свойств. Определены

термодинамические параметры поверхности модифицированной древесины. Обоснованы высокие значения свободной поверхностной энергии при изучении структуры поверхности и поверхностного слоя модифицированной древесины. Показана связь энергетических характеристик поверхности модифицированной древесины, эффективности модификаторов поверхностного слоя, структуры поверхностного слоя и пожароопасных характеристик древесины. На основании полученных данных показана возможность термодинамической оптимизации модификаторов при создании защитных составов [448].

В работе [449] приведены результаты рассмотрения влияния поверхностной обработки древесины составами на основе алкильных эфиров фосфористых кислот на такие характеристики пожарной опасности, как группа огнезащитной эффективности, показатель горючести и воспламеняемости, индекс распространения пламени, а также дымообразующая способность. Кроме того, изучена биозащитная эффективность используемых модификаторов. Сделан вывод, что наиболее эффективными защитными составами для древесины являются эфиры фосфористой кислоты, в частности диэтилфосфит, который является эффективным дымогасителем. На основании полученных данных разработан огнебиозащитный состав для древесины [449].

В исследовании [450] изучена эффективность амидофосфатов пропитывающего действия для огнезащиты древесных материалов. С использованием высокоинформативного метода ЯМР-спектроскопии изучены процессы, протекающие при синтезе базового продукта ОСА-1. Предложен механизм огнезащитного действия данного состава. Рассчитан гарантийный срок огнезащиты древесины в условиях атмосферного воздействия [450].

В статье [451] описывается укрепление частично разрушенных образцов древесины Англиканской церкви путем поверхностного модифицирования. Первый слой многослойного покрытия – нитрилотриметилфосфоновая кислота, которая образует ковалентные связи с подложкой, частично укрепляя древесину. Второй слой – раствор эпоксидной смолы, образующий ковалентные связи с покрытием первого слоя, причем гидроксильные группы первого слоя участвуют в отверждении и второго слоя. Образуется двухслойное покрытие, при этом прочность древесины увеличивается в 2–2,5 раза, водопоглощение снижается в 3 раза, а потери массы при

горении составляют не более 9 % по ГОСТ 27484-87 [451].

**Бороорганические соединения (БОС)**. Данный вид соединений обладает комплексным защитным действием: биоцидным – нарушают метаболизм грибов/насекомых; ингибируют тление и проявляют синергизм с другими антипиренами. Часто вводятся в виде борных кислот/эфиров. Примерами таких соединений являются сложные эфиры борной кислоты с гликолями/глицерином, которые улучшают фиксацию и вымываемость бора; N-Алкил-бораты (бис(N-циклогексилдиазениумдиоксиборан) – «Холил») используют в качестве антисептиков и антипиренов; боразаны (бор-азотные кольца), антисептируют и антипирируют ЛЦСМ [452, 453].

В исследовании [454] разработан и применен новый тип химического модифицирования древесины для ее постоянной функционализации бороорганическими соединениями. За счет ковалентного присоединения металлоидных заместителей через бензотриазолил-активированную бензойную кислоту к гидроксигруппам древесины. Таким образом, стандартные процедуры модифицирования в химии древесины, такие как ацетилирование, улучшаются за счет избегания потери половины реагента в случае ангидридов кислот или выделения коррозийной соляной кислоты в случае хлоридов карбоновых кислот. Введенный атом бора может стать вкладом в решение давней проблемы в области защиты древесины: химическое закрепление бороорганического соединения посредством четко определенной ковалентной связи. Соответственно, это позволяет избежать недостаточной долговременной доступности традиционно распространенных борных соединений в качестве средств защиты древесины, вызванной выщелачиванием. Исследование также было расширено на арилсилильные соединения, как второй тип металлоорганических веществ, которые потенциально могут быть использованы для последующих химических реакций путем ипсо-замещения. Представленные реакции модифицирования древесины дали прирост массы от 14 до 31 % на буковой древесине, еловой древесине и опилках из сосновой заболони (диаметром около 500 мкм) или щепе из шпона сосновой заболони [454].

Для снижения горючести на ориентированно-стружечные плиты (OSB (Oriented Strand Board)) с помощью простого двухстадийного процесса было нанесено покрытие из полиэлектролитного комплекса (PEC), состоящего из полибората

натрия (SPB) и полиэтиленимина (PEI) [455]. Эта обработка PEC придает OSB способность к самозатуханию при горении и снижает общее выделение тепла на 21% и общее выделение дыма на 79%, увеличивая время до воспламенения на 18% по сравнению с необработанными OSB. Кроме того, покрытие PEI/SPB практически не добавляет веса (5,8 масс. %) к ориентированно-стружечной плите, сохраняя визуальную эстетику и механические свойства. Основной огнезащитный эффект достигается за счет действия конденсированной фазы через сочетание механизмов интумесценции и теплового барьера [455].

**Модификаторы на основе металорганических соединений (МОС)**, к которым относятся: оловоорганические, медьорганические, цинкорганические соединения. Оловоорганические соединения (например, трибутилоловооксид (ТВТО)) являются мощными биоцидами, но обладают высокой токсичностью, поэтому их применение ограничено международной конвенцией – РОТЕКС. Медьорганические соединения – компоненты современных консервантов типа ACQ (Alkaline Copper Quaternary – щелочная медь четвертичного аммония) и Cu-HDO (Бис-(N-циклогексилдиазениумдиокси)-медь) обеспечивают фунгицидное действие, органический заместитель (часто четвертичный аммоний или азотный комплекс) улучшает фиксацию меди в древесине и дает дополнительный биоцидный эффект. [456]. Цинкорганические соединения иногда используются как ко-биоциды или в комбинациях для огнезащиты (синергисты).

В рамках исследования [457] был разработан многофункциональный защитный состав для древесины на основе арабиногалактана и механоактивированного полиминерального песка, способный повысить ее физико-механические свойства. Модифицирование поверхности древесины органоминеральными композициями приводит к увеличению ее плотности, твердости и прочности. Твердость обработанной древесины на 24 % выше, а прочность на сжатие вдоль волокна на 20 % выше, чем у необработанной. После обработки поверхность древесины потемнела и слегка пожелтела, что не препятствует ее использованию в строительстве и реконструкции зданий. Результаты измерения цветовых координат поверхности модифицированных образцов свидетельствуют о стабильности и долговечности разработанного защитного покрытия даже после 4 месяцев воздействия атмосферных

условий. Судя по незначительному возвращению цветовых координат обработанной древесины к значениям исходной древесины, можно сделать вывод о частичном вымывании состава [457].

**Поликомпонентные мономеры/олигомеры –** соединения, содержащие одновременно фосфор (огнезащита) и/или азот (синергист антипирена, биоцид) и/или кремний (гидрофобизатор, термостабилизатор) и/или бор (биоцид и антипирен) в одной молекуле, что обеспечивает их полифункциональное действие.

В исследовании [458] разработан бор- и кремнийсодержащий олигомерный антипирен на основе метасиликата натрия с тетраборатом натрия, имеющий начальную температуру окисления больше 350 °С, который может использоваться в качестве антипирена в производстве красок, лаков и эмалей для улучшения внешнего вида и защиты объектов (в том числе на основе ЛЦСМ) от коррозии, от воздействия высоких температур. Максимальный выход олигомерного антипирена в интервале температуры от 70–80 °С, рекомендуемая концентрация применения в производстве 6–7 % и простота технологии получения обеспечивают экономическую эффективность. Бор- и кремнийорганические смолы благодаря своим превосходным качествам находят разнообразное применение [458].

Для разработки комплексного подхода к обеспечению долговечности деревянных конструкций в работе [459] предложена многослойная обработка составами диметилфосфита и полиуретанового (ПУ) лака с наноразмерными частицами бентонита. Основой служит фосфорилирование, то есть поверхностное нанесение на образцы древесины наиболее эффективных фосфорсодержащих антипиренов, что в сочетании с ПУ лаком, модифицированным бентонитом, обеспечивает полифункциональные защитные свойства. В результате данной многослойной обработки материал переходит в разряд слабогорючих (потеря по массе менее 20 %), приобретая при этом высокую влаго- и биостойкость. Достижение огне-, био-, влагостойкости и увеличение прочности частично разрушенной древесины обеспечивают полифункциональную защиту, благодаря чему, сегодня становится возможным сохранить и продлить срок службы многих деревянных конструкций, в том числе и памятников деревянного зодчества [459].

В результате исследований, проведенных в НИУ МГСУ под руководством

профессора Покровской Е.Н. [460-463], было установлено, что фосфорорганические соединения, являющиеся эффективными антипиренами и биоцидами, способны поверхностно модифицировать древесину в «мягких» условиях. Это позволило предположить, что возможно создание такого пропиточного состава на основе фосфор- и кремнийорганических соединений, с учетом прохождения химического взаимодействия между ними и поверхностным слоем древесины, который будет обладать длительным комплексным защитным эффектом. На основании проведенного анализа способности различных классов фосфор- и кремнийорганических соединений по отдельности вступать в химическое взаимодействие с поверхностным слоем древесины, был произведен выбор компонентов для разработки поликомпонентного огнебиовлагозащитного состава [460-463].

В работах [54, 464, 465] показана высокая эффективность боразотных соединений в качестве антисептиков и антипиренов ЛЦСМ, что обусловлено синергическим эффектом действия атомов бора и азота в их составе. К тому же химические связи, возникающие между молекулами боразотных модификаторов и компонентами лигно-углеводного комплекса клеточных стенок растительного сырья, устойчивы к гидролизу за счет бор-аминной координации в составе модификатора, которая исключает нуклеофильную атаку молекулами воды. Это обеспечивает долговечную защиту ЛЦСМ от биокоррозии и возгорания.

Систематизируя изложенный материал можно выделить основные механизмы действия ЭОМ и обусловленные ими эффекты и свойства поверхности ЛЦСМ (см. рисунок 2.13). КОС действуют через образование гидрофобных силоксановых сеток (Si-O-Si) и ковалентное связывание с ОН-группами целлюлозы/лигнина/гемицеллюлоз, полимеризации в клеточных стенках, формирование водоотталкивающих пленок. При этом обеспечивается гидрофобизация подложки (основной эффект), повышение размерной стабильности, улучшение атмосферостойкости, умеренная термостойкость, снижение водопоглощения. ФОС участвуют в образовании химических связей с ОН-группами компонентов древесины. При нагревании они образуют фосфорную кислоту, вызывающую дегидратацию древесины и образование углеродного слоя, при этом происходит разбавление го-

рючих газов, тем самым обеспечивая высокую огнезащиту ЛЦСМ (снижение распространения пламени, дымообразования), биоцидные свойства (фунгицидные, инсектицидные), дымоподавление. БАС за счет ковалентного связывания с ОН-группами компонентов древесины надежно закрепляются в составе подложки, обеспечивая ингибирование метаболизма грибов/насекомых, конденсированно-фазные механизмы (интумесценция + тепловой барьер) для огнезащиты. МОС фиксируются в древесине за счет органических лигандов, блокируя ферменты микроорганизмов, уплотняя поверхностный слой и обеспечивая огнезащиту подложки. Поликомпонентные системы сочетают в себе действие элементов (P и/или N и/или Si и/или B) в одной молекуле/покрытии, обеспечивая комплексную защиту ЛЦСМ (огне-, био-, влагостойкость).

Выбор ЭОС в ходе диссертационного исследования (рисунок 2.14) позволяет охватить полный спектр целевых функций модифицирования ЛЦСМ: био- и огнезащита (ФОС, БАС), гидрофобизация и атмосферостойкость (КОС), а также структурное упрочнение (ТЭС). Комбинация соединений с различной реакционной способностью и механизмами действия создает предпосылки для синергетического повышения эксплуатационной стойкости материалов.

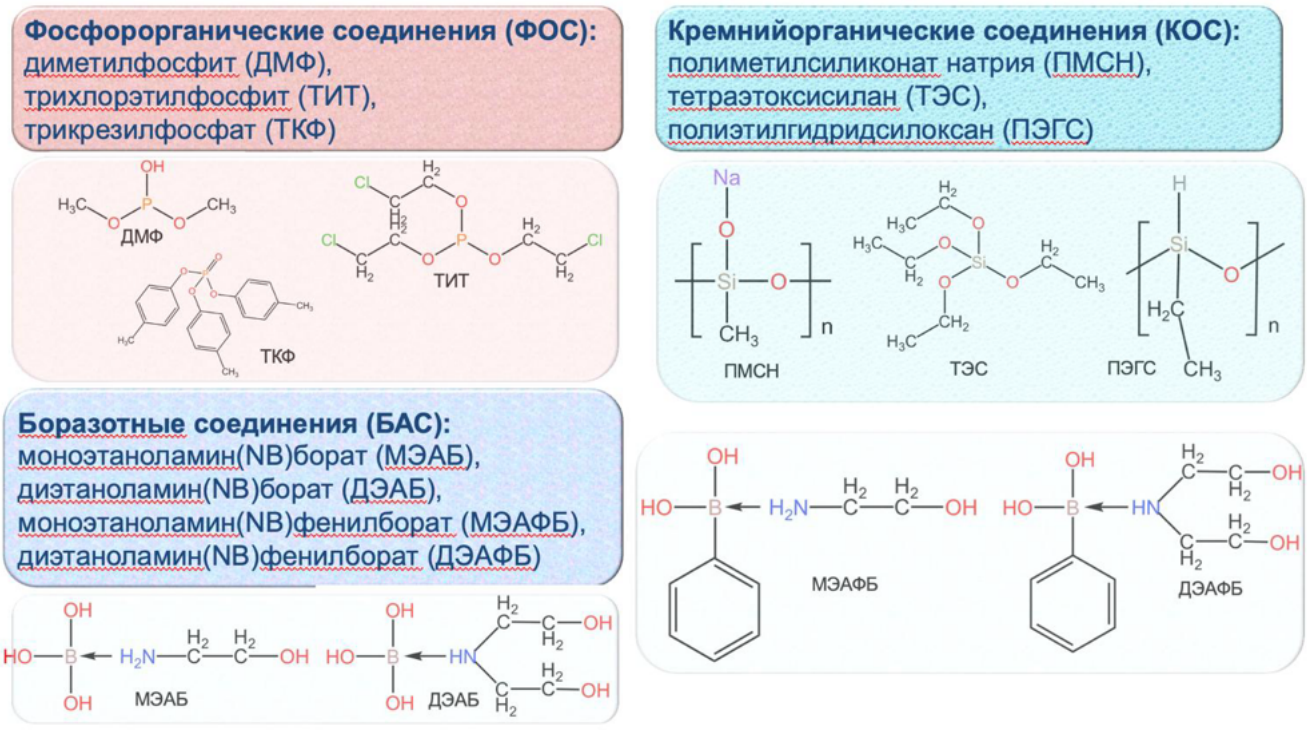



**Рисунок 2.14** – Основные ЭОС, используемые для модифицирования ЛЦСМ в ходе диссертационного исследования

Таким образом, химическое модифицирование лигноцеллюлозных материалов элементорганическими системами является стратегическим направлением для создания строительных материалов нового поколения, соответствующих идеологии «зеленого строительства». Современные исследования подтверждают, что:

– КОС незаменимы для гидрофобизации и стабилизации геометрии, но их потенциал раскрывается в гибридных системах;

– ФОС и БАС решают проблемы огнезащиты и биодеградации, при этом борсодержащие комплексы демонстрируют прорыв в предотвращении выщелачивания;

– полифункциональные составы (P-Si-B-N) – ключевой тренд, обеспечивающий комплексную защиту при минимальном воздействии на механические свойства древесины.

Модифицирование лигноцеллюлозных материалов элементорганическими соединениями создает предпосылки для позиционирования древесины как конкурентоспособного, экологичного и долговечного строительного материала, соответствующего принципам устойчивого развития.

На основе изложенного выше предложена **концепция комплексного управления свойствами ЛЦМ** (рисунок 2.15) через их модифицирование элементоорганическими соединениями (ЭОС).

В ее основе лежат пять принципов:

**1.** Основополагающий принцип – это **Принцип направленного химического взаимодействия**, целью которого является преодоление инертности древесины и обеспечение прочной связи модификатора с подложкой. Механизм реализации заключается в использовании ЭОС, содержащих функциональные группы, способные к химической реакции с гидроксильными группами целлюлозы и лигнина (т.е. гидроксилированными подложками). Это решает проблему отсутствия реакционноспособных групп у традиционных модификаторов. Результатом является формирование ковалентных химических связей «модификатор-подложка».

**2. Принцип гидролитической устойчивости связей**, имеющий своей целью обеспечение долговечности модификации во влажных условиях. Механизм заключается в подборе ЭОС, образующих химические связи с древесиной, устойчивые к гидролизу (например, силоксановые связи Si-O-C). Результат – это повышенная

стабильность модифицированного слоя, и предотвращение его разрушения водой.

**Рисунок 2.15** – Принципы повышения эффективности ЛЦСМ путем модифицирования ЭОС

**3. Принцип функциональности ЭОС** для целей придания древесине специфических защитных свойств. Механизм состоит в использовании ЭОС, обладающих не только свойством связываться с подложкой, но и дополнительными функциями. Например: введение КОС, способны гидрофобизировать поверхность ЛЦСМ; ФОС и БАС, обеспечивают био- и термостойкость ЛЦСМ. Результатом является повышенная стойкость к биотическим и абиотическим факторам внешней среды.

**4. Принцип управления полярностью и смачиваемостью**, целью которого является улучшение адгезии (склеиваемости) и снижение водопоглощения ЛЦСМ. Механизм основан, с одной стороны, на использовании ЭОС с низкой полярностью для снижения гидрофильности поверхности и/или для снижения удельной поверхности ЛЦМ; и, с другой стороны, на так называемом «мягком модифицировании», т.е. использовании низких концентраций ЭОС, для сохранения или умеренного изменения смачиваемости, что улучшает склеиваемость. Результатом является снижение водопоглощения и деформаций, а также улучшение адгезии ЛКМ.

**5. Принцип экологичности и технологичности**, направленный на снижение токсичности процесса модифицирования и формируемых отходов. Механизм действия состоит в замене токсичных традиционных пропиток на менее токсичные или биоцидные ЭОС, что особенно актуально для кремнийорганических соединений. Результатом является более эффективный технологический процесс и конечный продукт.

Таким образом, теоретической основой модифицирования ЛЦСМ ЭОС является контролируемое формирование устойчивого полифункционального барьерного слоя на молекулярном уровне за счет реакционноспособных элементоорганических соединений, интегрированных в структуру лигноцеллюлозного материала.

## 2.6 Особенности состава и структуры различных видов лигноцеллюлозных материалов с позиций модифицирования ЭОС

Эффективность модифицирования лигноцеллюлозных материалов (ЛЦМ) элементоорганическими соединениями (ЭОС) определяется комплексом факторов, среди которых ключевую роль играют химический состав, надмолекулярная структура и морфологические особенности субстрата. Различные виды ЛЦМ – от натуральной древесины до композиционных материалов на ее основе – демонстрируют различные реакционные характеристики, что требует дифференцированного подхода к выбору модификаторов и условий их нанесения. Ниже представлен систематизированный анализ особенностей основных групп ЛЦМ с позиций их модифицирования ЭОС.

В экспериментальных исследованиях, направленных на установление физико-химических закономерностей взаимодействия элементоорганических соединений (ЭОС) с лигноцеллюлозными материалами, принципиально важное значение имеет выбор адекватной модельной системы. Такая система должна, с одной стороны, репрезентативно отражать ключевые реакционные центры реального субстрата, а с другой – обладать достаточной структурной и химической определенностью для однозначной интерпретации механизмов происходящих превращений. В настоящей работе в качестве базовой модельной системы выбрана сульфатная целлюлоза высокой степени очистки.

**Целлюлоза** представляет собой линейный гомополимер строго регулярного строения – поли-β-(1→4)-D-глюкопиранозу. В отличие от нативной древесины или других лигноцеллюлозных комплексов, целлюлоза не содержит: лигнина – ароматического гетерогенного полимера переменного состава с различными типами межмономерных связей; гемицеллюлоз – разветвленных гетерополисахаридов с широким набором моносахаридных остатков (ксилоза, манноза, арабиноза, галактуроновая кислота и др.); экстрактивных веществ – смол, жиров, терпенов, фенольных соединений.

Такая химическая чистота позволяет с высокой достоверностью утверждать, что наблюдаемые при модифицировании эффекты (изменение массы, появление новых полос в ИК-спектрах, изменение гидрофильности) обусловлены исключительно взаимодействием ЭОС с гидроксильными группами целлюлозы, а не побочными реакциями с другими компонентами.

Несмотря на упрощенный состав, целлюлоза содержит основные типы реакционных центров, присутствующих в реальных ЛЦМ: первичные спиртовые гидроксилы (при С-6) – наиболее доступные и реакционноспособные; вторичные спиртовые гидроксилы (при С-2 и С-3) – менее доступные вследствие стерических ограничений, но также участвующие в реакциях; гликозидные связи (С-О-С) – потенциальные центры для реакций раскрытия или модификации.

Именно эти группы являются основными для ковалентного закрепления ЭОС (силанов, фосфонатов, боразотов) в реальных лигноцеллюлозных субстратах. Таким образом, целлюлоза предоставляет возможность изучать химию взаимодействия в «чистом виде», без маскирующего влияния лигнина и гемицеллюлоз.

Целлюлоза характеризуется хорошо изученной двухфазной структурой: кристаллические области (упорядоченные участки с плотной упаковкой цепей и системой межмолекулярных водородных связей); аморфные области (менее упорядоченные участки с повышенной доступностью гидроксильных групп).

Наличие этих двух типов областей позволяет моделировать реальную гетерогенность лигноцеллюлозных материалов, где кристаллические участки соответствуют высокоупорядоченным фибриллам, а аморфные – более доступным межфибриллярным пространствам. Изучение распределения модификатора между

этими областями (например, методом рентгеноструктурного анализа или дифференциальной сканирующей калориметрии) дает ценную информацию о механизмах проникновения и закрепления ЭОС.

Изучение модифицирования целлюлозы создает необходимую базу для понимания процессов, происходящих в более сложных лигноцеллюлозных системах. Установленные на целлюлозе закономерности: кинетика взаимодействия ЭОС с гидроксильными группами; влияние природы ЭОС (силаны, фосфонаты, боразоты) на характер образующихся связей; термодинамические параметры хемосорбции – могут быть использованы как реперные точки при интерпретации данных, полученных для древесины сосны, борщевика Сосновского и других реальных субстратов. Расхождения между поведением целлюлозы и реальных материалов будут указывать на вклад лигнина, гемицеллюлоз и экстрактивных веществ, что само по себе является важной научной информацией.

В контексте настоящей диссертации целлюлоза занимает закономерное место в иерархии изучаемых объектов.

1. **Целлюлоза (модель)** – изучение фундаментальных механизмов взаимодействия ЭОС с углеводной компонентой.

2. **Древесина сосны** – классический лигноцеллюлозный композит для верификации модельных данных в условиях реальной гетерогенной структуры.

3. **Борщевик Сосновского** – перспективное недревесное сырье с повышенной доступностью функциональных групп, где ожидается усиление эффектов, установленных на целлюлозе.

Такая иерархия позволяет последовательно наращивать сложность системы, сохраняя возможность корректной интерпретации наблюдаемых явлений. Полученные на целлюлозе фундаментальные данные о механизмах и кинетике взаимодействия с ЭОС создают необходимую основу для интерпретации результатов модифицирования реальных лигноцеллюлозных материалов и разработки научно обоснованных технологических решений.

**Натуральная древесина хвойных и лиственных пород.** Выбор **древесины сосны** в качестве одного из ключевых объектов настоящего диссертационного исследования продиктован комплексом факторов, среди которых определяющее зна-

чение имеют ее доминирующее положение в структуре современного строительства, репрезентативность как типичного представителя хвойных пород, а также специфика химического состава и анатомического строения, обуславливающая как необходимость, так и перспективность модифицирования элементоорганическими соединениями (ЭОС).

Сосна обыкновенная является безусловным лидером среди древесных пород, используемых в строительной индустрии Российской Федерации и многих стран Северной Европы. По данным Рослесхоза и отраслевой статистики [53], сосна занимает около 35-40% от общего объема заготавливаемой древесины в России, уступая лишь лиственнице в некоторых регионах Сибири, но значительно опережая другие породы по объемам переработки. В структуре производства пиломатериалов доля сосны достигает 50-55%, что обусловлено:

- широким ареалом произрастания (от европейской части до Восточной Сибири);
- высокими темпами прироста и возобновляемостью;
- развитой инфраструктурой лесозаготовки и переработки именно этой породы.

Сосна используется в следующих критически важных для строительной отрасли направлениях:

- несущие конструкции – балки, стропила, фермы, клееный брус (включая LVL-брус);
- ограждающие конструкции – стеновой профилированный брус, каркасное домостроение;
- столярные изделия – оконные и дверные блоки, погонажные изделия;
- вспомогательные материалы – опалубка, подмости, леса.

По экспертным оценкам [53], более 70% объектов деревянного домостроения в РФ возводится с использованием сосны в качестве основного конструкционного материала. Таким образом, любые технологические решения, разрабатываемые для модифицирования именно сосновой древесины, будут обладать максимальной практической востребованностью и потенциалом внедрения.

В материаловедении древесины сосна традиционно рассматривается как эта-

лонный объект для изучения хвойных пород, что обусловлено типичностью анатомического строения и компонентного состава. Анатомическое строение характеризуется регулярной структурой, представлена преимущественно трахеидами (90-95%), выполняющими как проводящую, так и механическую функции. Смоляные ходы присутствуют, их количество и распределение варьируют [466]. Компонентный состав представлен целлюлозой (40-45% по массе), с относительно высокой степенью кристалличности; лигнином (26-30% по массе), преимущественно гвайацильного типа (G-лигнин), характеризующийся высокой степенью конденсации и меньшим содержанием свободных фенольных гидроксилов по сравнению с лиственными породами; гемицеллюлозами, представленными в основном галактоглюкоманнанами (до 20% по массе) и арабиноглюкуроноксиланами (5-10% по массе) и экстрактивными веществами, содержание которых может достигать 5% по массе (смоляные кислоты, терпены, фенольные соединения), которые могут блокировать поры и реакционные центры [466].

*Особенности с позиций модифицирования ЭОС.* Регулярная структура обеспечивает относительно предсказуемую пропитку по продольному направлению. Наличие смоляных ходов создает дополнительные каналы для транспорта модификаторов. Высокая степень конденсации лигнина снижает количество доступных фенольных ОН-групп для химического связывания. Гидрофобные экстрактивные вещества могут препятствовать смачиванию водными растворами ЭОС и вступать в побочные реакции с некоторыми модификаторами. Трабекулярная структура с окаймленными порами лимитирует проникновение высокомолекулярных ЭОС.

Сосна обладает оптимальной для пропитки структурой. Пористость (объем пустот) составляет 50-70%, при этом основная часть пор приходится на полости трахеид. Система окаймленных пор в трахеидах создает развитую капиллярную сеть, обеспечивающую транспорт жидкостей преимущественно вдоль волокон. Открытость торцевых поверхностей при распиловке создает условия для капиллярного всасывания модифицирующих составов [467].

Однако сосна, в отличие от лиственных пород, не имеет сосудов, что создает определенные диффузионные ограничения для проникновения модификаторов в поперечном направлении. Это обстоятельство важно учитывать при разработке технологических режимов и делает сосну репрезентативной моделью для изучения

транспорта ЭОС в бессосудистой структуре.

Исследование процессов модифицирования древесины сосны ЭОС создает научную основу для повышения долговечности и расширения областей применения самого востребованного строительного материала, что определяет высокую практическую значимость диссертационной работы.

**Лиственные породы** (береза, дуб, осина) отличаются более сложным анатомическим строением и гетерогенной структурой с дифференциацией на сосуды (проводящая функция) и либриформ (механическая функция). Сосуды создают развитую систему макрокапилляров. Компонентный состав представлен целлюлозой (42-48% по массе), которая сходна с хвойными; лигнином (18-25% по массе), сирингил-гвайацильного типа (S-G-лигнин) с повышенным содержанием сирингильных единиц и более высокой долей свободных фенольных гидроксилов, что делает его химически более реакционноспособным; гемицеллюлозами, среди которых доминируют ксиланы (20-30%), обладающие высокой гидрофильностью и содержащие остатки уроновых кислот (карбоксильные группы) [468].

*Особенности с позиций модифицирования ЭОС.* Развитая система сосудов облегчает капиллярное проникновение модификаторов вглубь материала. Более реакционноспособный лигнин обеспечивает больше возможностей для ковалентного связывания ЭОС. Наличие карбоксильных групп в гемицеллюлозах создает дополнительные центры для ионного и химического связывания. Высокая гидрофильность и содержание легкогидролизуемых компонентов (гемицеллюлоз) могут влиять на долговременную стабильность модифицированного слоя при циклических воздействиях.

**Древесные композиционные материалы.** Эта группа материалов принципиально отличается от натуральной древесины наличием связующих, более высокой гетерогенностью и, зачастую, предварительной активацией поверхности.

**Фанера (клееная слоеная древесина)** представляет собой перекрестно склеенные листы шпона. Поверхность представлена преимущественно древесным субстратом, но торцевые срезы и микротрещины обнажают клеевые прослойки. При производстве фанеры в качестве связующих используют в основном карбамидоформальдегидные (КФ), фенолформальдегидные (ФФ) или меламиноформальдегидные (МФ) смолы [469].

*Особенности с позиций модифицирования ЭОС.* Поверхностные слои сохраняют химию древесины, но проникновение ЭОС вглубь лимитируется клеевыми прослойками, действующими как барьеры. Модифицирование эффективно преимущественно как поверхностная обработка. Наличие свободных метилольных групп (-$CH_2OH$) в отвержденных КФ-смолах создает дополнительные центры для взаимодействия с ЭОС, что может улучшать адгезию защитных покрытий. Щелочной характер поверхности при использовании ФФ-смол может катализировать реакции поликонденсации некоторых ЭОС.

**Древесностружечные плиты (ДСП)** представляют собой трехслойный или монослойный материал из древесных частиц, склеенных синтетическим связующим (преимущественно ФФ смолой). Характеризуется высокой пористостью и развитой удельной поверхностью [470].

*Особенности с позиций модифицирования ЭОС.* Высокая открытая пористость и капиллярность обеспечивают интенсивное впитывание жидких модификаторов. Однако неравномерность распределения связующего и размеров частиц создает гетерогенность сорбционных свойств. Большая доля поверхности частиц, не полностью покрытых связующим, предоставляет обширные зоны для взаимодействия с ЭОС. Наличие формальдегида (остаточного и выделяющегося из смол) открывает возможность использования ЭОС в качестве «ловушек» формальдегида, одновременно решая задачу модифицирования и экологической безопасности.

**Ориентированно-стружечные плиты (OSB)** – крупноразмерная ориентированная стружка, пропитанная водостойкими связующими (чаще фенолформальдегидными или полиуретановыми) [471].

*Особенности с позиций модифицирования ЭОС.* Поверхность характеризуется чередованием участков древесины с различной ориентацией волокон и участков, покрытых связующим. Это требует учета при нанесении модификаторов (например, методом распыления или валиком). Повышенная гидрофобность связующего может снижать смачиваемость водными растворами ЭОС, что диктует необходимость использования органорастворимых систем или добавок ПАВ.

**Древесноволокнистые плиты (ДВП, МДФ)** – это материалы из древесных волокон, образующих плотную сетчатую структуру. МДФ отличается высокой однородностью и плотностью [472, 473].

*Особенности с позиций модифицирования ЭОС.* Развитая поверхность волокон обеспечивает высокую сорбционную емкость. МДФ благодаря своей однородности позволяет получать равномерные модифицированные слои. В производстве МДФ часто используются гидрофобизаторы (парафины), которые могут экранировать поверхность и препятствовать взаимодействию с ЭОС. Требуется предварительная оценка совместимости.

**Недревесные лигноцеллюлозные материалы.** Эта группа включает растительное сырье, не относящееся к древесным породам, но перспективное для производства строительных материалов.

**Солома злаковых** (пшеница, рис, овес) содержит целлюлозу (35-45% по массе), лигнин (15-20% по иассе, G-S-H-тип с высоким содержанием гидроксифенильных единиц), гемицеллюлозы (25-35% по массе, преимущественно арабиноксиланы), высокий процент диоксида кремния (особенно в рисовой соломе – до 15%) [474].

*Особенности с позиций модифицирования ЭОС.* Высокое содержание аморфных гемицеллюлоз и низкоконденсированного лигнина обеспечивает высокую доступность реакционных центров. Однако легкая гидролизуемость этих компонентов требует осторожности при выборе растворителей и условий модифицирования.

Наличие кремнезема в структуре может создавать синергетический эффект при использовании кремнийорганических модификаторов, потенциально улучшая адгезию и формируя гибридные органо-неорганические структуры. Восковой налет на поверхности соломы является серьезным барьером для смачивания и требует предварительной активации (механической или химической).

Включение **борщевика Сосновского** (*Heracleum sosnowskyi*) в настоящее диссертационное исследование в качестве представителя недревесного лигноцеллюлозного сырья обусловлено комплексом причин, охватывающих как фундаментальные аспекты химии растительных полимеров, так и прикладные задачи ресурсосбережения и экологической безопасности.

Борщевик Сосновского является агрессивным инвазивным видом, широко распространившимся на территории Российской Федерации и стран Восточной Европы. По данным Министерства природных ресурсов [475], площади, занятые этим

растением, исчисляются сотнями тысяч гектаров, причем ежегодно они увеличиваются. Борщевик представляет серьезную угрозу:

- для естественных экосистем (вытеснение аборигенных видов);
- для сельского хозяйства (снижение продуктивности угодий);
- для здоровья населения (фотохимические ожоги при контакте с соком).

Существующие методы борьбы (скашивание, гербициды) малоэффективны и требуют значительных затрат. При этом биомасса борщевика (до 10-15 кг с квадратного метра) практически не используется, хотя представляет собой ценный возобновляемый источник лигноцеллюлозного сырья. Таким образом, разработка способов его промышленной переработки, в том числе для производства строительных материалов, имеет высокую социально-экологическую значимость.

Анализ химического состава стеблей борщевика Сосновского [476] выявляет ряд характеристик, выгодно отличающих его от древесины сосны (таблица 2.3).

**Таблица 2.3** – Компонентный состав борщевика Сосновского в сравнении с компонентным составом древесины сосны

| Компонент | Содержание в борщевике | Содержание в древесине сосны | Значение для модифицирования |
|---|---|---|---|
| Целлюлоза | 40–50% (в волокнах) | 40–45% | Сравнимо, но ниже степень полимеризации |
| Лигнин | 15–20% | 26–30% | Меньше лигнина – больше доступных углеводных ОН-групп |
| Гемицеллюлозы | 25–35% | 20–25% | Выше содержание, больше аморфных гидрофильных компонентов |
| Пектиновые вещества | 5–10% | следы | Наличие карбоксильных групп (-COOH) |
| Экстрактивные вещества | 1–3% (эфирные масла, кумарины) | 3–5% (смолы, терпены) | Меньше гидрофобных экстрактивов, блокирующих поры |

*Особенности с позиций модифицирования ЭОС.* Низкое содержание лигнина (15-20% против 26-30% у сосны) и его химический тип (G-S-H, с повышенной долей гидроксифенильных и сирингильных единиц) делают лигнин борщевика менее конденсированным и более реакционноспособным по сравнению с гвайацильным лигнином хвойных. Высокое содержание гемицеллюлоз и пектинов обогащает субстрат карбоксильными группами (остатки галактуроновой кислоты), которые являются дополнительными центрами для химического связывания ЭОС, особенно аминосодержащих и эпоксидных. Целлюлоза борщевика характеризуется пониженной степенью кристалличности по сравнению с древесной, что увеличивает доступность ее гидроксильных групп для реагентов. Отсутствие смолистых веществ (в отличие от сосны) исключает эффект блокировки пор и реакционных центров гидрофобными экстрактивными соединениями.

Стебель борщевика имеет уникальное анатомическое строение, кардинально отличающееся от древесины:

- Полый стебель диаметром 3-8 см с толщиной стенки 5-15 мм. Внутренняя полость обеспечивает свободный доступ модифицирующих растворов к внутренней поверхности.
- Высокая пористость стенки стебля (до 70-80% объема) за счет воздухоносных полостей в паренхиме и крупных межклетников.
- Развитая система лубяных волокон (склеренхимные волокна), расположенных концентрическими поясами. Волокна имеют высокое содержание целлюлозы и образуют жесткий армирующий каркас.
- Удельная поверхность материала (в измельченном виде или в форме прессованных плит) значительно выше, чем у древесных частиц, благодаря тонкостенности и пористости тканей.

Эти структурные особенности обеспечивают:

- Легкость пропитки – растворы ЭОС быстро и глубоко проникают в толщу материала за счет капиллярного всасывания и диффузии в пористую стенку.
- Высокую сорбционную емкость – большое количество доступных реакционных центров на развитой поверхности позволяет достичь высокой степени модифицирования при умеренных концентрациях модификатора.
- Возможность объемного модифицирования – в отличие от поверхностной

обработки плотной древесины, борщевик допускает равномерное распределение ЭОС по всему объему, что особенно важно для придания материалу комплексных защитных свойств.

Уникальная комбинация высокой пористости, облегчающей массоперенос модификаторов, и повышенной химической активности за счет обилия карбоксильных групп и доступных фенольных гидроксилов делает борщевик идеальной моделью для изучения глубокой модификации и создания композитов с высокой степенью наполнения ЭОС.

Использование борщевика в качестве сырья для производства строительных материалов (плит, блоков, утеплителей) сдерживается его низкой естественной биостойкостью, высокой гигроскопичностью и склонностью к гниению. Модифицирование ЭОС позволяет решить эти проблемы и открывает путь к созданию композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Исследование модифицирования борщевика ЭОС расширяет фундаментальные представления о взаимодействии элементоорганических соединений с лигноцеллюлозными субстратами различного происхождения и создает научную основу для создания нового поколения строительных материалов из нетрадиционного сырья.

**Лубяные волокна** (лен, конопля, кенаф) отличаются высоким содержанием целлюлозы (60-80% по массе) с достаточно высокой степенью кристалличности, низким содержанием лигнина (2-10% по массе), пектинов и восков [477]. Особенности структуры характеризуются высокоориентированными волокнами с малой толщиной (10-40 мкм) и большой длиной.

*Особенности с позиций модифицирования ЭОС.* Высокое содержание целлюлозы и низкое лигнина делает их похожими на модельную целлюлозу, но наличие пектинов и восков требует очистки поверхности. Тонковолокнистая структура обеспечивает огромную удельную поверхность, что позволяет достичь высокой степени модификации при малом расходе ЭОС. Особенно перспективно для создания армирующих элементов в композитах с ЭОС-модифицированной матрицей.

Таким образом, наиболее реакционноспособными субстратами являются лиственные породы и недревесные материалы (борщевик, солома) благодаря наличию реакционноспособного лигнина (S-G-H-тип) и обилия карбоксильных групп

гемицеллюлоз. Наиболее инертными – хвойные породы (конденсированный лигнин) и материалы с высоким содержанием экстрактивных веществ.

Максимальную доступность для объемной пропитки обеспечивают высокопористые материалы (борщевик, ДСП, некоторые виды ДВП) и материалы с развитой капиллярной системой (лиственные породы, фанера с торцевыми срезами).

Плотные и малопористые материалы (МДФ высокой плотности, прессованная древесина) требуют либо поверхностного модифицирования, либо применения специальных методов интенсификации пропитки (вакуум, давление, сверхкритические среды).

В композиционных материалах связующее может как создавать дополнительные реакционные центры (метилольные группы КФ-смол), так и блокировать поверхность (парафины в МДФ, гидрофобные ФФ-смолы). Это необходимо учитывать при выборе типа ЭОС и способа его нанесения.

При выборе стратегии модифицирования необходимо учитывать, что для натуральной древесины и высококачественных композитов (МДФ, фанера) перспективно создание тонких барьерных покрытий с использованием ЭОС, формирующих прочные химические связи с субстратом.

Для низкосортного сырья (борщевик, солома, ДСП) и сырья с высоким содержанием аморфных компонентов целесообразна глубокая объемная модификация с использованием ЭОС, способных к поликонденсации внутри пористой структуры и укреплению самого материала (например, олигомерные силаны с последующим отверждением).

Таким образом, понимание особенностей состава и структуры конкретного вида ЛЦМ является обязательным условием для разработки научно обоснованной технологии его модифицирования ЭОС, обеспечивающей максимальную эффективность и долговечность получаемых материалов.

## 2.7 Выводы к главе 2

Проведенный во второй главе системный анализ теоретических предпосылок, нормативно-технической базы, сырьевых ресурсов и физико-химических особенностей лигноцеллюлозных материалов позволил сформулировать следующие

основные выводы, определяющие направления дальнейших экспериментальных исследований:

1. **Терминологическое упорядочение.** Для обеспечения методологической строгости исследования предложено и обосновано разграничение понятий: **«модифицирование»** рассматривается как физико-химический процесс обработки ЛЦСМ ЭОС, включающий совокупность технологических операций и химических взаимодействий, а **«модификация»** – как результат этого процесса, то есть материал с измененным составом, структурой и улучшенными эксплуатационными свойствами. Данное разграничение последовательно проведено во всех последующих разделах работы.

2. **Теоретико-методологическое обоснование.** Установлено, что концепция «зеленых» материалов в современном строительстве базируется на триединстве требований: возобновляемость сырья, экологическая безопасность в процессе эксплуатации и возможность утилизации по окончании жизненного цикла. Лигноцеллюлозные материалы полностью удовлетворяют первым двум критериям, однако их недостаточная долговечность ограничивает реализацию принципа устойчивого развития. Показано, что химическое модифицирование элементоорганическими соединениями не противоречит концепции «зеленых» технологий при условии использования малотоксичных реагентов и обеспечения безотходности производства, что обосновывает целесообразность разработки таких методов.

3. **Механизмы деградации.** Детальный анализ процессов деструкции древесины во времени показал, что ключевым фактором, инициирующим и ускоряющим все виды разрушения (биологического, фотохимического, термического), является сорбционное влагопоглощение. Именно циклические изменения влажности приводят к набуханию-усушке, раскрытию микротрещин, активации гидролитических процессов и созданию благоприятных условий для развития микроорганизмов. Сделан вывод, что стратегия модифицирования должна быть направлена в первую очередь на снижение гидрофильности и стабилизацию гигроскопических характеристик материала.

4. **Нормативно-правовые предпосылки.** Анализ отечественной норматив-

ной базы выявил ее фрагментарность в части, касающейся модифицированных древесных материалов. Действующие ГОСТы регламентируют преимущественно защиту древесины биоцидами или антипиренами по отдельности, но отсутствуют нормативные документы, устанавливающие требования к материалам с комплексной защитой, получаемой химическим модифицированием. Обоснована необходимость совершенствования нормативной базы в направлении разработки стандартов на методы оценки эффективности модифицирования ЭОС, включая ускоренные климатические испытания и методы контроля глубины химической трансформации субстрата.

5. **Сырьевая и ресурсная проблематика.** Выявлены системные проблемы использования лигноцеллюлозного сырья в производстве строительных материалов: дефицит высококачественной древесины, накопление низкосортной и вторичной биомассы, а также экологическая угроза со стороны инвазивных видов растений. Обоснована необходимость расширения сырьевой базы за счет вовлечения недревесных источников, таких как борщевик Сосновского, с параллельной разработкой методов модифицирования, компенсирующих исходно низкие эксплуатационные характеристики такого сырья.

6. **Научные предпосылки выбора ЭОС.** Теоретически обоснован и систематизирован выбор фосфор-, кремнийорганических и боразотных соединений для модифицирования поверхности ЛЦСМ. Показано, что:

- **Фосфорорганические соединения** (ДМФ, ТКФ) способны ковалентно связываться с ОН-группами лигнина и целлюлозы, выполняя функции антипиренов (ингибирование горения в конденсированной фазе) и биоцидных агентов.
- **Кремнийорганические соединения** (ТЭС, ПМСН, ПЭГС) формируют на поверхности и в порах материала гидрофобные полисилоксановые покрытия или, в случае ТЭС, трехмерную кремнеземную сетку, обеспечивающую наноструктурное армирование и снижение водопоглощения.
- **Боразотные соединения** (МЭАБ, ДЭАБ, их фенильные производные) сочетают высокую биоцидную активность (за счет бора) с возможностью фиксации в субстрате, а фенильные заместители дополнительно повышают гидрофобность и термостойкость.

7. **Физико-химическая характеристика объектов исследования.** Проведен сравнительный анализ состава и структуры выбранных объектов с позиций их модифицирования ЭОС:

- **Целлюлоза** обоснованно принята в качестве модельной системы благодаря химической гомогенности, наличию исключительно ОН-групп как реакционных центров и возможности применения широкого спектра аналитических методов без мешающих факторов.
- **Древесина сосны** представляет собой наиболее распространенный в строительстве материал с типичным для хвойных пород составом (гвайацильный лигнин, галактоглюкоманнаны, наличие смоляных веществ) и анатомическим строением (бессосудистая структура с окаймленными порами), что делает ее референтным объектом для разработки технологий модифицирования, ориентированных на реальный сектор.
- **Борщевик Сосновского** охарактеризован как уникальный недревесный субстрат с повышенной реакционной способностью, обусловленной пониженным содержанием лигнина, высокой долей гемицеллюлоз и пектинов (наличие карбоксильных групп), а также высокой пористостью. Его использование решает актуальную экологическую задачу утилизации инвазивного растения и расширяет сырьевую базу строительных материалов.

8. Теоретический анализ, выполненный во второй главе, создал целостную научно-методическую базу для постановки и решения экспериментальных задач. Установлено, что целенаправленное использование элементоорганических соединений различной химической природы позволяет воздействовать на ключевые факторы деградации лигноцеллюлозных материалов, а выбор в качестве объектов исследования целлюлозы, древесины сосны и борщевика Сосновского обеспечивает репрезентативность результатов и их практическую значимость как для традиционного, так и для альтернативного сырья.

На основании фундаментальных положений о влиянии химической природы модификаторов на процессы биокоррозии и терморазложения ЛЦСМ, установленных механизмов огне- и биозащитного действия соединений: фосфора, кремния, азота и бора; технологических особенностях применения различных видов защитных составов на их основе; кинетической неоднородности реакций взаимодействия

функциональных групп модификаторов с гидроксилами основных компонентов лигно-углеводного комплекса; а также возможности физико-химического регулирования этих реакций для изменения качественных показателей ЛЦСМ, предложена ***концепция комплексного управления свойствами ЛЦСМ*** на всех этапах их технологической и эксплуатационной эволюции. Данная концепция заключается в использовании в качестве модификаторов функциональных фосфор-, кремнийорганических и боразотных соединений, а также их сочетаний, имеющих высокое сродство к подложке и способных образовывать устойчивые химические связи между молекулами модификатора и гидроксилами лигно-углеводного комплекса. Сформулированные предпосылки определяют направления дальнейших экспериментальных исследований, изложенных в главах 3–7.

# 3 МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЛЦСМ ФОСФОР- И КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ (ФОС и КОС)

Третья глава диссертации посвящена изучению процессов модифицирования ЛЦСМ ФОС и КОС с целью установления основных закономерностей, определяющих практическую эффективность и долговечность создаваемых материалов. Основной задачей является выявление взаимосвязи между химической природой модификаторов, кинетическими параметрами протекания процесса модифицирования, составом образующихся систем «модификатор – ЛЦСМ», их устойчивостью к действиям факторов внешней среды, определяющей долговечность защитного действия ФОС и КОС. Решение данной задачи осуществляется через последовательное исследование на нескольких взаимосвязанных уровнях.

В **разделе 3.1** исследуется влияние химической природы ФОС и КОС на кинетические параметры процесса модифицирования. Целью является количественная оценка скорости и глубины взаимодействия различных классов соединений (с разной функциональностью, длиной алкильного радикала, пространственным строением) с компонентами клеточных стенок древесины. Полученные кинетические константы и термодинамические параметры служат основой для сравнительного анализа реакционной способности модификаторов и выбора оптимальных режимов обработки.

**Раздел 3.2** сфокусирован на разработке и оценке эффективности двухстадийного метода химического модифицирования. Данный подход, предполагающий последовательное введение ФОС и КОС, направлен на создание синергетического эффекта и комбинированных свойств материала. В разделе проводится сравнительный математический анализ степени модифицирования целлюлозы при различных сочетаниях ФОС и КОС, различных температурах и времени модифицирования, и устанавливаются критерии целесообразности применения двухстадийной схемы для достижения заданных характеристик.

Устойчивость модифицированных материалов к факторам внешней среды является критическим параметром для их практического применения. В **разделе 3.3** проводится комплексная оценка влияния модельных климатических факторов (повышенной влажности, температурные нагрузки) на эффективность защитного

действия ФОС и КОС. Изучаются механизмы деструкции модифицированного полимерного комплекса в клеточной стенке и идентифицируются наиболее стабильные комбинации модификаторов.

В **разделе 3.4** решается задача прогнозирования долговечности защитного действия на основе фундаментальных параметров. Методами термического анализа (ТГА, ДСК) определяются термодинамические и кинетические характеристики процесса терморазложения модифицированной древесины. Устанавливаются корреляции между этими параметрами, структурой модификатора и эксплуатационной стойкостью материала, что позволяет разработать методологию предсказания срока эффективной службы на основе ускоренных лабораторных испытаний.

Таким образом, экспериментальные исследования, изложенные в данной главе, направлены на формирование научно обоснованных принципов управления процессом модифицирования древесины ФОС и КОС для создания материалов с заданным комплексом свойств и прогнозируемой долговечностью.

## 3.1 Влияние химической природы ФОС и КОС на кинетические параметры модифицирования ЛЦСМ[7]

Эффективность и степень химического модифицирования ЛЦСМ определяются не только принципиальной способностью ФОС и КОС к взаимодействию с функциональными группами ЛУК, но и скоростью протекания этих процессов в реальных условиях. Установленные во второй главе механизмы реакций создают качественную картину, однако для прогнозирования результатов модифицирования и оптимального выбора реагентов и режимов обработки необходимы количественные кинетические характеристики.

Настоящий раздел посвящен исследованию фундаментальной зависимости кинетических параметров процесса модифицирования древесины от химического

[7] Данные, представленные в подразделе, отражены в работе: **Котенева И. В.** Боразотные модификаторы для защиты древесины строительных конструкций : монография / И. В. Котенева. – Москва : Московский государственный строительный университет, 2011. – 191 с. – ISBN 978-5-7264-0512-4.

строения фосфор- и кремнийорганических соединений. Ключевой гипотезой является положение о том, что такие структурные факторы, как природа и количество функциональных групп, длина и разветвленность алкильного радикала, наличие стерических препятствий, а также общий молекулярный дизайн реагента, детерминируют как скорость проникновения в клеточную стенку, так и константы скорости химического связывания с её компонентами.

Основной **целью данного раздела** является установление закономерностей между структурой молекул ФОС и КОС и параметрами (скоростью, энергией активации, степенью модифицирования) их взаимодействия с ЛЦСМ. Для её достижения решаются следующие задачи: экспериментальное изучение кинетики химического связывания представительных КОС с варьируемым строением в модельных и реальных условиях обработки древесины; разработка на основе полученных данных рекомендаций по выбору модификаторов, обеспечивающих оптимальную скорость и степень модифицирования при заданных технологических параметрах.

В качестве объектов силилирования использовали: воздушно сухие опилки нативной и фосфорилированной древесины сосны диаметром 1 мм, а также измельченную α-целлюлозу и фосфорилированную α-целлюлозу [460].

В качестве модификаторов использовали разбавленные растворы ФОС: диметилфосфит (ДМФ), трихлорэтилфосфит (ТИТ), трикрезилфосфат (ТКФ); и разбавленные растворы КОС: полиметилсиликонат натрия (ПМСН), тетраэтоксисилан (ТЭС), полиэтилгидридсилоксан (ПЭГС). Осуществляли одностадийное модифицирование образцов ФОС и КОС, а также двухстадийное модифицирование сначала растворами ФОС, затем КОС в различных сочетаниях [460].

В качестве органического растворителя для КОС использовали гексан ($C_6H_{14}$), для ФОС – четыреххлористый углерод ($CCl_4$), ДМФ и ПМСН растворяли в воде. Концентрация растворов ФОС и КОС составляла 10 % по массе, время модифицирования – 3 часа, температура модифицирования варьировалась от 20 до 80 °С. Интервал межслойной выдержки при последовательном модифицировании ФОС+КОС и время высушивания образцов составляли 24 часа [460].

Содержание кремния в образцах определялось в соответствии с ГОСТ 20841.2–75 «Продукты кремнийорганические. Методы определения содержания кремния» [460].

Необходимость глубокого изучения кинетики силилирования лигноцеллюлозных строительных материалов (ЛЦСМ) продиктована особенностями их структуры как полимерных субстратов, что исключает возможность применения упрощенных формально-кинетических подходов и требует детального анализа для управления свойствами конечного материала.

ЛЦСМ характеризуются структурной гетерогенностью. Из-за заторможенности внутри- и межмолекулярных перестроек обмен между различными конформационными и энергетическими состояниями макромолекул «заморожен». Это приводит к кинетической неэквивалентности реакционных центров. В этом случае кинетику нельзя описать одной константой скорости [478, 479]. Игнорирование этого факта ведет к неверным прогнозам скорости и глубины модифицирования. Ступенчатый характер кинетических кривых (рисунки 3.1, 3.2) наглядно это подтверждает: процесс в изотермических условиях не протекает плавно, а «останавливается» по мере исчерпания наиболее доступных и активных центров, пока не будет преодолен барьер активации для менее активных [460, 461].

Линейная зависимость степени превращения (K) от логарифма времени (lg τ), показанная на рисунке 3.3, математически доказывает существование распределения реакционных центров по энергии и/или энтропии активации. Только изучив это распределение, можно понять, какая доля структуры модифицируется легко (в мягких условиях), а какая требует жестких воздействий или вообще недоступна [480, 481].

Обоснование выбора эффективных модификаторов, в частности фосфорорганических соединений (ФОС), невозможно без анализа их влияния на аррениусовские параметры (*Ea* и $k_0$). Кинетический анализ позволяет точно установить, выполняет ли ФОС роль «мостика», снижающего энергетический барьер (*Ea*), или же меняет энтропийный фактор (доступность центров).

Таким образом, кинетические исследования – это не просто измерение скорости реакции, а метод, позволяющий прогнозировать максимально достижимую степень модификации (Si, %), глубину проникновения модификатора и оптимальные условия процесса.

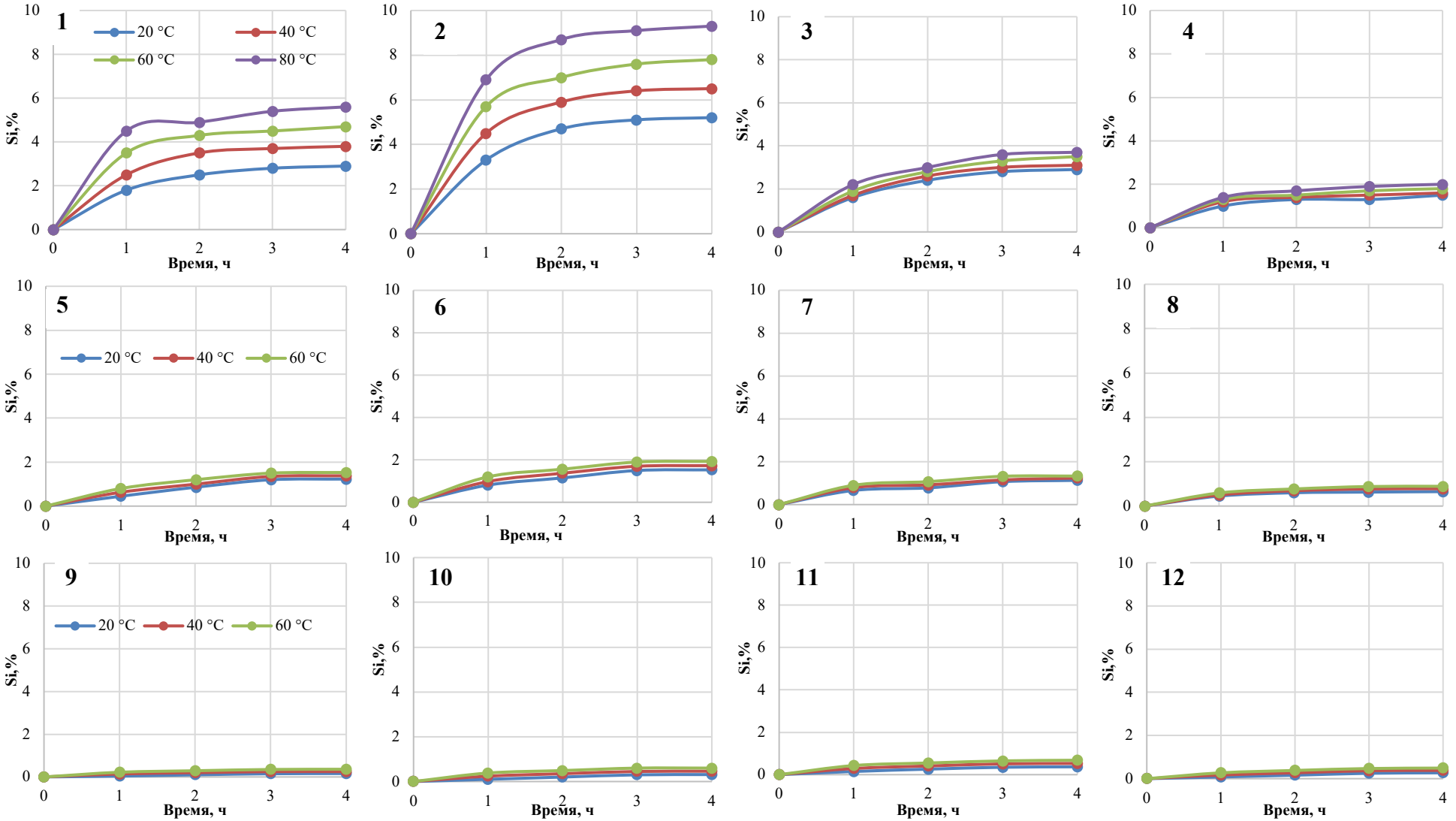



**Рисунок 3.1** – Кинетические кривые силилирования целлюлозы: 1 – целл+ПМСН; 2 – целл+ДМФ+ПМСН; 3 – целл+ТИТ+ПМСН; 4 – целл+ТКФ+ПМСН; 5 – целл+ТЭС; 6 – целл+ДМФ+ТЭС; 7 – целл+ТИТ+ТЭС; 8 – целл+ТКФ+ТЭС; 9 – целл+ПЭГС; 10 – целл+ДМФ+ПЭГС; 11 – целл+ТИТ+ПЭГС; 12 – целл+ТКФ+ПЭГС

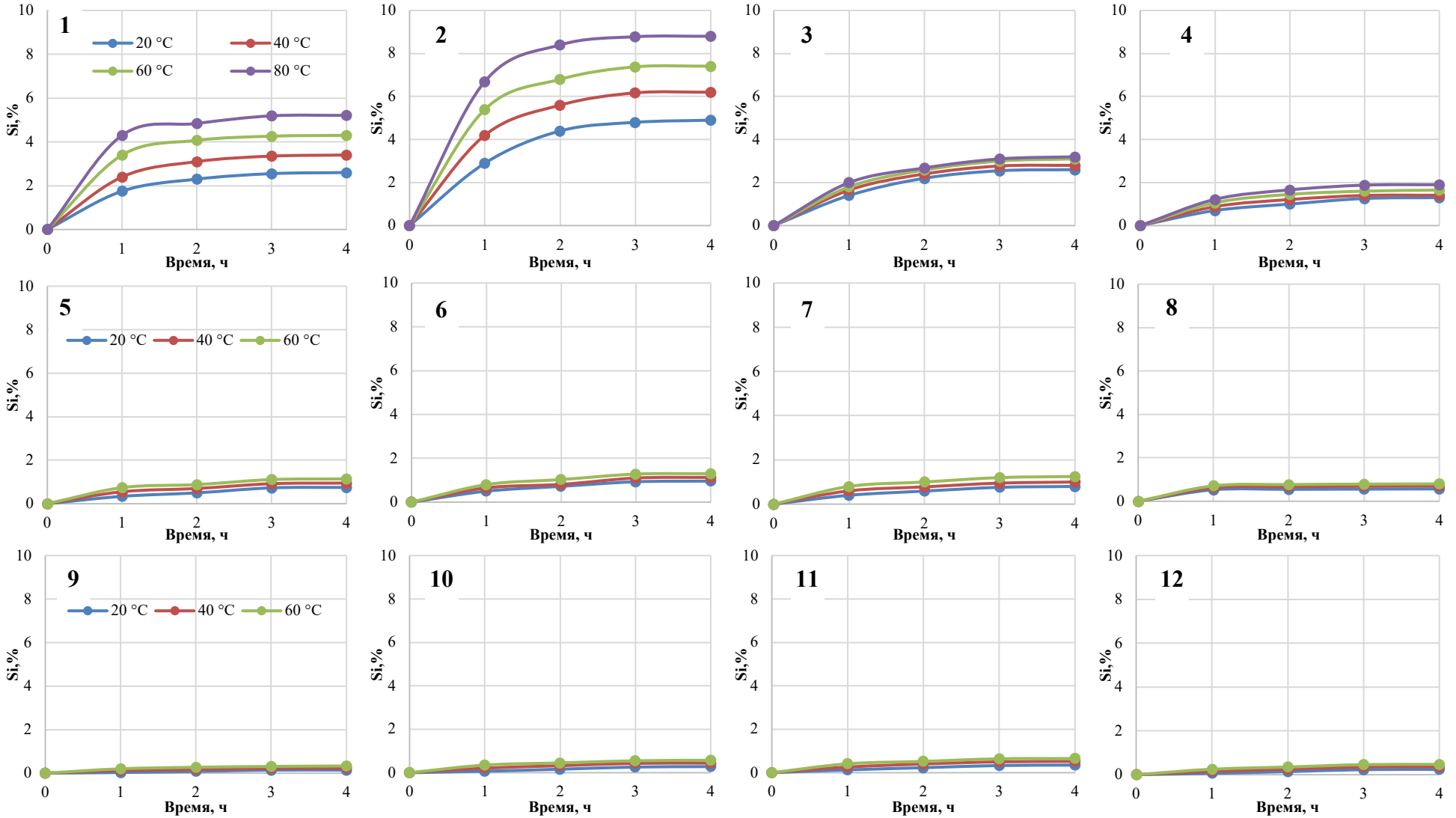



**Рисунок 3.2** – Кинетические кривые силилирования древесины: 1 – древ+ПМСН; 2 – древ+ДМФ+ПМСН; 3 – древ+ТИТ+ПМСН; 4 – древ+ТКФ+ПМСН; 5 – древ+ТЭС; 6 – древ+ДМФ+ТЭС; 7 – древ+ТИТ+ТЭС; 8 – древ+ТКФ+ТЭС; 9 – древ+ПЭГС; 10 – древ+ДМФ+ПЭГС; 11 – древ+ТИТ+ПЭГС; 12 – древ+ТКФ+ПЭГС

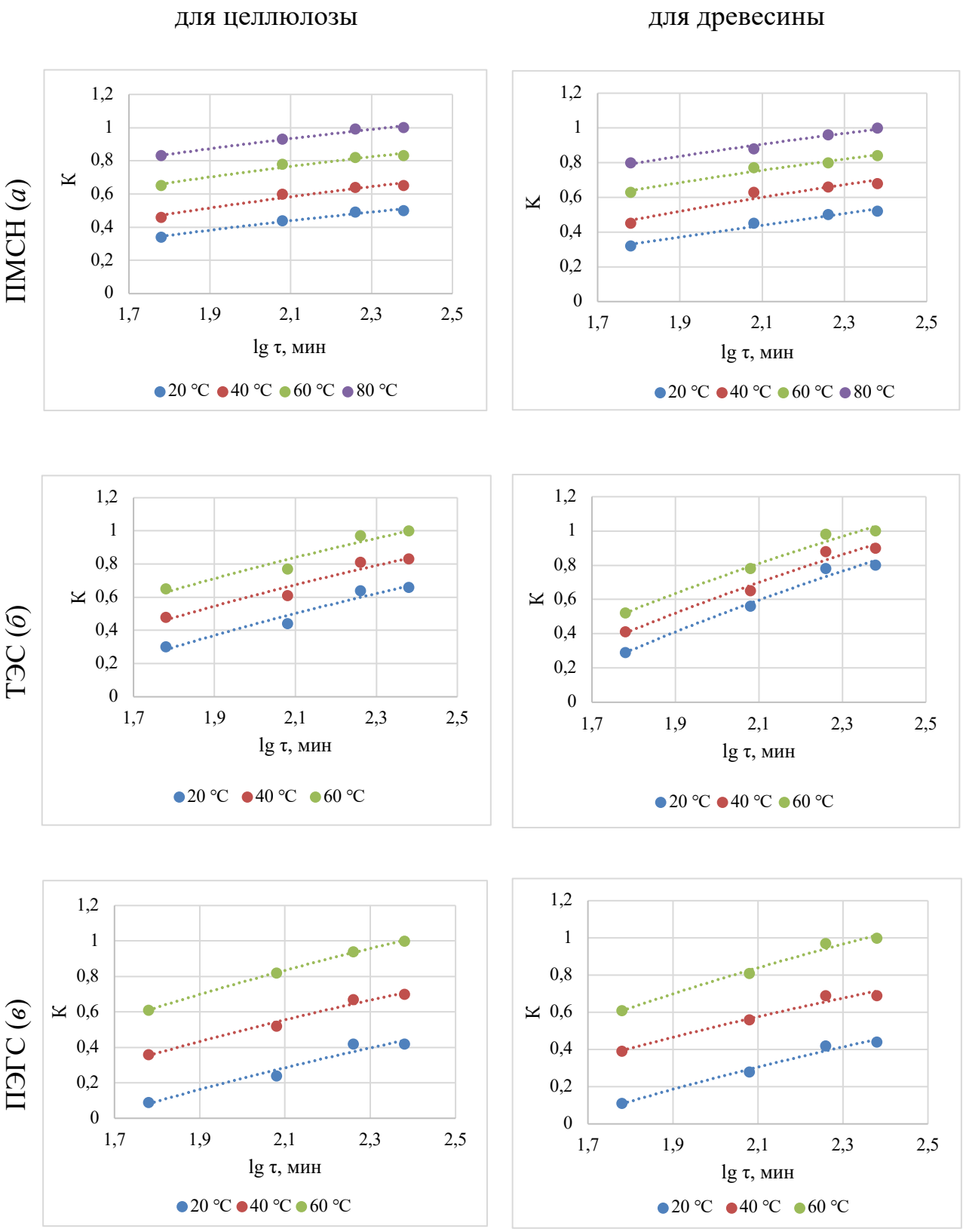



**Рисунок 3.3** – Логарифмические анаморфозы кинетических кривых силилирования целлюлозы и древесины: *а* – ПМСН, *б* – ТЭС, *в* – ПЭГС

**Таблица 3.1** – Значения кинетических параметров реакций силилирования

| № п/п | Вид модификатора | древесина | | | | целлюлоза | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | *K* | *Si*, % | $E_a$, кДж/моль | *Ln* $k_0$, 1/с | *K* | *Si*, % | $E_a$, кДж/моль | *Ln* $k_0$, 1/с |
| 1 | ПМСН | 0,45–0,80 | 2,50–4,50 | 35,7–56,0 | -3,98–-6,19 | 0,46–0,83 | 2,40–4,30 | 38,7–58,4 | -4,45–-6,53 |
| 2 | ДМФ+ПМСН | 0,51–0,83 | 4,75–7,75 | 33,7–43,2 | -3,61–-4,20 | 0,45–0,83 | 4,00–7,30 | 30,8–38,5 | -3,22–-3,57 |
| 3 | ТИТ+ПМСН | 0,47–0,95 | 1,75–3,50 | 5,0–10,5 | 0,98–0,79 | 0,50–0,97 | 1,60–3,10 | 9,9–10,0 | 0,17–1,44 |
| 4 | ТКФ+ПМСН | 0,63–0,88 | 1,25–2,00 | 22,8–24,5 | -1,83–-1,39 | 0,42–0,89 | 0,80–1,70 | 11,9–24,5 | -0,14–-1,35 |
| 5 | ТЭС | 0,41–0,90 | 0,63–1,36 | 12,9–13,9 | -0,78–-0,3 | 0,53–0,79 | 0,60–0,90 | 31,8–1,9 | -3,27–-2,14 |
| 6 | ДМФ+ТЭС | 0,52–0,91 | 1,00–1,75 | 11,9–12,9 | -0,12–0,26 | 0,50–0,85 | 0,65–1,10 | 18,9–19,9 | -1,26–-0,87 |
| 7 | ТИТ+ТЭС | 0,56–0,94 | 0,75–1,25 | 13,9–18,9 | -1,36–-0,08 | 0,48–0,80 | 0,60–1,00 | 27,8–28,8 | -2,67–-2,29 |
| 8 | ТКФ+ТЭС | 0,56–0,84 | 0,50–0,75 | 16,9–19,9 | -0,88–-0,90 | 0,75–0,94 | 0,60–0,75 | 59,5–60,6 | -0,74–-0,15 |
| 9 | ПЭГС | 0,39–0,72 | 0,14–0,26 | 38,7–43,7 | -1,48–-1,70 | 0,39–0,70– | 0,13–0,23 | 44,7–45,7 | -1,37–-1,85 |
| 10 | ДМФ+ПЭГС | 0,43–0,77 | 0,26–0,46 | 36,7–38,7 | -4,09–-3,59 | 0,39–0,77 | 0,22–0,44 | 35,7–42,7 | -5,10–-3,39 |
| 11 | ТИТ+ПЭГС | 0,47–0,79 | 0,32–0,54 | 38,0–38,7 | -4,25–-3,08 | 0,43–0,78 | 0,28–0,52 | 29,8–34,7 | -3,79–-2,47 |
| 12 | ТКФ+ПЭГС | 0,37–0,78 | 0,18–0,38 | 24,8–27,3 | -2,17–-1,99 | 0,34–0,77 | 0,16–0,36 | 26,8–28,8 | -2,51–-2,31 |

Анализ таблицы 3.1 и рисунков 3.1 – 3.3 позволяет интерпретировать механизмы взаимодействия в системах «КОС – ФОС – ЛЦСМ» с точки зрения материала-носителя, КОС и ФОС.

**Влияние предварительного фосфорилирования на энергетический барьер (*Ea*) реакции силилирования.** *Модель «энергетического мостика»*. Для модификаторов ПМСН и ПЭГС введение ДМФ или ТИТ существенно снижает *Ea* (в 1,5–10 раз). Например, для древесины + ПМСН *Ea* падает с внушительных 35,7–56,0 кДж/моль до 5,0–10,5 кДж/моль при предварительном фосфорилировании ТИТ. Это связано с тем, что ФОС химически модифицирует поверхность ОН-

групп, создавая фосфорсодержащий реакционноспособный слой. Этот слой выступает в роли «мостика», ориентируя молекулы КОС и снижая энергию переходного состояния для образования связи Si–O–C. Без ФОС реакция требует большей энергии для прямой атаки на гидроксил целлюлозы/лигнина.

*Модель стерических ограничений.* При использовании ТЭС предварительное фосфорилирование не снижает *Ea*, а в случаях с ТИТ и ТКФ даже несколько увеличивает её. При этом степень силилирования (*K*) и содержание Si остаются низкими (0.50–1.75%). ТЭС является разветвленной и относительно объемной молекулой, склонной к быстрой самоконденсации. Энергетически выгодные центры «прямого контакта» с подложкой блокируются самим ФОС или продуктами олигомеризации ТЭС. Низкие значения *Ea* здесь – это признак не облегченной химической реакции, а диффузионного контроля. Процесс лимитируется способностью объемных молекул проникнуть вглубь клеточной стенки, а не химической активностью.

**Связь энтропии активации (ln $k_0$) и молекулярной подвижности.**

Снижение энтропии (отрицательные и большие по модулю значения ln $k_0$, например, –4.45…–6.53 для целлюлозы с ПМСН) характерно для систем без ФОС или с менее эффективными ФОС. В этом случае требуется создание строго ориентированного активированного комплекса для прививки КОС, что энергетически невыгодно.

Повышение энтропии (значения ln *k*0, близкие к нулю или положительные) проявляется в наиболее эффективных системах, таких как ТИТ+ПМСН. Предварительная модификация ФОС функционализирует поверхность так, что акт силилирования требует меньшей пространственной упорядоченности.

**Зависимость *Ea* от степени конверсии.** Важным подтверждением полихронной кинетики служит тот факт, что *Ea* увеличивается с ростом *K*. Это классическая картина для гетерогенных процессов. В этом случае в первую очередь реагируют самые доступные и наименее напряженные ОН-группы (низкая *Ea*). Как только они исчерпаны, реакция затрагивает центры, находящиеся в стерически затрудненных областях или связанные водородными связями. Для их активации требуется разрыв

дополнительных физических связей или деформация полимерной матрицы, что закономерно повышает наблюдаемую энергию активации. При заторможенности структурных перестроек обмен между неэквивалентными состояниями прекращается, и систему можно разделить на ансамбли с разной энергией активации (1):

$$\frac{dK}{d\tau} = k_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot (1 - K) \quad (3.1)$$

,

где $K$ – степень силилирования, $E_a$ – энергия активации силилирования; $k_0$ – предэкспоненциальный множитель.

Таким образом, экспериментальные кинетические данные доказывают, что модифицирование ЛЦСМ не является простым химическим актом, а представляет собой сложную гетерогенную реакцию. Для обеспечения эффективного модифицирования ЛЦСМ необходимо использовать последовательную обработку ФОС + КОС, где ФОС выступает не просто катализатором, а энтропийно-энтальпийным модификатором поверхности, перенастраивающим пути силилирования с диффузионно-затрудненных на кинетически-контролируемые с формированием ковалентных связей.

Для установления факта химического взаимодействия между молекулами исследуемых ФОС и КОС на приборе RHEOTEST – 2 были проведены измерения величин динамической вязкости их смесей через различные промежутки времени [409, 482]. При условии химического взаимодействия между молекулами ФОС и КОС должно происходить увеличение молекулярной массы веществ, а, следовательно, и вязкости смесей.

Полученные результаты (таблица 3.2) показывают, что при смешивании ДМФ и ПМСН, ТИТ и ПМСН образуется гель. Это говорит о том, что имеет место химическое взаимодействие между молекулами этих ФОС и КОС, причем вероятнее всего происходит сшивка молекул КОС молекулами ФОС, иначе бы гель не образовывался, а просто наблюдался бы рост молекулярной массы.

Гель, полученный при смешивании растворов ДМФ и ПМСН, экстрагировался дистиллированной водой до постоянной массы. С помощью элементного анализа, проводимого по методике [483], этого геля, а также целлюлозы, модифицированной последовательно разбавленными растворами ДМФ и ПМСН, определили

содержание кремния и фосфора (таблица 3.3). При измерении кислотности одинаковых навесок раствора ПМСН и промывных вод геля (концентрация растворенных веществ в промывных водах геля не превышала 10 % по массе), полученного смешиванием растворов ДМФ и ПМСН, было обнаружено увеличение pH среды. pH 10 %-ного по массе раствора ПМСН составил 12,0, pH промывных вод – 12,7 [409, 482].

**Таблица 3.2** – Динамическая вязкость ФОС, КОС и смесей ФОС + КОС

| № п/п | ФОС, КОС | $\eta_0$, мПа·с | $\eta_{3ч}$, мПа | $\eta_{сутки}$, мПа·с |
|---|---|---|---|---|
| 1 | ДМФ | 594,65 | 594,65 | 594,65 |
| 2 | ТИТ | 1998,02 | 1998,02 | 1998,02 |
| 3 | ТКФ | 5589,70 | 5589,70 | 5589,70 |
| 4 | ТЭС | 570,86 | 570,86 | 570,86 |
| 5 | ПМСН | 1546,09 | 1546,09 | 1546,09 |
| 6 | ДМФ+ТЭС | 535,19 | 535,19 | 356,79 |
| 7 | ДМФ+ПМСН | гель | гель | гель |
| 8 | ТИТ+ТЭС | 713,76 | 713,76 | 713,76 |
| 9 | ТИТ+ПМСН | гель | гель | гель |
| 10 | ТКФ+ТЭС | 746,00 | 746,00 | 746,00 |
| 11 | ТКФ+ПМСН | 2021,80 | 2021,80 | 1070,40 |

**Таблица 3.3 –** Содержание фосфора и кремния в составе геля и модифицированной целлюлозы

| Гель (ДМФ+ПМСН) | | Целлюлоза | | |
|---|---|---|---|---|
| %, P | %, Si | ПМСН | ДМФ+ПМСН | |
| | | %, Si | %, P | %, Si |
| 14,5 | 22,5 | следы | 2,30 | 4,90 |

ИК-спектры целлюлозы, последовательно модифицированной растворами ДМФ и ПМСН, записывались с помощью ИК Фурье спектрометра Perkin-Elmer RX 1000. Анализ результатов (рисунок 3.4) показал, что в области спектра, соответствующей приблизительно 1200 и 800 $см^{-1}$, интенсивность пиков, целлюлозы, модифицированной растворами ДМФ и ПМСН, увеличивается, что согласно [484],

можно объяснить образованием связи R – O – P(X) – O – R , где в качестве R может выступать атом Si, входящий в состав ПМСН, в качестве X – остаток целлюлозы [целл-$(OH)_2$]. Кроме того, наблюдается увеличение интенсивности пиков, соответствующих частоте 1261 $см^{-1}$, что согласно [484], соответствует связи Si – $CH_3$.

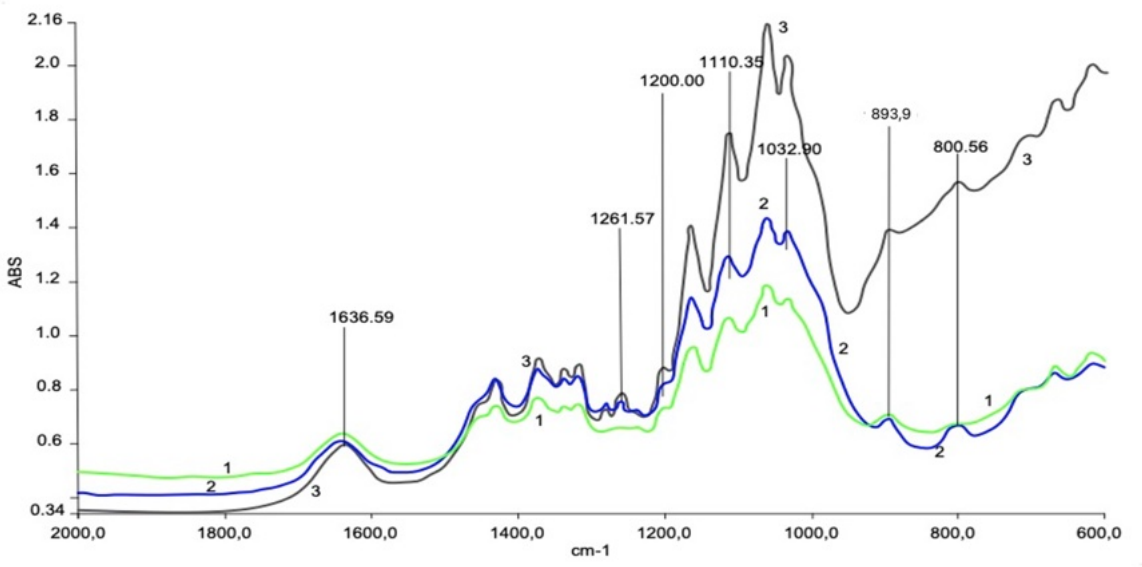



**Рисунок 3.4** – ИК-спектры пропускания (3 мг образца в 300 мг KBr): 1 – целлюлоза; 2 – целлюлоза + ПМСН; 3 – целлюлоза + ДМФ + ПМСН в интервале 2000 – 600 $см^{-1}$

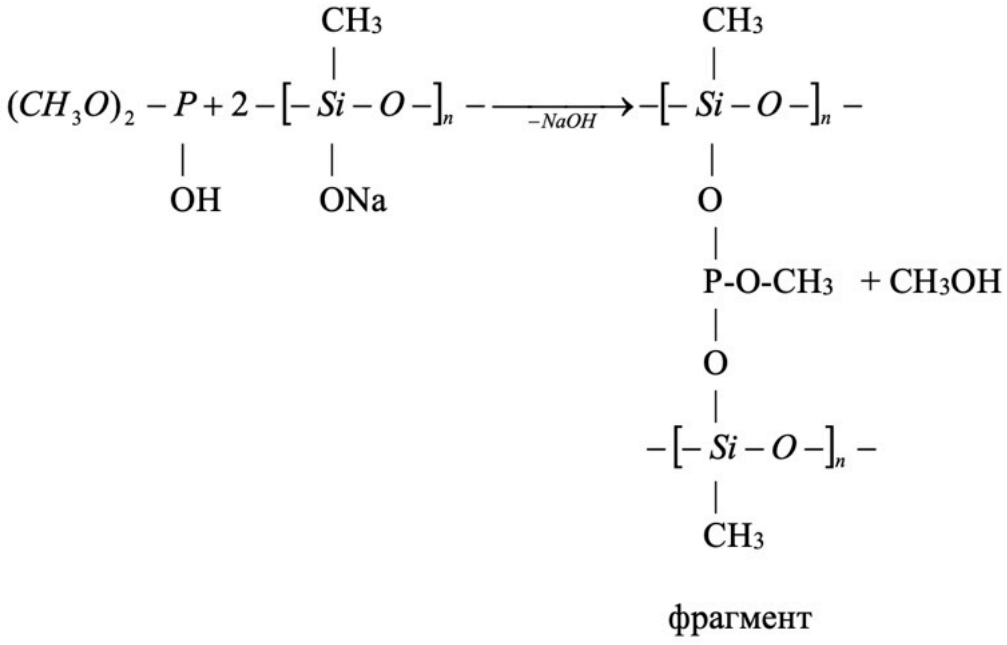



**Рисунок 3.5** – Схема взаимодействия ДМФ и ПМСН

Согласно данным элементного анализа геля и модифицированной целлюлозы (см. таблица 3.3), соотношение молей ν(P) : ν(Si) составляет приблизительно 1:2. Увеличение pH среды промывных вод по сравнению с исходным значением pH раствора ПМСН, может свидетельствовать об образовании NaOH при взаимодействии ДМФ и ПМСН. Представленные факты дают нам основание считать, что взаимодействие указанных продуктов может протекать по предложенной схеме (рисунок 3.5) [409, 482].

Из полученных результатов следует, что взаимодействие между целлюлозой, модифицированной ДМФ, и ПМСН можно представить в виде схемы (рисунок 3.6).

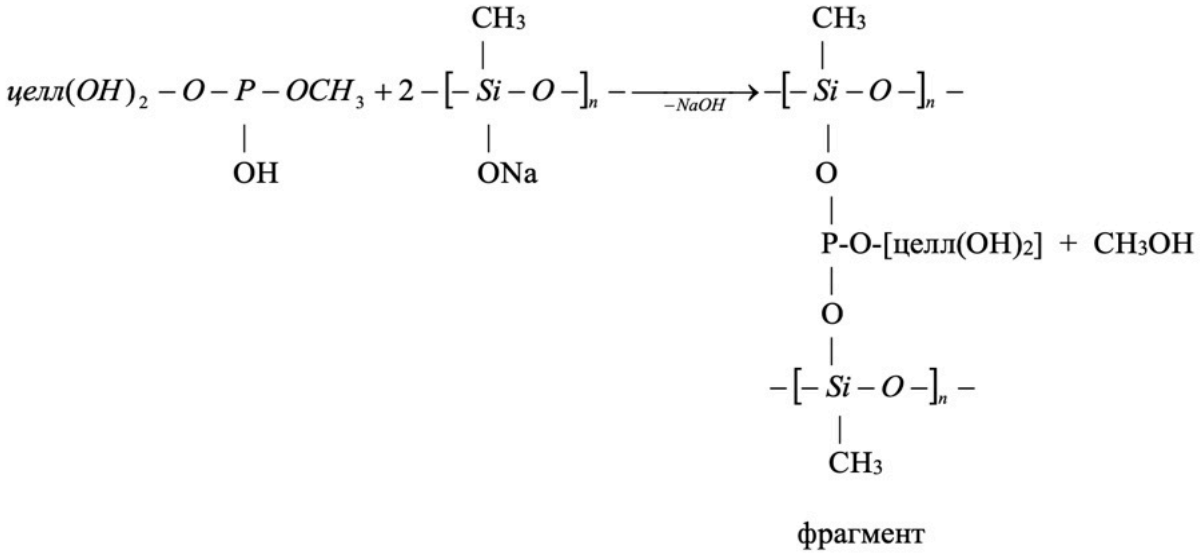



**Рисунок 3.6** – Схема взаимодействия фосфорилированной ДМФ целлюлозы и ПМСН [409]

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных было установлено, что между фосфор- и кремнийорганическими соединениями возможно химическое взаимодействие. При взаимодействии ДМФ и ПМСН, ТИТ и ПМСН происходит образование геля, вероятно, за счет сшивки молекул ПМСН молекулами ДМФ. Это свойство исследуемых элементорганических соединений может быть использовано при модифицировании древесины, когда малореакционноспособные КОС могут быть вовлечены внутрь капилляров древесины за счет взаимодействия с более реакционноспособными молекулами ФОС, ранее введенными в состав древесины. С помощью данных ИК-спектроскопии и элементного

анализа предложена схема взаимодействия между ДМФ и ПМСН; целлюлозы, модифицированной ДМФ и ПМСН [409].

Для силилирования древесины в мягких условиях необходим реакционноспособный мостик между подложкой и модификатором, способный снизить значения энергии активации силилирования. Для изученных систем роль подобного мостика выполняют ДМФ и ТИТ, предварительно введенные в подложку. Предварительное фосфорилирование древесины/целлюлозы позволяет понизить энергию активации процесса силилирования. Силилирование древесины и целлюлозы в мягких условиях с образованием ковалентных связей происходит только при предварительном фосфорилировании, что убедительно было доказано исследованием кинетических параметров реакций силилирования [460, 461].

## 3.2 Оценка эффективности двухстадийного химического модифицирования целлюлозных материалов ФОС и КОС[8]

Для оценки эффективности двухстадийного модифицирования проводился математический анализ экспериментальных данных в два этапа: на первом этапе производился расчет коэффициента корреляции для установления влияния ФОС различной природы на степень модифицирования подложки КОС с учетом температуры и времени. Коэффициент корреляции рассчитывался по следующей формуле:

$$r = \frac{n\sum xy - \left(\sum x\right)\left(\sum y\right)}{\sqrt{\left[n\sum x^2 - \left(\sum x\right)^2\right]\left[n\sum y^2 - \left(\sum y\right)^2\right]}}. \qquad (3.2)$$

Полученный коэффициент корреляции отражает степень взаимосвязи между двумя показателями, а также определяет направление связи между зависимой и независимой переменными. Значения коэффициента корреляции находятся в диапазоне от –1,0 (сильная отрицательная связь) до +1,0 (сильная положительная связь). При равенстве коэффициента корреляции нулю между показателями нет никакой связи.

[8] Данные, представленные в подразделе, отражены в работе: **Stepina I.,** Zheglova Yu., Semenov V. Silylation of Phosphorylated Cellulose // Cellulose Chemistry and Technology. 2023. Vol. 57. No. 5-6. P. 501-513. DOI: 10.35812/cellulosechemtechnol.2023.57.45

На втором этапе анализа методами однофакторного дисперсионного анализа определялось влияние условий обработки КОС (температуры и времени модифицирования) на содержания кремния в целлюлозе в % по массе.

При построении модели однофакторного дисперсионного анализа результатом эксперимента является некоторая случайная величина $X$, называемая также результативным признаком. На значения случайной величины $X$ влияет фактор $A$, состоящий из нескольких уровней (групп) $A_j$, $j = 1,\ldots, k$.

Обозначим через $x_{ij}$, значение $i$-ого наблюдения ($i$=1,…, $n$) в $j$-ом уровне фактора $A$. Модель однофакторного дисперсионного анализа представим в виде:

$$x_{ij} = a + m_j + \varepsilon_{ij}, \tag{3.3}$$

где $a$ – генеральное среднее всех мыслимых результатов наблюдений, т.е. $M(X)$ , $m_j$ – эффект влияния на $X$, вызванный $j$-ым уровнем фактора $A$, или, иначе, отклонение математического ожидания $a_j$ а результативного признака при $j$-ом уровне фактора от общего математического ожидания $a$, т.е. $m_j = a_j - a$; $\varepsilon_{ij}$ – случайный остаток, отражающий влияние на величину $x_{ij}$, всех других неконтролируемых факторов [485].

Выборочное среднее, соответствующее $j$-ому уровню фактора $A$, (групповое среднее) вычисляется по формуле:

$$\overline{x_j} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_{ij}. \tag{3.4}$$

Среднее арифметическое всех величин или общее среднее:

$$\overline{x} = \frac{1}{nk}\sum_{j=1}^{k}\sum_{i=1}^{n} x_{ij} = \frac{1}{k}\sum_{j=1}^{k}\overline{x_j}. \tag{3.5}$$

Общая сумма квадратов – сумма квадратов отклонений наблюдаемых значений $x_{ij}$ от общего среднего:

$$Q = \sum_{j=1}^{k}\sum_{i=1}^{n}\left(x_{ij} - \overline{x}\right)^2 = \sum_{j=1}^{k}\sum_{i=1}^{n} x_{ij}^2 - nk\overline{x}^2. \tag{3.6}$$

Факторная сумма квадратов (обусловленная влиянием фактора $A$) – сумма квадратов отклонений групповых средних от общего среднего:

$$Q_f = n\sum_{j=1}^{k}\left(\overline{x_j} - \overline{x}\right)^2 = n\sum_{j=1}^{k}\overline{x_j}^2 - nk\overline{x}^2. \tag{3.7}$$

Остаточная сумма квадратов характеризует рассеяние внутри группы:

$$Q_o = \sum_{j=1}^{k}\sum_{i=1}^{n}\left(x_{ij} - \overline{x_j}\right)^2. \tag{3.8}$$

Тогда справедливо тождество:

$$\sum_{j=1}^{k}\sum_{i=1}^{n}\left(x_{ij}-\overline{x}\right)^2 = n\sum_{j=1}^{k}(\overline{x_i}-\overline{x})^2 + \sum_{j=1}^{k}\sum_{i=1}^{n}\left(x_{ij}-\overline{x_i}\right)^2, \quad (3.9)$$

или

$$Q = Q_f + Q_o. \quad (3.10)$$

Таким образом, полная сумма квадратов отклонений от общего среднего $Q$ разбивается на две компоненты: $Q_f$ – сумма квадратов между группами, $Q_o$ – сумма квадратов внутри групп.

Соответствующие числа степеней свободы рассчитываются следующим образом:

$$v = nk - 1; v_f = k - 1; v_o = k(n-1), \quad (3.11)$$

а дисперсии

$$\overline{S^2} = \frac{Q}{v}; \overline{S_f^2} = \frac{Q_f}{v_f}; \overline{S_o^2} = \frac{Q_o}{v_o}. \quad (3.12)$$

Заметим, что величина $\overline{S^2} = \frac{Q}{v}$, являющаяся несмещенной оценкой для $\sigma^2$, всегда будет иметь распределение $\chi^2$ с $v$ степенями свободы и по ней можно построить доверительный интервал для $\sigma^2$ [485].

Если нулевая гипотеза о равенстве средних справедлива, то эти дисперсии являются несмещенными оценками дисперсий генеральной совокупности. Значительное превышение дисперсии $\overline{S_f^2}$ над дисперсией $\overline{S_o^2}$ можно объяснить различием в средних группах. Поэтому для проверки нулевой гипотезы используется отношение этих средних $F$ – статистика, носящее название дисперсионного отношения:

$$F = \frac{\overline{S_f^2}}{\overline{S_o^2}} = \frac{\frac{Q_f}{k-1}}{\frac{Q_o}{k(n-1)}}, \quad (3.13)$$

которая имеет распределение Фишера с числами степеней свободы ($k$ – 1) и $k$($n$ – 1). Нулевая гипотеза не противоречит результатам наблюдений на заданном уровне значимости $\alpha$, если

$$F < F_U\left(k-1, k\left(n-1\right)\right), \quad (3.14)$$

в этом случае считается, что фактор $A$ не оказывает существенного влияния на показатель $X$.

При заданном уровне значимости $\alpha$ нулевая гипотеза отклоняется, если вычисленная $F$-статистика больше верхнего критического значения $F_U$. Таким обра-

зом, как показано на рисунке 3.7 [486], решающее правило формулируется следующим образом: нулевая гипотеза $H_0$ отклоняется, если $F > F_U$, в этом случае считается, что фактор $A$ оказывает существенное влияние на показатель $X$ [486].

Если нулевая гипотеза $H_0$ является истинной, вычисленная $F$-статистика близка к 1, поскольку ее числитель и знаменатель являются оценками одной и той же величины – дисперсии $\sigma^2$, присущей анализируемым данным. Если нулевая гипотеза $H_0$ является ложной (и между математическими ожиданиями разных групп существует значительная разница), вычисленная $F$-статистика будет намного больше единицы, поскольку ее числитель, $\overline{S_f^2}$, помимо естественной изменчивости данных, оценивает эффект условий эксперимента или разности между группами, в то время как знаменатель $\overline{S_o^2}$ оценивает лишь естественную изменчивость данных [486].

**Рисунок 3.7** – Критическая область дисперсионного анализа при проверке гипотезы $H_0$

**Таблица 3.4** – Содержание кремния в модифицированной целлюлозе, в зависимости от условий обработки

| № п/п | Условия обработки | | | Содержание Si, % по массе | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ФОС | КОС | Т, °С | 1 ч | 2 ч | 3 ч | 4 ч |
| 1 | ----- | ПМСН | 20 | 1,75 | 2,30 | 2,55 | 2,60 |
| | | | 40 | 2,40 | 3,10 | 3,35 | 3,40 |
| | | | 60 | 3,40 | 4,07 | 4,26 | 4,30 |
| | | | 80 | 4,30 | 4,84 | 5,19 | 5,21 |
| 2 | ДМФ | ПМСН | 20 | 2,90 | 4,40 | 4,80 | 4,90 |
| | | | 40 | 4,20 | 5,60 | 6,17 | 6,20 |
| | | | 60 | 5,40 | 6,80 | 7,38 | 7,41 |
| | | | 80 | 6,70 | 8,40 | 8,78 | 8,80 |

| № п/п | Условия обработки | | | Содержание Si, % по массе | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ФОС | КОС | Т, °С | 1 ч | 2 ч | 3 ч | 4 ч |
| 3 | ТИТ | ПМСН | 20 | 1,40 | 2,20 | 2,55 | 2,60 |
| | | | 40 | 1,65 | 2,40 | 2,77 | 2,80 |
| | | | 60 | 1,80 | 2,58 | 3,00 | 3,10 |
| | | | 80 | 2,00 | 2,68 | 3,10 | 3,20 |
| 4 | ТКФ | ПМСН | 20 | 0,70 | 1,00 | 1,26 | 1,30 |
| | | | 40 | 0,88 | 1,21 | 1,40 | 1,41 |
| | | | 60 | 1,06 | 1,45 | 1,60 | 1,65 |
| | | | 80 | 1,22 | 1,66 | 1,88 | 1,90 |
| 5 | ----- | ТЭС | 20 | 0,34 | 0,50 | 0,73 | 0,75 |
| | | | 40 | 0,55 | 0,70 | 0,92 | 0,95 |
| | | | 60 | 0,74 | 0,88 | 1,11 | 1,14 |
| 6 | ДМФ | ТЭС | 20 | 0,50 | 0,72 | 0,93 | 0,96 |
| | | | 40 | 0,65 | 0,81 | 1,10 | 1,13 |
| | | | 60 | 0,80 | 1,03 | 1,28 | 1,30 |
| 7 | ТИТ | ТЭС | 20 | 0,40 | 0,59 | 0,76 | 0,80 |
| | | | 40 | 0,60 | 0,78 | 0,95 | 1,00 |
| | | | 60 | 0,80 | 1,00 | 1,20 | 1,25 |
| 8 | ТКФ | ТЭС | 20 | 0,53 | 0,55 | 0,56 | 0,57 |
| | | | 40 | 0,62 | 0,67 | 0,69 | 0,70 |
| | | | 60 | 0,71 | 0,77 | 0,79 | 0,80 |
| 9 | ----- | ПЭГС | 20 | 0,03 | 0,08 | 0,14 | 0,14 |
| | | | 40 | 0,12 | 0,17 | 0,22 | 0,23 |
| | | | 60 | 0,20 | 0,27 | 0,31 | 0,33 |
| 10 | ДМФ | ПЭГС | 20 | 0,07 | 0,16 | 0,26 | 0,28 |
| | | | 40 | 0,21 | 0,32 | 0,43 | 0,44 |
| | | | 60 | 0,35 | 0,45 | 0,55 | 0,57 |
| 11 | ТИТ | ПЭГС | 20 | 0,13 | 0,23 | 0,33 | 0,35 |
| | | | 40 | 0,26 | 0,40 | 0,50 | 0,52 |
| | | | 60 | 0,41 | 0,52 | 0,64 | 0,65 |
| 12 | ТКФ | ПЭГС | 20 | 0,06 | 0,14 | 0,23 | 0,24 |
| | | | 40 | 0,15 | 0,25 | 0,35 | 0,36 |
| | | | 60 | 0,25 | 0,35 | 0,46 | 0,47 |

По данным результатов элементного анализа на кремний образцов модифицированной целлюлозы (таблица 3.4) рассчитаны коэффициенты корреляции зави-

симости условий обработки ФОС: отсутствует ФОС, ДМФ, ТИТ, ТКФ от содержания кремния в целлюлозе в течении 4 часов (таблица 3.5). Данные коэффициенты рассчитаны для трех температур 20, 40 и 60 °С для каждого условия обработки КОС (ПМСН, ТЭС, ПЭГС).

Из таблицы 3.5 видно, что все значения довольно близки к 1, поэтому можно сделать вывод что между временем опыта и содержанием кремния, существует сильная прямая взаимосвязь. Разброс значений рассчитанных коэффициентов корреляции в таблице 3.5 от 0,8927 до 0,9827. Причем в зависимости от значения коэффициента корреляции видно, для каких условий обработки ФОС она будет сильнее, например, при 20 °С для условий обработки ТКФ для всех КОС (ПМСН, ТЭС, ПЭГС) коэффициенты корреляции будут выше, чем для остальных условий обработки ФОС: нет ФОС, ДМФ и ТИТ. При остальных температурах особого разброса коэффициента корреляции не произошло, поэтому, они при каждом эксперименте степени взаимосвязи получились примерно одинаковыми.

**Таблица 3.5** – Коэффициенты корреляции зависимости влияния ФОС различной природы на степень модифицирования подложки КОС (содержания кремния в целлюлозе в % при температуре 20, 40 и 60 °С)

| Условия обработки | ПМСН | | | ТЭС | | | ПЭГС | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 20 °С | 40 °С | 60 °С | 20 °С | 40 °С | 60 °С | 20 °С | 40 °С | 60 °С |
| – | 0,9282 | 0,9106 | 0,8942 | 0,961 | 0,9671 | 0,9664 | 0,9473 | 0,9683 | 0,9676 |
| ДМФ | 0,8927 | 0,9056 | 0,9067 | 0,96 | 0,9627 | 0,9568 | 0,9707 | 0,9562 | 0,9683 |
| ТИТ | 0,9199 | 0,9215 | 0,9432 | 0,9683 | 0,9752 | 0,973 | 0,9683 | 0,9556 | 0,9573 |
| ТКФ | 0,959 | 0,9276 | 0,9276 | 0,9827 | 0,9431 | 0,9287 | 0,9613 | 0,9573 | 0,9584 |

Рассчитаем коэффициенты корреляции влияния условий обработки ФОС: отсутствует ФОС, ДМФ, ТИТ, ТКФ на содержание кремния при разной температуре от 20 до 60 °С. Данные коэффициенты рассчитаны для времени модифицирования 1, 2, 3 и 4 часа (таблица 3.6) для каждого условия обработки КОС: ПМСН, ТЭС, ПЭГС.

Сравнив полученные коэффициенты корреляции в таблицах 3.6 и 3.5, можно

сделать вывод, что между температурой модифицирования и содержанием кремния существует сильная прямая взаимосвязь, причем данная взаимосвязь сильнее, чем взаимосвязь содержания кремния в целлюлозе от времени модифицирования (это видно по рассчитанным значениям коэффициента корреляции). В данной таблице разброс значений коэффициентов корреляции меньше, чем в таблице 3.5, минимальное значение коэффициента корреляции – 0,9719, максимальное – 1. Можно сделать вывод о том, что наименьшее значение коэффициента корреляции достигается для условий обработки ДМФ при времени 2 часа для всех условий обработки КОС (ПМСН, ТЭС, ПЭГС) и для условий обработки ТКФ при времени 4 часа также для всех условий обработки КОС.

**Таблица 3.6** – Коэффициенты корреляции зависимости влияния ФОС различной природы на степень модифицирования подложки КОС (содержания кремния в целлюлозе в % при времени 1, 2, 3 и 4 часа)

| Условия обработки | ПМСН | | | | ТЭС | | | | ПЭГС | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 ч | 2 ч | 3 ч | 4 ч | 1 ч | 2 ч | 3 ч | 4 ч | 1 ч | 2 ч | 3 ч | 4 ч |
| нет ФОС | 0,9926 | 0,9985 | 0,9993 | 0,9994 | 0,9996 | 0,9995 | 1 | 0,9999 | 0,9994 | 0,9995 | 0,9994 | 0,9995 |
| ДМФ | 0,9997 | 1 | 0,9994 | 0,9998 | 1 | 0,9719 | 0,9997 | 1 | 1 | 0,9982 | 0,9951 | 0,9982 |
| ТИТ | 0,9897 | 0,9995 | 0,9999 | 0,9934 | 1 | 0,9991 | 0,9969 | 0,9979 | 0,9992 | 0,9951 | 0,9984 | 0,9971 |
| ТКФ | 1 | 0,9993 | 0,9948 | 0,9778 | 1 | 0,9986 | 0,9972 | 0,9972 | 0,9995 | 0,9996 | 0,9997 | 0,9997 |

На следующем этапе анализа полученных экспериментальных данных был применен метод однофакторного дисперсионного анализа, как наиболее результативного метода, предназначенного для оценки влияния различных факторов на результат эксперимента.

Для каждого условия обработки КОС проверяется нулевая гипотеза $H_0$: $m_1 = m_2 = ... = m_k$ об отсутствии ее влияния на результативный признак $X$ (содержания кремния в % в целлюлозе) фактора $A$ (задача 1 – время, задача 2 – температура), имеющего $k$ уровней $A_j$, $j = 1,\ldots, k$.

Основная идея дисперсионного анализа состояла в том, чтобы сопоставить дисперсию за счет воздействия фактора $A$ с дисперсией, обусловленной случайными причинами. Если различие между ними несущественно, то влияние фактора

*A* на признак *X* незначительно. Если же различие между факторной и остаточной дисперсиями значимо, то это говорит о влиянии фактора *A* на рассматриваемый признак *X*.

Предполагалось, что случайная величина *X* имеет нормальное распределение с математическим ожиданием $m_j$, зависящим от уровня фактора $A_j$, и постоянной дисперсией $\sigma^2$. В качестве исходных данных используются выборочные значения величины *X*, полученные экспериментальным путем для каждого фактора *A* (времени/температуры). Число элементов выборки на каждом уровне равно *n*, тогда общее число наблюдений *nk*.

Определим зависимости содержания кремния в % от условий обработки КОС при определенной температуре. Используем данные таблицы 3.1. В каждой из групп для одного условия обработки КОС представлены 4 значения содержания кремния в %, для трех температур 20 °С, 40 °С и 60 °С. Группы разделены по времени 1 час, 2 часа, 3 часа и 4 часа.

Результаты расчета, проведенного методами однофакторного дисперсионного анализа, для каждого типа условия обработки КОС занесем в таблицы 3.7–3.9.

**Таблица 3.7** – Результаты однофакторного дисперсионного анализа для условия обработки ПМСН

| T, °C | Источник дисперсии | Сумма квадратов | Число степеней свободы | Дисперсия | Статистика Фишера, *F* | P-значение | $F_U$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20 | Между группами | 3,43051875 | 3 | 1,14350625 | 0,631028382 | 0,60891994 | 3,490294819 |
| | Внутри групп | 21,745575 | 12 | 1,81213125 | | | |
| | Общая | 25,1760937 | 15 | | | | |
| 40 | Между группами | 3,561075 | 3 | 1,187025 | 0,350956338 | 0,789259408 | 3,490294819 |
| | Внутри групп | 40,5871 | 12 | 3,382258333 | | | |
| | Общая | 44,148175 | 15 | | | | |

| T, °C | Источник дисперсии | Сумма квадратов | Число степеней свободы | Дисперсия | Статистика Фишера, $F$ | P-значение | $F_U$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 60 | Между группами | 3,674475 | 3 | 1,224825 | 0,231859892 | 0,872434541 | 3,490294819 |
| | Внутри групп | 63,3913 | 12 | 5,282608333 | | | |
| | Общая | 67,065775 | 15 | | | | |
| 80 | Между группами | 3,863625 | 3 | 1,287875 | 0,155313569 | 0,924245567 | 3,490294819 |
| | Внутри групп | 99,50515 | 12 | 8,292095833 | | | |
| | Общая | 103,368775 | 15 | | | | |

*P*-значение в таблицах 3.7–3.9 показывает вероятность того, что при истинной нулевой гипотезе *F*-статистика не меньше рассчитанного значения. Для отклонения нулевой гипотезы необходимо, чтобы эта величина не превышала уровень значимости α. Более того, *P*-значение свидетельствует о том, что вероятность обнаружить такую или большую разность между математическими ожиданиями генеральных совокупностей при условии, что на самом деле они одинаковы, равна рассчитанному *P*-значению.

**Таблица 3.8** – Результаты однофакторного дисперсионного анализа для условия обработки ТЭС

| T, °C | Источник дисперсии | Сумма квадратов | Число степеней свободы | Дисперсия | Статистика Фишера, $F$ | P-значение | $F_U$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20 | Между группами | 0,27756875 | 3 | 0,092522917 | 5,65961514 | 0,011866676 | 3,490294819 |
| | Внутри групп | 0,196175 | 12 | 0,016347917 | | | |
| | Общая | 0,47374375 | 15 | | | | |
| 40 | Между группами | 0,303475 | 3 | 0,101158333 | 6,018344075 | 0,009629045 | 3,490294819 |
| | Внутри | 0,2017 | 12 | 0,016808333 | | | |

| T, °C | Источник дисперсии | Сумма квадратов | Число степеней свободы | Дисперсия | Статистика Фишера, $F$ | P-значение | $F_U$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | групп | | | | | | |
| | Общая | 0,505175 | 15 | | | | |
| 60 | Между группами | 0,33735 | 3 | 0,11245 | 3,977597642 | 0,035139742 | 3,490294819 |
| | Внутри групп | 0,33925 | 12 | 0,028270833 | | | |
| | Общая | 0,6766 | 15 | | | | |

**Таблица 3.9** – Результаты однофакторного дисперсионного анализа для условия обработки ПЭГС

| T, °C | Источник дисперсии | Сумма квадратов | Число степеней свободы | Дисперсия | Статистика Фишера, $F$ | P-значение | $F_U$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20 | Между группами | 0,08466875 | 3 | 0,028222917 | 5,796747967 | 0,010946523 | 3,490294819 |
| | Внутри групп | 0,058425 | 12 | 0,00486875 | | | |
| | Общая | 0,14309375 | 15 | | | | |
| 40 | Между группами | 0,10586875 | 3 | 0,035289583 | 3,263147756 | 0,059335512 | 3,490294819 |
| | Внутри групп | 0,129775 | 12 | 0,010814583 | | | |
| | Общая | 0,23564375 | 15 | | | | |
| 60 | Между группами | 0,105525 | 3 | 0,035175 | 2,346955796 | 0,124184706 | 3,490294819 |
| | Внутри групп | 0,17985 | 12 | 0,0149875 | | | |
| | Общая | 0,285375 | 15 | | | | |

На основании вышеизложенного проведем анализ полученных результатов. Из таблицы 3.7 следует сделать вывод о том, что $F$-статистика много меньше рассчитанного значения, следовательно нулевая гипотеза не противоречит результатам наблюдений на заданном уровне значимости α = 5 %. А из этого следует, что

при модифицировании целлюлозы ПМСН содержание кремния в подложке не зависит от времени.

Данные таблицы 3.8 подтверждают, что при фиксированной температуре обработки от 20 до 60 °С условия обработки ТЭС влияют на содержания кремния в целлюлозе, так как для всех температур *F*-статистика оказалась выше $F_U$, а величина *P*-значения не превышает уровень значимости α = 5 %. Графики распределения Фишера, представленные на рисунке 3.8, наглядно показывают, что вычисленная *F*-статистика больше верхнего критического значения $F_U$ и нулевая гипотеза $H_0$ отклоняется.

Из данных таблицы 3.9 видно, что при температуре 20 °С *F*-статистика оказалась выше $F_U$, а вероятность того, что при истинной нулевой гипотезе *F*-статистика не меньше рассчитанного значения равна 1 %, поэтому при температуре 20 °С , мы получаем вывод о том, что условия обработки ПЭГС влияют на содержания кремния в целлюлозе. График распределения Фишера, наглядно иллюстрирующий отклонение $H_0$ гипотезы, представлен на рисунке 3.9.

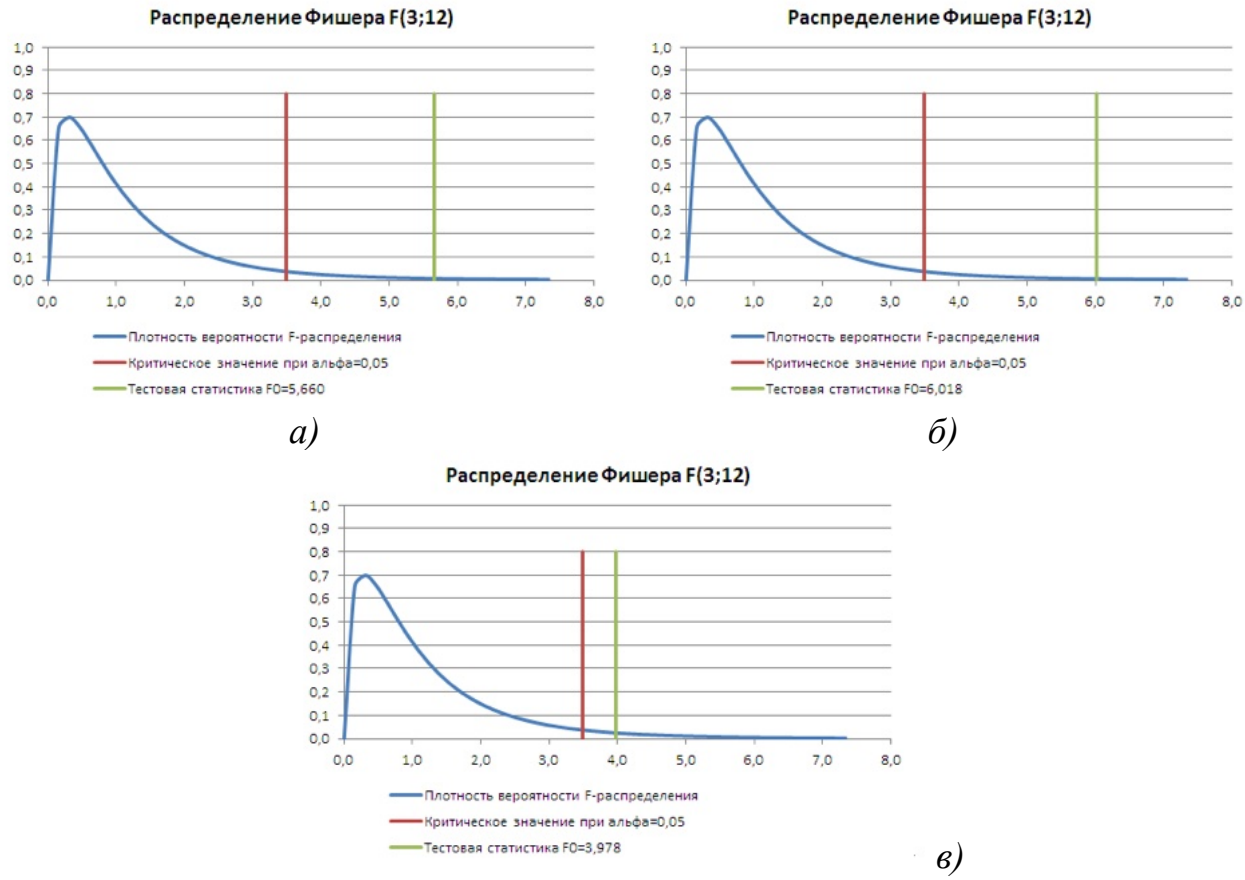



**Рисунок 3.8** – Распределение Фишера для условий обработки ПЭГС:

*а* – при 20 °С, *б* – при 40 °С, *в* – при 60 °С

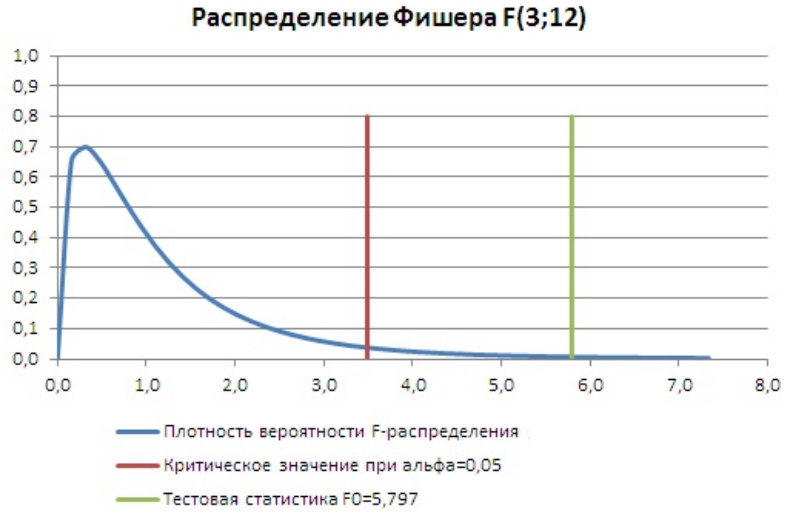



**Рисунок 3.9** – Распределение Фишера для условий обработки ПЭГС при 20 °С

При температуре 40 и 60 °С было получено, что $F$-статистика < $F_U$, то есть, что условия обработки ПЭГС перестают оказывать существенное влияние на содержание кремния в целлюлозе.

Определим зависимости содержания кремния в % от условий обработки КОС при фиксированном времени. В каждой из групп для одного условия обработки КОС возьмем 4 значения содержания кремния в % (см. таблица 3.1).

Результаты расчета, проведенного методами однофакторного дисперсионного анализа, для каждого типа условия обработки КОС занесем в таблицы 3.10–3.12.

**Таблица 3.10** – Результаты однофакторного дисперсионного анализа для условия обработки ПМСН

| Время | Источник дисперсии | Сумма квадратов | Число степеней свободы | Дисперсия | Статистика Фишера, $F$ | P-значение | $F_U$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 час | Между группами | 3,01445 | 2 | 1,507225 | 0,689131 | 0,52666 | 4,256495 |
| | Внутри групп | 19,68425 | 9 | 2,187139 | | | |
| | Общая | 22,6987 | 11 | | | | |
| 2 часа | Между | 3,12635 | 2 | 1,563175 | 0,434767 | 0,660323 | 4,256495 |

| Время | Источник дисперсии | Сумма квадратов | Число степеней свободы | Дисперсия | Статистика Фишера, $F$ | P-значение | $F_U$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | группами | | | | | | |
| | Внутри групп | 32,35888 | 9 | 3,595431 | | | |
| | Общая | 35,48523 | 11 | | | | |
| 3 часа | Между группами | 3,225817 | 2 | 1,612908 | 0,394418 | 0,685175 | 4,256495 |
| | Внутри групп | 36,80408 | 9 | 4,089342 | | | |
| | Общая | 40,02989 | 11 | | | | |
| 4 часа | Между группами | 3,20285 | 2 | 1,601425 | 0,390837 | 0,687435 | 4,256495 |
| | Внутри групп | 36,87678 | 9 | 4,097419 | | | |
| | Общая | 40,07963 | 11 | | | | |

**Таблица 3.11** – Результаты однофакторного дисперсионного анализа для условия обработки ТЭС

| Время | Источник дисперсии | Сумма квадратов | Число степеней свободы | Дисперсия | Статистика Фишера, $F$ | P-значение | $F_U$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 час | Между группами | 0,204817 | 2 | 0,102408 | 26,59957 | 0,000167 | 4,256495 |
| | Внутри групп | 0,03465 | 9 | 0,00385 | | | |
| | Общая | 0,239467 | 11 | | | | |
| 2 часа | Между группами | 0,2184 | 2 | 0,1092 | 11,9562 | 0,002924 | 4,256495 |
| | Внутри групп | 0,0822 | 9 | 0,009133 | | | |
| | Общая | 0,3006 | 11 | | | | |

| Время | Источник дисперсии | Сумма квадратов | Число степеней свободы | Дисперсия | Статистика Фишера, $F$ | P-значение | $F_U$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 часа | Между группами | 0,245067 | 2 | 0,122533 | 3,757411 | 0,065112 | 4,256495 |
| | Внутри групп | 0,2935 | 9 | 0,032611 | | | |
| | Общая | 0,538567 | 11 | | | | |
| 4 часа | Между группами | 0,248517 | 2 | 0,124258 | 3,422309 | 0,078455 | 4,256495 |
| | Внутри групп | 0,326775 | 9 | 0,036308 | | | |
| | Общая | 0,575292 | 11 | | | | |

**Таблица 3.12** – Результаты однофакторного дисперсионного анализа для условия обработки ПЭГС

| Время | Источник дисперсии | Сумма квадратов | Число степеней свободы | Дисперсия | Статистика Фишера, $F$ | P-значение | $F_U$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 час | Между группами | 0,105817 | 2 | 0,052908 | 10,80988 | 0,004046541 | 4,256494729 |
| | Внутри групп | 0,04405 | 9 | 0,004894 | | | |
| | Общая | 0,149867 | 11 | | | | |
| 2 часа | Между группами | 0,120317 | 2 | 0,060158 | 7,063601 | 0,014306632 | 4,256494729 |
| | Внутри групп | 0,07665 | 9 | 0,008517 | | | |
| | Общая | 0,196967 | 11 | | | | |
| 3 часа | Между группами | 0,125267 | 2 | 0,062633 | 4,647156 | 0,041083645 | 4,256494729 |
| | Внутри групп | 0,1213 | 9 | 0,013478 | | | |

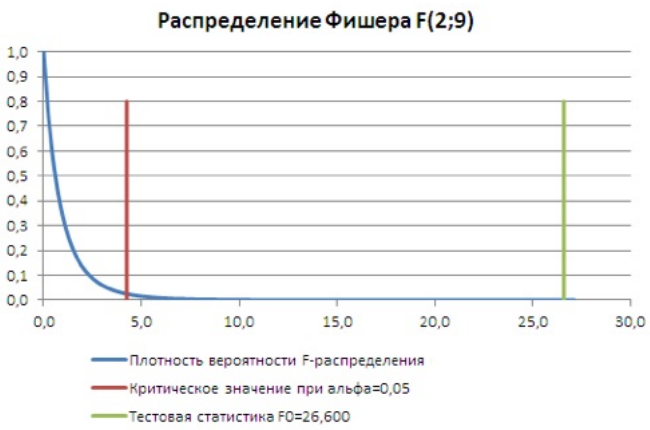
| Время | Источник дисперсии | Сумма квадратов | Число степеней свободы | Дисперсия | Статистика Фишера, $F$ | P-значение | $F_U$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Общая | 0,246567 | 11 | | | | |
| 4 часа | Между группами | 0,127717 | 2 | 0,063858 | 4,5595 | 0,042902958 | 4,256494729 |
| | Внутри групп | 0,12605 | 9 | 0,014006 | | | |
| | Общая | 0,253767 | 11 | | | | |

Из таблицы 3.9 следует сделать вывод о том, что $F$-статистика много меньше рассчитанного значения, следовательно, нулевая гипотеза не противоречит результатам наблюдений на заданном уровне значимости α = 5 %. А из этого следует, что что условие обработки ПМСН не оказывает существенное влияние на содержание кремния в целлюлозе в зависимости от температуры.

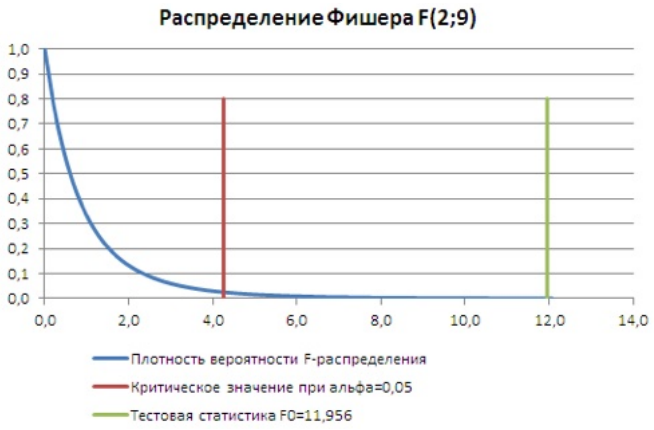
Данные таблицы 3.10 подтверждают, что при фиксированном времени модицифирования 1 час и 2 часа условия обработки ТЭС влияют на содержания кремния в целлюлозе, так как $F$-статистика оказалась выше $F_U$, а величина $P$-значения не превышает уровень значимости α = 5 %. Графики распределения Фишера на рисунке 3.10 показывают, что вычисленная $F$-статистика много больше верхнего критического значения $F_U$ и нулевая гипотеза $H_0$ отклоняется.

Однако для времени модифицирования 3 и 4 часа в результате проведения анализа было получено, что $F$-статистика < $F_U$, то есть, что условия обработки ТЭС перестают оказывать существенное влияние на содержание кремния в целлюлозе.

Из данных таблицы 3.11 видно, что при фиксированном времени модифицирования 1, 2 3 и 4 часа $F$-статистика > $F_U$, а вероятность того, что при истинной нулевой гипотезе $F$-статистика не меньше рассчитанного значения изменяется от 0,4 % до 4,2 % и не превышает уровень значимости α = 5 %, поэтому можно сделать вывод о том, что условия обработки ПЭГС оказывают существенное влияние на содержание кремния в целлюлозе при температуре от 20 до 60 °С. Графики распределения Фишера представлены на рисунке 3.11.



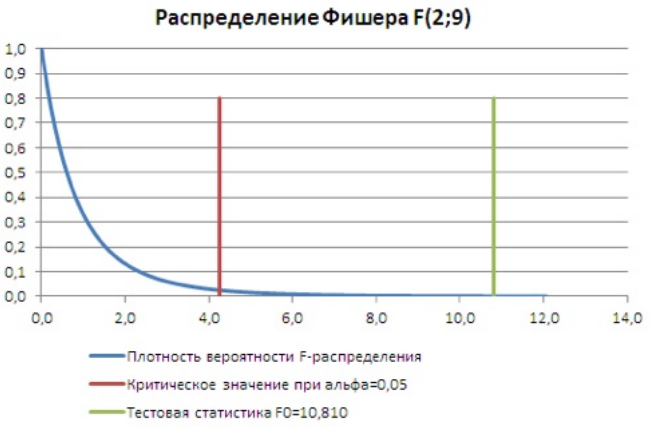

*а)*



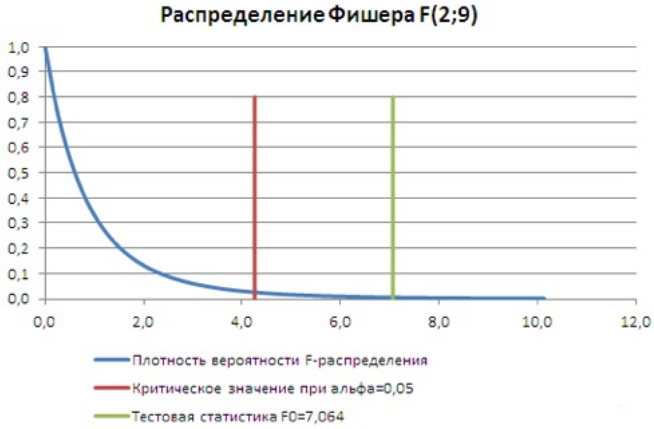

*б)*

**Рисунок 3.10** – Распределение Фишера для условий обработки ТЭС:

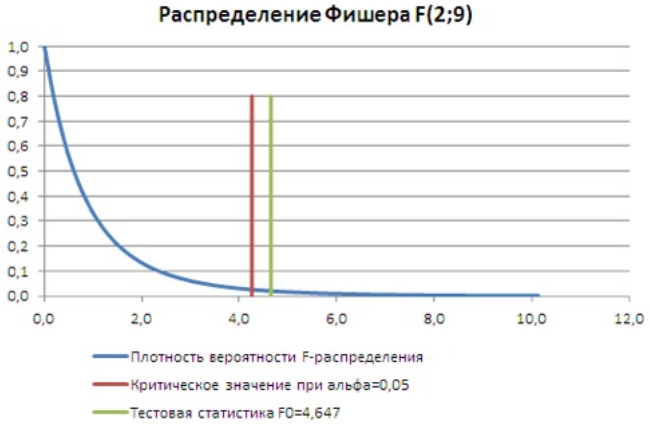
*а* – время 1 ч, *б* – время 2 ч



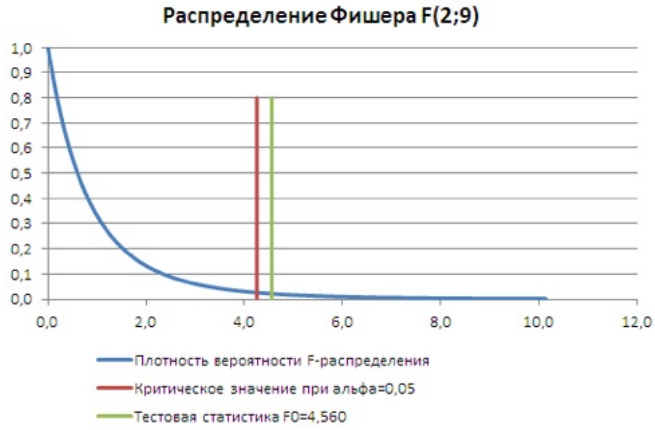

*а)*




*б)*




*в)*




*г)*

**Рисунок 3.11** – Распределение Фишера для условий обработки ПЭГС:

*а* – время 1 ч, *б* – время 2 ч, *в* – время 3 часа, *г* – время 4 часа

Таким образом, методами корреляционного анализа было установлено влияние ФОС различной природы на степень модифицирования подложки КОС при

различных температурах и времени модифицирования. Причем было установлено, что между временем модифицирования и процентом содержания кремния в целлюлозе, существует сильная прямая взаимосвязь. Разброс значений рассчитанных коэффициентов корреляции варьировался от 0,8927 до 0,9827. Однако между температурой модифицирования и содержанием кремния в целлюлозе в % прямая взаимосвязь оказалась сильнее, разброс коэффициентов корреляции составил от 0,9719 до 1.

На основании проведенного корреляционного анализа можно сделать вывод, что наиболее эффективным «проводником» КОС в состав подложки в зависимости от времени модифицирования можно считать ТКФ при температуре модифицирования 20 °С, так как в данных условиях коэффициенты корреляции КОС выше, чем для остальных условий обработки ФОС. Наиболее эффективным «проводником» КОС в состав подложки в зависимости от температуры модифицирования можно считать ДМФ при времени модифицирования 1 час, так как в данных условиях коэффициенты корреляции для всех КОС будут выше, чем для остальных условий обработки ФОС.

Для каждого КОС наиболее эффективным предшественником при последовательном модифицировании с точки зрения наибольшего привития кремния в состав подложки будут следующие ФОС. В зависимости от времени модифицирования:

– для ПМСН наиболее оптимальным будет являться ТКФ при температуре модифицирования 20 и 40 °С, а при температуре 60 °С, оптимальным будет ТИТ;

– для ТЭС наиболее оптимальным будет являться ТКФ при температуре модифицирования 20, а при температуре 40 и 60 °С наиболее оптимальным будет ТИТ;

– для ПЭГС также при температуре модифицирования 20 °С наиболее оптимальным будет ТКФ, при температуре 40 °С – без обработки ФОС, при температуре 60 °С – ДМФ;

В зависимости от температуры модифицирования:

– для ПМСН наиболее оптимальным будет являться ТКФ при времени мо-

дифицирования 1 час, при времени модифицирования 2 часа и 4 часа наиболее оптимальным будет ДМФ, а при времени 3 часа – ТИТ;

– для ТЭС при времени модифицирования 1 час оптимальными будут ДМФ, ТИТ и ТКФ, при времени 2 и 3 часа – без ФОС, а при времени 4 часа – ДМФ;

– для ПЭГС при времени модифицирования 1 час является ДМФ, для остального времени модифицирования 2, 3 и 4 часа – ТКФ.

В результате проведенного однофакторного дисперсионного анализа было установлено влияние условий обработки КОС на содержания кремния в целлюлозе в % по массе при различных температурах и времени модифицирования. В результате проведения однофакторного дисперсионного анализа было установлено, что при модифицировании поверхности целлюлозы ПМСН отсутствует взаимосвязь между процентным содержанием кремния в подложке и температурой, а также временем модифицирования. Мы предполагаем, что это может быть обусловлено высокой реакционной способностью ПМСН.

Проведенный анализ подтвердил существенное влияние условий обработки ТЭС на содержание кремния в целлюлозе в течении 4 часов при фиксированной температуре обработки 20, 40 и 60 °С. При анализе влияния условия обработки ТЭС при фиксированном времени на содержания кремния в целлюлозе при температуре от 20 до 60 °С было установлено влияние только при фиксированном времени 1 час и 2 часа, так как для данного времени $F$-статистика оказалась много выше $F_U$, а величина $P$-значения не превысила уровень значимости $\alpha = 5$ %. Для времени модифицирования 3 и 4 часа в результате проведения анализа было получено, что $F$-статистика $< F_U$, то есть, что условия обработки ТЭС перестают оказывать существенное влияние на содержание кремния в целлюлозе.

При использовании в качестве модификатора ПЭГС анализ показал влияние на содержание кремния от времени обработки только при температуре 20 °С. При температуре 40 и 60 °С было получено, что условия обработки ПЭГС перестают оказывать существенное влияние на содержание кремния в целлюлозе. Однако при фиксированном времени 1, 2, 3 и 4 часа анализ подтвердил, что условия обработки ПЭГС оказывают существенное влияние на содержание кремния в целлюлозе при температуре от 20 до 60 °С.

**Влияние температуры на степень модифицирования древесины кремнийорганическими соединениями[9].** По данным элементного анализа на кремний образцов модифицированной древесины (таблица 3.13) проведены расчеты методами однофакторного дисперсионного анализа, как наиболее результативного метода, предназначенного для оценки влияния различных факторов на результат эксперимента.

**Таблица 3.13** – Содержание кремния в модифицированной древесине в зависимости от условий обработки и вида КОС

| № п/п | Условия обработки ФОС | Температура модифицирования, °С | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 20 | 40 | 60 | 20 | 40 | 60 | 20 | 40 | 60 |
| | | ПМСН | | | ТЭС | | | ПЭГС | | |
| Время модифицирования 1 час | | | | | | | | | | |
| 1 | – | 1,8 | 2,5 | 3,5 | 0,45 | 0,63 | 0,8 | 0,04 | 0,14 | 0,22 |
| 2 | ДМФ | 3,3 | 4,5 | 5,7 | 0,81 | 0,98 | 1,2 | 0,1 | 0,24 | 0,38 |
| 3 | ТИТ | 1,6 | 1,7 | 1,9 | 0,66 | 0,79 | 0,9 | 0,15 | 0,29 | 0,43 |
| 4 | ТКФ | 1 | 1,2 | 1,3 | 0,45 | 0,5 | 0,59 | 0,08 | 0,17 | 0,27 |
| Время модифицирования 2 часа | | | | | | | | | | |
| 1 | – | 2,5 | 3,5 | 4,3 | 0,86 | 1 | 1,2 | 0,1 | 0,2 | 0,29 |
| 2 | ДМФ | 4,7 | 5,9 | 7 | 1,15 | 1,37 | 1,56 | 0,2 | 0,35 | 0,49 |
| 3 | ТИТ | 2,4 | 2,6 | 2,8 | 0,78 | 0,92 | 1,07 | 0,26 | 0,41 | 0,55 |
| 4 | ТКФ | 1,3 | 1,4 | 1,5 | 0,6 | 0,69 | 0,77 | 0,16 | 0,27 | 0,38 |
| Время модифицирования 3 часа | | | | | | | | | | |
| 1 | – | 2,8 | 3,7 | 4,5 | 1,2 | 1,35 | 1,5 | 0,15 | 0,25 | 0,35 |
| 2 | ДМФ | 5,1 | 6,4 | 7,6 | 1,5 | 1,7 | 1,9 | 0,3 | 0,45 | 0,6 |
| 3 | ТИТ | 2,8 | 3 | 3,3 | 1,07 | 1,15 | 1,32 | 0,35 | 0,51 | 0,65 |
| 4 | ТКФ | 1,3 | 1,5 | 1,7 | 0,63 | 0,77 | 0,88 | 0,25 | 0,37 | 0,47 |
| Время модифицирования 4 часа | | | | | | | | | | |
| 1 | – | 2,9 | 3,8 | 4,7 | 1,23 | 1,38 | 1,53 | 0,16 | 0,25 | 0,36 |

[9] Данные, представленные в этой части подраздела, отражены в работе: **Степина И.В.**, Жеглова Ю.Г. Влияние температуры на степень модифицирования древесины кремнийорганическими соединениями // Строительные материалы. 2023. № 10. С. 91-98. DOI: 10.31659/0585-430X-2023-818-10-91-98

| № п/п | Условия обработки ФОС | Температура модифицирования, °С | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 20 | 40 | 60 | 20 | 40 | 60 | 20 | 40 | 60 |
| | | ПМСН | | | ТЭС | | | ПЭГС | | |
| 2 | ДМФ | 5,2 | 6,5 | 7,8 | 1,53 | 1,73 | 1,93 | 0,31 | 0,46 | 0,6 |
| 3 | ТИТ | 2,9 | 3,1 | 3,5 | 1,13 | 1,24 | 1,33 | 0,37 | 0,53 | 0,68 |
| 4 | ТКФ | 1,5 | 1,6 | 1,8 | 0,65 | 0,78 | 0,89 | 0,27 | 0,38 | 0,49 |

Для каждого условия обработки КОС будем проверять нулевую гипотезу $H_0$: $m_1 = m_2 = ... = m_k$ об отсутствии ее влияния на результативный признак $X$ (содержания кремния в % в целлюлозе) фактора $A$ (температура), имеющего $k$ уровней $A_j$, $j = 1,\ldots, k$.

Основная идея дисперсионного анализа состоит в том, чтобы сопоставить дисперсию за счет воздействия фактора $A$ с дисперсией, обусловленной случайными причинами. Если различие между ними несущественно, то влияние фактора $A$ на признак $X$ незначительно. Если же различие между факторной и остаточной дисперсиями значимо, то это говорит о влиянии фактора $A$ на рассматриваемый признак $X$.

Предполагается, что случайная величина $X$ имеет нормальное распределение с математическим ожиданием $m_j$, зависящим от уровня фактора $A_j$, и постоянной дисперсией $\sigma^2$. В качестве исходных данных используются выборочные значения величины $X$, полученные экспериментальным путем для каждого фактора $A$ (времени/температуры). Число элементов выборки на каждом уровне равно $n$, тогда общее число наблюдений $nk$.

Определим зависимости содержания кремния в % от условий обработки КОС при фиксированном времени. В каждой из групп для одного условия обработки КОС возьмем 4 значения содержания кремния в % (таблица 3.13).

Результаты расчета, проведенного методами однофакторного дисперсионного анализа, для каждого типа условия обработки КОС занесем в таблицы 3.14–3.16.

Из таблицы 3.14 следует сделать вывод о том, что $F$-статистика много меньше рассчитанного значения, следовательно нулевая гипотеза не противоречит результатам наблюдений на заданном уровне значимости $\alpha = 5\%$. Из этого следует,

что при использовании в качестве модификатора ПМСН температура не оказывает существенного влияния на содержание кремния в древесине вне зависимости от химического состава подложки (использования или нет предварительного фосфорилирования).

**Таблица 3.14** – Результаты однофакторного дисперсионного анализа для условия обработки ПМСН

| Время | Источник дисперсии | Сумма квадратов | Число степеней свободы | Дисперсия | Статистика Фишера, $F$ | P-значение | $F_U$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 час | Между группами | 2,765 | 2 | 1,3825 | 0,598341 | 0,570199 | 4,256495 |
| | Внутри групп | 20,795 | 9 | 2,310556 | | | |
| | Общая | 23,56 | 11 | | | | |
| 2 часа | Между группами | 2,765 | 2 | 1,3825 | 0,369022 | 0,701404 | 4,256495 |
| | Внутри групп | 33,7175 | 9 | 3,746389 | | | |
| | Общая | 36,4825 | 11 | | | | |
| 3 часа | Между группами | 3,251667 | 2 | 1,625833 | 0,378321 | 0,695408 | 4,256495 |
| | Внутри групп | 38,6775 | 9 | 4,2975 | | | |
| | Общая | 41,92917 | 11 | | | | |
| 4 часа | Между группами | 3,515 | 2 | 1,7575 | 0,40696 | 0,67733 | 4,256495 |
| | Внутри групп | 38,8675 | 9 | 4,318611 | | | |
| | Общая | 42,3825 | 11 | | | | |

Данные таблицы 3.15 подтверждают, что при фиксированном времени моди-

фицирования от 1 часа до 4 часов условия обработки ТЭС также не оказывают существенное влияние на содержания кремния в древесине, так как $F$-статистика оказалась ниже $F_U$. Можно сделать предположение, что это обусловлено отсутствием функциональных групп в молекулах ТЭС, и, как следствие, низкой реакционной способностью этого модификатора [487, 488]. Причем предварительное фосфорилирование не способствует решению этой проблемы.

**Таблица 3.15** – Результаты однофакторного дисперсионного анализа для условия обработки ТЭС

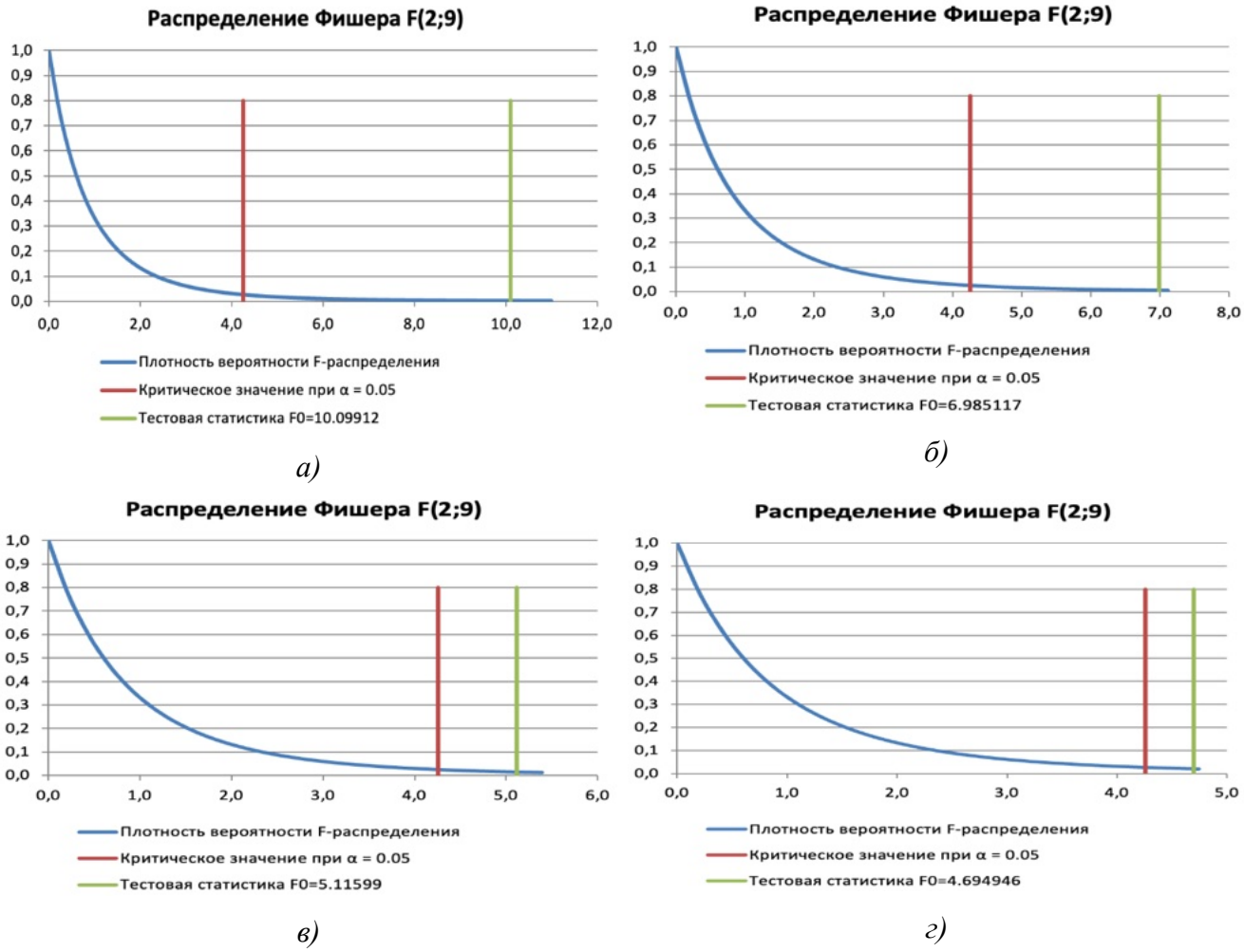
| Время | Источник дисперсии | Сумма квадратов | Число степеней свободы | Дисперсия | Статистика Фишера, $F$ | P-значение | $F_U$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 час | Между группами | 0,15695 | 2 | 0,078475 | 1,704126 | 0,235718 | 4,256495 |
| | Внутри групп | 0,41445 | 9 | 0,04605 | | | |
| | Общая | 0,5714 | 11 | | | | |
| 2 часа | Между группами | 0,18305 | 2 | 0,091525 | 1,14697 | 0,359987 | 4,256495 |
| | Внутри групп | 0,718175 | 9 | 0,079797 | | | |
| | Общая | 0,901225 | 11 | | | | |
| 3 часа | Между группами | 0,18015 | 2 | 0,090075 | 0,586903 | 0,575991 | 4,256495 |
| | Внутри групп | 1,381275 | 9 | 0,153475 | | | |
| | Общая | 1,561425 | 11 | | | | |
| 4 часа | Между группами | 0,162517 | 2 | 0,081258 | 0,513004 | 0,615198 | 4,256495 |
| | Внутри групп | 1,425575 | 9 | 0,158397 | | | |
| | Общая | 1,588092 | 11 | | | | |

**Таблица 3.16** – Результаты однофакторного дисперсионного анализа для условия обработки ПЭГС

| Время | Источник дисперсии | Сумма квадратов | Число степеней свободы | Дисперсия | Статистика Фишера, $F$ | P-значение | $F_U$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 час | Между группами | 0,108117 | 2 | 0,054058 | 10,09912 | 0,005012 | 4,256495 |
| | Внутри групп | 0,048175 | 9 | 0,005353 | | | |
| | Общая | 0,156292 | 11 | | | | |
| 2 часа | Между группами | 0,12255 | 2 | 0,061275 | 6,985117 | 0,014752 | 4,256495 |
| | Внутри групп | 0,07895 | 9 | 0,008772 | | | |
| | Общая | 0,2015 | 11 | | | | |
| 3 часа | Между группами | 0,130117 | 2 | 0,065058 | 5,11599 | 0,032808 | 4,256495 |
| | Внутри групп | 0,11445 | 9 | 0,012717 | | | |
| | Общая | 0,244567 | 11 | | | | |
| 4 часа | Между группами | 0,13005 | 2 | 0,065025 | 4,694946 | 0,040131 | 4,256495 |
| | Внутри групп | 0,12465 | 9 | 0,01385 | | | |
| | Общая | 0,2547 | 11 | | | | |

Из данных таблицы 3.16 видно, что при фиксированном времени модифицирования 1, 2, 3 и 4 часа $F$-статистика$>F_U$, а вероятность того, что при истинной нулевой гипотезе $F$-статистика не меньше рассчитанного значения изменяется от 0,5% до 4% и не превышает уровень значимости α = 5%, поэтому можно сделать вывод о том, что условия обработки ПЭГС оказывают существенное влияние на содержание кремния в древесине при температуре от 20 до 60 градусов. Это условие выполняется для всех типов используемых подложек: не модифицированная

древесина; предварительно фосфорилирофанная ДМФ, ТИТ и ТКФ древесина. Графики распределения Фишера представлены на рисунке 3.12. Таким образом, меняя температуру модифицирования можно регулировать химический состав модифицированной древесины, не повышая концентрацию дорогостоящего модификатора.




*а)* *б)* *в)* *г)*

**Рисунок 3.12** – Распределение Фишера для условий обработки ПЭГС:
*а* – время 1 ч, *б* – время 2 ч, *в* – время 3 часа, *г* – время 4 часа

В результате проведенного однофакторного дисперсионного анализа было установлено влияние температуры обработки КОС на содержания кремния в древесине в % по массе при фиксированном времени модифицирования. Из трех изученных кремнийорганических модификаторов поверхности только ПЭГС обнаруживает устойчивую взаимосвязь между температурой модифицирования нативной и фосфорилированной древесины и степенью модифицирования подложки, выраженной в процентном содержании кремния в составе древесного композита после

длительной экстракции. Характер зависимости планируется установить при последующих исследованиях, что позволит выяснить механизм реакций силилирования нативной и фосфорилированной древесины при использовании в качестве модификатора ПЭГС.

ТЭС по всей видимости не вступает в химическое взаимодействие ни с нативной ни сфосфорилированной древесиной в связи с отсутствием в его составе функциональных групп (температура в этом случае влияния не оказывает). Взаимодействие ТЭС с древесным композитом осуществляется за счет физических сил адсорбции, причем предварительное фосфорилирование существенного влияния на этот процесс не оказывает.

При использовании в качестве модификатора нативной и фосфорилированной древесины ПМСН не удалось установить взаимосвязь между температурой модифицирования и содержанием кремния в модифицированной подложке. Вероятно, это обусловлено одновременным протеканием разных типов химических взаимодействий с компонентами подложки, механизм которых различен. В этом случае нужно проводить дополнительные исследования по изучению реакций с отдельными компонентами лигно-углеводного комплекса клеточных стенок древесины.

## 3.3 Влияние факторов внешней среды на эффективность защитного действия ФОС и КОС[10]

Модифицирование ЛЦСМ ФОС и КОС направлено на повышение биостойкости, снижение горючести и гидрофобизацию. Однако лабораторные измерения сразу после обработки не дают информации о долговечности защитного эффекта в реальных условиях эксплуатации. Проведенные климатические испытания в камере погоды по ГОСТ 24813-81 (3 месяца при $t \geq 30$ °С, pH = 4, имитация тропической промышленной зоны), эквивалентные 13,5 годам эксплуатации в условиях умеренного климата позволили: в ускоренном режиме смоделировать многолетнее

[10] Данные, представленные в подразделе, отражены в работе: **Котенева И. В.** Боразотные модификаторы для защиты древесины строительных конструкций : монография / И. В. Котенева. – Москва : Московский государственный строительный университет, 2011. – 191 с. – ISBN 978-5-7264-0512-4.

воздействие тепла, влаги и кислотных осадков; оценить химическую стабильность связей модификаторов с компонентами древесины (по убыли фосфора и кремния); определить сохранение гидрофобного эффекта и биоцидной активности; выбрать не только эффективные, но и долговечные составы, исключив те, что быстро вымываются [404, 461, 489].

**Таблица 3.17 –** Результаты климатических испытаний

| № п/п | ФОС-модификатор | КОС-модификатор | до испытаний | | после испытаний | | Δm, % | Наличие биоразрушителей |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | P, % | Si, % | P, % | Si, % | | |
| 1 | контроль | | – | – | – | – | 18,7 | + |
| 2 | ДМФ | – | 1,2 | – | 0,25 | – | 8,92 | – |
| 3 | | ПЭГС | 0,99 | 0,30 | 0,30 | 0,12 | 10,48 | – |
| 4 | | ТЭС | 1,40 | 1,50 | 0,50 | 0,33 | 21,09 | – |
| 5 | | МТЭС* | 1,64 | 1,60 | 0,56 | 0,35 | 30,36 | – |
| 6 | | МТБС* | 1,96 | 1,30 | 0,51 | 0,30 | 30,94 | – |
| 7 | | ПМСН | 1,95 | 5,1 | 0,60 | 1,70 | 1,8 | – |
| 8 | ТИТ | – | 0,27 | – | Следы | – | 10,53 | – |
| 9 | | ПЭГС | 0,20 | 0,35 | следы | 0,15 | 10,83 | – |
| 10 | | ТЭС | 0,72 | 1,07 | 0,20 | 0,16 | 13,80 | – |
| 11 | | МТЭС* | 0,15 | 1,20 | следы | 0,23 | 10,63 | – |
| 12 | | МТБС* | 0,23 | 0,93 | следы | следы | 9,80 | – |
| 13 | | ПМСН | 0,23 | 2,8 | следы | следы | 7,80 | – |
| 14 | ТХЭФ** | – | 0,90 | – | 0,43 | – | 27,35 | – |
| 15 | | ПЭГС | 0,32 | 0,44 | 0,15 | 0,19 | 16,79 | – |
| 16 | | ТЭС | 0,50 | 1,20 | 0,25 | 0,20 | 13,61 | – |
| 17 | | МТЭС* | 0,64 | 1,10 | 0,30 | 0,23 | 18,3 | – |
| 18 | | МТБС* | 0,72 | 1,00 | 0,35 | 0,18 | 20,57 | – |
| 19 | | ПМСН | 0,70 | 3,20 | 0,35 | 1,70 | 15,65 | – |
| 20 | ТКФ | – | 0,21 | – | Следы | Следы | 15,84 | + |
| 21 | | ПЭГС | 0,16 | 0,25 | Следы | Следы | 11,20 | + |
| 22 | | ТЭС | 0,14 | 0,63 | Следы | Следы | 16,27 | + |
| 23 | | МТЭС* | 0,22 | 0,70 | Следы | Следы | 14,75 | + |

| № п/п | ФОС-модификатор | КОС-модификатор | до испытаний | | после испытаний | | Δm, % | Наличие биоразрушителей |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | P, % | Si, % | P, % | Si, % | | |
| 24 | | МТБС* | 0,23 | 0,50 | Следы | Следы | 16,90 | + |
| 25 | | ПМСН | 0,21 | 1,30 | следы | Следы | 10,04 | + |
| 26 | | ПЭГС | | 0,15 | | Следы | 7,10 | + |
| 27 | | ТЭС | | 1,20 | | Следы | 12,10 | + |
| 28 | – | МТЭС* | – | 1,30 | – | Следы | 7,90 | + |
| 29 | | МТБС* | | 1,00 | | Следы | 7,31 | + |
| 30 | | П МСН | | 2,80 | | следы | 6,68 | + |

* Дополнительно в качестве силилирующих агентов исследовали метилтриэтоксисилан (МТЭС) и метилтрибутоксисилан (МТБС)

** Дополнительно в качестве фосфорилирующего агента исследовали трихлорэтилфосфат (ТХЭФ)

Анализ результатов (таблица 3.17) позволяет разделить исследованные системы на следующие группы.

*Системы с долговременным защитным действием на основе ДМФ и ТХЭФ.* Во всех вариантах биоразрушители отсутствуют. Даже чистый ДМФ (№2) после испытаний сохраняет 0,25 % P (исходно 1,2 %), что достаточно для фунгицидного эффекта. Это доказывает образование устойчивых к гидролизу P–O–C связей с компонентами древесины.

Добавление КОС резко меняет гидрофобность, но не биостойкость. Наиболее показательна комбинация ДМФ + ПМСН (№7): Δm всего 1,8 % (против 18,7 % у контроля), содержание Si снизилось с 5,1 до 1,7 %, P – с 1,95 до 0,60 %. Удержание кремния и фосфора на высоком уровне указывает на химическую прививку КОС через фосфорсодержащие центры. Низкое влагопоглощение – признак стабильной гидрофобной плёнки ПМСН.

Остальные КОС с ДМФ (ПЭГС, ТЭС, МТЭС, МТБС) также сохраняют фосфор и кремний, однако Δm у них существенно выше (до 30,9 %). Это не результат деструкции, а, вероятно, меньшая степень сшивки или большая пористость покрытия. Биозащита при этом остаётся полной.

*Системы с частичной или недостаточной фиксацией (на основе ТИТ и только КОС).* При использовании ТИТ (№8) и его комбинаций с КОС (№9–13) исходное содержание Р крайне низкое (0,15–0,27 %), после испытаний остаются следы. Кремний в вариантах ТИТ+МТБС (№12) и ТИТ+ПМСН (№13) также вымывается до следов. Несмотря на отсутствие биоразрушителей у всех образцов этой серии (видимо, достаточный начальный токсичный эффект или инертность среды), практически полная потеря модификаторов говорит о физической адсорбции, а не о химическом связывании. Гидролиз ТИТ ведёт к быстрому удалению защитной композиции. Величина потери массы находится в интервале 7,8–13,8 %, что сравнимо с контролем, а значит, долговременной гидрофобизации не достигается.

При использовании только КОС без предварительного фосфорилирования (№26–30) кремний после испытаний определён лишь в следовых количествах. Все образцы поражены биоразрушителями (+). Величина потери массы несколько ниже контроля (6,68–12,10 %), но это, по-видимому, остаточный кратковременный эффект. Это служит явным доказательством того, что без химически привитого фосфорорганического подслоя кремнийорганические модификаторы не закрепляются в структуре древесины и не обеспечивают биозащиты.

*Неэффективные системы на основе ТКФ.* После испытаний содержание и фосфора, и кремния представлено в следовых количествах. Во всех образцах присутствуют биоразрушители (+). Даже в комбинации с ПМСН (№25) элементы не удерживаются. Величина потери массы (10,0–16,9 %) не демонстрирует гидрофобного преимущества. ТКФ, в отличие от ДМФ и ТХЭФ, не образует гидролитически стабильных связей с древесным субстратом. Он быстро вымывается, а вместе с ним удаляется и нанесённый поверх КОС. Фактически такая обработка даёт эффект не выше, чем чистые КОС.

Ключевое условие долговечности – образование химических связей ФОС с древесиной. ДМФ и ТХЭФ реагируют с гидроксильными группами целлюлозы/лигнина, создавая устойчивый к гидролизу «якорный» слой. ТИТ и ТКФ такой способностью не обладают, что доказано элементным анализом.

Роль КОС сводится к гидрофобизации и, возможно, упрочнению поверхност-

ного слоя. Однако положительный эффект проявляется только при последовательном нанесении на химически закреплённый ФОС-подслой, что очевидно при сопоставление строк №7 и №30 (обе с ПМСН, но с ДМФ и без) – с ДМФ Δm = 1,8 % и нет биоразрушителей, без ДМФ Δm = 6,68 % и есть плесень.

Таким образом, климатические испытания в жёстком ускоренном режиме позволили не только ранжировать модифицирующие составы по эффективности, но и вскрыть фундаментальную связь между химической природой модификатора и механизмом его закрепления, что напрямую определяет срок службы защищённых ЛЦСМ.

**Таблица 3.18 –** Значения краевых углов смачивания (θ) и смачиваемость (В) поверхностно модифицированной древесины до и после климатических испытаний

| № п/п | Модификатор | | θ | | В | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ФОС | КОС | До испыт. | После исп. | До испыт. | После исп. |
| 1 | контроль | | 38,8 | 33,41 | 0,82 | 0,83 |
| 2 | ДМФ | – | 100,0 | 45,00 | 0,36 | 0,71 |
| 3 | | ПЭГС | 134,1 | 131,24 | –0,51 | –0,75 |
| 4 | | ТЭС | 136,3 | 138,11 | –0,54 | –0,67 |
| 5 | | МТЭС | 138,6 | 150,00 | –0,57 | –0,5 |
| 6 | | МТБС | 132,6 | 138,11 | –0,49 | –0,67 |
| 7 | | ПМСН | 124,1 | 138,11 | –0,37 | –0,67 |
| 8 | ТИТ | – | 49,7 | 38,39 | 0,71 | 0,78 |
| 9 | | ПЭГС | 122,8 | 138,11 | –0,35 | –0,67 |
| 10 | | ТЭС | 124,8 | 138,11 | –0,38 | –0,67 |
| 11 | | МТЭС | 124,1 | 138,11 | –0,37 | –0,67 |
| 12 | | МТБС | 125,5 | 45,00 | –0,39 | 0,71 |
| 13 | | ПМСН | 133,3 | 33,41 | –0,50 | 0,83 |
| 14 | ТХЭФ | – | 32,8 | 33,41 | 0,87 | 0,83 |
| 15 | | ПЭГС | 125,5 | 33,41 | –0,39 | 0,83 |
| 16 | | ТЭС | 129,7 | 45,00 | –0,45 | 0,71 |
| 17 | | МТЭС | 129,7 | 40,36 | –0,45 | 0,76 |
| 18 | | МТБС | 131,1 | 43,09 | –0,47 | 0,73 |
| 19 | | ПМСН | 126,2 | 38,39 | –0,40 | 0,78 |
| 20 | ТКФ | – | 39,9 | 29,44 | 0,81 | 0,67 |
| 21 | | ПЭГС | 120,7 | 35,32 | –0,32 | 0,81 |
| 22 | | ТЭС | 117,4 | 33,41 | –0,27 | 0,83 |
| 23 | | МТЭС | 119,4 | 38,39 | –0,30 | 0,78 |
| 24 | | МТБС | 118,1 | 45,00 | –0,28 | 0,71 |
| 25 | | ПМСН | 116,1 | 45,00 | –0,25 | 0,71 |

| № п/п | Модификатор | | θ | | B | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ФОС | КОС | До испыт. | После исп. | До испыт. | После исп. |
| 26 | – | ПЭГС | 121,4 | 45,00 | –0,33 | 0,71 |
| 27 | | ТЭС | 136,3 | 38,39 | –0,54 | 0,78 |
| 28 | | МТЭС | 137,1 | 63,26 | –0,55 | 0,45 |
| 29 | | МТБС | 125,5 | 49,23 | –0,39 | 0,65 |
| 30 | | ПМСН | 122,8 | 38,39 | –0,35 | 0,78 |

Анализ экспериментальных данных, представленных в таблице 3.18, позволяет оценить влияние химической природы ФОС и КОС на сохранение гидрофобных свойств ЛЦСМ после климатических испытаний.

*Влияние природы ФОС*. ДМФ показал наилучшие результаты. Все комбинации ДМФ с исследованными КОС (ПЭГС, ТЭС, МТЭС, МТБС, ПМСН) обеспечивают высокие значения краевого угла после климатических испытаний (130–150°), что значительно превышает контрольные значения (33°), что указывает на сохранение гидрофобного барьера.

ТИТ также эффективен, но избирательно. Высокие углы после испытаний (138°) достигнуты в сочетании с ПЭГС, ТЭС и МТЭС. Однако с МТБС и ПМСН наблюдается резкое падение угла до 33–45°, что свидетельствует о полной утрате гидрофобности. Вероятно, эти КОС не образуют устойчивых связей с ТИТ.

ТХЭФ и ТКФ оказались неэффективными. Во всех комбинациях с КОС после климатических испытаний краевой угол снижается до 30–45°. Это говорит о разрушении защитного слоя и вымывании модификаторов.

Отсутствие ФОС (только КОС) приводит к потере гидрофобности для большинства соединений. Исключение составляет **МТЭС**, который сохраняет угол 63°, однако эти показатели уступают системам с ДМФ и ТИТ.

*Влияние природы КОС.* ПЭГС, ТЭС и МТЭС наиболее совместимы с эффективными ФОС (ДМФ, ТИТ). В паре с ДМФ они дают стабильно высокие углы после испытаний. МТБС и ПМСН работают только с ДМФ; с ТИТ они полностью деградируют, а с ТХЭФ и ТКФ также неэффективны.

Наибольшая стабильность гидрофобных свойств после климатических испытаний достигается при использовании ДМФ в качестве первого компонента в сочетании с любым из исследованных КОС, особенно с МТЭС. Системы на основе ТИТ также перспективны, но требуют тщательного подбора КОС (ПЭГС,

ТЭС, МТЭС). ФОС с низкой эффективностью (ТХЭФ, ТКФ) не способны обеспечить долговременную защиту, независимо от природы КОС. Таким образом, химическая природа как ФОС, так и КОС критически определяет устойчивость модифицированных материалов к климатическим воздействиям.

Таким образом, двухстадийное модифицирование лигноцеллюлозных материалов (ЛЦСМ) фосфорорганическими (ФОС) и кремнийорганическими (КОС) соединениями является эффективным подходом, поскольку оно обеспечивает синергетический эффект за счет последовательного химического «заякоривания» и пространственного структурирования модификаторов в объеме материала. Этот процесс можно описать на двух уровнях: наноуровне (химия взаимодействия) и микроуровне (распределение и морфология) (рисунок 3.13).

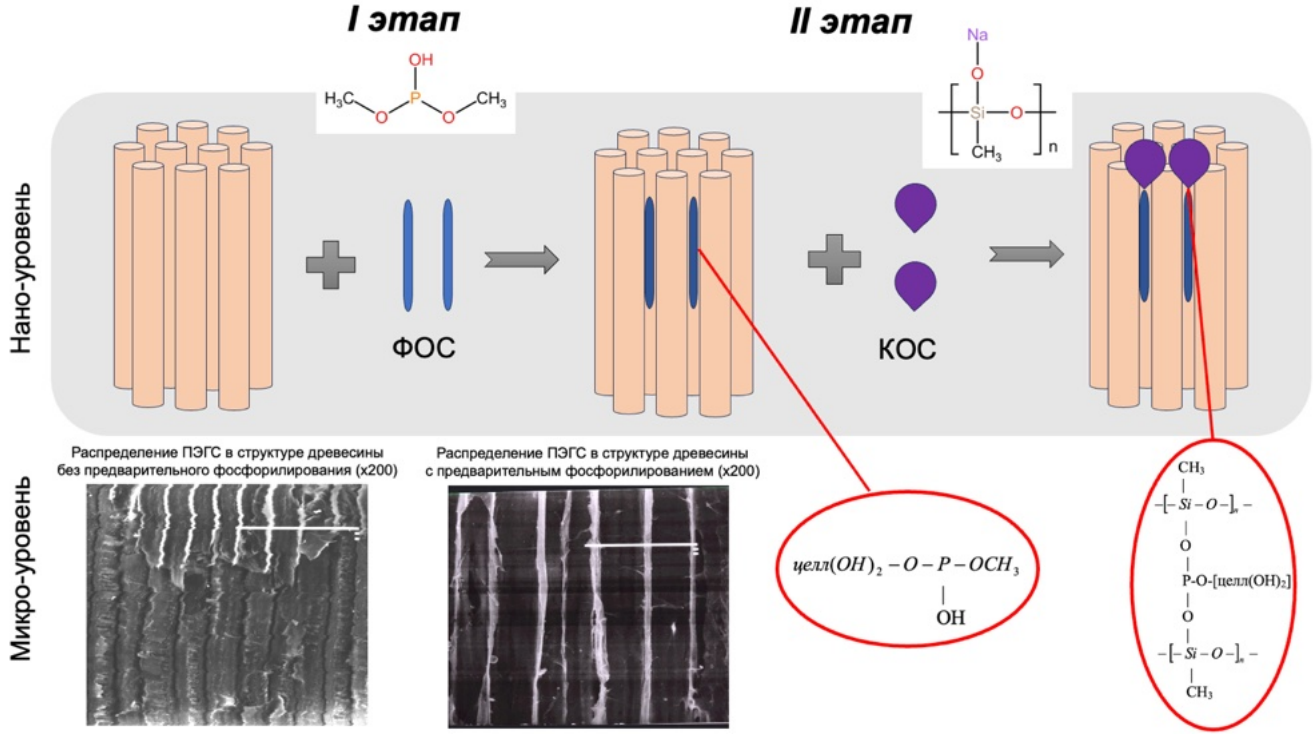



**Рисунок 3.13** – Схема последовательного модифицирования ЛЦСМ ФОС и КОС

На наноуровне основная проблема прямого введения КОС в древесину заключается в их низкой реакционной способности по отношению к гидроксильным группам целлюлозы в мягких условиях. Предварительное фосфорилирование решает эту проблему. ФОС (например, ДМФ) выступают в роли высокореакционного «мостика» или «проводника», рисунок 3.13. Они легко взаимодействуют с гидроксильными группами целлюлозы (Cell–OH), химически прививаясь к подложке. В

результате на поверхности и в объеме клеточной стенки формируются фосфорсодержащие активные центры (например, Cell–O–P–$(OR)_2$). Это подтверждается данными ИК-спектроскопии и элементного анализа, показывающими образование прочной ковалентной связи. Как показано на вашем изображении, образуются структуры типа Cell$(OH)_2$ - O - P - $OCH_3$, что является точкой роста для следующего этапа.

Образовавшиеся фосфорные эфиры становятся теми самыми реакционноспособными центрами, которые способны взаимодействовать с КОС (например, ПЭГС, ПМСН). Предварительное фосфорилирование снижает энергию активации последующего силилирования. КОС, которые сами по себе инертны к целлюлозе, теперь легко вступают в реакцию с фосфорсодержащими группами. В некоторых случаях возможно образование сложных фосфор-кремний-углеродных сетчатых структур, что фиксируется по росту энергии активации термодеструкции (Ea) и увеличению зольного остатка при нагревании.

На микроуровне эффективность двухстадийного процесса проявляется в изменении характера распределения модификатора и создании объемного защитного барьера. Как видно из представленных микрофотографий (x200) (рисунок 3.13), распределение КОС (ПЭГС) в структуре древесины кардинально различается.

*Без предварительного фосфорилирования:* КОС распределяется неравномерно, локально, скапливаясь в крупных полостях или на поверхности, но не проникая глубоко в клеточную стенку. Это приводит к низкой эффективности защиты и быстрому вымыванию.

*С предварительным фосфорилированием:* КОС распределяется более равномерно и тонко по всей структуре материала. ФОС, будучи уже химически связанным с подложкой, «притягивает» и удерживает КОС, не давая ему агрегироваться и обеспечивая его проникновение в труднодоступные микро- и нанопоры клеточной стенки.

В результате на молекулярном и микроскопическом уровне формируется сложная гибридная органо-неорганическая матрица. Именно эта равномерная «сшивка» ФОС и КОС внутри материала, а не просто поверхностная пропитка, обеспечивает: повышенную термостойкость – при нагревании такая структура со-

здает плотный углерод-фосфор-кремниевый кокс (высокий зольный остаток), который служит физическим барьером для кислорода и тепла; долговечность – химически связанные компоненты не вымываются и не мигрируют со временем.

Наибольшая эффективность двухэтапного процесса (например, в системе ДМФ+ПЭГС) достигается именно за счет синергии двух уровней: на наноуровне ФОС выполняет функцию «молекулярного крючка», снижая энергетический барьер для внедрения КОС и обеспечивая образование прочных ковалентных связей (фосфор-кремний-углерод); на микроуровне это приводит к равномерному распределению КОС по всему объему материала, формированию сплошного защитного слоя и отсутствию локальных скоплений реагента.

Такой подход позволяет превратить малоэффективную механическую пропитку в химическое модифицирование, создавая материал с прогнозируемыми свойствами и высокой сопротивляемостью как к биокоррозии и быстрому термическому разложению (огнезащита), так и медленному старению (долговечность).

## 3.4 Прогнозирование долговечности защитного действия ФОС и КОС по термодинамическим и кинетическим параметрам процессов терморазложения модифицированной древесины[11]

Прогнозирование долговечности защитного действия, обеспечиваемого модификаторами древесины, представляет собой важную задачу для оценки эффективности и экономической целесообразности их применения. Долговечность, в данном контексте, определяется как способность модифицированного материала сохранять свои защитные функции (огнезащитные, биостойкость) в условиях эксплуатации в течение длительного времени. Традиционные методы оценки долговечности, основанные на длительных натурных испытаниях, требуют значительных временных и материальных затрат. В связи с этим разработка экспресс-методов прогнозирования, базирующихся на фундаментальных физико-химиче-

[11] Данные, представленные в подразделе, отражены в работе: **Котенева И. В**. Боразотные модификаторы для защиты древесины строительных конструкций : монография / И. В. Котенева. – Москва : Московский государственный строительный университет, 2011. – 191 с. – ISBN 978-5-7264-0512-4.

ских характеристиках материала, является актуальным направлением исследований. Одним из наиболее перспективных подходов является использование термодинамических и кинетических параметров процесса терморазложения, которые несут информацию о стабильности модифицированной древесины и прочности образующихся химических связей.

Процесс термической деструкции древесины представляет собой сложную совокупность параллельных и последовательных реакций разложения основных полимерных компонентов (целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина). Кинетика этого процесса описывается в рамках моделей разложения твердых тел. В данной работе использована классическая модель, предполагающая, что скорость реакции терморазложения ($d\alpha/d\tau$) пропорциональна константе скорости Аррениуса и функции степени превращения $(1 - \alpha)^n$:

$$d\alpha/d\tau = Z \times e^{(-E/RT)} \times (1 - \alpha)^n; \quad (3.15)$$

где: $\alpha$ – степень превращения (доля разложившегося вещества);

$\tau$ – время;

$Z$ – предэкспоненциальный множитель (частотный фактор), отнесенный к скорости нагрева;

$E$ – кажущаяся (эффективная) энергия активации процесса разложения, кДж/моль;

$R$ – универсальная газовая постоянная;

$T$ – абсолютная температура, К;

$n$ – кажущийся порядок реакции.

Величина $E$ является основным кинетическим параметром. С термодинамической точки зрения, она отражает среднюю энергию, которую необходимо преодолеть молекулам для разрыва связей, лимитирующих стадию термического разложения. Высокие значения $E$ указывают на большую термодинамическую стабильность материала и устойчивость к деструкции.

Фундаментальная связь между кинетическими параметрами терморазложения и долговечностью материала в условиях эксплуатации устанавливается теорией кинетической прочности полимеров, разработанной С.Н. Журковым. Согласно этой теории, долговечность материала ($\tau$) определяется временем, необходимым для накопления тепловыми флуктуациями энергии, достаточной для разрыва межатомных связей. Это описывается уравнением:

$$\tau = \tau_0 \times \exp((U_0 - \gamma\sigma) / (kT)), \quad (3.16)$$

где: $\tau_0$ – период собственных колебаний атомов в полимерной цепи (константа, порядка $10^{-12}$–$10^{-13}$ с);

$U_0$ – энергия активации разрыва химической связи (потенциальный барьер), кДж/моль;

$\gamma$ – структурно-чувствительный коэффициент;

$\sigma$ – механическое напряжение;

k – постоянная Больцмана;

T – абсолютная температура, К.

В условиях, когда механические напряжения отсутствуют или пренебрежимо малы ($\sigma \approx 0$), что характерно для многих режимов старения (тепловое, окислительное), уравнение Журкова упрощается до:

$$\tau = \tau_0 \times \exp(U_0 / (kT)). \quad (3.17)$$

Основным постулатом для прогнозирования долговечности является отождествление эффективной энергии активации терморазложения (*Ea*) с величиной $U_0$ в уравнении Журкова. Хотя процессы термической деструкции при высоких скоростях нагрева в ТГА и долговременного старения при умеренных температурах различаются деталями механизмов, энергетический барьер $U_0$, связанный с прочностью основных химических связей в материале, является фундаментальной характеристикой, определяющей устойчивость как к быстрому термическому распаду, так и к медленному термоокислительному старению. Следовательно, величина *Ea*, определяемая из кинетического анализа термогравиметрических данных, может служить надежным индикатором потенциальной долговечности материала: чем выше *Ea*, тем выше теоретическая долговечность.

В качестве объекта исследования использовались образцы древесины сосны. Поверхностная модификация проводилась с применением следующих соединений: диметилфосфит (ДМФ); полиэтилгидридсилоксан (ПЭГС), полиметилсиликонат натрия (ПМСН), тетраэтоксисилан (ТЭС); последовательная обработка ДМФ с последующим нанесением одного из КОС (ДМФ+ПЭГС, ДМФ+ПМСН, ДМФ+ТЭС).

Термический анализ (ТГА/ДТГ) модифицированных образцов древесины проводился на комплексе «Du Pont-9900» в следующих режимах:

1. Окислительная атмосфера (воздух): Температурный диапазон 25–750 °C,

скорость нагрева 20 °С/мин, расход газа 50 мл/мин. Этот режим моделирует условия пожара и окислительного старения.

2. Инертная атмосфера (азот): Температурный диапазон 25–550 °С, скорость нагрева 20 °С/мин. Этот режим позволяет изучить «чистую» термическую деструкцию без влияния окисления.

Первичная обработка данных выполнялась с помощью программы «File Modification Utility». Анализ ТГА и ДТГ кривых, включая определение характерных точек (температуры начала разложения, максимума скорости, остаточной массы) проводился с использованием программы «General Utility».

Кинетические параметры (*E, n, log(Z)*) для основного пика на ДТГ-кривой (соответствующего разложению целлюлозы) рассчитывались методом наименьших квадратов (МНК) путем подгонки данных эксперимента к дифференциальной форме кинетического уравнения (3.15).

Расчеты проводились для области наиболее интенсивной потери массы (обычно соответствующей пику на ДТГ).

Результаты термического анализа (рисунки 3.14–3.16) наглядно демонстрируют влияние модифицирования на термическое поведение древесины сосны в окислительной атмосфере (воздух).

При сравнении контрольных образцов древесины (1, 1') с обработанной ПЭГС (2, 2') и комбинированным составом ДМФ+ПЭГС (3, 3') (рисунок 3.14) заметно смещение основного пика ДТГ (1', 2', 3') в область более высоких температур для комбинированной обработки (3'), указывающее на повышение термической стабильности.

При сравнении контрольных образцов древесины (1, 1') с обработанной ТЭС (2, 2'), ПМСН (3, 3') и комбинированным составом ДМФ+ТЭС (4, 4') (рисунок 3.15) видно, что обработка ТЭС и ПМСН приводит к некоторым изменениям формы кривых, но наиболее значительное повышение температуры пика деструкции наблюдается для ДМФ+ТЭС (4'). При сравнении контрольных образцов древесины (1, 1'), обработанной ДМФ (2, 2'), комбинированным составом ДМФ+ПМСН (3, 3') и ПМСН (4, 4') (рисунок 3.16) очевидно, что последовательная обработка ДМФ+ПМСН (3') также демонстрирует повышенную термическую стабильность по сравнению с индивидуальными модификаторами и контролем.

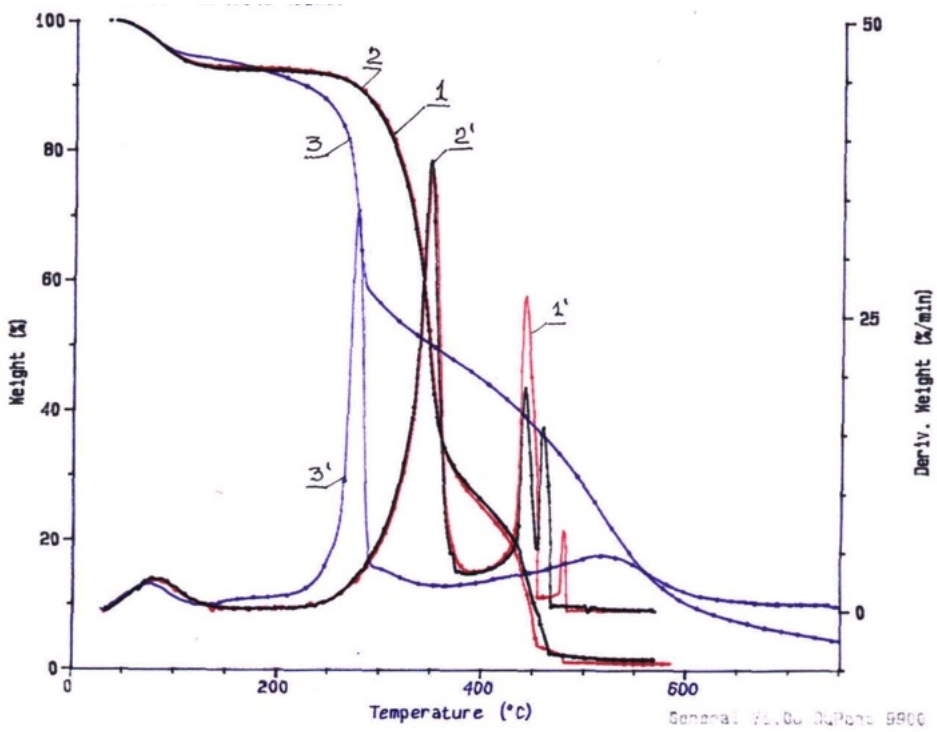



**Рисунок 3.14 –** ТГ (1, 2, 3) и ДТГ (1', 2', 3') кривые образцов древесины сосны: 1, 1' – контроль; 2, 2' – обработка ПЭГС; 3, 3' – обработка ДМФ+ПЭГС; (скорость нагрева – 20 °С/мин, атмосфера – воздух – 50 мл/мин)

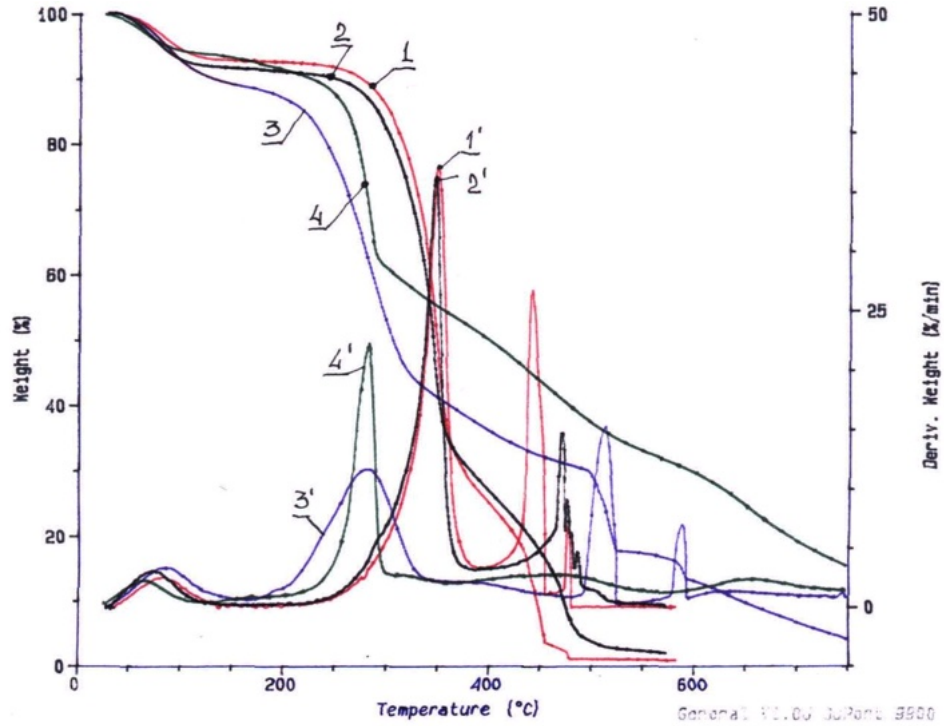



**Рисунок 3.15 –** ТГ (1, 2, 3, 4) и ДТГ (1', 2', 3', 4') кривые образцов древесины сосны: 1, 1' – контроль; 2, 2' – обработка ТЭС; 3, 3' – обработка ПМСН; 4, 4' – обработка ДМФ+ТЭС; (скорость нагрева – 20 °С/мин, атмосфера – воздух – 50 мл/мин)

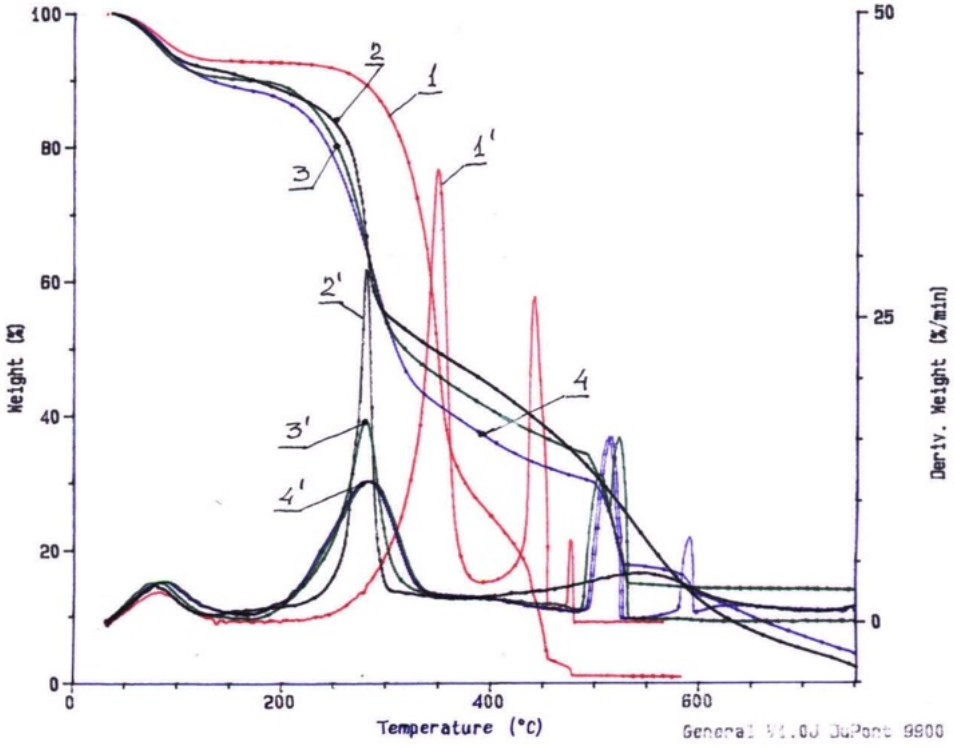



**Рисунок 3.16 –** ТГ (1, 2, 3, 4) и ДТГ (1', 2', 3', 4') кривые образцов древесины сосны: 1, 1' – контроль; 2, 2' – обработка ДМФ; 3, 3' – обработка ДМФ+ПМСН; 4, 4' – обработка ПМСН; (скорость нагрева – 20 °С/мин, атмосфера – воздух – 50 мл/мин)

Наиболее значимые результаты кинетических расчетов и анализа термограмм сведены в таблицу 3.19.

Полученные экспериментальные данные (таблица 3.19) свидетельствуют о том, что модифицирование только КОС (ПЭГС, ТЭС, ПМСН) оказывает незначительное влияние на *Ea* по сравнению с немодифицированной древесиной (148,1 кДж/моль). Значения *Ea* для ПЭГС (149,9 кДж/моль) близки к контролю, для ТЭС (124,7 кДж/моль) и ПМСН (112,2 кДж/моль) наблюдается даже некоторое снижение. Модифицирование только ФОС (ДМФ) приводит к существенному росту *Ea* до 298,4 кДж/моль, что более чем в 2 раза выше контроля. Это свидетельствует о значительном повышении энергетического барьера для термической деструкции, вызванном введением фосфорсодержащих групп.

Наиболее выраженный эффект наблюдается при последовательном модифицировании ДМФ+КОС. Энергия активации резко возрастает: для ДМФ+ПЭГС до 363,0 кДж/моль (рост в 2,45 раза), для ДМФ+ТЭС до 259,8 кДж/моль (рост в 1,76

раза), для ДМФ+ПМСН до 219,7 кДж/моль (рост в 1,48 раза). Это указывает на синергетический эффект между фосфорорганическими и кремнийорганическими соединениями, приводящий к формированию более термостабильной структуры древесины. Механизм, вероятно, связан с совместным образованием защитных фосфатно-силикатных или фосфатно-карбидных барьерных слоев на поверхности волокон и внутри клеточных стенок при терморазложении.

**Таблица 3.19** – Результаты термоокислительной деструкции древесины сосны (воздух, 20 °C/мин) [461]

| Кинетические параметры «основного» ДТГ пика | Материал + обработка | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Нативная | ПЭГС | ТЭС | ПМСН | ДМФ+ ПЭГС | ДМФ+ ТЭС | ДМФ+ ПМСН | ДМФ |
| Энергия активации (*Ea*), кДж/моль | 148,1 | 149,9 | 124,7 | 112,2 | 363,0 | 259,8 | 219,7 | 298,4 |
| *log(Z)* | 12,4 | 12,6 | 10,4 | 7,56 | 34,8 | 25,9 | 21,4 | 28,6 |
| Порядок реакции (*n*) | 0,55 | 0,56 | 0,37 | 1,00 | 0,84 | 0,76 | 1,35 | 1,07 |
| Потеря массы, 150–400 °C, % | 67,8 | 66,5 | 64,3 | 52,8 | 49,0 | 43,4 | 49,4 | 46,7 |
| Зольный остаток при 750 °C, % | 0,99 | 1,5 | 2,4 | 4,2 | 4,5 | 15,3 | 13,8 | 2,3 |
| Относительная долговечность ($\tau/\tau_0$) | 1,000 | 1,003 | 0,966 | 0,948 | 1,376 | 1,181 | 1,112 | 1,251 |

Значения *log(Z)* коррелируют с величиной *Ea*. Высокие значения *E*a сопровождаются высокими значениями *log(Z)*, что характерно для процессов, описываемых моделью компенсационного эффекта. Это дополнительно подтверждает значительные изменения в механизме деструкции при модифицировании, особенно последовательном (ФОС+КОС).

Наблюдается значительный разброс значений n – от 0,37 (ТЭС) до 1,35 (ДМФ+ПМСН). Изменение n указывает на изменение механизма реакции терморазложения под влиянием модификаторов. Высокие значения n (близкие к 1 и выше) для систем с ДМФ (особенно комбинированных) могут свидетельствовать о переходе к механизмам, контролируемым химической реакцией на поверхности или в объеме с повышенной сложностью.

Потеря массы в интервале 150–400 °С соответствует основной стадии деструкции гемицеллюлоз и целлюлозы. Все виды модифицирования, особенно комбинированные (ДМФ+КОС) и обработка только ДМФ, приводят к значительному снижению потери массы в этом критическом диапазоне (с 67,8 % у контроля до 43,4–49,4 %). Это прямое свидетельство повышения огнезащитной эффективности, так как снижается количество горючих летучих продуктов, образующихся на основной стадии пиролиза. Снижение достигает ≈36 % для ДМФ+ТЭС и ≈28 % для ДМФ+ПЭГС по сравнению с контролем, что подтверждает тезис о приблизительно ≈50 % увеличении огнезащищенности.

Образование негорючего минерального остатка (золы) является ключевым механизмом огнезащиты интумесцентных и барьерных систем. Модифицирование КОС (ПЭГС, ТЭС, ПМСН) приводит к умеренному увеличению зольного остатка (1,5–4,2 %) по сравнению с контролем (0,99 %); обработка ДМФ дает остаток 2,3 %; комбинированное модифицирование ДМФ+КОС приводит к резкому увеличению образования остатка (ДМФ+ТЭС – 15,3 % (рост более чем в 15 раз), ДМФ+ПМСН – 13,8 %, ДМФ+ПЭГС – 4,5 %). Столь высокий выход остатка, особенно для ДМФ+ТЭС и ДМФ+ПМСН, объясняется синергизмом: фосфор способствует обугливанию и образованию углеродного скелета (кокса), а кремний образует термостабильный силикатный или карбидный каркас, стабилизирующий этот коксовый остаток и создающий барьер для тепла и массы. Этот барьер эффективно защищает нижележащие слои древесины.

Используя уравнение Журкова в приближении σ=0 и принимая $Ea \approx U_0$, можно рассчитать теоретическое отношение долговечности модифицированного образца (τ) к долговечности нативного ($\tau_0$) при одной и той же температуре $T$:

$$\tau/\tau_0 = exp((E_{mod} - E_{native}) / (RT)). \quad (3.18)$$

Значения в последней строке таблицы 3.18 рассчитаны именно как $\tau/\tau_0$. Результаты показывают, что модифицирование только КОС (ПЭГС, ТЭС, ПМСН) практически не изменяет или даже немного снижает теоретическую долговечность ($\tau/\tau_0 \approx 0{,}95–1{,}00$); обработка только ДМФ повышает долговечность в 1,25 раза; последовательное одифицирование ДМФ+КОС обеспечивает максимальный рост долговечности. Наибольшее значение достигнуто для системы ДМФ+ПЭГС ($\tau/\tau_0$ = 1,376), что означает увеличение расчетной долговечности на 37,6 %. Системы ДМФ+ТЭС ($\tau/\tau_0$ = 1,181) и ДМФ+ПМСН ($\tau/\tau_0$ = 1,112) также демонстрируют значительный прирост – 18,1 % и 11,2 % соответственно. Это прямое термокинетическое подтверждение значительного повышения устойчивости модифицированной древесины к длительному тепловому и окислительному старению, что является основой для продления срока службы защитного покрытия.

Таким образом, проведенные исследования убедительно доказали, что эффективная энергия активации терморазложения (*Ea*), определяемая методом ТГА/ДТГ и кинетического моделирования, является объективным и информативным параметром для прогнозирования долговечности защитного действия модификаторов древесины, основанного на теории Журкова.

Последовательное модифицирование поверхности древесины фосфорорганическими (ДМФ) и кремнийорганическими (ПЭГС, ТЭС, ПМСН) соединениями приводит к выраженному синергетическому эффекту, проявляющемуся в:

– резком увеличении энергии активации терморазложения (*Ea* до 363 кДж/моль);

– значительном снижении потери массы в основном диапазоне пиролиза (до 43,4 %);

– резком увеличении выхода термостабильного зольного остатка (до 15,3 %);

– максимальном теоретическом увеличении относительной долговечности (до 37,6 % для ДМФ+ПЭГС).

Увеличение *Ea* отражает образование в древесине в результате последовательного модифицирования более прочных химических связей и/или формирование сложных фосфор-кремний-углеродных структур, обладающих повышенной термодинамической стабильностью. Снижение потери массы и рост зольного остатка подтверждают формирование эффективного защитного барьера. Все эти

факторы в совокупности обуславливают повышение сопротивляемости материала как быстрому термическому разложению (огнезащита), так и медленному термоокислительному старению (долговечность).

Наибольший эффект по всем ключевым параметрам (*Ea*, зольный остаток, относительная долговечность) показала система последовательного модифицирования **ДМФ+ПЭГС**. Это делает ее наиболее перспективной для практического применения с целью придания древесине долговременной огнезащиты.

Полученные корреляции между кинетическими параметрами высокотемпературного терморазложения и расчетной долговечностью открывают путь для разработки экспресс-методов оценки долговременной эффективности новых огнебиозащитных составов для древесины на основе анализа их термогравиметрических характеристик, что существенно сокращает время и стоимость исследований.

Таким образом, использование термодинамических и кинетических параметров процесса терморазложения, в особенности эффективной энергии активации *Ea*, в рамках теории Журкова, представляет собой мощный инструмент для научно обоснованного прогнозирования долговечности защитного действия модифицирующих составов на основе ФОС и КОС. Полученные результаты подтверждают высокую эффективность стратегии комбинированного фосфор-кремнийорганического модифицирования для создания долговечных огнезащищенных древесных материалов.

## 3.5 Выводы к главе 3

1. Установлены закономерности кинетики и механизмов химического взаимодействия фосфор- (ФОС) и кремнийорганических (КОС) соединений с компонентами ЛЦСМ: доказано, что предварительное фосфорилирование поверхности (особенно диметилфосфитом (ДМФ)) создает реакционноспособный «мостик», существенно снижающий энергию активации ($E_a$) последующего силилирования полиметилсиликонатом натрия (ПМСН) и полиэтилгидридсилоксаном (ПЭГС) (в 1,5–10 раз) и повышающий степень модифицирования (содержание Si возрастает до 1,8 раза).

2. Выявлено, что для тетраэтоксисилана (ТЭС) доминирующим фактором в

процессе модифицирования являются диффузионные ограничения, а предварительное фосфорилирование не оказывает положительного влияния на кинетику силилирования; установлен факт химического взаимодействия между молекулами ФОС и КОС в растворах, играющего ключевую роль в формировании комплексных защитных систем.

3. Корреляционный анализ выявил сильную прямую зависимость между содержанием кремния в целлюлозе и параметрами модифицирования: временем (r=0,89–0,98) и особенно температурой (r=0,97–1,0). Наиболее эффективным «проводником» КОС в подложку является ДМФ по влиянию температуры, при времени обработки 1 час. Оптимальные пары ФОС-КОС варьируются в зависимости от условий.

4. Однофакторный дисперсионный анализ подтвердил статистически значимое влияние условий обработки на результат: для ТЭС влияние условий заметно в первые 2 часа обработки, после чего оно ослабевает; для ПЭГС влияние времени значимо только при 20 °C, однако температурный фактор остаётся значимым при всех изученных временах; для высокореакционного ПМСН значимой зависимости от времени и температуры не обнаружено. Таким образом, эффективность двухстадийного модифицирования строго зависит от сочетания природы ФОС, типа КОС и конкретных режимов обработки.

5. Предварительное фосфорилирование увеличивает долговечность гидрофобного действия кремнийорганических соединений, при этом обеспечивая биостойкость древесины. Из совокупности полученных экспериментальных данных видно, что состав на основе ДМФ и ПЭГС является наиболее эффективным для защиты древесины от биокоррозии и увлажнения.

6. Последовательное модифицирование поверхности древесины фосфорорганическими (ДМФ) и кремнийорганическими (ПЭГС, ТЭС, ПМСН) соединениями приводит к выраженному синергетическому эффекту, проявляющемуся в: резком увеличении энергии активации терморазложения (*Ea* до 363 кДж/моль); значительном снижении потери массы в основном диапазоне пиролиза (до 43,4 %); резком увеличении выхода термостабильного зольного остатка (до 15,3 %); максимальном теоретическом увеличении относительной долговечности (до 37,6 % для ДМФ+ПЭГС).

7. Увеличение *Ea* отражает образование в древесине в результате последовательного модифицирования более прочных химических связей и/или формирование сложных фосфор-кремний-углеродных структур, обладающих повышенной термодинамической стабильностью. Снижение потери массы и рост зольного остатка подтверждают формирование эффективного защитного барьера. Все эти факторы в совокупности обуславливают повышение сопротивляемости материала как быстрому термическому разложению (огнезащита), так и медленному термоокислительному старению (долговечность). Наиболее эффективной является система ДМФ+ПЭГС, показавшая максимум по ключевым параметрам (*Ea*, зольный остаток, расчетная долговечность).

# 4 МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЛЦСМ БОРАЗОТНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ (БАС)

Настоящая глава диссертации посвящена разработке и всестороннему изучению принципиально нового подхода к модифицированию ЛЦСМ, основанного на применении специально синтезированных боразотных соединений (БАС), содержащих в своей структуре реакционноспособный четырёхвалентный атом бора. Целью главы является установление взаимосвязи между строением боразотного модификатора, механизмом его химического закрепления в структуре ЛЦСМ и итоговыми физико-химическими свойствами полученного материала.

Для достижения этой цели в главе решается комплекс взаимосвязанных задач, логика которых определяет ее структуру. В **разделе 4.1** рассматриваются вопросы направленного синтеза БАС заданного строения, содержащих четырёхвалентный атом бора, а также приводится детальный анализ их химического состава и молекулярной структуры методами ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии и элементного анализа. **Раздел 4.2** фокусируется на исследовании влияния процесса модифицирования БАС на надмолекулярную организацию целлюлозных фибрилл в составе ЛЦМ с использованием методов РСА, РФЭС и ИК-спектроскопии, что позволяет оценить структурные изменения на нано- и микроуровне.

Центральным звеном исследования является **раздел 4.3**, в котором с привлечением данных рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и квантово-химического моделирования доказывается и исследуется основной механизм повышения стабильности модифицированного материала — формирование гидролитически устойчивых координационных связей между боразотным модификатором и гидроксильными группами целлюлозы. Наконец, в **разделе 4.4** методом РФЭС проводится прямой анализ изменения элементного и функционального состава поверхности ЛЦСМ после обработки БАС, что служит прямым подтверждением хемосорбции модификатора и позволяет количественно оценить эффективность процесса.

Таким образом, глава представляет собой целостное исследование, в котором поэтапно, от синтеза модификатора до анализа готового материала, раскрывается

инновационный механизм модифицирования ЛЦСМ за счет бор-азотной координации, открывающий новые пути для создания материалов с управляемой стабильностью.

## 4.1 Получение БАС, содержащих четырехвалентный атом бора. Анализ химического состава и строения

Соединения бора перспективны как модификаторы ЛЦСМ благодаря высокой защитной способности от биокоррозии и огня, а также активности в реакциях с гидроксилированными поверхностями. Их использование в качестве антисептиков и антипиренов имеет долгую историю. В России, начиная с исследований под руководством проф. С.Н. Горшина, были разработаны малотоксичные борсодержащие препараты комплексного действия, такие как ББ, БС, ФБС и другие [490, 1]. Во второй половине XX века в результате совместных работ Института химии древесины и Института неорганической химии АН (Латвия) были созданы следующие препараты: Мебор, Кобор, Динор и в Институте химии древесины - ряд модификаций Мебора, например, МБ-1, тетрафторборат аммония и комплексные препараты на его основе: Боролит и его модификации, Эрлит и его модификации [54, 491, 492].

Главная проблема всех традиционных средств защиты на основе соединений бора – это гидролитическая нестабильность. Бор в этих соединениях (борная кислота, бура, простые органические эфиры бора) существует в состоянии $sp^2$-гибридизации и имеет вакантную p-орбиталь, проявляющую электрофильные свойства (бор – сильная кислота Льюиса). В результате, когда такие составы наносят на ЛЦСМ, происходит следующее. Бор реагирует с гидроксильными группами (–OH) целлюлозы, лигнина или гемицеллюлоз, образуя сложноэфирные связи (B–O–C). Однако эта связь – «ахиллесова пята». Молекулы воды (которая всегда есть в воздухе или самом материале) легко атакуют атом бора, заполняя собой его пустую орбиталь, происходит гидролиз: связь B–O–C рвется, и бор просто вымывается из состава подложки. Итог – защита есть, но временная. Препарат не закрепляется в древесине надолго. Это показано на примере препарата Аквабор, где циклическая структура решает проблему биозащиты (видимо, из-за стерических затруднений при подходе воды), но все еще не идеальна [493, 494].

Азот в предлагаемых боразотных соединениях (БАС) выступает в роли лиганда-донора. У азота есть неподеленная электронная пара, и он отдает её бору. Бор, приняв электроны от азота, переходит из $sp^2$- в $sp^3$-гибридное состояние (тетраэдрическая структура). Его валентность становится равной четырем. Пустая орбиталь бора теперь занята электронами азота. Бору больше не нужны электроны от воды. Образуется стабильный октет. Связи, которые этот тетраэдрический бор образует с компонентами древесины, становятся недоступными для атаки воды. Гидролиз подавлен, вымывание прекращается.

**Процессы, протекающие при получении БАС при взаимодействии борной кислоты с аминоспиртами[12].** Для изучения продуктов взаимодействия борной кислоты с моно- и диэтаноламинами, реакции между веществами проводили при комнатной температуре в водных растворах (концентрация 50 % по массе исходных веществ, pH = 10,9 и 10,2, соответственно в растворах, полученных при взаимодействии борной кислоты с моно- и диэтаноламинами). Исходные вещества (борную кислоту и аминоспирты) смешивали в эквимолярных соотношениях [54].

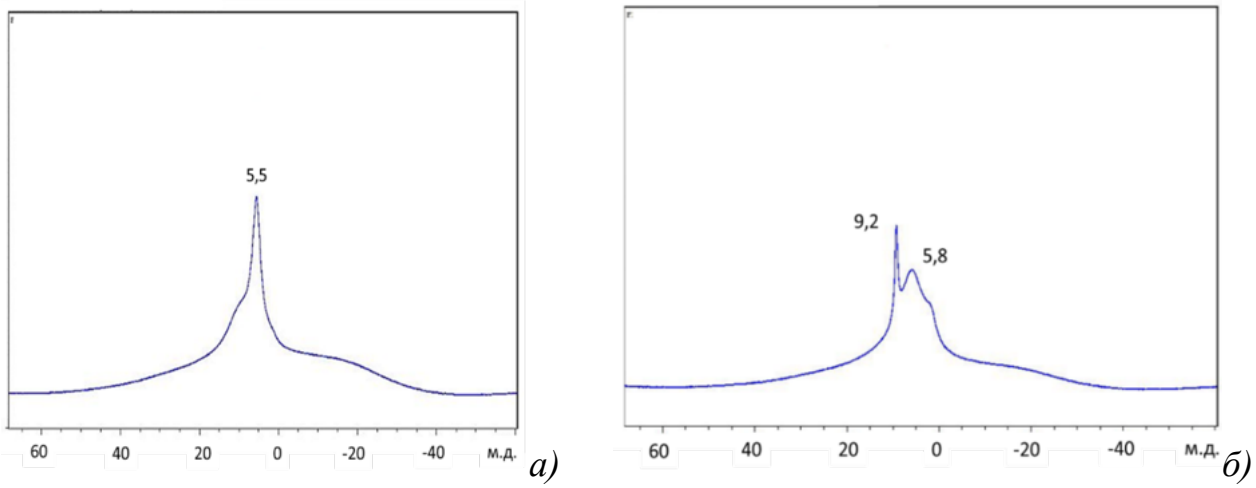
В водных растворах при комнатной температуре борная кислота ($H_3BO_3$) и моно-/диэтаноламины вступают в кислотно-основное взаимодействие, ведущее к образованию ионных комплексов. Аминоспирты не просто создают щелочную среду, но и непосредственно реагируют с борной кислотой, образуя соли. Именно формирование хорошо растворимой ионной соли объясняет увеличение растворимости борной кислоты примерно в 10 раз. Молекулярная $H_3BO_3$ ограниченно растворима (5,74 г/100 г $H_2O$), тогда как тетрагидроксобораты аммониевого типа, благодаря ионной природе и сильной гидратации, обладают значительно более высокой растворимостью. Выделение теплоты подтверждает экзотермичность реакции нейтрализации/комплексообразования [495].

Для идентификации продуктов реакций, полученных при взаимодействии борной кислоты с аминоспиртами снимали ЯМР спектры 11B на спектрометре Bruker Avance 400 с рабочей частотой на ядре 11B – 128,38 Mhz. В полученных спектрах анализировали химические сдвиги соответствующих пиков относительно

[12] Данные, представленные в этой части подраздела, отражены в работе: **Котенева И. В.,** Сидоров В. И., Мясоедов Е. М., Котлярова И. А. О взаимодействии борной кислоты с моно-и диэтаноламинами // Химическая промышленность сегодня. 2013. № 8. С. 35-40.

стандарта ($BF_3$-$OEt_2$) (рисунок 4.1). Согласно [496], влияние растворителей на химические сдвиги $^{11}B$ в спектрах ЯМР ничтожно мало, кроме случая, когда между соединениями, содержащими атомы бора, и растворителем протекает реакция. Поэтому химический сдвиг $^{11}B$ для соединений, содержащих бор, можно рассматривать как характеристическую константу для целей идентификации [54].

В спектре $^{11}B$ продукта взаимодействия борной кислоты с моноэтаноламином (рисунок 4.1 *а*), отмечается сдвиг 5,5 м.д., что согласно [497] соответствует структуре моноэтаноламин(N→B)-тригидроксибората, в котором атомы азота и бора координационно связаны: $(OH)_3B{\leftarrow}NH_2(CH_2)_2OH$ [54].




*а)* *б)*

**Рисунок 4.1** – ЯМР $^{11}B$ спектры водных растворов продуктов взаимодействия борной кислоты с: *а* – моноэтаноламина; *б* – диэтаноламина

В спектре $^{11}B$ (рисунок 4.1 *б*), (борная кислота + диэтаноламин) четко выделяются два сдвига. Первый – 9,2 м.д., согласно литературным источникам [497] соответствует структуре диэтаноламинбората (***продукт 1***) (рисунок 4.2).

Второй сдвиг – 5,8 м.д., согласно тему же источнику [497] соответствует структуре диэтаноламин(N→B)-тригидроксибората $(OH)_3B{\leftarrow}NH(C_2H_4OH)_2$ (***продукт 2***). Причем в соответствии с интенсивностью пиков отношение масс ***продукта 1*** к ***продукту 2*** составляет 3:1. Важно отметить отсутствие в спектрах $^{11}B$ на рисунке 4.1 химического сдвига 20 м.д., характерного для атома бора в составе борной кислоты. Это свидетельствует о полном её взаимодействии с аминоспиртами в условиях эксперимента [Stepina I. Creating an effective wood protectors from boric acid and aminoal-cohols // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. - 2019. Vol. 403. – P. 012151.].

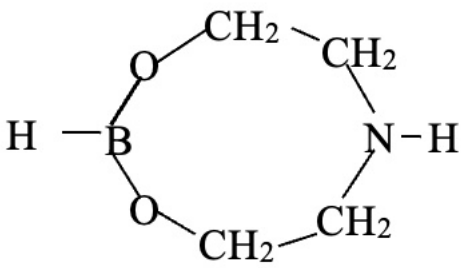
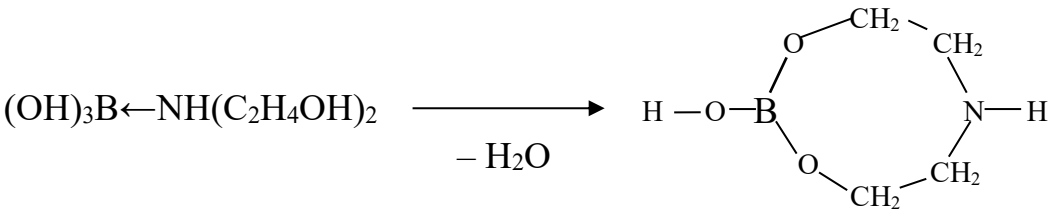


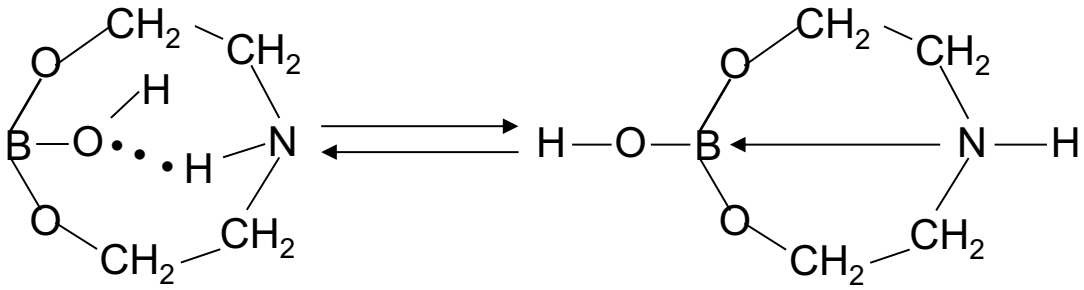
**Рисунок 4.2** – Структурная формула диэтаноламинбората

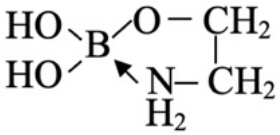
Концевые группы молекул моноэтаноламин(N→B)-тригидроксибората (продукт взаимодействия борной кислоты с моноэтаноламином) и диэтэтаноламин(N→B)-тригидроксибората (продукт взаимодействия борной кислоты с диэтаноламином, ***продукт 2***) представлены кислотными гидроксилами и спиртовыми ОН-группами [54]. В результате внутримолекулярной дегидратации этих соединений (при высушивании над водоотнимающим средством ($P_2O_5$)), образуются циклические соединения: моноэтаноламин(N→B)борат (1,4 м.д.) и диэтаноламин(N→B)борат (1,3 м.д.), о чем свидетельствует появление соответствующих химических сдвигов на ЯМР спектрах $^{11}B$ (рисунок 4.3) [498, 499].

В ЯМР спектре $^{11}B$ на (рисунок 4.3 *б*) отсутствует сдвиг величиной 5,8 м.д., соответствующий структуре ***продукта 2***; сохраняется сдвиг, соответствующий структуре ***продукта 1***, незначительное смещение этого сдвига в сторону высоких частот (10,7 м.д.) объясняется уменьшением электронной плотности у атома бора [499]. Значит диэтаноламин(N→B)-тригидроксиборат в процессе сушки превращается в диэтаноламинборат, который претерпевает валентные таутомерные превращения. Об этом свидетельствует появление сдвига (1,3 м.д.), характерного для эфира четырехвалентного бора – диэтаноламин(N→B)-бората. Таким образом, валентные таутомерные превращения ***продукта 1*** в процессе сушки можно представить в виде следующей схемы [54]:

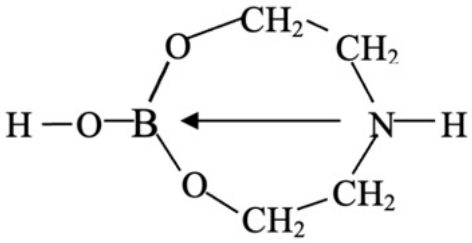


и далее:

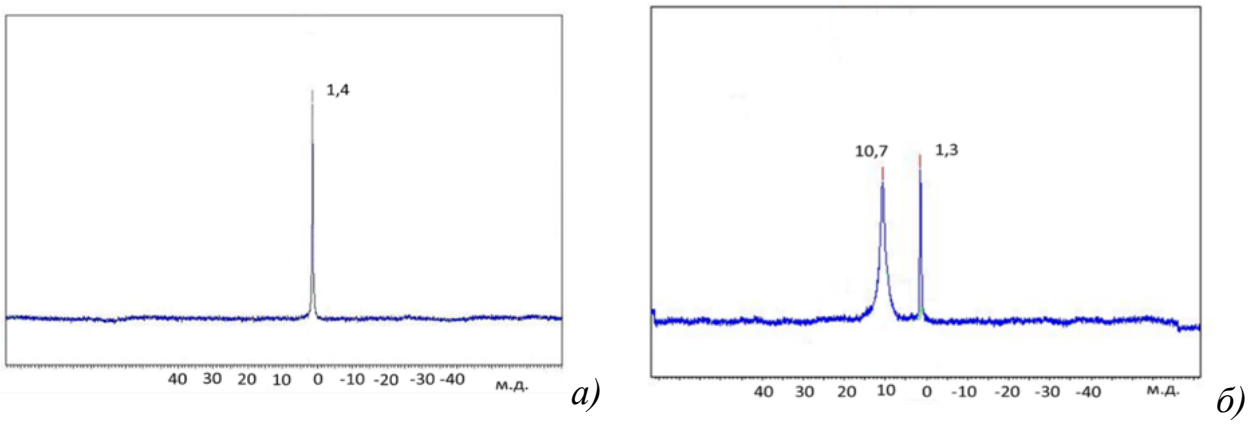




Структурная формула моноэтаноламин(N→B)бората (1,4 м.д.)



Структурная формула диэтаноламин(N→B)бората (1,3 м.д.)




*а)* *б)*

**Рисунок 4.3** – ЯМР $^{11}$B спектры продуктов взаимодействия борной кислоты с: *а* – моноэтаноламина; *б* – диэтаноламина после высушивания и их структурные формулы

Представленные данные ЯМР $^{1}$H (рисунок 4.4) позволяют однозначно различить два возможных пути взаимодействия борной кислоты с аминоспиртами: образование ковалентной связи бор–азот в нейтральном боразотном гетероцикле либо формирование ионной пары (аммонийной соли). Присутствующие на спектрах сигналы: 2.5 м.д. – протоны остаточного дейтерированного диметилсульфоксида; 2.6 м.д. – протоны аминогрупп; 3.4 и 3.6 м.д. – протоны метиленовых групп; 4.0 м.д. – сигнал кислых гидроксильных протонов. Его наличие свидетельствует о сохранении гидроксильных групп при образовании продукта, что согласуется с четырёхкоординированным атомом бора, несущим ОН-группы [500].

В спектрах полностью отсутствует сигнал в области 3.0 м.д., характерный для протонов аммонийных групп ($R–NH_3^+$ или $R_2NH_2^+$). Если бы реакция привела к солеобразованию (протонирование амина борной кислотой), то возник бы катион с положительно заряженным азотом, чьи протоны резонируют именно около 3.0 м.д. Отсутствие этого сигнала прямо доказывает, что азот не несёт положительного заряда и не находится в аммонийной форме [500].

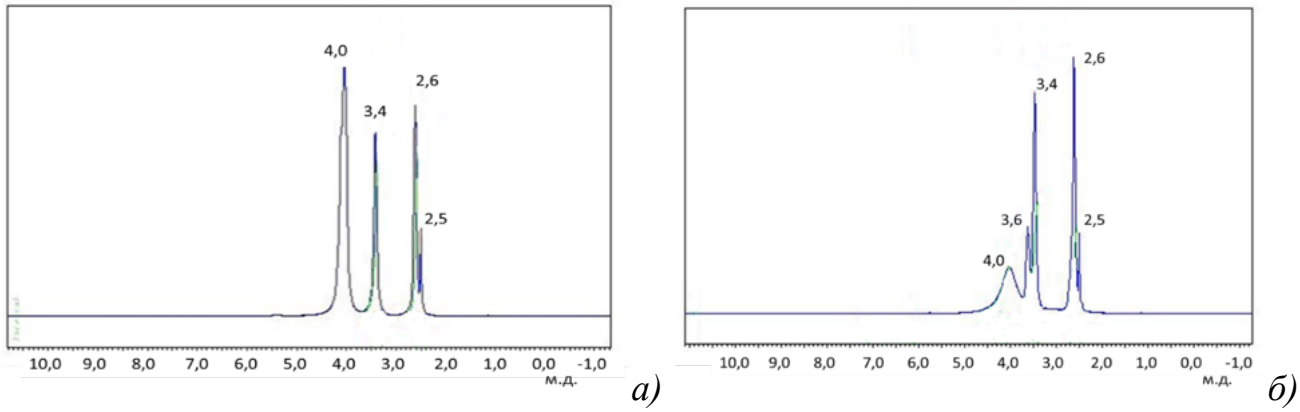



**Рисунок 4.4** – ЯМР спектры $^1H$ продуктов (после высушивания) взаимодействия борной кислоты с: *а* – моноэтаноламина; *б* – диэтаноламина

Количественный состав продуктов взаимодействия борной кислоты с аминоспиртами после высушивания подтвержден данными количественного органического элементного микроанализа (таблица 4.1).

**Таблица 4.1 –** Данные количественного органического элементного анализа

| Элемент | Продукты взаимодействия борной кислоты (после высушивания) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | с моноэтаноламином | | с диэтаноламином | |
| | %, по массе | | | |
| | Экспериментальное значение | Теоретическое значение | Экспериментальное значение | Теоретическое значение |
| B | 10,4 | 10,5 | 8,3 | 8,4 |
| N | 13,2 | 13,3 | 10,6 | 10,7 |
| C | 22,8 | 22,9 | 36,5 | 36,6 |
| H | 7,7 | 7,6 | 7,7 | 7,6 |
| O* | 45,9 | 45,7 | 36,9 | 36,7 |

** Содержание кислорода определяли по разности*

Представленные данные ИК-Фурье спектроскопии (рисунок 4.5) доказывают образование бораминной координационной связи (N→B) при взаимодействии борной кислоты с моно- и диэтаноламином. В чистом моноэтаноламине полоса при 1597 см$^{-1}$ однозначно относится к плоскостным деформационным колебаниям ($\delta$) свободной группы $-NH_2$. В ИК-спектре продукта взаимодействия эта полоса смещается в низкочастотную область (батохромный сдвиг) [501]. Это связано с тем, что неподеленная электронная пара атома азота вступает в донорно-акцепторное взаимодействие с атомом бора (образуется связь N→B). Переход электронной плотности от азота к бору увеличивает эффективную массу колеблющейся группы и меняет силовое поле связи N–H. Это делает деформационные колебания менее «жесткими», что проявляется в сдвиге полосы поглощения в сторону меньших волновых чисел. Это классический спектральный признак, указывающий, что азот перестал быть «свободным» и стал частью тетраэдрического координационного узла.

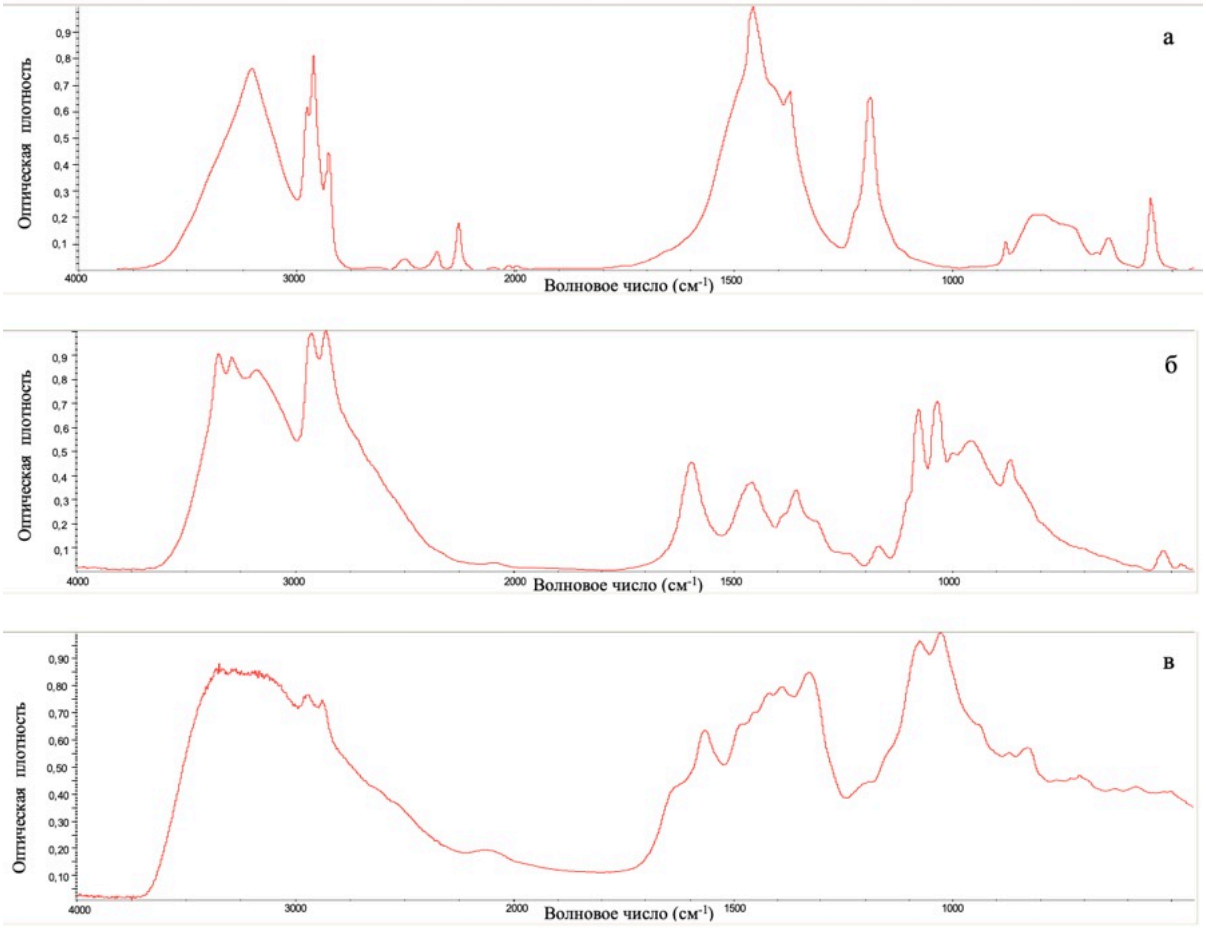



**Рисунок 4.5** – ИК-спектры: *а* – борной кислоты; *б* – моноэтаноламина; *в* – продукта взаимодействия борной кислоты и моноэтаноламина

Прямым доказательством существования именно координационной связи N→B является появление новой полосы в области ~1200 см⁻¹ на ИК-спектре продуктов (рисунок 4.5) [502, 503]. Эта частота характеристична для валентных колебаний связи азот-бор в тетраэдрическом окружении. В ИК-спектрах исходных веществах такой полосы нет.

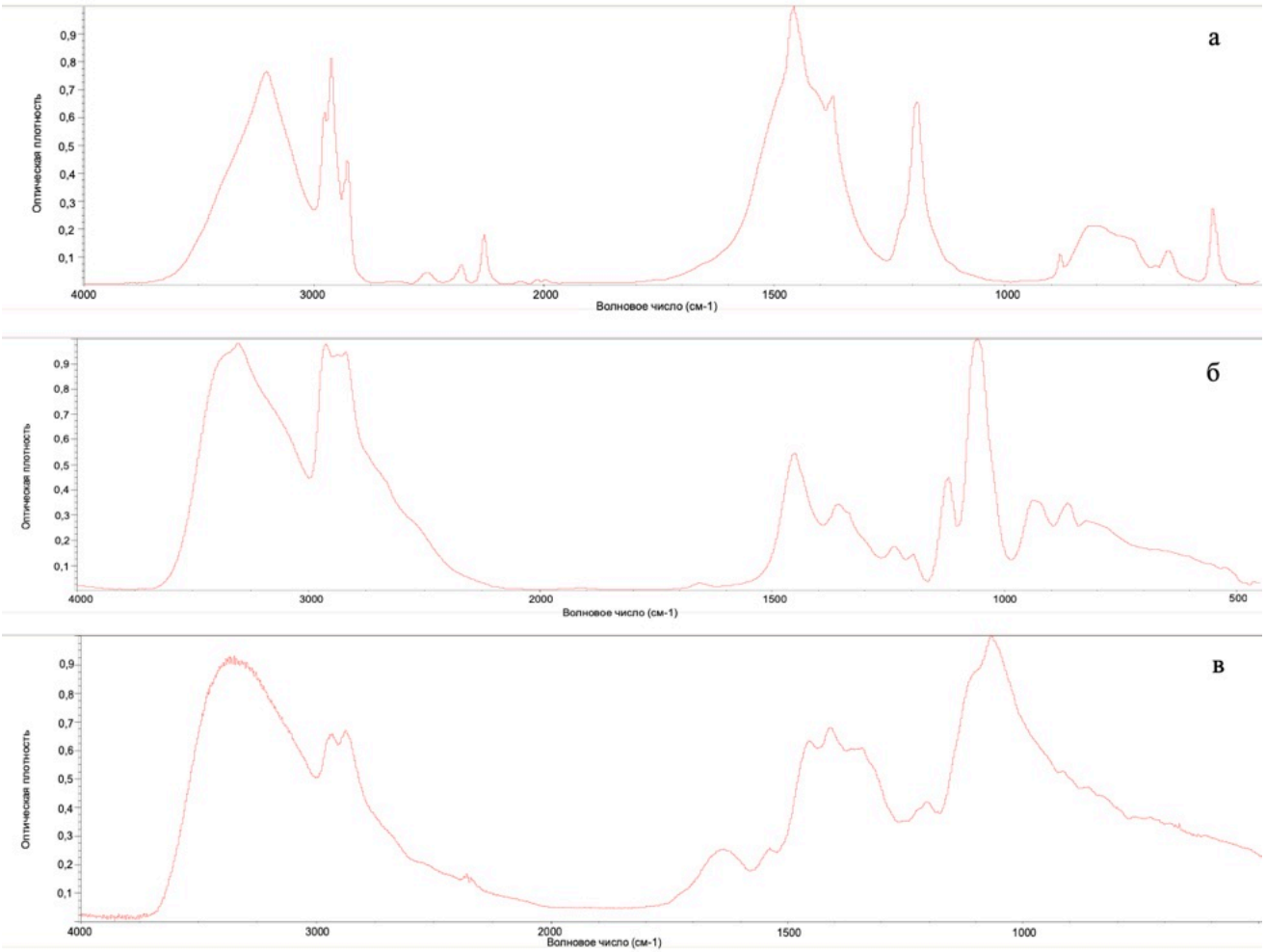



**Рисунок 4.6** – ИК-спектры: *а* – борной кислоты; *б* – диэтаноламина; *в* – продукта взаимодействия борной кислоты и диэтаноламина

Диэтаноламин содержит вторичную аминогруппу −NH, что меняет характер исходной полосы, но суть взаимодействия та же. В ИК-спектре чистого диэтаноламина присутствует слабая полоса при 1656 см⁻¹ (рисунок 4.6), отвечающая деформационным колебаниям группы N-H [502, 503]. В ИК-спектре продукта эта полоса также испытывает смещение в низкочастотную область, рисунок 4.6. При взаимодействии с борной кислотой азот из состава диэтаноламина выступает донором, образуя четвертую, координационную связь с бором. Его координационное число

становится равно 4. Это изменение геометрии напрямую влияет на колебания связи N–H, что и фиксируется на ИК-спектре.

Таким образом на основании описанных выше экспериментальных данных, механизм взаимодействия борной кислоты с моноэтаноламином в водной среде при pH>7 можно представить в виде схемы (рисунок 4.7), включающей образование моноэтаноламин(N→B)-тригидроксибората (I), который дегидратируется при высушивании с образованием моноэтаноламин(N→B)бората (II) [54]:

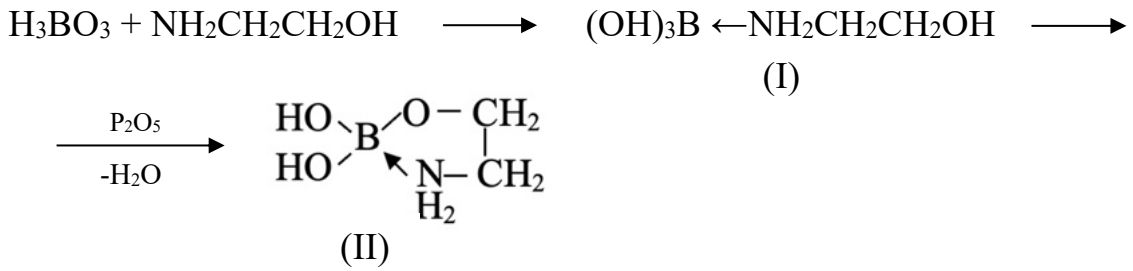



**Рисунок 4.7** – Схема взаимодействия борной кислоты с моноэтаноламином

Продукты взаимодействия борной кислоты с аминоспиртами – боразотные соединения с четырехвалентным атомом бора в составе содержат -ОН группы, способные к химическому взаимодействию с гидроксилами ЛУК с образованием гидролитически устойчивых химических связей.

**Процессы, протекающие при взаимодействии фенилборной кислоты с аминоспиртами**[13]. Исходя из предположения, что замена борной кислоты ($H_3BO_3$) на фенилборную ($C_6H_5B(OH)_2$) при синтезе БАС позволит изменить механизм и эффективность взаимодействия модификатора с ЛЦСМ, что сделает возможным снижение рабочей концентрации боразотных модификаторов. Это основано на следующих факторах. Фенилборная кислота, благодаря -М-эффекту фенильного кольца, является более сильной кислотой Льюиса. Образующиеся на её основе БАС формируют более прочные и направленные координационные связи B←N с целлюлозой. Это означает, что каждая молекула такого модификатора связывается с субстратом надежнее и с меньшей вероятностью будет вымыта в процессе

[13] Данные, представленные в этой части подраздела, отражены в работе: **Степина И. В.,** Кляченкова О. А. К вопросу о взаимодействии боратов с моно- и диэтаноламинами // Химическая промышленность сегодня. 2016. № 6. С. 16-20.

эксплуатации. Для достижения того же уровня защиты ЛЦСМ должно потребоваться меньшее количество молекул БАС.

Представленные данные спектроскопии ЯМР на ядрах $^{11}B$ (химические сдвиги соответствующих пиков анализировали относительно стандарта – эфирата трехфтористого бора ($BF_3$-$OEt_2$) позволяют проследить изменение координационного состояния атома бора при взаимодействии фенилборной кислоты с моно- и диэтаноламином в водной среде и после дегидратации [504], рисунки 4.8 – 4.10.

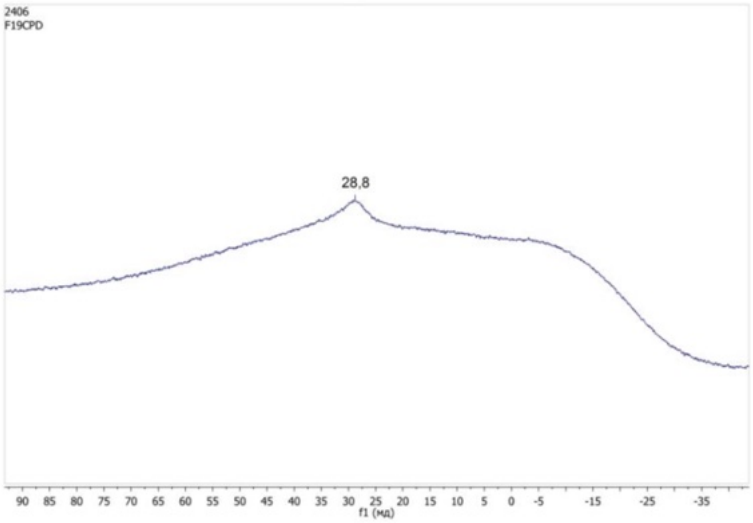
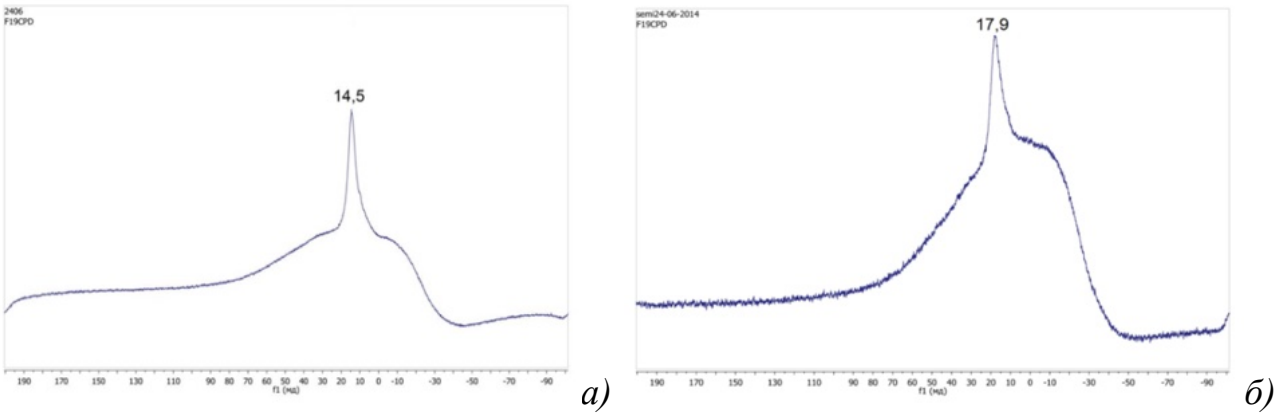



**Рисунок 4.8 –** ЯМР $^{11}B$ спектра фенилборной кислоты

Для арилборных кислот типичен сигнал в области 28–32 м.д., характерный для трёхкоординированного атома бора с тригональной геометрией ($sp^2$-гибридизация), рисунок 4.8, атом бора электронодефицитен и является акцептором. В присутствии воды и аминоспиртов в спектрах наблюдаются сигналы 14.5 м.д. (с моноэтаноламином) и 17.9 м.д. (с диэтаноламином), рисунок 4.9 а и б. Эти значения лежат в диапазоне, типичном для четырёхкоординированного бора ($sp^3$-гибридизация), и прямо свидетельствуют об образовании аддуктов, в которых атом азота аминогруппы образует донорно-акцепторную связь N→B. Атом бора переходит из плоско-тригонального в тетраэдрическое окружение [497, 504].

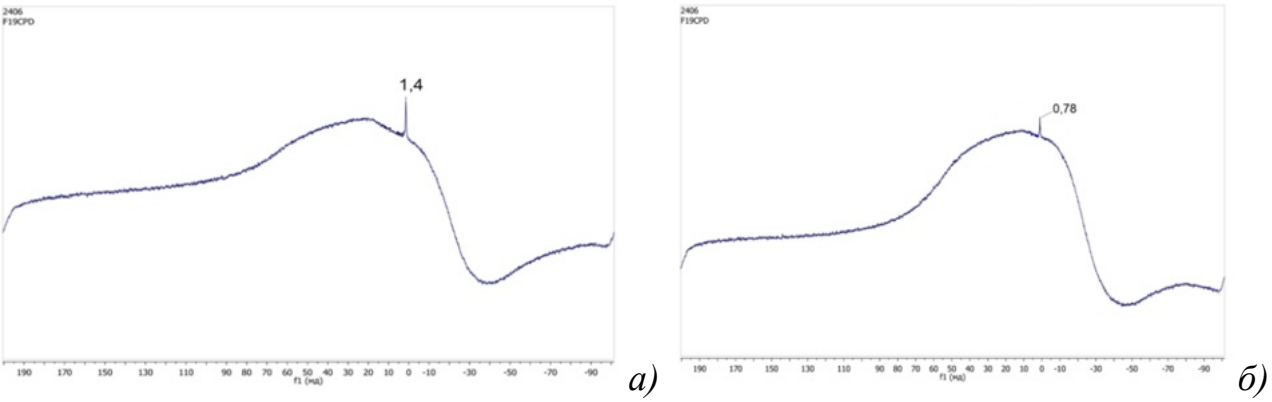
Сдвиги 14.5 и 17.9 м.д. указывают на то, что в структуре ещё присутствуют гидроксильные группы непосредственно у бора ($PhB(OH)_2$-фрагмент) и, возможно, молекулы воды участвуют в сольватации или образовании водородных связей. Разница в ~3 м.д. между моно- и диэтаноламиновым производными, вероятно, вызвана различным влиянием заместителей при азоте на прочность координации N→B и на

общее экранирование ядра бора [497, 504].




*а)* *б)*

**Рисунок 4.9** – ЯМР $^{11}$B спектр продуктов взаимодействия в водной среде фенилборной кислоты с: *а* – моноэтаноламина; *б* – диэтаноламина




*а)* *б)*

**Рисунок 4.10** – ЯМР $^{11}$B спектр продуктов взаимодействия (после высушивания) фенилборной кислоты с: *а* – моноэтаноламина; *б* – диэтаноламина

Принципиальное изменение происходит после удаления воды: сигнал для продукта с моноэтаноламином смещается в сильное поле до 1.4 м.д., а с диэтаноламином – до 0.78 м.д., рисунок 4.10 а и б. Такое резкое смещение почти на 13–17 м.д. в область более сильного экранирования однозначно говорит о кардинальной перестройке ближайшего окружения бора [497, 504].

Значения δ около 0 – 2 м.д. характерны для боратных структур, в которых бор связан с хелатными кислород-азотными лигандами, обеспечивающими большую электронную плотность на атоме бора по сравнению с гидрокси-замещёнными аналогами [497, 504].

Химический смысл этого перехода заключается во внутримолекулярной конденсации. При высушивании происходит отщепление воды за счет того, что ОН-группа, связанная с бором, реагирует со спиртовой ОН-группой этаноламинного фрагмента. При этом образуется циклическая система с ковалентной связью B–O–C, азот сохраняет донорно-акцепторную связь N→B [497, 504]. В результате атом бора входит в состав пятичленного (для моноэтаноламина) или аналогичного хелатного цикла, как изображено на рисунках 4.11 и 4.12.

Формирование напряжённого хелатного цикла с сильным σ-донором (аминогруппа) резко увеличивает электронную плотность на боре, что и фиксируется как смещение сигнала практически к нулевой отметке. Близость величин 1.4 и 0.78 м.д. говорит о принципиально одинаковом типе координационных узлов N→B(O)(O–C) в обоих продуктах, хотя наличие второй свободной ОН-группы у диэтаноламинового производного немного изменяет экранирование.

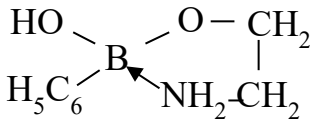


**Рисунок 4.11** – Структурная формула моноэтаноламин(N→B)фенилбората

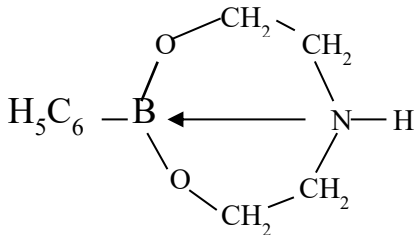


**Рисунок 4.12** – Структурная формула диэтаноламин(N→B)фенилбората

Таким образом, в водной среде реализуется равновесная система, в которой доминирует аддукт бора с азотом, но сам бор остаётся в значительной степени гидратированным и сохраняет связи с двумя ОН-группами. Удаление воды инициирует необратимую (в данных условиях) реакцию конденсации, ведущую к замыканию хелатного цикла. Продукты представляют собой устойчивые боразотные гетероциклы с четырёхкоординированным атомом бора, в которых реализована как донорно-акцепторная связь N→B, так и ковалентная связь B–O [504].

Установлен факт и механизм химического взаимодействия. Прямыми экспериментальными признаками (выделение теплоты, резкое увеличение растворимости, изменение окраски) и современными физико-химическими методами анализа (ЯМР $^{11}$B, $^{1}$H, ИК-спектроскопия, элементный анализ) доказано, что как борная, так и фенилборная кислоты при комнатной температуре вступают в химическую реакцию с МЭА и ДЭА.

Определена природа и структура первичных продуктов в водной среде. В условиях водного синтеза (pH ~10) основными продуктами являются гидратированные аминокомплексы бора с координационной связью B←N. Данные ЯМР $^{11}$B подтверждают полное отсутствие сигналов исходных кислот в реакционных смесях, что свидетельствует об их исчерпывающем превращении.

Выявлен процесс структурной трансформации при удалении воды. Установлено, что удаление воды (высушивание над $P_2O_5$) приводит к внутримолекулярной дегидратации гидратированных комплексов с образованием циклических боразотных структур с четырёхвалентным атомом бора [504].

Данные ИК-спектроскопии (смещение полос поглощения, характерных для деформационных колебаний N-H и появление полосы валентных колебаний связи N→B ~1200 см$^{-1}$) являются прямым спектральным доказательством образования координационной связи B←N в полученных соединениях.

Установлено принципиальное структурное различие продуктов на основе двух кислот. Сравнительный анализ данных ЯМР $^{11}$B показывает, что продукты на основе борной кислоты характеризуются меньшими химическими сдвигами (5–10 м.д. для гидратированных форм), что связано с электронодонорным эффектом трёх гидроксильных групп. Продукты на основе фенилборной кислоты демонстрируют большие химические сдвиги (14–18 м.д. для гидратированных форм), что обусловлено -M-эффектом фенильного заместителя, повышающим электрофильность и кислотность Льюиса атома бора. Это подтверждает теоретическое предположение о его более высокой реакционной способности.

Высокая степень соответствия данных элементного анализа теоретически рассчитанным значениям для предполагаемых структурных формул свидетельствует о высокой чистоте и воспроизводимости синтезированных боразотных соединений (БАС) по отработанной методологии.

Таким образом, экспериментально отработана и всесторонне охарактеризована методика синтеза двух серий БАС – на основе борной и фенилборной кислот. Установлено, что во всех случаях образуются циклические структуры с координационной связью B←N и четырёхвалентным атомом бора. Принципиальное различие заключается в электронном и стерическом влиянии фенильного заместителя, что, в соответствии с теоретическими предпосылками, прогнозирует для БАС на основе фенилборной кислоты более высокую комплексообразующую способность и, как следствие, потенциально более высокую эффективность в качестве модификатора ЛЦСМ при меньших концентрациях внесения.

## 4.2 Изменение надмолекулярной структуры ЛЦМ при модифицировании БАС

Если в процессе химического модифицирования происходит разрушение кристаллической структуры целлюлозы – основного структурного компонента древесины, то это приводит к ускоренному старению древесинного материала, и как следствие, к быстрой потере прочности и обрушению деревянных конструкций [505]. В связи с чем, была проведена сравнительная оценка изменения структуры целлюлозы – как модельной системы, которая является основным, но наименее реакционноспособным компонентом, содержащимся во всех растительных клетках, и древесины сосны, которая наиболее широко используется в деревянном домостроении, характеризуется высоким содержанием экстрактивных веществ, что затрудняет процесс химического модифицирования в отличие от лиственной древесины, как в их исходном состоянии, так и после модифицированния БАС. Оценка проводилась по результатам рентгеноструктурного анализа [506, 507, 508].

**Оценка влияния БАС на изменение надмолекулярной структуры целлюлозы.**[14] Использование сульфатной целлюлозы в качестве модельной системы для исследования процессов модификации древесины БАС обусловлено тем, что данная модель позволяет изолировать и детально изучить взаимодействие модифика-

[14] Данные, представленные в подразделе, отражены в работе: **Stepina I. V.** Change in crystalline structure of cellulose caused by wood preservation // Materials Science Forum. 2018. Vol. 923. P. 51-55. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.923.51.

тора с основным структурным полимером древесины, минимизировав влияние сопутствующих факторов. Кроме того, целлюлоза составляет 40–50% массы древесины и формирует основу её кристаллического каркаса (элементарные фибриллы, микрофибриллы). Именно с целлюлозой связано большинство свойств материала: прочность, гигроскопичность, способность к набуханию. Поэтому изучение процессов, протекающих именно с целлюлозой, имеет первостепенное значение. В отличие от нативной древесины, представляющей собой сложный композит из целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина, очищенная целлюлоза является химически более однородным полимером. Это обеспечивает высокую воспроизводимость экспериментов, позволяет однозначно интерпретировать данные спектроскопических и рентгеноструктурных методов, точно устанавливая природу образующихся связей между БАС и гидроксильными группами полимера. Изменение степени кристалличности, размера кристаллитов и ориентации микрофибрилл под действием БАС удобно изучать на целлюлозе методом рентгеноструктурного анализа (РСА). В ИК-спектрах целлюлозы хорошо идентифицируются полосы, связанные с валентными и деформационными колебаниями ОН- и С-О-С-групп, смещение которых четко указывает на образование новых химических связей [54].

В качестве образцов использовалась измельченная механическим путем до размера частиц не более 1 мм сульфатная целлюлоза. В качестве модификаторов – 50 %-ные водные растворы, содержащие моноэтаноламин(N→B)-тригидроксиборат (МЭАБ) и диэтаноламин(N→B)-тригидроксиборат (ДЭАБ). Модифицирование проводилось при комнатной температуре методом погружения образцов в растворы модификаторов на три часа. Избыток модификаторов удаляли путём экстракции дистиллированной водой в течение трёх часов. Затем образцы высушивали на воздухе до постоянной массы.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре марки Scientific модели ARL X'TRA Termo фирмы Termo Electron SA (Швейцария) с использованием излучения $\lambda[CuK\alpha]=1{,}5418$ Å и Ni-фильтра с вращающимся образцом [54].

Сравнительный анализ результатов рентгеноструктурного анализа немодифицированной целлюлозы (нативной) и модифицированной составами МЭАБ и ДЭАБ (рисунок 4.13, таблица 4.2) позволил установить следующие закономерности.

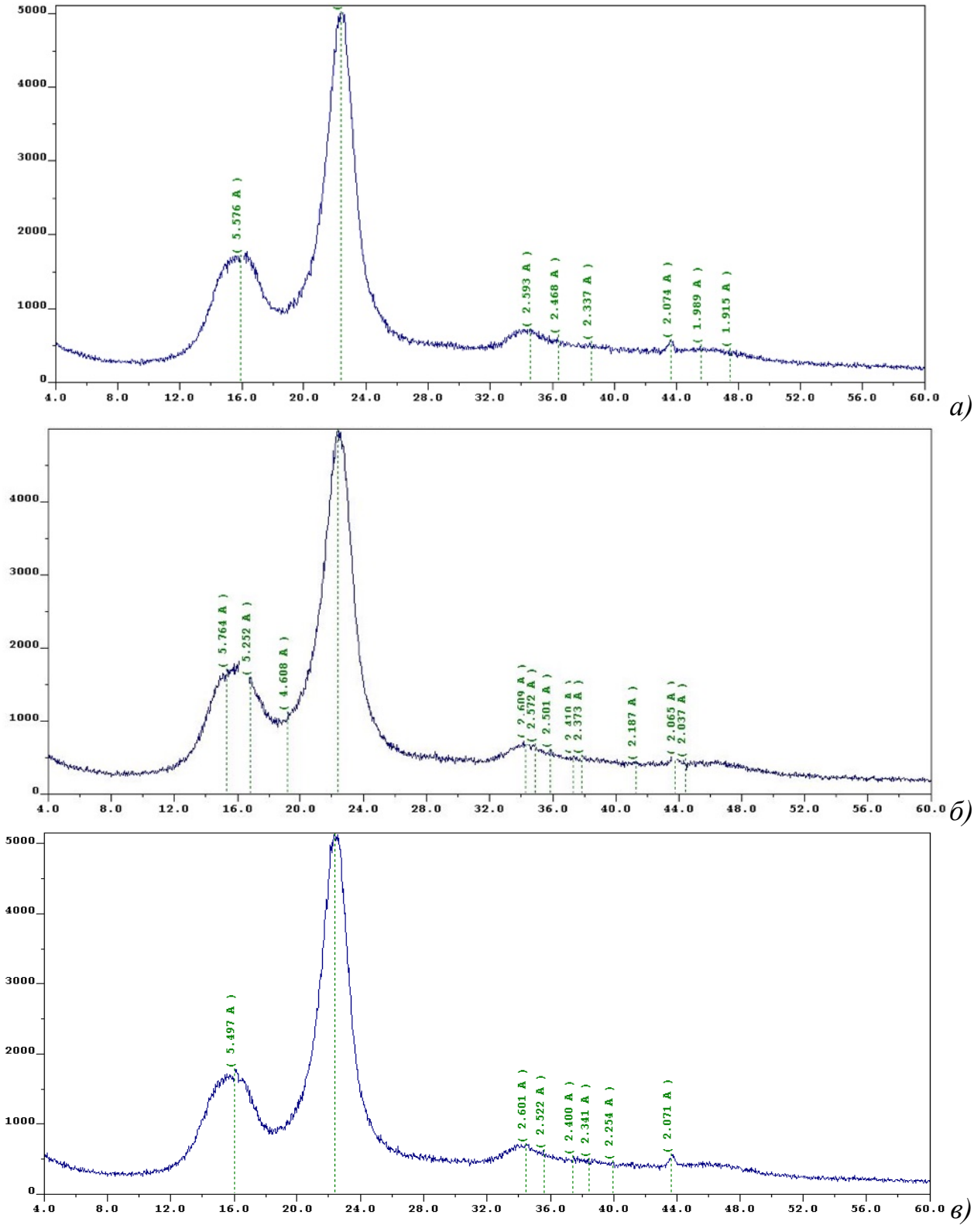



**Рисунок 4.13** – Рентгенограммы образцов целлюлозы:
*а* – нативной; *б* – модифицированной раствором МЭАБ;
*в* – модифицированной раствором ДЭАБ

**Таблица 4.2** – Углы рассеивания (2θ), межплоскостные расстояния (*d*) и степень кристалличности (СК) исследуемых образцов

| Плоскость отражения | Нативная целлюлоза | Целлюлоза + МЭАБ | Целлюлоза + ДЭАБ |
|---|---|---|---|
| 101 | На рентгенограмме происходит наложение пиков 101 и 10-1 2θ = 15,8807° *d* = 5,5760 Å | 2θ = 15,3582° *d* = 5,764 Å | 2θ = 15,6950° *d* = 5,6415 Å |
| 10-1 | | 2θ = 16,8671° *d* = 5,2521 Å | 2θ = 16,1097° *d* = 5,4972 Å |
| 002 | 2θ = 22,3779° *d* = 3,9696 Å | 2θ = 22,4398° *d* = 3,9588 Å | 2θ = 22,3779° *d* = 3,9696Å |
| Отражения от плоскостей, параллельных плоскости *ав* | 2θ = 34,5680° *d* = 2,5926 Å | 2θ = 34,3462° *d* = 2,6088 Å | 2θ = 34,4583° *d* = 2,6006 Å |
| СК, % | 47,65 | 50,11 | 51,12 |

Экспериментальные данные (рисунок 4.13 и таблица 4.2) свидетельствуют о том, что модифицирование МЭАБ и ДЭАБ не разрушает кристаллическую решетку целлюлозы, а, напротив, вызывает упорядочение ее структуры. Этот процесс является преимущественно интеркристаллическим (протекает в аморфных областях) и приводит к консолидации надмолекулярной структуры [509].

На рентгенограммах немодифицированной целлюлозы пики от плоскостей 101 и 10-1 слиты в один широкий, размытый максимум при ~15,88°, рисунок 4.13. Это указывает на значительную неоднородность и дефектность кристаллической решетки, где эти две близкие плоскости не разрешаются из-за малого размера кристаллитов и напряжений в структуре [509].

После модификации (особенно ДЭАБ) происходит четкое разделение пиков (15,36° и 16,87° для МЭАБ; 15,70° и 16,11° для ДЭАБ). Это прямое доказательство увеличения упорядоченности и, вероятно, размеров кристаллитов. Снятие внутренних напряжений в аморфных областях за счет химической прививки позволяет кристаллитам принять более правильную, термодинамически выгодную форму, что и

различается методом РСА как отдельные рефлексы [507, 509, 510]. Рефлекс на меридиане рентгенограмм (2θ~34,3°) является следствием отражения рентгеновских лучей от плоскостей, параллельных плоскости *ав* (рисунок 4.14) [509].

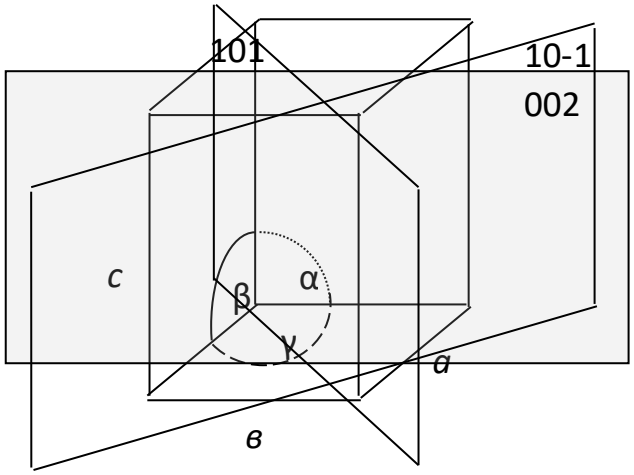
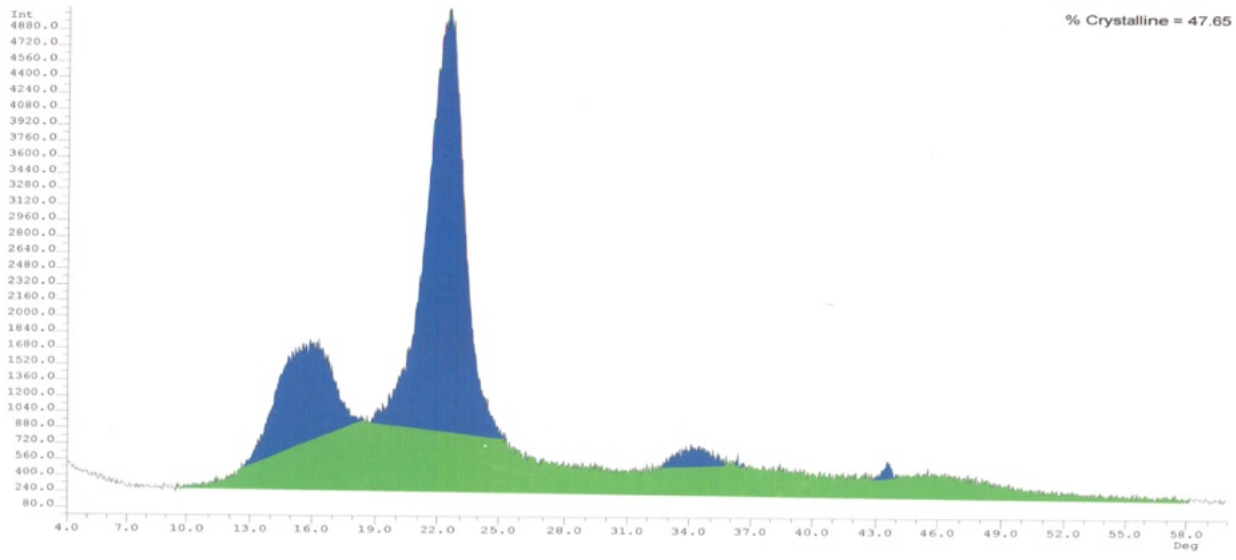


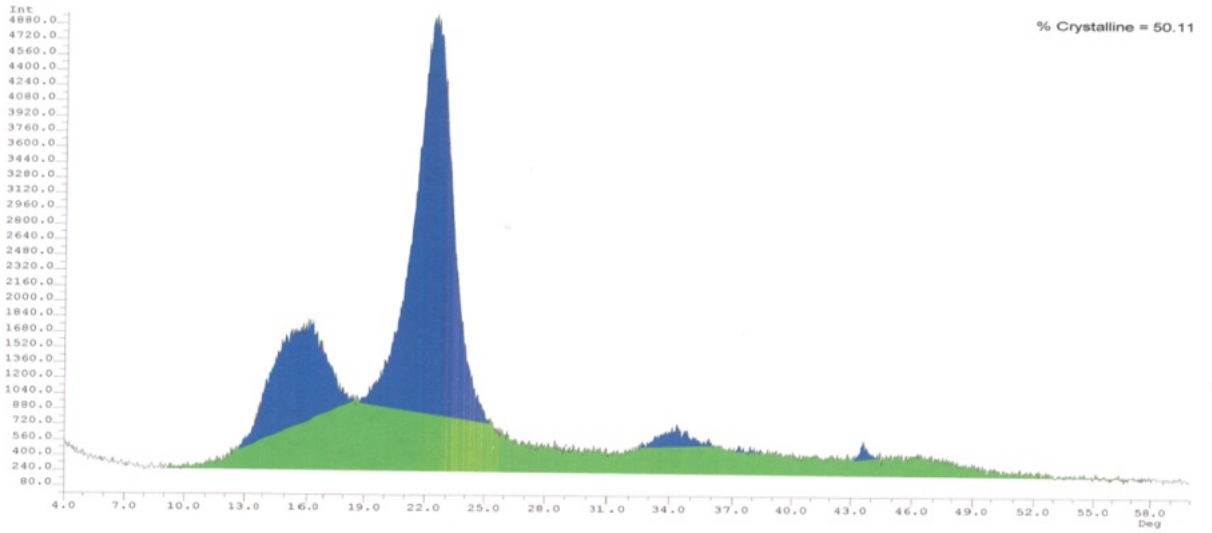

**Рисунок 4.14** – Некоторые плоскости кристаллической решетки целлюлозы (γ>90°)

Рост степени кристалличности с 47,65% (немод. целл.) до 50,11% (МЭАБ) и 51,12% (ДЭАБ), таблица 4.2, рисунок 4.15 объясняется суммой двух последовательных процессов, а не только удалением аморфной фазы. Во-первых, это химическая консолидация, в ходе которой модификатор ковалентно связывается с наиболее доступными ОН-группами в аморфных областях и на поверхности кристаллитов. Это «сшивает» рыхлые, неупорядоченные участки макромолекул, переводя их из аморфного в более упорядоченное состояние с дальним порядком, достаточным для когерентного рассеяния. Это объясняет, почему эффект есть сразу после модифицирования. Во-вторых, это процесс экстракции водой, ходе которого происходит преимущественное удаление оставшейся, наиболее доступной и не связанной модификатором аморфной фракции. Это увеличивает относительную долю кристаллической фазы в образце [510].

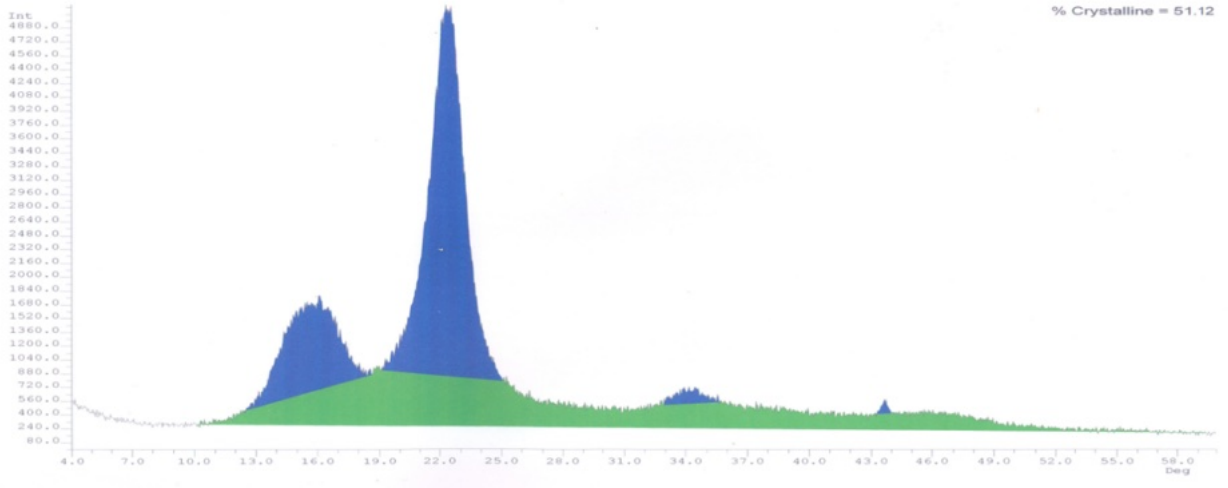
Межплоскостное расстояние $d_{002}$ (между слоями/плоскостями вдоль волокон) при модифицировании МЭАБ уменьшилось незначительно (до 3,9588 Å). Это не говорит о внедрении молекулы между слоями (это бы увеличило расстояние). Напротив, это свидетельствует о том, что прививка МЭАБ в аморфных областях и на дефектах кристаллитов снимает локальные механические напряжения и искажения решетки. В результате кристаллическая решетка упорядочивается.




*а)*




*б)*




*в)*

**Рисунок 4.15** – Степень кристалличности образцов целлюлозы:
*а* – нативной; *б* – модифицированной раствором МЭАБ;
*в* – модифицированной раствором ДЭАБ

Межплоскостное расстояние $d_{004}$, характеризующее расстояние между соседними мономерами макромолекулы целлюлозы в пределах одной цепи, несколько увеличивается у образцов модифицированной целлюлозы по сравнению с немодифицированным образцом. Из литературы известно [510], что наиболее слабые водородные связи (затрагивающие аморфные участки) находятся в местах изгиба макромолекулярных цепей целлюлозы. Образование сложноэфирных связей между ОН-группами модификаторов и более реакционноспособными гидроксильными группами аморфных участков целлюлозы, приводит к перераспределению системы водородных связей, и, как следствие, к выпрямлению макромолекул целлюлозы. Немного большее значение $d_{004}$ у образца целлюлозы, модифицированного МЭАБ, вероятно связано с большей плотностью прививки.

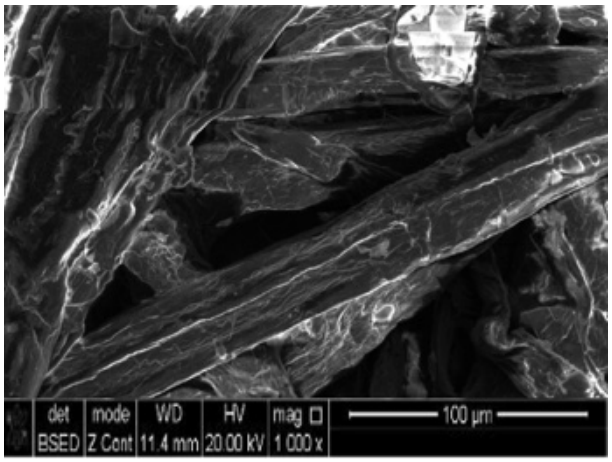
Представленные выше обсуждения экспериментальных данных говорят о том, что немодифицированная целлюлоза имеет напряженную, дефектную структуру со слитыми рефлексами и долей аморфной фазы ~52%. Модификаторы (МЭАБ и ДЭАБ) проникают в аморфные области и к поверхностям кристаллитов. Реакция модифицирования идет по доступным ОН-группам.

Ковалентная прививка «сшивает» и упорядочивает аморфную фазу, снимает напряжения с кристаллитов. Рефлексы 101 и 10-1 разрешаются. Межплоскостное расстояние $d_{002}$ либо не меняется (ДЭАБ), либо немного уменьшается из-за релаксации решетки (МЭАБ), степень кристалличности растет. Последующая экстракция удаляет остаточный несвязанный аморфный материал, дополнительно увеличивая СК.

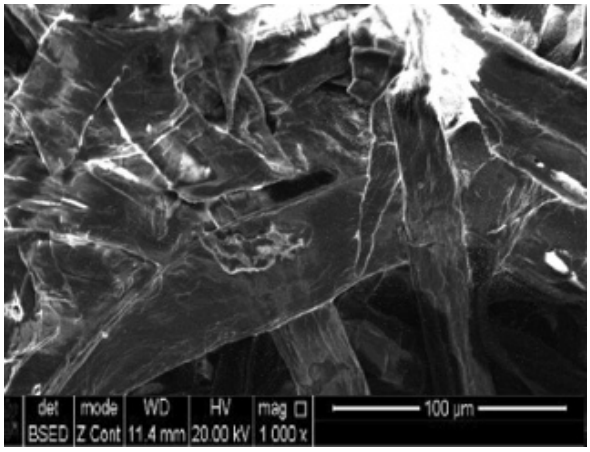
Как результат мы получаем материал с более совершенной и упорядоченной надмолекулярной структурой, что и подтверждается данными СЭМ (уменьшение межволоконного расстояния), рисунок 4.16, и должно вести к снижению водопоглощения и повышению долговечности. Следовательно, поверхностное модифицирование БАС не приводит к ускоренному старению целлюлозосодержащих материалов и быстрой потери прочности [54].

Анализ микроструктуры образцов целлюлозы до и после модифицирования, выполненный с помощью электронной сканирующей микроскопии (рисунок 4.16) показал, что при модифицировании значительно сокращается расстояние между волокнами. Это можно объяснить тем, что в процессе химического взаимодействия

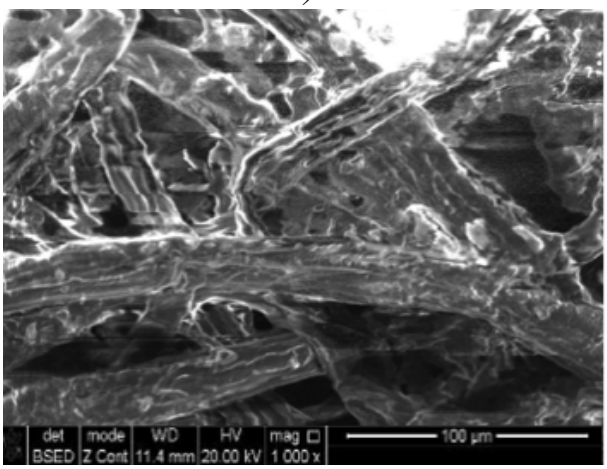
модификатор, реагируя с отдельными волокнами целлюлозы, сокращает расстояние между ними, тем самым, увеличивая упорядоченность и уменьшая рыхлость целлюлозы. При этом значительно сокращается число пор и уменьшается просвет капилляров древесины, что приводит к уменьшению удельной поверхности и, соответственно, водопоглощения [54].




*а)*




*б)*




*в)*

**Рисунок 4.16** – Микроструктура образцов целлюлозы (×1000):
*а* – нативной;
*б* – модифицированной МЭАБ;
*в* – модифицированной ДЭАБ.

Изменения, произошедшие в структуре целлюлозы в результате ее модифицирования растворами БАС различной концентрации, оценивали по значению степени кристалличности и изменению межплоскостных расстояний в кристаллической решетке целлюлозы (таблица 4.3). Согласно полученным экспериментальным данным, при модифицировании древесины МЭАБ надмолекулярная структура целлюлозной матрицы изменяется незначительно. Изменения затрагивают в первую очередь плоскость 10-1 в элементарной ячейке целлюлозы, так как размытые и наложенные друг на друга пики 101 и 10-1 на рентгенограмме нативной целлюлозы,

превращаются в четко различимые рефлексы на рентгенограммах модифицированных образцов. В плоскости 10-1 наблюдается наибольшее удаление целлюлозный цепей друг от друга и, следовательно, наименьшая сила водородных связей [54, 509].

**Таблица 4.3** – Углы рассеивания (2θ), межплоскостные расстояния (*d*) и степень кристалличности (СК) исследуемых образцов в зависимости от концентрации модифицирующего агента

| Параметр | Немод. целлюлоза | Целл.+50% МЭАБ | Целл.+30% МЭАБ | Целл.+10% МЭАБ |
|---|---|---|---|---|
| Пик 101 | Наложение пиков 101 и 10-1, 2θ=15,8807, *d*=5,5760 Å | 2θ=15,3582, *d*=5,7640 Å | 2θ=15,0180, *d*=5,8940 Å | 2θ=15,4260, *d*=5,7393 Å |
| Пик 10-1 | | 2θ=16,8671, *d*=5,2521 Å | 2θ=16,6467, *d*=5,3210 Å | 2θ=16,4006, *d*=5,4000 Å |
| Пик 002 | 2θ=22,3779, *d*=3,9696 Å | 2θ=22,4398, *d*=3,9588 Å | 2θ=22,5389, *d*=3,9420 Å | 2θ=22,4808, *d*=3,9520 Å |
| Пик 2θ ~ 34,4° | 2θ=34,5680, *d*=2,5926 Å | 2θ=34,3462, *d*=2,6088 Å | 2θ=34,3174, *d*=2,6870 Å | 2θ=33,7759, *d*=2,6500 Å |
| СК, % | 47,65 | 50,11 | 45,01 | 44,97 |

Межплоскостное расстояние $d_{002}$ у образцов модифицированной целлюлозы меньше, чем у нативной. Это указывает на химическое взаимодействие молекул модификаторов с гидроксильными группами у атомов $C^6$ и $C^2$ глюкопиранозного кольца соседних цепей целлюлозы [512]. При этом $d_{002}$ у образца целлюлозы, модифицированной 50 %-ным раствором модификатора, меньше, чем у образцов, модифицированных растворами БАС с более низкой концентрацией. Вероятно, это связано с большей плотностью прививки модификатора у образца (целлюлоза и 50 % МЭАБ).

Межплоскостное расстояние *d* 34,4 несколько увеличивается у всех образцов модифицированной целлюлозы по сравнению с немодифицированным образцом. Это указывает на взаимодействие молекул модификатора с аморфными областями макромолекул целлюлозы. Вероятно, избыток воды в растворах с концентрациями модификатора 30 и 10 % приводит к набуханию целлюлозы, которая представляет собой линейную полимерную цепь, содержащую соединенные хвост в хвост остатки глюкозы [513, 514]. Множество регулярно расположенных в каждой цепи

гидроксильных групп за счет образования водородных связей между соседними макромолекулами создает полукристаллическую структуру, которая называется микрофибриллой.

При набухании водородные связи рвутся, микрофибриллы разупорядочиваются, степень кристалличности целлюлозы уменьшается (см. таблицу 4.3). Однако, изменения настолько незначительны, что мы можем с уверенностью утверждать, что модифицирование целлюлозы с помощью МЭАБ носит «мягкий» характер, кристаллическая структура целлюлозы не разрушается.

Данные по характеру изменения межплоскостных расстояний (*d*) и степени кристалличности (СК) исследуемых образцов указывают на то, что концентрация модификатора и содержание свободной воды в нем, играет немаловажную роль в формировании надмолекулярной структуры целлюлозы. Как известно, свободные межмолекулярные пространства в кристаллической целлюлозе являются причиной того, что молекулы воды способны проникать из одного слоя в следующий. Однако этого не происходит по причине полярности молекул целлюлозы. Несмотря на то, что атомы в макромолекуле целлюлозы электронейтральны, неподелённые электронные пары атома кислорода благодаря своей несимметричности обеспечивают ему высокую электроотрицательность. При смещении электронной плотности атома водорода кислород образованием отрицательного заряда компенсирует свою электроотрицательность лишь частично, атом водорода при этом в связи О–Н несет на себе частично положительный заряд. Таким образом, создается сетка, являющаяся барьером для молекул воды. Поэтому в кристаллической целлюлозе отсутствуют несвязанные молекулы воды. Гидроксильные группы макромолекул целлюлозы и молекул воды имеют одну природу, что позволяет им легко образовывать межмолекулярные водородные связи в одном слое (002) и между соседними слоями (002–002′) [509, 512].

Значения электроотрицательностей групп -ОН молекул целлюлозы и воды совпадают. По этой причине молекулы воды способны внедряться в межмолекулярную водородную связь и замыкать ее на себе. Таким образом, проникновение молекул воды в кристалл целлюлозы происходит путем перемещения их из одной водородной связи в другую. Удержание молекул воды в этих связях возможно за

счет электроотрицательности кислорода. Механизм взаимодействия микрокристаллита целлюлозы с влагой определяется тем, что молекулы воды удерживаются в его водородных связях гидроксильных групп глюкопиранозных звеньев и имеют возможность перемещаться между ними с одного слоя в соседний [513, 514]. При внедрении молекулы воды в водородную связь расстояние между макромолекулами увеличивается, что приводит к разбуханию кристаллической структуры целлюлозы на 12 % [514].

**Оценка влияния БАС на изменение надмолекулярной структуры древесины[15].** В качестве объектов исследования использовали образцы древесины сосны. Навески воздушно-сухой древесины (размер частиц 1–2 мм) помещали в водный раствор МЭАБ (50 % (масс.), как наиболее эффективная для модифицирования). Модифицирование проводили при комнатной температуре, время модифицирования – 3 часа, соотношение компонентов «измельченная древесина (г) / раствор модификатора (мл)» – 1 : 10. После модифицирования образцы высушивали на воздухе до воздушно-сухого состояния и удаляли избыток модификатора, не прореагировавшего с компонентами древесины, экстракцией дистиллированной водой (время экстракции – 1 час). Далее образцы высушивали при комнатной температуре до постоянной массы.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре марки Scientific модели ARL X'TRA Termo (гониометр стандартный в геометрии TETA: TETA) фирмы TermoElectron SA (Швейцария) с никелевым фильтром на медном излучении, средняя длина волны CuKα = 1,5418 Å. Диапазон съемки 4–60° по 2θ, шаг 0,040°, время накопления в точке 0,960 сек, скорость сканирования – 2,5°/мин. Съемку проводили с вращением образца. Рентгенограммы идентифицировали с помощью базы данных ICDD (ICDD File Generator program) программного обеспечения прибора.

Основными характеристиками надмолекулярной структуры целлюлозы являются степень кристалличности СК и размеры кристаллитов В. Степень кристалличности характеризует относительное содержание кристаллической компоненты в

[15] Данные, представленные в этой части подраздела, отражены в работе: Котлярова И. А., Илюшкин Д. А., **Степина И. В.** Оценка надмолекулярной структуры древесины сосны, модифицированной моноэтаноламин(N→B)тригидроксиборатом, методом рентгеноструктурного анализа // Вестник Технологического университета. 2020. Т. 23. № 3. С. 71-75.

целлюлозе [515]. СК рассчитывали по формуле:

$$CrI = \left( \frac{I_{002} - I_a}{I_{002}} \right) 100\%, \qquad (4.1)$$

где $I_{002}$ – интенсивность пика (002), $I_a$ – интенсивность в минимуме рентгенограммы при 2θ = 19°.

Из литературы известно, что ширина рентгеновский дифракционных линий зависит от размеров кристаллитов (областей когерентного рассеивания ОКР). Чем больше размер этих областей, тем у́же отражения на рентгенограмме [516, 517].

Эффективные размеры кристаллитов (без учета вклада дефектов в расширение рефлексов) рассчитывали по формуле Шеррера:

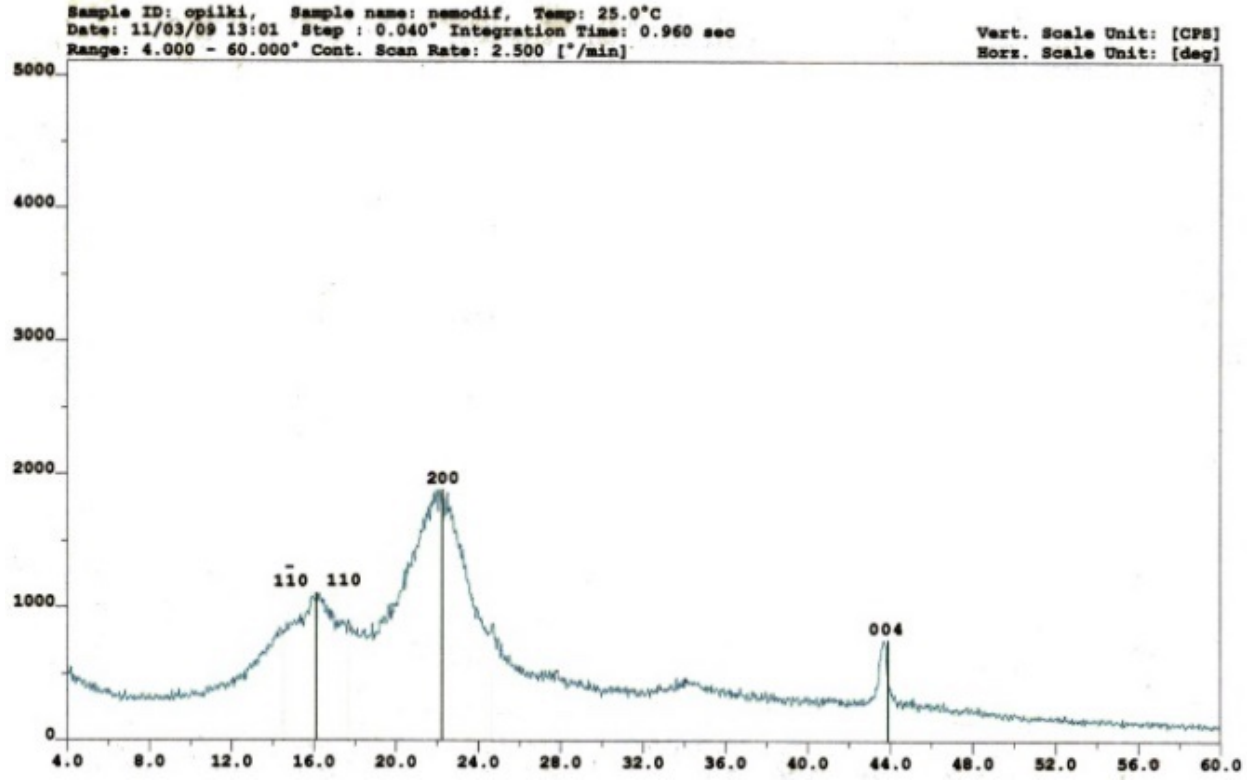
$$B = \frac{\kappa\lambda}{h\cos\theta}, \qquad (4.2)$$

где $B$ – размер области когерентного рассеивания, Å, $\lambda$ – длина волны рентгеновского излучения (1,5418 Å), $\kappa$ – константа, зависящая от формы кристаллитов (при неизвестной форме ОКР принимается равной 1), $h$ – интегральная ширина линии, радиан, $\theta$ – брегговский угол, град [516].

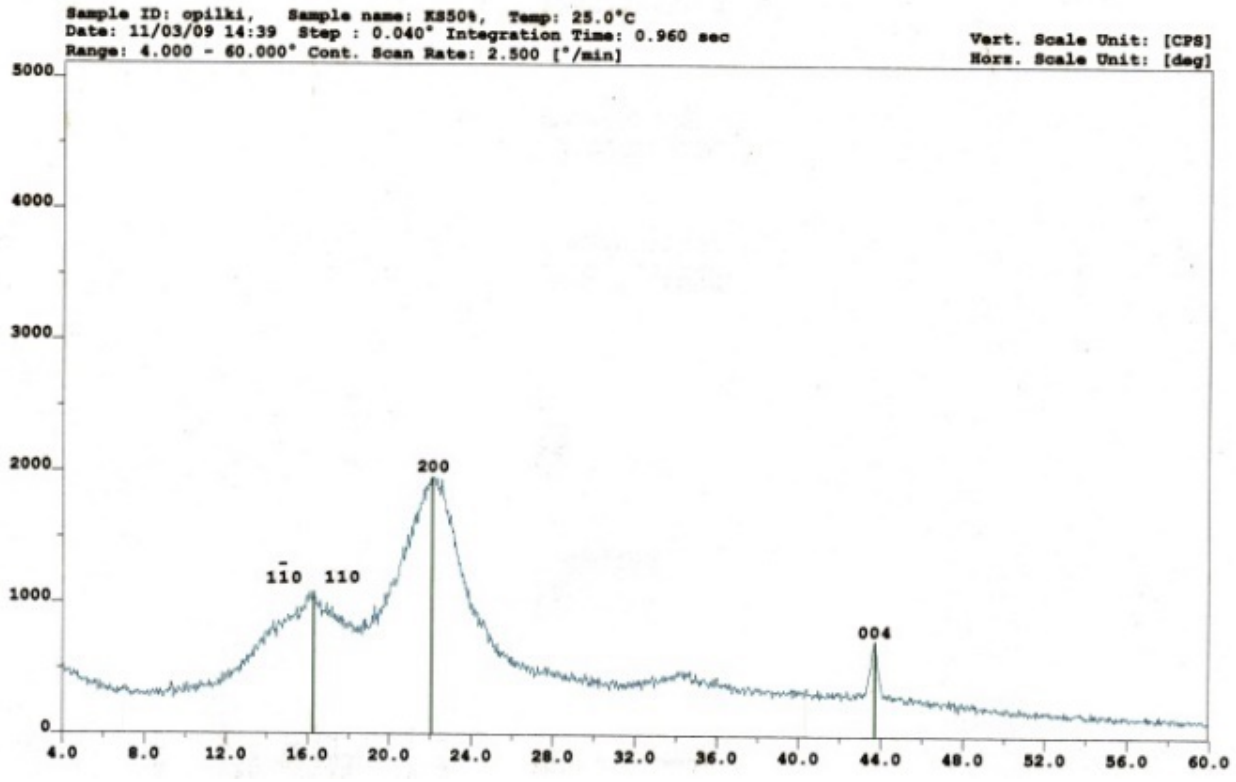
Анализ кривых распределения интенсивности рассеивания модифицированной и исходной древесины сосны, а также индексов основных отражений от кристаллической составляющей целлюлозы [518, 519] (рисунок 4.17) показал идентичность кривых рассеивания исходного и модифицированного образцов. Совпадение положений и характера распределения отражений на полученных рентгенограммах свидетельствует о «мягком» модифицировании древесины моноэтаноламин(N→B)тригидроксиборатом при котором сохраняется исходная надмолекулярная структура целлюлозы.

Положение основного диффузионного максимума на кривой рассеивания модифицированного образца несколько смещено в сторону меньших значений угла рассеивания относительно отражения (200) исходной древесины, таблица 4.4. Кристаллографическая плоскость (200) перпендикулярна оси *a* кристаллической ячейки целлюлозы [520]. Межплоскостное расстояние вдоль оси *c* и интенсивность рефлекса (200), при модифицировании незначительно увеличивается (таблица 4.4).

Это указывает на изменение характера внутримолекулярных водородных связей при модифицировании и выпрямление макромолекул целлюлозы в направлении [001] моноклинной кристаллической ячейки целлюлозы I [518].




*а)*




*б)*

**Рисунок 4.17** – Рентгенограммы образцов древесины:

*а* – исходной; *б* – модифицированной

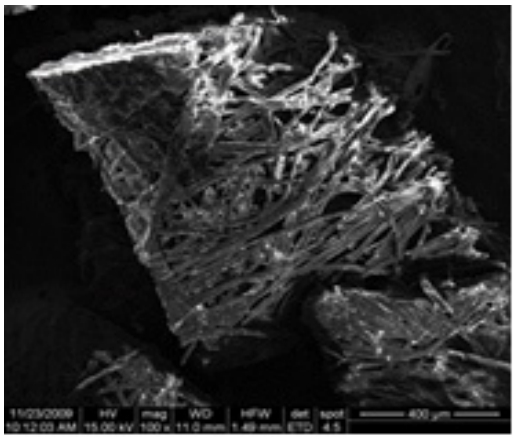
**Таблица 4.4** – Некоторые кристаллографические характеристики исходной и модифицированной древесины

| Образцы | Кристаллические максимумы | | |
|---|---|---|---|
| | (110)/(1-10) | (200) | (004) |
| Исходная древесина | 2θ =16,13°<br>*d* = 5,49 Å<br>I = 1102,0<br>$I_R$ = 57,75 % | 2θ = 22,08°<br>*d* = 4,022 Å<br>I = 1908,2<br>$I_R$ = 100 % | 2θ = 43,72°<br>*d* = 2,063 Å<br>I = 770,3<br>$I_R$ = 40,37 % |
| Модифицированная древесина | 2θ = 16,25°<br>*d* = 5,45 Å<br>I = 1077,73<br>$I_R$ = 55,08 % | 2θ = 22,07°<br>*d* = 4,025 Å<br>I = 1956,73<br>$I_R$ = 100 % | 2θ = 43,73°<br>*d* = 2,068 Å<br>I = 726,08<br>$I_R$ = 37,11 % |

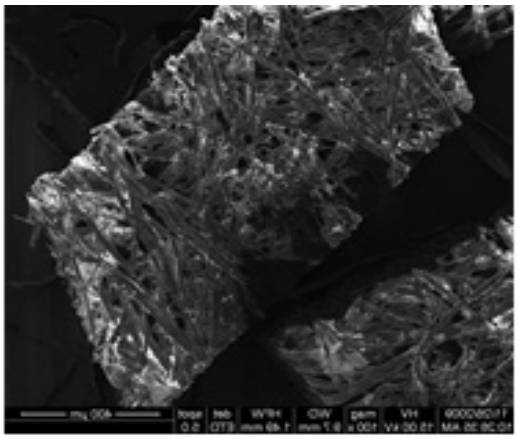
*Примечание: 2θ – бреггoвский угол, °; d – межплоскостное расстояний, Å; I – интенсивность*

Первый максимум (наложение отражения от диагональных плоскостей (110) и $(1-10)$) на рентгенограмме модифицированной древесины смещается в сторону больших углов рассеивания; интенсивность рефлекса и межплоскостное расстояние уменьшаются. Авторы полагают, это является результатом химического взаимодействия молекул полифункционального модификатора с первичными гидроксильными группами макромолекул целлюлозы, располагающимися в кристаллографических направлениях (110). Кристаллографическая плоскость (004) параллельна оси *a* кристаллической ячейки целлюлозы. Рефлекс (004) на рентгенограмме модифицированной древесины смещается в сторону больших углов рассеивания; интенсивность рефлекса уменьшается, межплоскостное расстояние увеличивается. Это подтверждает вывод о выпрямлении макромолекул целлюлозы при модифицировании древесины МЭАБ.

Анализ микроструктуры исходной и модифицированной целлюлозы, выполненный с помощью электронной сканирующей микроскопии на приборе Fei Quanta 200, хорошо коррелирует с экспериментальными данными рентгеноструктурного анализа (рисунок 4.18).



*а)*



*б)*

**Рисунок 4.18** – Микроструктура образцов древесины:
*а* – исходной; *б* – модифицированной

Медианное значение толщин волокон в модифицированном образце сокращается по сравнению с контрольным на 0,63 нм (рисунок 4.19).

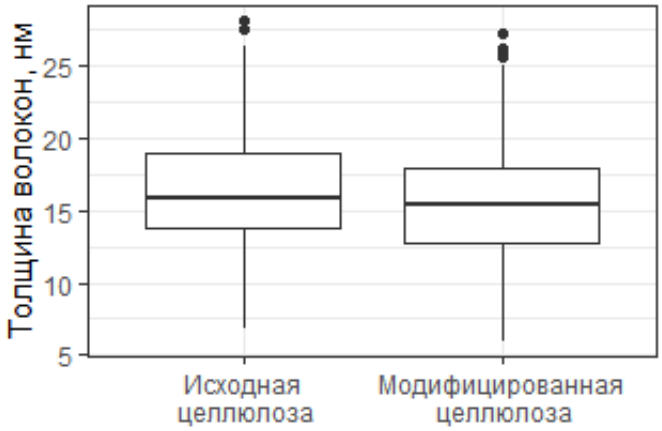



**Рисунок 4.19** – Сравнение распределений толщин волокон исходной и модифицированной целлюлозы

Для анализа влияния модифицирования МЭАБ на надмолекулярную структуру древесины сосны произведен расчет размеров областей когерентного рассеивания (ОКР) и степеней кристалличности исходной и модифицированной древесины (таблица 4.5). Из литературы известно, что размеры ОКР, рассчитанные по формуле Шеррера из ширины брегговских отражений с кристаллографическими индексами hkl – это размеры кристаллитов, измеряемые в направлении нормали к отражающим плоскостям с данными индексами [521].

Размеры ОКР, рассчитанные в направлении (001), характеризуют длину элементарных фибрилл целлюлозы в направлении оси фибриллы; размеры ОКР, рассчитанные в направлении (100), характеризуют толщину элементарных фибрилл

целлюлозы [521]. Анализ данных (см. таблицу 4.5) показал, что по сравнению с исходной в модифицированной древесине размер ОКР, характеризующий размер элементарной фибриллы, в направлении (100) – уменьшается на 4,5 %; в направлении (001) – увеличивается на 3 %.

**Таблица 4.5** – Характеристики структурного состояния целлюлозы в древесине, рассчитанные из полученных рентгенограмм

| Характеристики структурного состояния | Исходная древесина | Модифицированная древесина |
|---|---|---|
| Размер ОКР, Å: (200)/[100]<br>(004)/[001] | 20,9<br>119,3 | 20,0<br>122,7 |
| СК, % | 59,26 | 55,35 |

*Примечание: (hkl) – индексы отражений, из ширины которых проводился расчет ОКР; [uvw] – индексы кристаллографических направлений, в которых определены размеры ОКР*

Степень кристалличности при модифицировании древесины уменьшается на 7 %. Некоторая аморфизация материала может быть связана с разрушением надмолекулярной структуры целлюлозы или с относительным увеличением содержания аморфной части лигноуглеводного комплекса древесины.

Из литературы известно, что взаимодействие аморфно-кристаллических полисахаридов с водой происходит в основном за счет аморфных областей, долю которых можно охарактеризовать предельной сорбционной емкостью [522, 523]. Предельную сорбционную емкость исходной и модифицированной древесины сосны определяли гравиметрическим методом (размер образцов древесины 5×5×5 мм, адсорбат – дистиллированная вода). Обработку экспериментальных данных проводили методом регрессионного анализа (таблица 4.6).

Регрессионная модель объясняет влияние модифицирования x (0 – исходная древесина; 1 – модифицированная древесина) на предельную сорбционную способность древесины сосны ($\hat{y}$):

Уравнение показывает, что предельная сорбционная способность модифицированной сосны в среднем на 0,27 г ниже по сравнению с исходной. Предельное

содержание сорбата в исследуемых образцах составляет 0,41 г и 0,14 г на 1 г абсорбента для исходной и модифицированной древесины сосны, соответственно. Результаты статистически значимы, при этом средняя ошибка аппроксимации экспериментальных данных составляет 5,7 %. Таким образом, наблюдаемое уменьшение степени кристалличности при модифицировании древесины можно объяснить стабилизацией аморфной матрицы в результате упрочнения переходного слоя в результате возникновения дополнительных водородных связей между полярными группами привитого модификатора и компонентов древесины.

**Таблица 4.6** – Результаты регрессионного анализа

| Коэффициент | Оценка | Стандартная ошибка | t-статистика | p-значение |
|---|---|---|---|---|
| Intercept | 0,41 | 0,008 | 49,4 | < 0,05 |
| Slope | –0,27 | 0,012 | –22,8 | < 0,05 |

$$\hat{y} = 0{,}41 - 0{,}27x. \qquad (4.3)$$

При поглощении растворителя (воды) происходит набухание древесины и изменение ее пористой структуры, количественной характеристикой которой может служить удельная поверхность абсорбента $S_{уд}$:

$$S_{уд} = \frac{\Delta m \cdot 10^{-3}}{m_0 \cdot g \cdot M_r} \cdot N_A \cdot S, \qquad (4.4)$$

где $\Delta m$ – разность между массой образца древесины во время сорбционного равновесия и исходной массой образца, г; $m_0$ – исходная масса образца древесины, г; $g$ – плотность адсорбата (воды), г/см$^3$; $M_r$ – молярная масса адсорбата, г/моль; $N_A$ – число Авогадро, моль$^{-1}$; $S$ – площадь поперечного сечения молекулы адсорбата, м$^2$.

Рассчитанное значение удельной поверхности исходной древесины – 3,185 м$^2$/г, модифицированной – 1,103 м$^2$/г. Очевидно, модификатор, взаимодействуя с реакционноспособными группами целлюлозы препятствует проникновению молекул воды в межслойное пространство микрофибрилл целлюлозы и формированию микропористой структуры.

На основании проведенного исследования были сделаны следующие выводы.

Модифицирование древесины сосны 50 %-ным водным раствором моноэтаноламин(N→B)тригидроксибората не приводит к разрушению надмолекулярной структуры аморфно-кристаллического компонента древесины – целлюлозы. Молекулы полифункционального модификатора химически взаимодействуют с первичными гидроксильными группами макромолекул целлюлозы, располагающимися в кристаллографических направлениях (110); это приводит к уменьшению межплоскостного расстояния (110). При модифицировании изменяются размеры областей когерентного рассеивания и микрофибрилл целлюлозы. В направлении (001) кристаллической решетки целлюлозы размер ОКР увеличивается; в направлении (100) – уменьшается; медианное значение толщин волокон в модифицированном образце сокращается по сравнению с контрольным на 0,63 нм. Снижение степени кристалличности модифицированной древесины связано со стабилизацией аморфной матрицы в результате упрочнения переходного слоя.

## 4.3 Формирование гидролитически устойчивых химических связей БАС с целлюлозой за счет бор-аминной координации в составе модификатора[16]

При условии взаимодействия полученных БАС с гидроксильными группами целлюлозы, после 3-х часовой экстракции модифицированной целлюлозы дистиллированной водой, атомы бора и азота сохраняются в её составе, так как БАС в виду отсутствия свободной атомной орбитали у четырехвалентного атома бора, входящего в их состав, образуют со спиртовыми группами целлюлозы гидролитически устойчивые связи [54, 511, 524, 525]. Однако, определить количественное содержание атомов бора и азота в составе модифицированной БАС целлюлозы методом традиционного элементного анализа не представляется возможным из-за низкой чувствительности этого метода по отношению к атомам данных химических элементов (установить наличие атомов B и N возможно при их содержании >1 %).

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии основан на анализе спектра электронов, испускаемых атомами, под действием моноэнергетичного

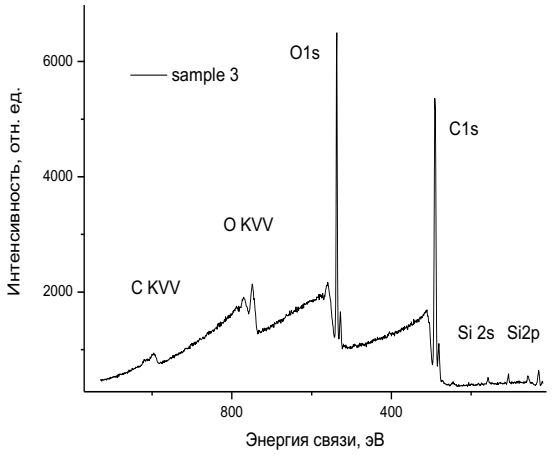
[16] Данные, представленные в подразделе, отражены в работе: **Котенева И. В.** Боразотные модификаторы для защиты древесины строительных конструкций : монография / И. В. Котенева. – Москва : Московский государственный строительный университет, 2011. – 191 с. – ISBN 978-5-7264-0512-4.

рентгеновского излучения [526]. И, так как каждый элемент имеет свой уникальный набор энергий связи остовных электронов с ядром атома, этот метод с успехом используется для анализа элементного состава поверхности твердых тел. Изменения конфигурации валентной зоны и соответствующие изменения степени экранировки ядра атома при изменении его химического состояния приводят к хорошо фиксируемым химическим сдвигам энергии связи электронов остова, поэтому метод РФЭС позволяет проводить практически полный анализ поверхностного слоя, с учетом степени окисления и координационных чисел атомов [54, 527, 528, 511].

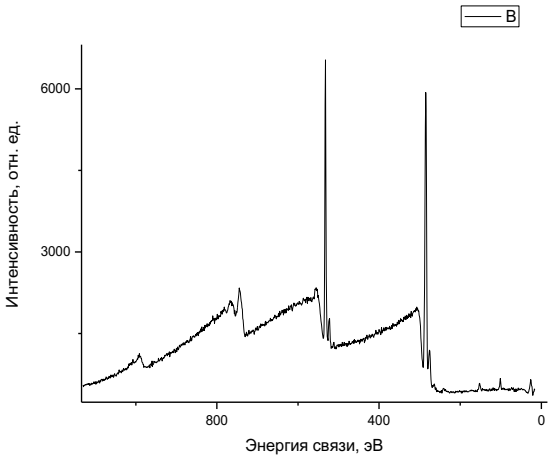
Целлюлозу модифицировали методом погружения в 50 %-ные растворы МЭАБ и ДЭАБ при комнатной температуре в течение трех часов. Для удаления избытка модификаторов, образцы экстрагировали три часа дистиллированной водой. Затем образцы высушивали на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы.

Полученные образцы модифицированной целлюлозы исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрофотометре XSAM-800 фирмы Kratos (Великобритания). Регистрация спектров проводилась при комнатной температуре, глубина исследуемой поверхности составляла 10 нм**.**

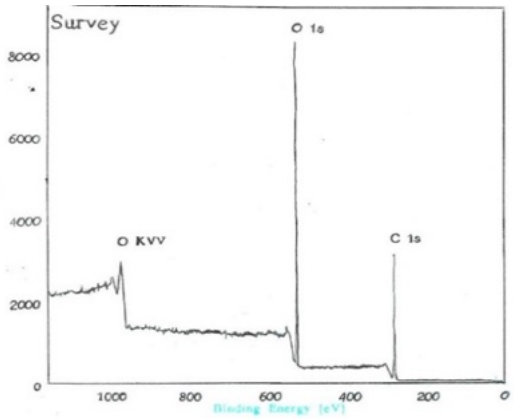
Представленные данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) позволяют уверенно утверждать, что модифицирование целлюлозы МЭАБ и ДЭАБ приводит не просто к физической адсорбции, а к хемосорбции модификаторов на поверхности полимера с образованием гидролитически устойчивых связей [54, 526]. Отсутствие пиков B и N в обзорных спектрах (рисунок 4.20) не противоречит успешному модифицированию. Оно закономерно объясняется низким сечением фотоионизации этих лёгких элементов, их малой абсолютной концентрацией в поверхностном слое, частичным экранированием загрязнениями и, что особенно важно, дифференциальным зарядом непроводящей целлюлозной матрицы. Положительный заряд поверхности создаёт энергетический барьер, который в первую очередь ослабляет и без того слабые сигналы от атомов бора и азота. Детальные спектры (рисунок 4.21), снятые с накоплением в узком энергетическом окне, закономерно выявляют искомые элементы, подтверждая, что B и N внедрены в образец [54, 526].




*а)*

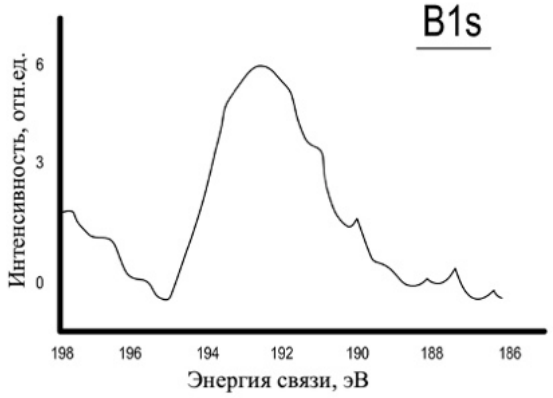



*б)*

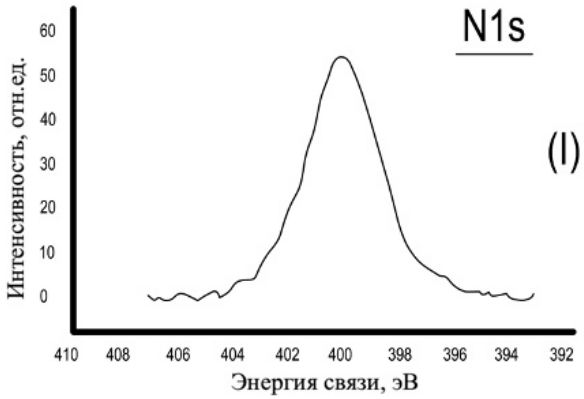



*в)*

**Рисунок 4.20 –** Обзорные фотоэлектронные спектры образцов целлюлозы:
*а* – нативной;
*б* – модифицированной МЭАБ;
*в* – модифицированной ДЭАБ

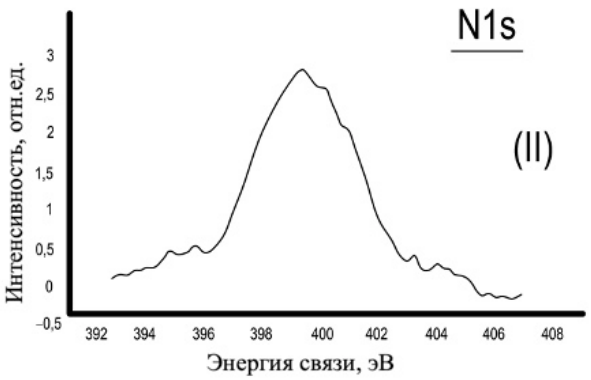



*а)*




*б)*

*в)*




*г)*

**Рисунок 4.21 –** Фотоэлектронные спектры образцов целлюлозы, модифицированных МЭАБ (сглаженные по семи точкам):
*а* – B 1s; *б* – N 1s; и ДЭАБ: *в* – B 1s; *г* – N 1s

**Таблица 4.7 –** Результаты количественного анализа немодифицированной целлюлозы и исследуемых образцов, полученные методом РФЭС [54]

| Elmt | Целлюлоза + МЭАБ | Целлюлоза + ДЭАБ | Контроль |
|---|---|---|---|
| | C, at. % | C, at. % | C, at. % |
| C 1*s* | 65,90 | 74,28 | 70,85 |
| O 1*s* | 33,08 | 25,49 | 29,15 |
| N 1*s* | 0,54 | 0,23 | – |
| B 1*s* | 0,48 | 0,19 | – |

Содержание бора и азота (таблица 4.7) при модифицировании ДЭАБ значительно меньше (B: 0,19 %, N: 0,23 %), чем при использовании МЭАБ (B: 0,48 %, N: 0,54 %). Это напрямую согласуется с данными ЯМР $^{11}$B (раздел 4.1) о том, что ДЭАБ существует в виде двух таутомерных форм – с трёх- и четырёхкоординированным бором в соотношении ~3:1. Только таутомер с четырёхвалентным бором способен образовывать ковалентные, гидролитически стойкие связи с гидроксилами целлюлозы. Следовательно, в случае ДЭАБ в реакцию вступает лишь четверть от общего числа молекул модификатора (по количеству атомов бора), тогда как МЭАБ, вероятно, целиком представлен активной четырёхкоординированной формой. РФЭС-количественный анализ идеально отражает эту молекулярную особенность [54, 529].

Значения энергий связи B 1s, таблица 4.8, (192,6 эВ для МЭАБ и 191,9 эВ для ДЭАБ) выше типичных значений для трёхвалентного бора (~190,5 эВ) и близки к значениям, характерным для четырёхвалентного бора в кислородном окружении (например, $H_3BO_3$ 193,4 эВ, $B_2O_3$ 193,4 эВ) [524, 511]. Это указывает на образование связи B–O–C с целлюлозой, при этом координационное число бора возрастает до четырёх [530, 531]. Смещение N 1s (400,8 и 399,1 эВ) относительно нитрида бора (398,3 эВ) подтверждает, что азот электронно обеднён, то есть участвует в донорно-акцепторном взаимодействии N→B, стабилизируя тетраэдрическую конфигурацию бора. Таким образом, химические сдвиги фиксируют именно то состояние атомов, которое ожидается для хемосорбированного модификатора с донорно-акцепторной связью N→B и ковалентной связью B–O–Cell [54, 524, 511, 532].

**Таблица 4.8 –** Значения энергий связи 1s-электронов атомов бора и азота, рассчитанные методом РФЭС и данные из литературных источников [54]

| Вид модификатора | B *1s* | N *1s* | Handbook [530] | NIST B1s [531] |
|---|---|---|---|---|
| целлюлоза + МЭАБ | 192,6 | 400,8 | BN: 190,7; 398,3<br>$B_2O_3$: 193,4<br>BOH: 193,2 | 190,5; 398,2<br>193,6; 533,2<br>$H_3BO_3$: 193,4 |
| целлюлоза + ДЭАБ | 191,9 | 399,1 | | |

Асимметрия пиков O 1s и C 1s в модифицированных образцах (рисунок 4.22) по сравнению с симметричными пиками нативной целлюлозы означает появление новых химических состояний атомов углерода и кислорода, не связанных с исходной структурой полисахарида. Это прямое свидетельство образования связей O–B (компонента O 1s) и изменения окружения углерода вблизи реакционных центров (компонента C 1s), то есть ковалентного прививания модификатора к субстрату [54].

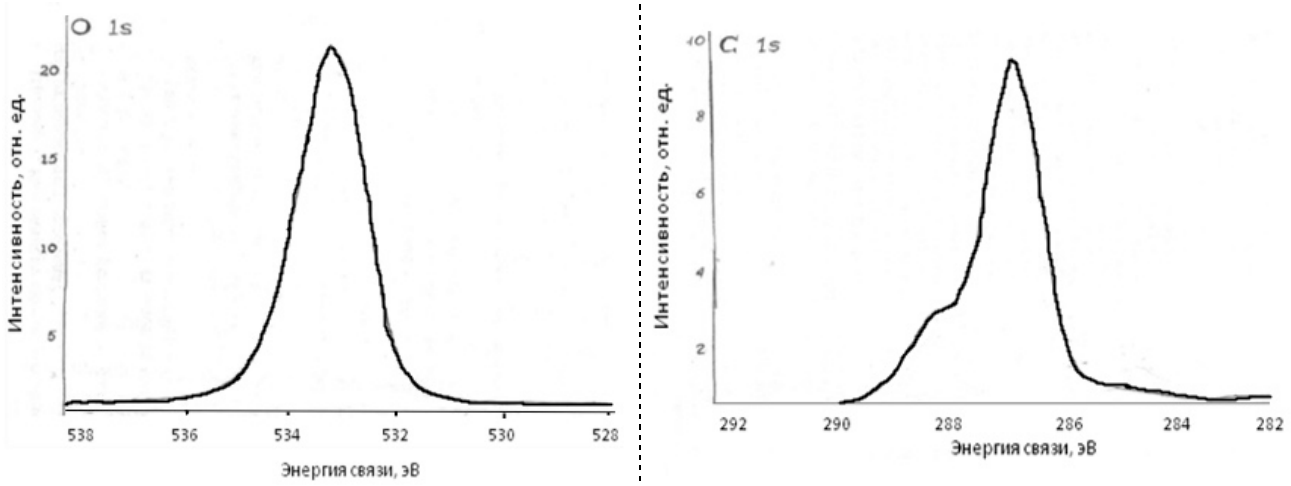
Совокупность данных – визуализация пиков B и N, их количественное соотношение, химические сдвиги остовных уровней и появление новой асимметрии в спектрах C и O – недвусмысленно говорит о ковалентной иммобилизации боратаминных комплексов на целлюлозе [511, 533]. При этом устойчивость к длительной водной экстракции исключает физическую сорбцию и подтверждает гидролитическую прочность сложноэфирных мостиков B–O–C, образующихся строго через четырёхвалентную форму бора, доля которой определяет итоговую степень модифицирования.

Обзорный спектр целлюлозы, модифицированной МЭАФБ концентрацией 10 % по массе (рисунок 4.23) демонстрирует сигналы, характерные для атомов кислорода, углерода, бора и азота.

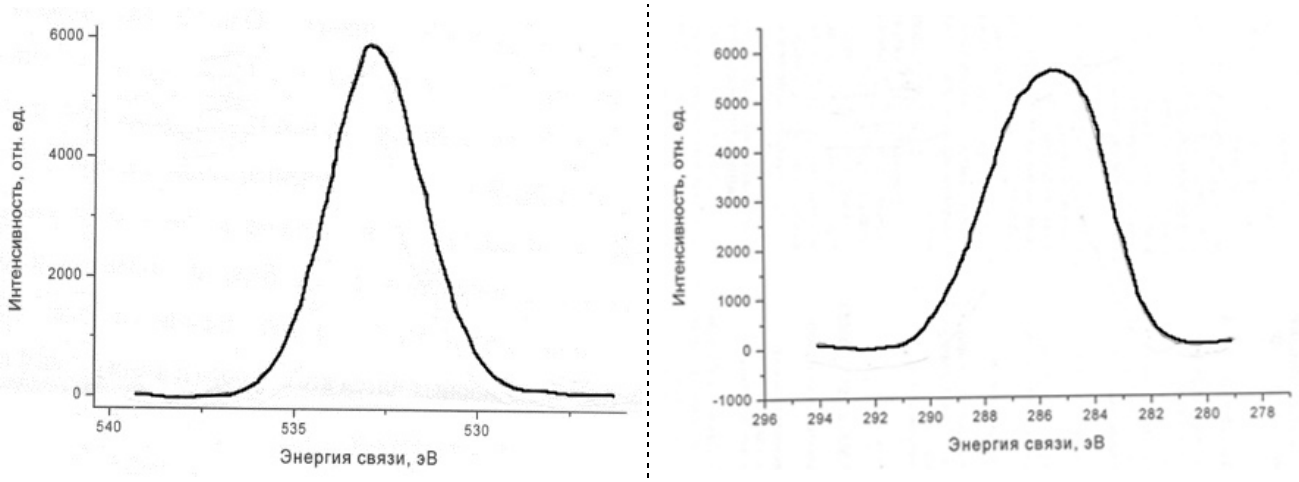
Спектры отдельных линий элементов приведены на рисунках 4.24–4.27. Эти спектры были разложены на компоненты, отвечающие различным типам связи элементов (таблица 4.9). Необходимо отметить, что концентрация МЭАФБ была более низкой по сравнению с использованным ранее МЭАБ (10 % против 50 %), а поверхностная концентрация бора (1,70 ат. %) и азота (0,70 ат. %) стала значительно выше, таблица 4.9. Это говорит о том, что эффективность модифицирования сильно зависит от химического состояния атома бора в составе БАС [152].

O 1s | C 1s

*спектры нативной целлюлозы*




*спектры целлюлозы, модифицированной* МЭАБ




*спектры целлюлозы, модифицированной* ДЭАБ

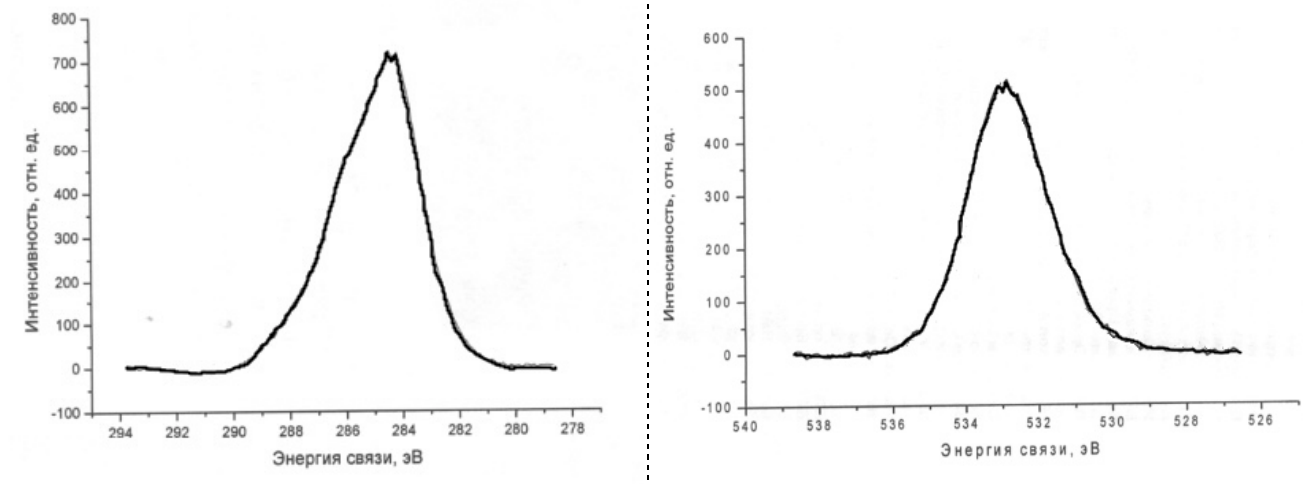



**Рисунок 4.22** – Фотоэлектронные спектры O 1s и C 1s нативной и модифицированной целлюлозы

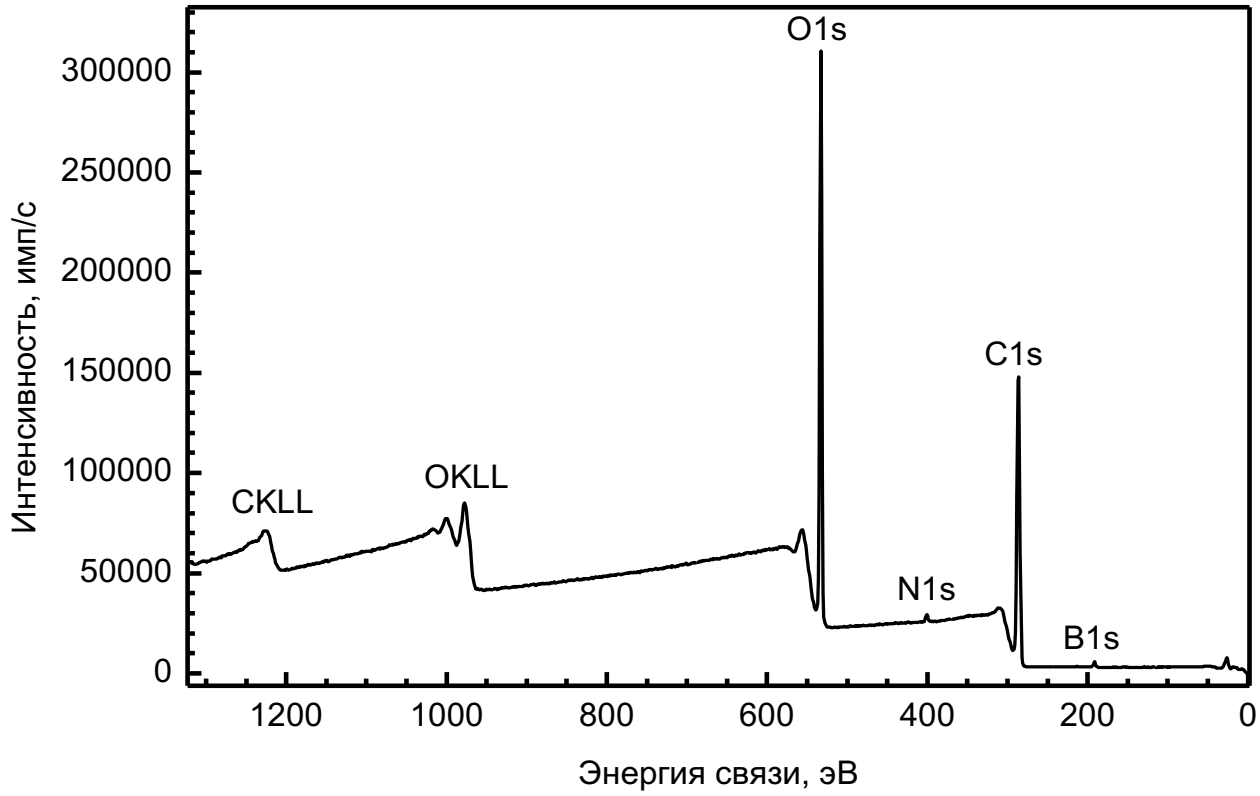



**Рисунок 4.23 –** Обзорный РФЭС спектр целлюлозы, модифицированной МЭАФБ

**Таблица 4.9 –** Элементный состав поверхности образца, энергии связи компонентов спектра, соответствующие им типы химических связей и содержание элементов в каждом из этих состояний [152]

| РФЭС спектр | Концентрация элемента*, ат. % | Энергия связи компоненты, эВ | Тип связи | Концентрация элемента для данного типа связи*, ат. % |
|---|---|---|---|---|
| O 1s | 33,00 | 531,1 | $OH^-$ | 0,60 |
| | | 533,0 | C–O–C, OH–C, | 33,00 |
| N 1s | 0,70 | 399,5 | N–C,H | 0,20 |
| | | 400,8 | N→B | 0,40 |
| | | 402,2 | $NH_4^+$, $NR_4^+$ | 0,10 |
| C 1s | 63,00 | 284,8 | C–C,H | 18,00 |
| | | 286,7 | C–O | 37,20 |
| | | 288,1 | O–C–O | 8,40 |
| B 1s | 1,70 | 191,6 | $[BO_4]^{-5}$ | 1,60 |
| | | 192,8 | $[BO_3]^{-3}$ | 0,17 |

** Погрешность измерения составляет 5 % от представленной величины*

На спектре C 1s целлюлозы, модифицированной МЭАФБ, показанного на рисунке 4.24, по сравнению со спектрами, показанными в [526] отмечается более интенсивный пик C-C,H (284.8 эВ, 18 ат. %), что позволяет утверждать, что этот спектр более близок спектру этилцеллюлозы. Углерод в состоянии связи C–O (286.7 эВ): 37,20 ат. % отражает «скелет» самой целлюлозы (C-OH и C-O-C), рисунок 4.24. Это показывает, что мы видим не толстую пленку модификатора, а именно «мягко» модифицированный поверхностный слой, где сигнал от подложки все еще доминирует (63 ат. % всего углерода, из которых 37 ат. % – это C-O целлюлозы), но на нее наложился четкий сигнал от углеводородного скелета модификатора [152].

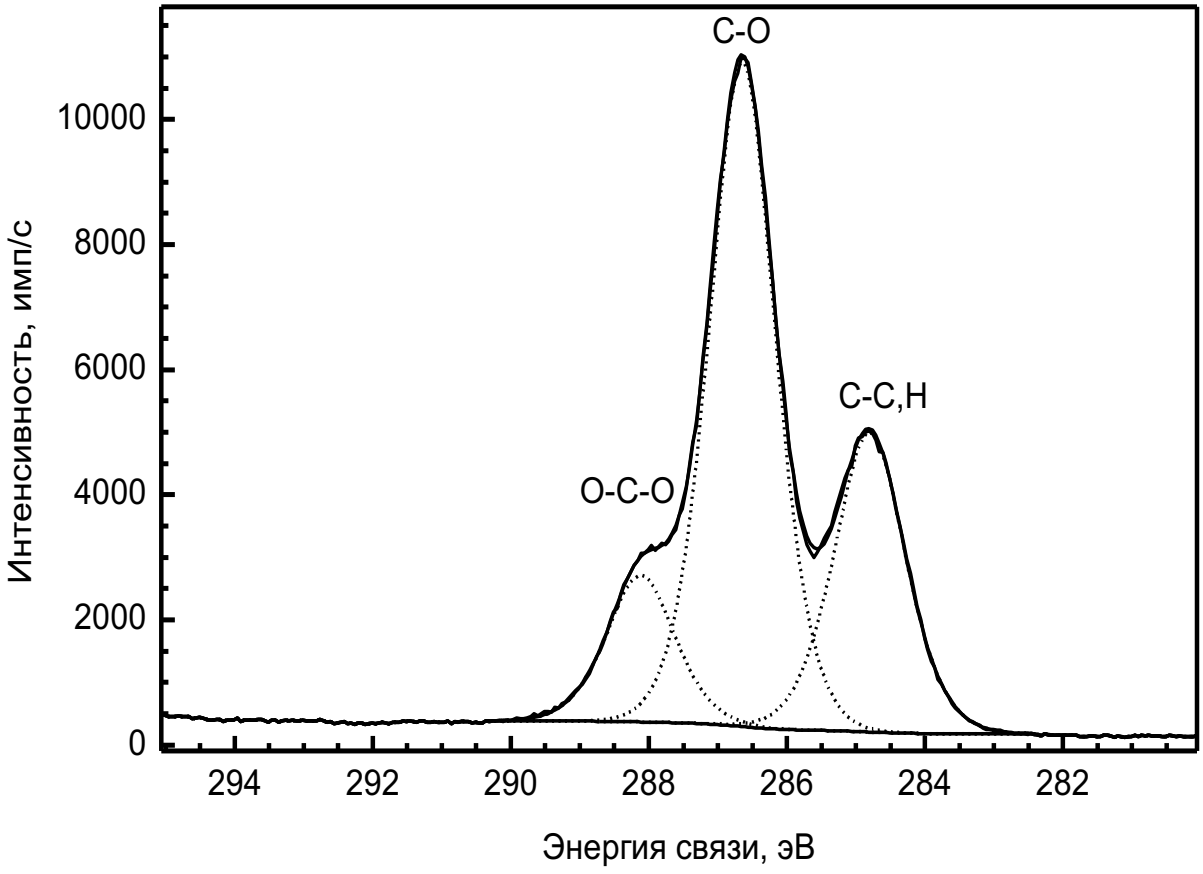



**Рисунок 4.24 –** РФЭС спектр C 1s-электронов целлюлозы, модифицированной МЭАФБ

Плечо при 531,1 эВ (0,60 ат. %) в спектре кислорода 1s (рисунок 4.25) – это энергия связи кислорода в группах $OH^-$ или неэтерифицированных спиртах, что важно для понимания механизма модифицирования.

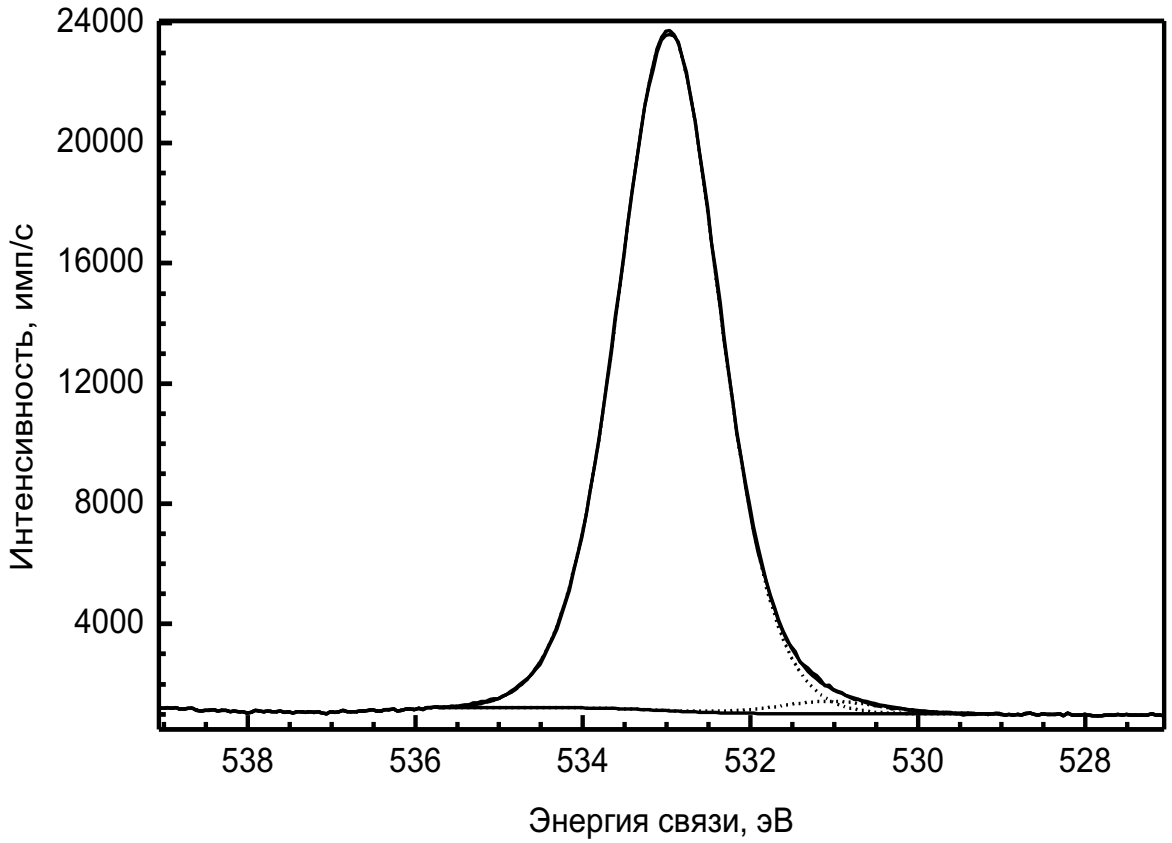



**Рисунок 4.25 –** РФЭС спектр O1s-электронов целлюлозы, модифицированной МЭАФБ

Поскольку основная часть кислорода целлюлозы (33,0 ат. %) находится в состоянии C-O-C и C-OH (пик 533,0 эВ нельзя разделить), наличие отдельного пика 531,1 эВ говорит о появлении новых гидроксильных групп, связанных с модификатором (например, остаточные OH-группы в привитых молекулах МЭАФБ) [152, 526].

Компонента при 400,8 эВ (N→B) составляет 0,40 ат. %, в то время как тетраэдрического бора 1,60 ат. %, таблица 4.9, рисунок 4.26. Это прямое доказательство того, что азот насыщает лишь малую часть координационной сферы бора. Вероятно, атомы азота образуют внутримолекулярные координационные связи с бором в самом модификаторе или сшивают молекулы модификатора между собой [526].

Львиная доля бора (оставшиеся ~1,20 ат. %), таблица 4.9, рисунок 4.27, образует связи не с азотом, а напрямую с гидроксильными группами целлюлозы (–OH), образуя связи B–O–C. Образующийся фрагмент является сложным эфиром борной кислоты, где бор тетраэдрирован [152]. Гидролитическая устойчивость привитого

МЭАФБ подтверждается преобладанием связей C-O, B-O-C и N→B, это ковалентная сетка. Если бы сорбция была просто физической, бор остался бы в трехкоординированном состоянии ($BO_3$, только 0,17 ат. %), а азот наблюдался бы преимущественно в виде солевых ионов $NH_4^+$ (которых всего 0,10 ат. %).

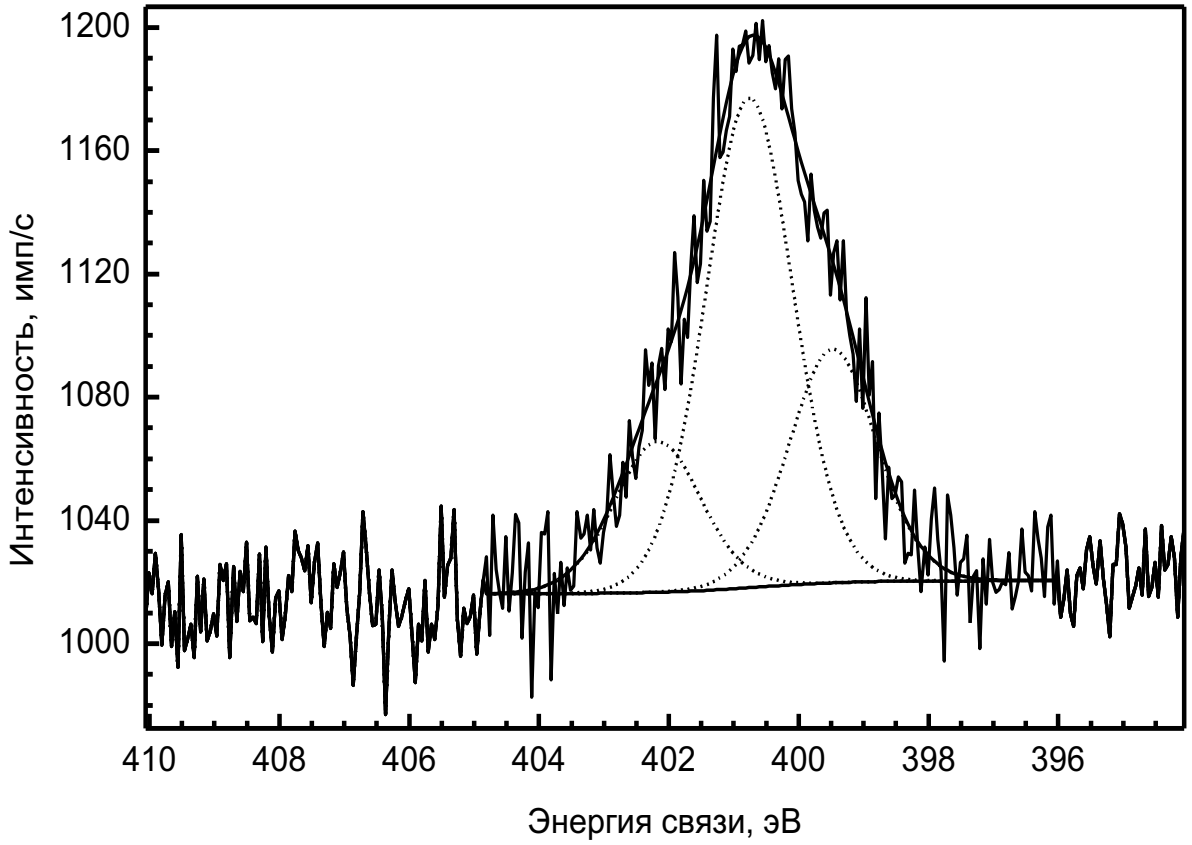



**Рисунок 4.26 –** РФЭС спектр N 1s-электронов целлюлозы, модифицированной МЭАФБ

Таким образом, экспериментальные данные РФЭС рисуют следующий механизм эффективного модифицирования целлюлозы МЭАФБ. Молекулы МЭАФБ реагируют с ОН-группами целлюлозы. При этом бор меняет гибридизацию (сдвиг B 1s с ~193 эВ до 191,6 эВ), образуя прочные ковалентные связи B–O–C с матрицей. Компонента азота N→B (0,40%) в три раза меньше, чем тетраэдрического бора (1,60%). Следовательно, азот не является главным «якорем».

Основное связывание происходит через кислород. Азот в модификаторе либо координирует бор внутри самого модификатора, либо частично участвует в образовании связей Si/N/B-сетки, но его вклад в прямую адгезию к целлюлозе через донорно-акцепторные связи не является основным. Очень низкое содержание ионных

форм азота ($NH_4^+$, 0,10%) и трехкоординированного бора ($BO_3$, 0,17%) относительно химически связанных форм доказывает, что слой не состоит из легко смываемых солей или адсорбированной кислоты. Это продукт именно химической реакции.

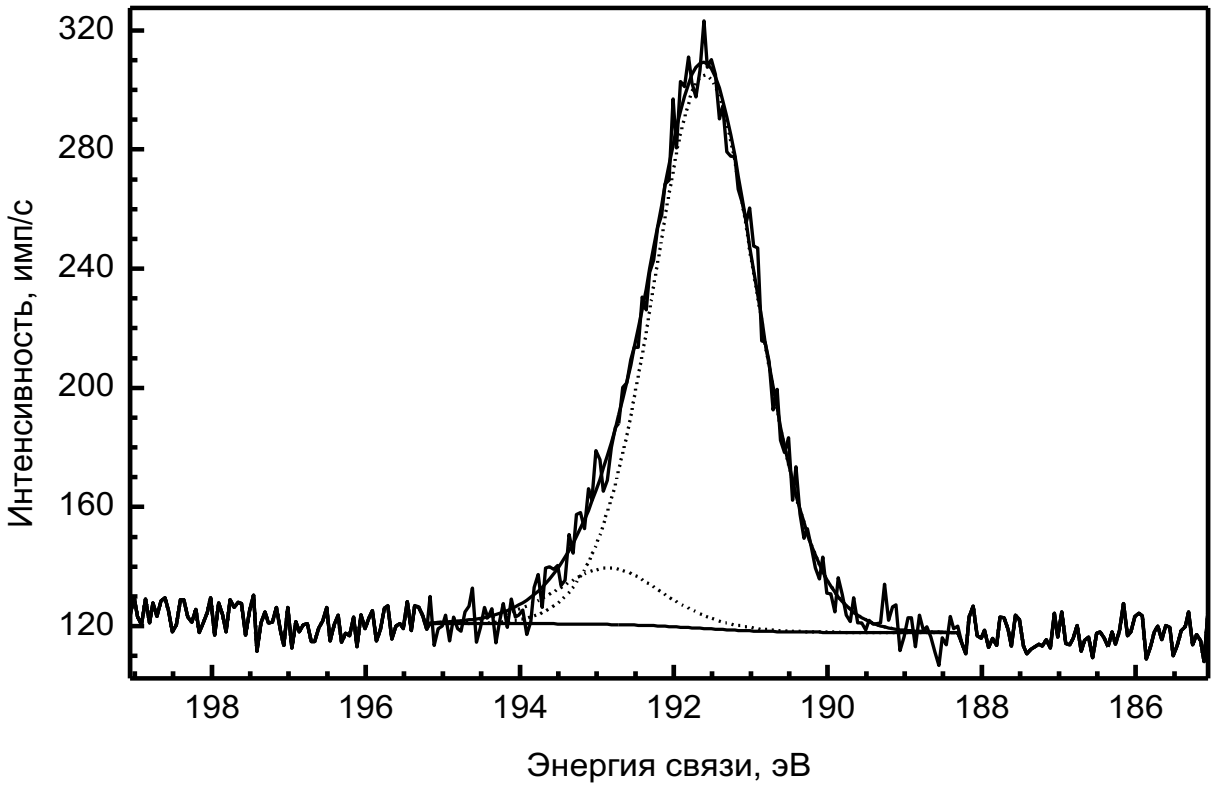



**Рисунок 4.27 –** РФЭС спектр B 1s-электронов целлюлозы, модифицированной МЭАФБ

Вероятный характер взаимодействия МЭАФБ с целлюлозой можно представить в виде схемы (4.5) [152]:

$$\text{целл.}(OH)_2OH + HO(HO)(H_5C_6)B \leftarrow NH_2(CH_2)_2OH \rightarrow$$
$$\rightarrow \text{целл}(OH)_2\text{–O –}(HO)(H_5C_6)B\leftarrow NH_2(CH_2)_2OH + H_2O. \qquad (4.5)$$

Стабильность полученного соединения обусловлена координационным числом атома бора, равным четырем. В этом случае нуклеофильная атака молекулами воды невозможна, в связи с чем, гидролиз не протекает. При модификации по схеме (4.5), поверхность целлюлозы, хотя и не приобретает гидрофобный характер, однако насыщается молекулами, содержащими боразотные соединения, которые обладают свойствами антисептиков и антипиренов.

## 4.4 Изменение химического состава ЛЦСМ при модифицировании БАС[17]

Изменение химического состава ЛЦСМ при модифицировании БАС устанавливали методом ИК-спектроскопии. В качестве образцов целлюлозы использовали измельченную механическим путем целлюлозу, в качестве образцов древесины – измельченные опилки сосны (размер частиц в обоих случаях не превышал 1 мм).

Необходимо отметить, что модифицирование осуществлялось двумя принципиально разными способами. Первый предполагает одностадийную обработку целлюлозы составами на основе БАС. Второй способ модифицирования (step by step) заключался в 2-х стадийной обработке целлюлозы и древесины компонентами составов (растворами борной кислоты и аминоспиртов) в различной последовательности. Концентрация раствора борной кислоты составляла 5 % по массе (это её максимальная растворимость при температуре 20° С). Концентрация растворов моно- и диэтаноламина составляла 25 % по массе (такое же количество спирта использовалось для получения 50 %-ных водных растворов боразотных соединений) [54, 525].

Модифицирование проводилось при комнатной температуре методом погружения в растворы модификаторов на три часа. Избыток модификаторов удалялся путем экстракции дистиллированной водой. Далее образцы высушивались при комнатной температуре до постоянной массы [54].

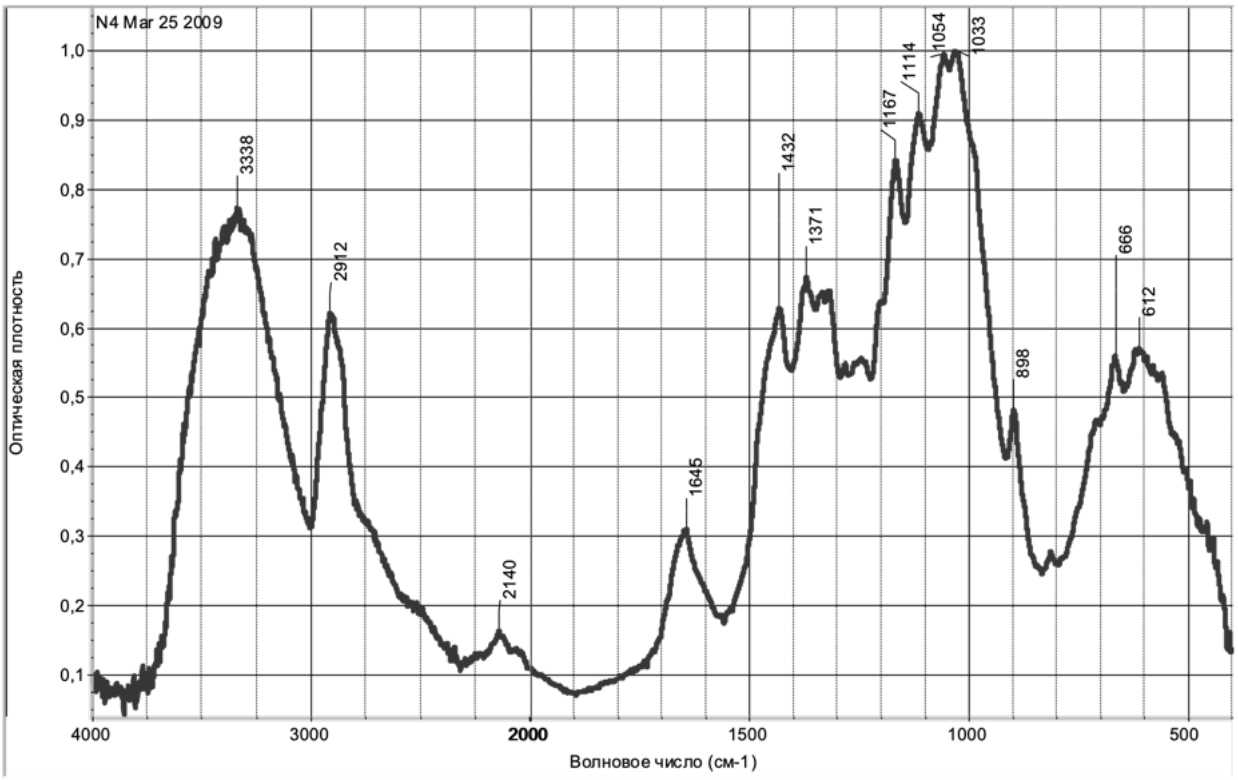
Спектры исследуемых образцов регистрировались на ИК-Фурье-спектрометре Magna-750 фирмы Nicolet (США) в средней инфракрасной области 4000–400 $см^{-1}$ со спектральным разрешением 2 $см^{-1}$. Для приготовления образцов, целлюлозу и древесину растирали с KBr (примерно 2 мг вещества на 100 мг KBr) и прессовали в таблетки, от которых и были получены спектры. Спектр чистого KBr (в котором всегда есть небольшое количество адсорбированной воды) вычитали из полученных спектров [54, 525].

К сожалению, связи, доказывающие прививку (N→B, B–O), и связи самой

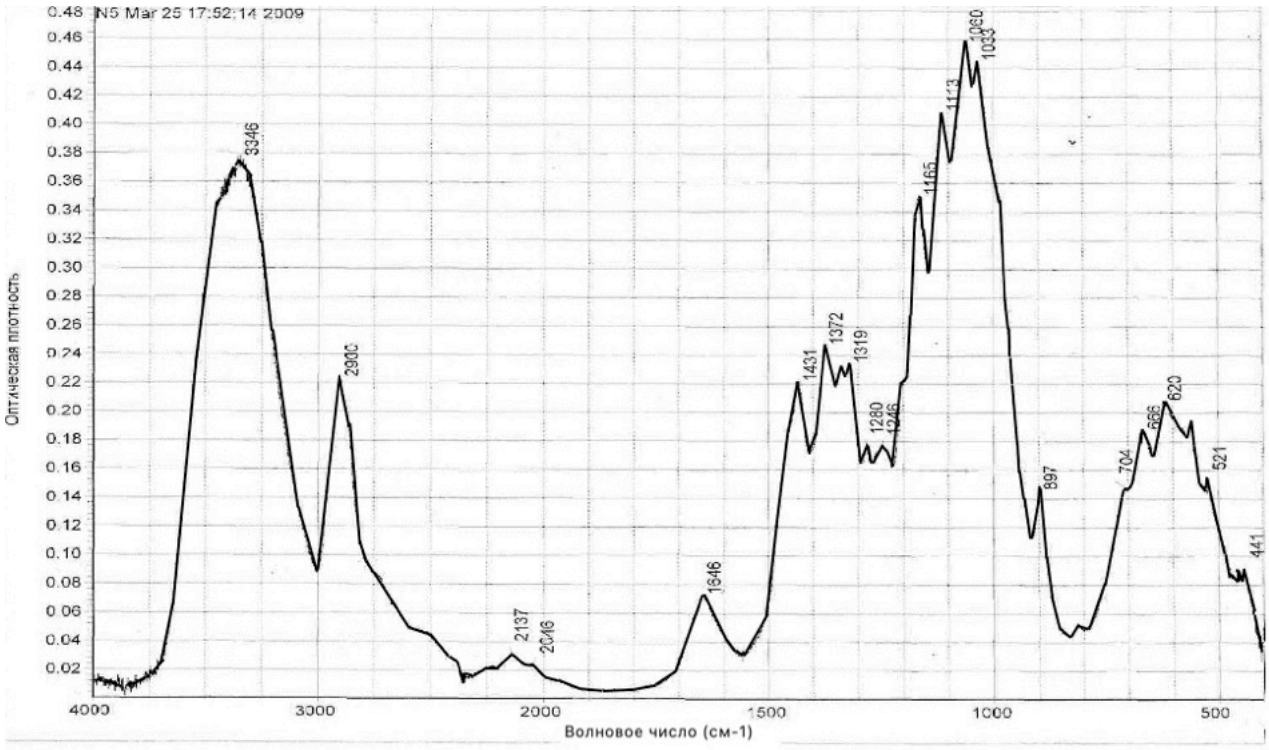
---

[17] Данные, представленные в подразделе, отражены в работе: **Котенева И. В.** Боразотные модификаторы для защиты древесины строительных конструкций : монография / И. В. Котенева. – Москва : Московский государственный строительный университет, 2011. – 191 с. – ISBN 978-5-7264-0512-4.

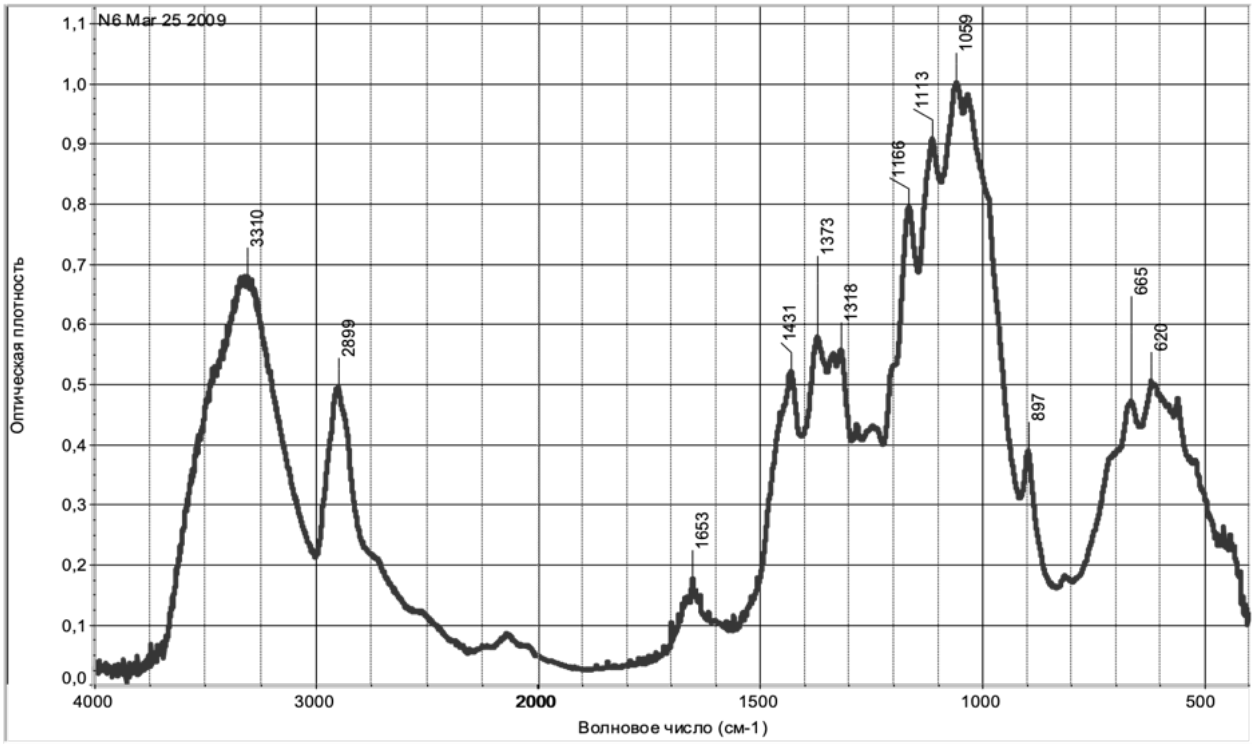
матрицы целлюлозы (C–C, C–O) являются изоэнергетичными и, следовательно, поглощают ИК-излучение в одной и той же широкой области (около 1000–1450 $см^{-1}$), рисунок 4.28 [534]. Прямое обнаружение координационной связи N→B (~3100 $см^{-1}$) также невозможно из-за маскировки широкой полосой гидроксильных групп [525].




*а)*




*б)*




*в)*

**Рисунок 4.28** – ИК-спектры целлюлозы: *а* – нативной; *б* – модифицированной МЭАБ; *в* – модифицированной ДЭАБ

В этой связи доказательство химического закрепления модификатора в составе подложки осуществлялось путем отказа от поиска новых дискретных пиков в пользу сравнительного количественного анализа интенсивностей уже существующих полос поглощения (полуколичественный анализ) и анализа смещений частот. Был введен внутренний стандарт – пик 897 $см^{-1}$ (валентные колебания глюкопиранозного кольца, не затрагиваемого при «мягком» модифицировании). Это позволяет сравнивать образцы напрямую, исключая ошибки, связанные с разной толщиной таблеток KBr (таблица 4.10) [525].

Изменение относительной интенсивности полос поглощения относительно пика внутреннего стандарта (897 $см^{-1}$) использовалось в качестве количественного маркера химических реакций БАС с подложкой. Полоса ~1200 $см^{-1}$ (D~1200/D897), таблица 4.10, соответствует симметричные валентные колебания гликозидной связи С–О–С (кольцо) нативной целлюлозы. Увеличение относительной интенсивности с 2,66 (исходная) до 4,32 (МЭАБ) и 3,18 (ДЭАБ) означает появление нового вклада в поглощение на этой частоте. Согласно литературе [535], именно здесь по-

глощает связь N→B в тетраэдрическом окружении БАС. Следовательно, рост интенсивности является прямым доказательством внедрения тетраэдрического фрагмента с координационной связью N→B.

**Таблица 4.10** – Интенсивность некоторых полос поглощения относительно внутреннего стандарта [54]

| Относительная интенсивность | Нативная целлюлоза | Целлюлоза + МЭАБ | Целлюлоза + ДЭАБ |
|---|---|---|---|
| $D_{\sim1200}/D_{897}$ *(1200 см$^{-1}$ – валентные колебания связи B-N в тетраэдре модификаторов, симметричные валентные колебаниям гликозидной связи в молекулах целлюлозы)* | 2,66 | 4,32 | 3,18 |
| $D_{\sim1340}/D_{897}$ *(1340 см$^{-1}$ – валентные колебания сложноэфирной связи B-O-C, деформационные колебания O–H-групп целлюлозы в плоскости)* | 2,72 | 4,53 | 3,29 |
| $D_{\sim2910}/D_{897}$ *(2910 см$^{-1}$ – валентные колебания C-H связей модификаторов и целлюлозы)* | 2,56 | 4,37 | 2,96 |

Полоса ~1340 см$^{-1}$ (D~1340/D897), таблица 4.10, в исходной целлюлозе соответствует деформационным колебаниям C-C, C-O-C. Резкий скачок интенсивности с 2,72 до 4,53 (МЭАБ) и 3,29 (ДЭАБ) не может быть объяснен простым изменением конформации, так как условия «мягкие». Это результат наложения новой полосы поглощения, характерной для сложноэфирной связи B–O–C. Это наиболее прямое доказательство ковалентного связывания БАС с матрицей через атом кислорода гидроксила целлюлозы [525].

Полоса ~2910 см$^{-1}$ (D~2910/D897), таблица 4.10, соответствует валентным колебаниям C–H. Рост относительного поглощения с 2,56 до 4,37 (МЭАБ) и 2,96

(ДЭАБ) в этой области отражает простое увеличение количества С–Н связей (метиленовых групп) в анализируемом образце, принесенных этаноламиновым фрагментом модификаторов. Это дополнительное подтверждение физического присутствия органической части молекулы БАС в материале после экстракции.

Приведенные выше данные подтверждают не просто адсорбцию БАС молекулами целлюлозы, а химическую реакцию с образованием комплекса, содержащего тетраэдрический бор, координированный с азотом и ковалентно связанный с матрицей через кислородный мостик (B–O–Cell).

Анализ области валентных колебаний С–О (1060 и 1030 $см^{-1}$), рисунок 4.28, дает информацию о том, какая именно из трех гидроксильных групп целлюлозного звена вступает в реакцию (1060 $см^{-1}$ соответствует С–О связи у вторичного спирта ($C^3$); 1030 $см^{-1}$ соответствует С–О связь у первичного спирта ($C^6$). Уменьшение интенсивности пика 1030 $см^{-1}$ относительно 1060 $см^{-1}$ после модифицирования означает, что первичная ОН-группа израсходовалась (превратилась в В–О–С эфир) и перестала давать вклад в поглощение как свободный спирт. Это объясняется большей стерической доступностью $CH_2OH$-группы у шестого атома углерода по сравнению с вторичными группами [525, 534].

Данные ИК-спектроскопии (рисунок 4.28) подтверждают тезис о неразрушающем характере модифицирования. Система водородных связей, поглощающая в области 3700–3100 $см^{-1}$, характеризуется смещением к высоким частотам (особенно для ДЭАБ). Это парадоксально, так как введение полярных БАС должно способствовать образованию новых Н-связей (сдвиг в низкие частоты). Наблюдаемый высокочастотный сдвиг означает ослабление или разрыв части изначально очень сильных внутримолекулярных водородных связей самой целлюлозы и увеличение доли более слабых межмолекулярных связей с участием привитых молекул. Это прямое следствие реакции по первичной ОН-группе и стерических затруднений, вносимых объемными молекулами ДЭАБ и МЭАБ, которые «раздвигают» цепи [536, 537, 538].

Кристалличность (полосы 1431 и 900 $см^{-1}$, рисунок 4.28) вопреки ожиданиям (модифицирование обычно разрушает кристалличность) характеризуется ростом

индекса. Это уникальное свойство данных МЭАБ и ДЭАБ связано с тем, что прививка идет преимущественно по доступным аморфным областям и поверхности кристаллитов. При этом не разрушается их сердцевина и упорядочиваются поверхностные макромолекулы за счет межмолекулярных взаимодействий модификаторов [525, 534, 539].

Увеличение интенсивности и сдвиг в высокочастотную область пика поглощения связанной воды (~1650 $см^{-1}$) говорит о росте количества прочно связанной адсорбционной воды. Привитые БАС содержат полярные группы, которые выступают центрами гидратации, удерживая воду системой водородных связей [534, 538].

Для древесины, рисунок 4.29, ключевым маркером является полоса поглощения ~1730 $см^{-1}$, относящаяся к C=O колебаниям карбонильных и карбоксильных групп лигнина (и, возможно, гемицеллюлоз). Резкое падение интенсивности этой полосы при обработке БАС (особенно МЭАБ) означает химическую реакцию именно с этими функциональными группами. Вероятный механизм связан с образование эфиров боратов с карбоксильными группами лигнина или участие в сложных координационных взаимодействиях. Более высокая реакционная способность МЭАБ по сравнению с ДЭАБ в этой реакции объясняется меньшими стерическими затруднениями при подходе к реакционноспособным центрам сетчатой трехмерной структуры лигнина [525, 534, 537, 539].

Эксперимент данные ИК-спектроскопии выявили, что МЭАБ и ДЭАБ не просто адсорбируются. Они вступают в реакцию этерификации преимущественно с первичными гидроксилами целлюлозы ($C^6$) и карбоксильными группами лигнина. Внутренне стабилизированная координационной связью N→B тетраэдрическая структура бора прививается, сохраняя целостность кристаллитов и системы внутримолекулярных связей материала (принцип «мягкого» модифицирования). Результатом является гидролитически стабильная, упорядоченная структура с химически закрепленным модификатором.

На следующем этапе изучалась возможность получения БАС непосредственно на поверхности целлюлозы путем последовательного модифицирования

водными растворами исходных веществ (борной кислоты и аминоспиртов) в различной последовательности [54]:

– 1.борная кислота$_{(р\text{-}р)}$ (БК) + 2.моноэтаноламин$_{(р\text{-}р)}$ (МЭА);

– 1.моноэтаноламин$_{(р\text{-}р)}$ (МЭА) + 2.борная кислота$_{(р\text{-}р)}$ (БК);

– 1.борная кислота$_{(р\text{-}р)}$ (БК) + 2.диэтаноламин$_{(р\text{-}р)}$ (ДЭА);

– 1.диэтаноламин$_{(р\text{-}р)}$ (ДЭА) + 2.борная кислота$_{(р\text{-}р)}$ (БК).

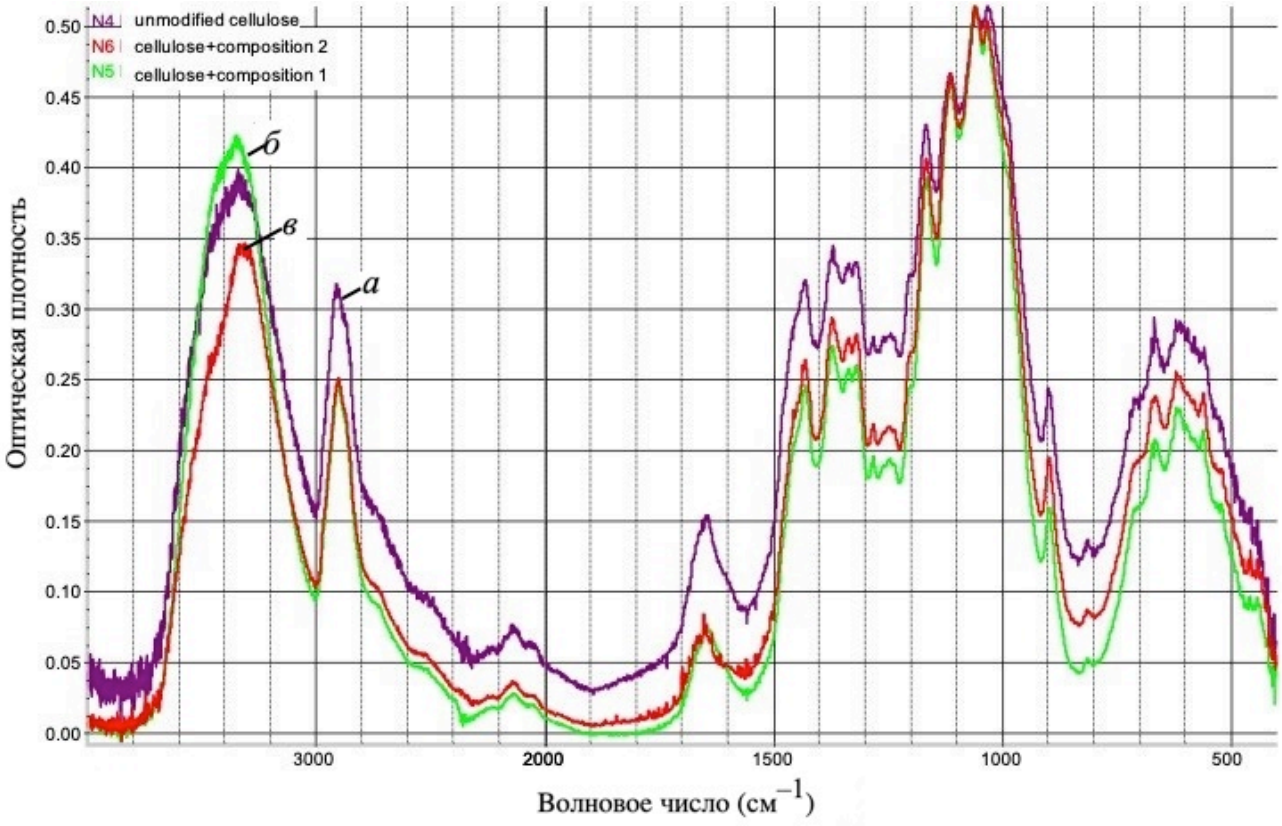



**Рисунок 4.29 –** ИК-спектры древесины: *а* – нативной; *б* – модифицированной МЭАБ; *в* – модифицированной ДЭАБ [54]

Рост отношения $D_{3340}/D_{2910}$ (с 1,25 до 1,63) на ИК-спектре образцов целлюлозы, модифицированных борной кислотой (рисунок 4.30), указывает на увеличение общего числа гидроксильных групп в образце. Поскольку скелет целлюлозы (С-Н связи) не изменился, рост оптической плотности в области валентных колебаний ОН-групп, вовлечённых в водородные связи, прямо свидетельствует о химической прививке остатков борной кислоты, несущих дополнительные гидроксилы [534].

Резкое увеличение индекса кристалличности целлюлозы, модифицированной борной кислотой (с 1,35 до 2,18), рассчитанное на основании трудов О’Коннора

[534], как отношение оптических плотностей $D_{1430}/D_{897}$ является важным результатом. Обычно химическое модифицирование разрушает кристаллическую решётку. Здесь же рост индекса является доказательством образования поперечных «сшивок» между соседними макромолекулами целлюлозы посредством БАС. Эти мостики упорядочивают надмолекулярную структуру, фиксируя цепи друг относительно друга, что и воспринимается методом как увеличение кристалличности.

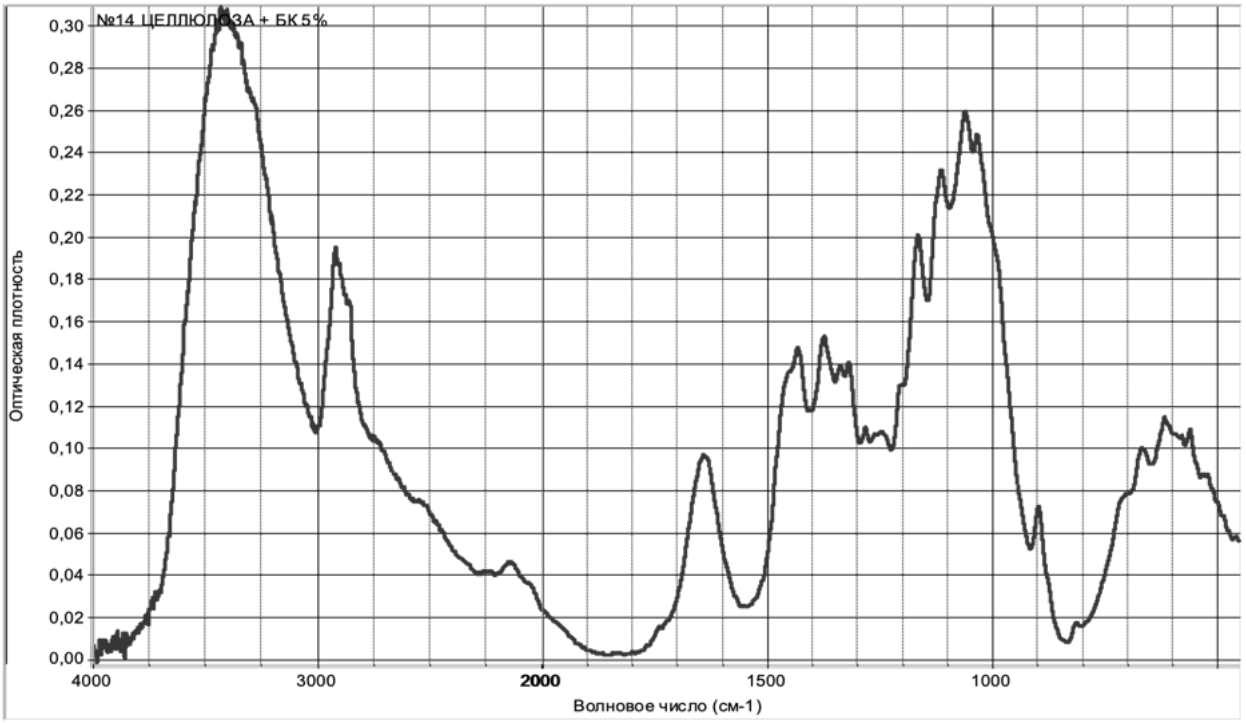
На ИК-спектрах образцов, модифицированных МЭА и ДЭА (рисунок 4.30) отмечается рост интенсивности полосы ~1640 $см^{-1}$ и ее сдвиг. Эта полоса является суперпозицией деформационных колебаний адсорбированной воды и колебаний N-H связей аминогрупп. Её резкое усиление по сравнению с нативной целлюлозой и появление в характерной для аминов области (1636–1644 $см^{-1}$) является прямым указанием на присутствие химически связанных аминоспиртов в составе подложки [468, 509, 538]. При этом отмечается рост индекса кристалличности (1,78 и 2,02) аналогично образцам, модифицированных борной кислотой, что исключает версию о простом растворении или набухании целлюлозы (которые снизили бы упорядоченность) и доказывает химическое взаимодействие, вероятно, за счёт образования водородных связей или слабых донорно-акцепторных связей с поверхностными ОН-группами, стабилизирующих структуру [538].

Падение интенсивности полосы ~1200 $см^{-1}$, соответствующей интенсивности колебаний гликозидной связи в образцах целлюлозы, модифицированных аминоспиртами (рисунок 4.30), является маркером частичного кислотного/щелочного гидролиза целлюлозы в водных растворах модификаторов с последующим вымыванием низкомолекулярных фракций [534].

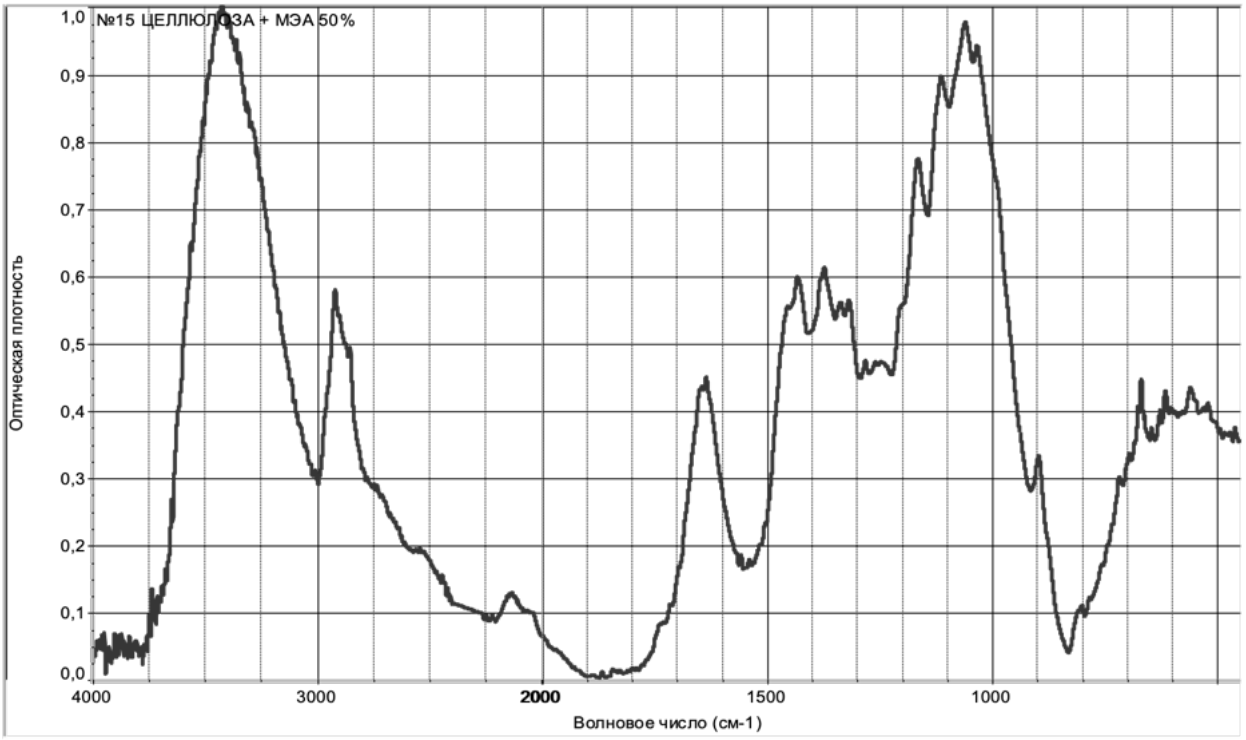
Необходимо отметить, что анализ ИК-спектров образцов целлюлозы, модифицированных двухэтапно, представляет определённые трудности, так как все спектры качественно похожи, рисунок 4.31. Однако, известно [536], что химическое модифицирование целлюлозы приводит к изменениям, прежде всего в области 3700–3100 $см^{-1}$, широкая полоса поглощения в которой соответствует валентным колебаниям гидроксильных групп, включенных в водородные связи [525].

В работе [536] для характеристики полосы $\nu_{OH}$ предлагаются следующие величины: индекс симметрии (отношение левой (*а*) и правой (*в*) частей ширины по-

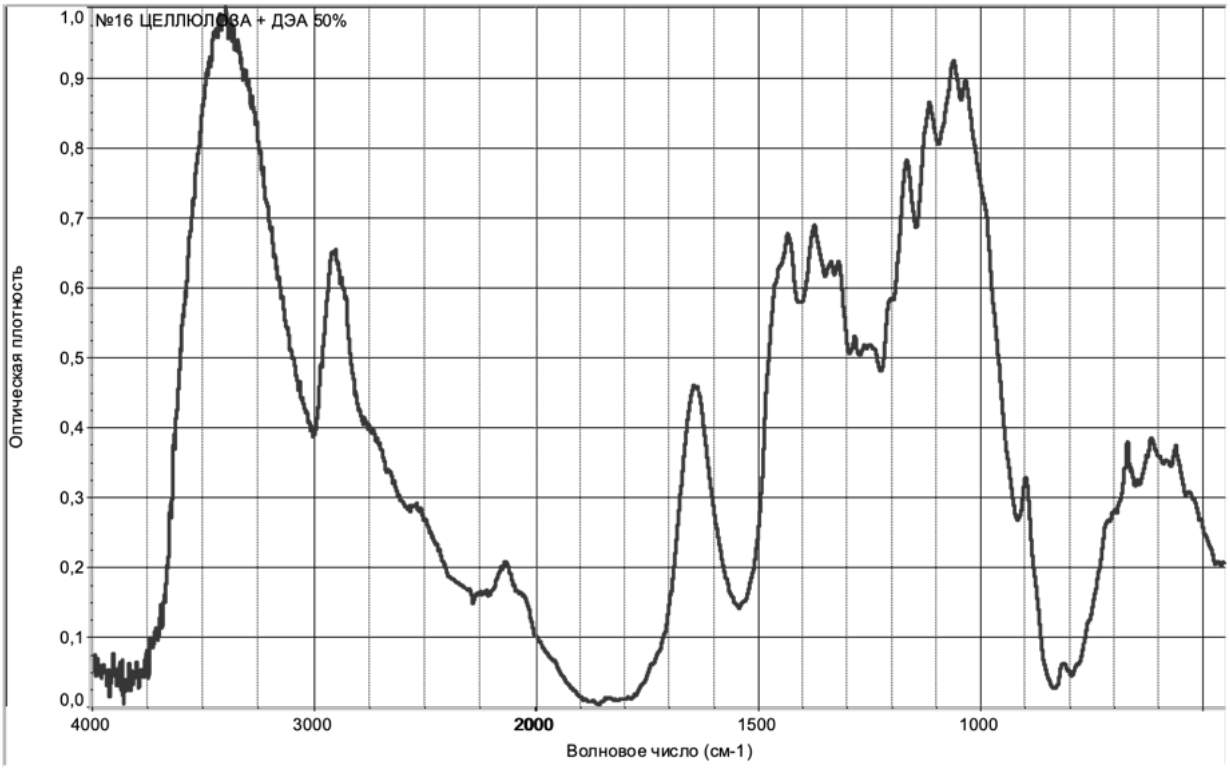
лосы поглощения ОН-групп, измеренных от середины перпендикуляра, проведенного через максимум) и положение максимума поглощения $\nu_{OH}$. При этом уменьшение индекса симметрии свидетельствует об увеличении степени замещения при химическом модифицировании целлюлозы [536].




*а)*

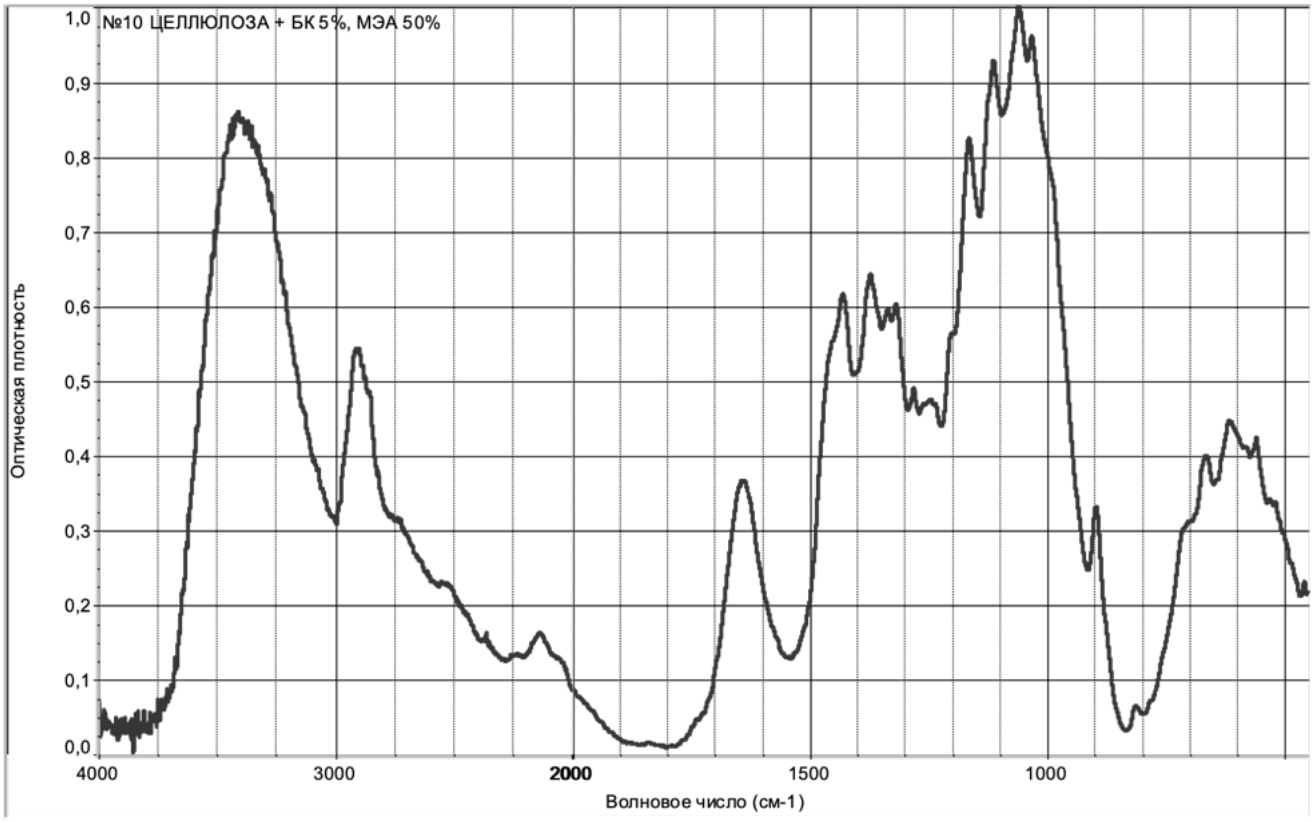



*б)*

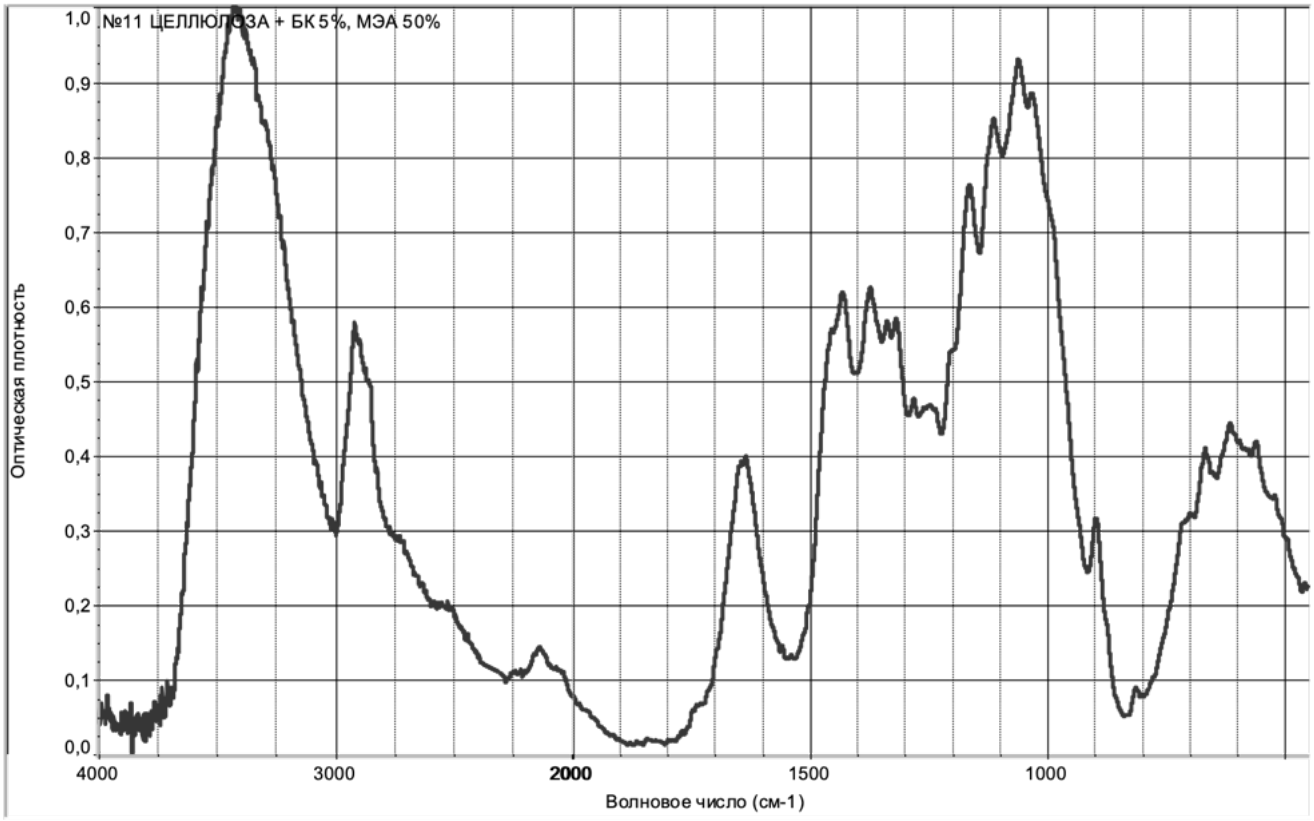



*в)*

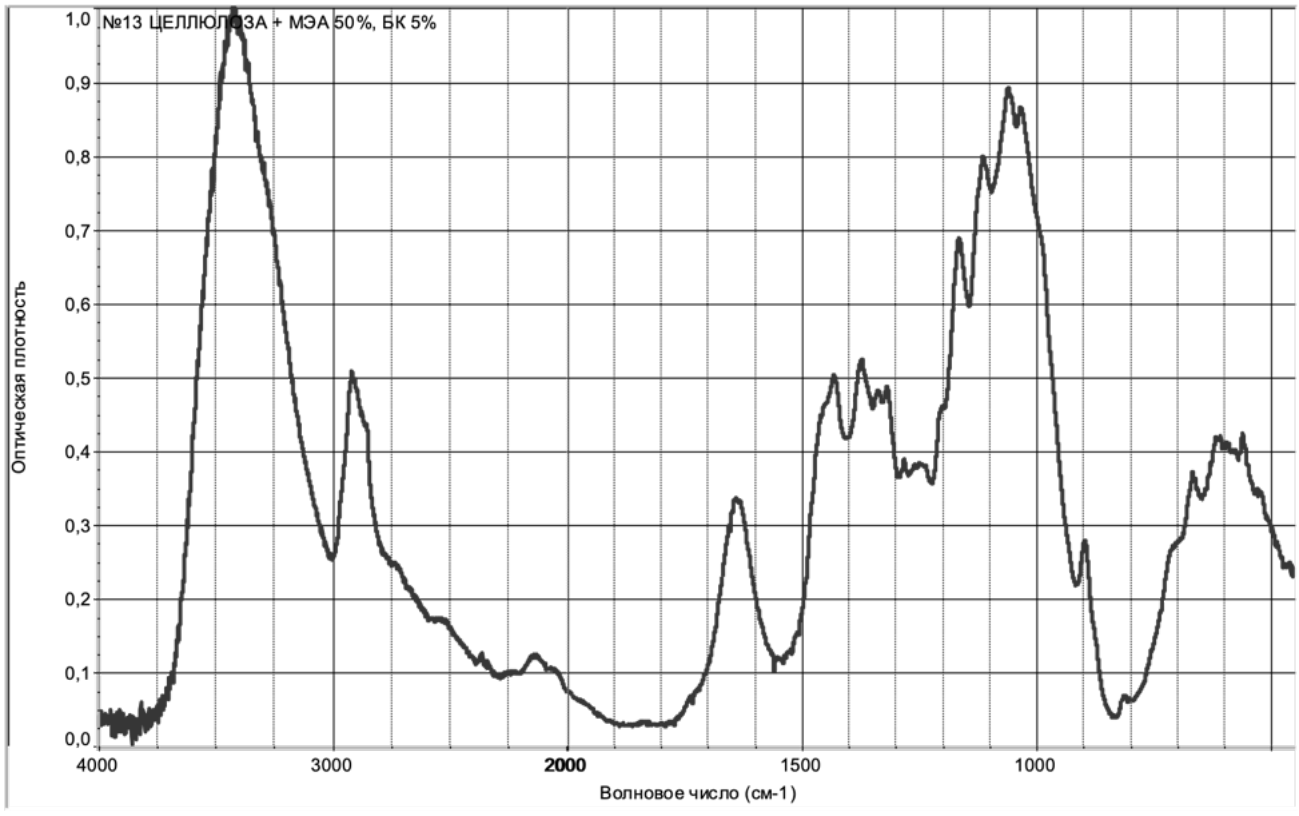
**Рисунок 4.30** – ИК-спектр целлюлозы, модифицированной растворами: *а* – борной кислоты; *б* – моноэтаноламина; *в* – диэтаноламина [54]



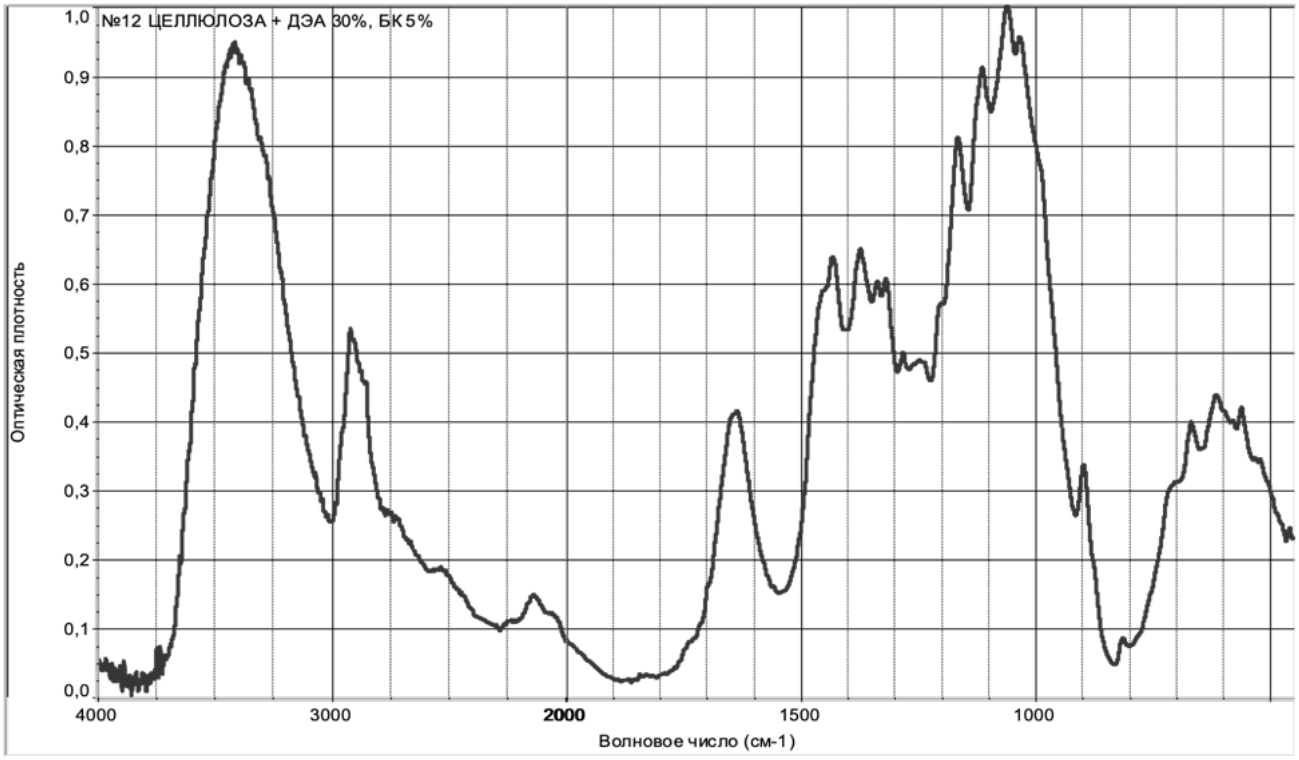

*а)*


№11 ЦЕЛЛЮЛОЗА + БК 5%, МЭА 50%
Оптическая плотность
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0,0
4000
3000
2000
1500
1000
Волновое число (см-1)

*б)*


№13 ЦЕЛЛЮЛОЗА + МЭА 50%, БК 5%
Оптическая плотность
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0,0
4000
3000
2000
1500
1000
Волновое число (см-1)

*в)*




*г)*

**Рисунок 4.31** – ИК-спектр целлюлозы, модифицированной последовательно: *а* – борная кислота + моноэтаноламин; *б* – борная кислота + диэтаноламин; *в* – моноэтаноламин + борная кислота; *г* – диэтаноламин + борная кислота [54]

Кроме того, был рассчитан индекс кристалличности (отношение оптических плотностей $D_{1430}/D_{897}$) для каждого образца и проанализировано смещение полосы поглощения в области ~ 1630–1655 $см^{-1}$, а также изменение интенсивности этой полосы по сравнению с соседними пиками. Интенсивность полосы поглощения ~ 1630–1655 $см^{-1}$ позволяет делать предположения о наличии аминогрупп $–NH_2$ и =NH в составе модифицированной целлюлозы [54, 525].

В таблице 4.11 представлены некоторые характеристики широкой полосы поглощения в диапазоне 3700–3100 $см^{-1}$ (индекс симметрии, max $\nu_{OH}$), полосы поглощения 1630–1655 $см^{-1}$. Значения индекса кристалличности для:

1. Образцов нативной целлюлозы;

2. Образцов целлюлозы (Ц), модифицированной растворами борной кислоты (БК) и аминоспиртов (моноэтаноламин – МЭА, диэтаноламин – ДЭА);

3. Образцов целлюлозы, модифицированных постадийно водными растворами борной кислоты и аминоспиртов в различной последовательности.

**Таблица 4.11 –** Сравнительная характеристика ИК-спектров модифицированной и нативной целлюлозы [54]

| Вид образца | Индекс симметрии (*а/в*) | max $\nu_{OH}$, $см^{-1}$ | Индекс кристалличности ($D_{1430}/D_{900}$) | Полоса ~1630–1655 $см^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| Нативная Ц | 1 | 3340 | 1,35 | 1647 |
| Ц + БК | 0,53 | 3427 | 2,18 | 1641 (увелич.)* |
| Ц + МЭА | 0,69 | 3424 | 1,78 | 1636 (увелич.) |
| Ц + ДЭА | 0,69 | 3395 | 2,02 | 1644 (увелич.) |
| Ц + БК + МЭА | 0,62 | 3408 | 1,82 | 1643 (увелич.) |
| Ц + БК + ДЭА | 0,57 | 3416 | 1,94 | 1636 (увелич.) |
| Ц + МЭА + БК | 0,64 | 3428 | 1,85 | 1640 (увелич.) |
| Ц + ДЭА + БК | 0,68 | 3413 | 1,93 | 1636 (увелич.) |

** Интенсивность по отношению с соседними пиками*

Анализ ИК-спектров модифицированной и нативной целлюлозы (таблица 4.11, рисунок 4.31) показал, что уменьшение индекса симметрии (а/в) коррелирует с ростом степени замещения ОН-групп. Ряд уменьшения степени замещения, полученный экспериментально можно представить в следующем виде: (Ц – целлюлоза) [54, 525]:

$$Ц+БК \rightarrow Ц+БК+ДЭА \rightarrow Ц+Б+МЭА \rightarrow Ц+МЭА+БК \rightarrow$$
$$\rightarrow Ц+ДЭА+БК \rightarrow Ц+МЭА \rightarrow Ц+ДЭА.$$

Из этого ряда следуют важнейшие выводы.

Максимальная степень замещения достигается при первой стадии с борной кислотой. Это объясняется тем, что борная кислота эффективно этерифицирует доступные ОН-группы целлюлозы, создавая плотный привитой слой.

Обработка борированной целлюлозы аминоспиртом снижает степень замещения (индекс растёт). Это критический момент. Вместо образования комплекса между привитой борной кислотой и аминоспиртом (что сохранило бы или увеличило бы замещение), происходит гидролиз сложноэфирных связей бор-целлюлоза. Водный раствор аминоспирта (имеющий щелочную реакцию) способствует отщеплению остатков борной кислоты и вымыванию их в процессе экстракции. Таким

образом, целевой продукт – боразотное соединение на поверхности – не образуется.

Обратный порядок (сначала аминоспирт, затем борная кислота) демонстрирует более высокую степень замещения, чем обработка одним аминоспиртом. Это объясняется независимым взаимодействием компонентов с подложкой. На первой стадии аминоспирт связывается с целлюлозой, а на второй – борная кислота реагирует не с аминогруппами привитого аминоспирта, а с оставшимися свободными ОН-группами целлюлозы. Это ещё одно доказательство того, что четырёхкоординационный атом бора с донорно-акцепторной связью N→B in situ не возникает: реагенты «работают» параллельно и независимо по разным центрам, а не последовательно друг с другом.

После обработки борированной целлюлозы аминоспиртами полоса ~1640 $см^{-1}$, характерная для групп -$NH_2$/=NH, имеет высокую интенсивность (аминогруппы присутствуют, рисунок 4.31). Однако если бы образовывалась связь N→B, свободные колебания N-H были бы стерически и электронно затруднены, и интенсивность полосы резко упала бы, как в случае синтезированных заранее БАС (МЭАБ, ДЭАБ). Этого не наблюдается, что подтверждает следующее – аминогруппы остаются преимущественно в свободном или водородно-связанном, но не координационно-связанном с бором состоянии.

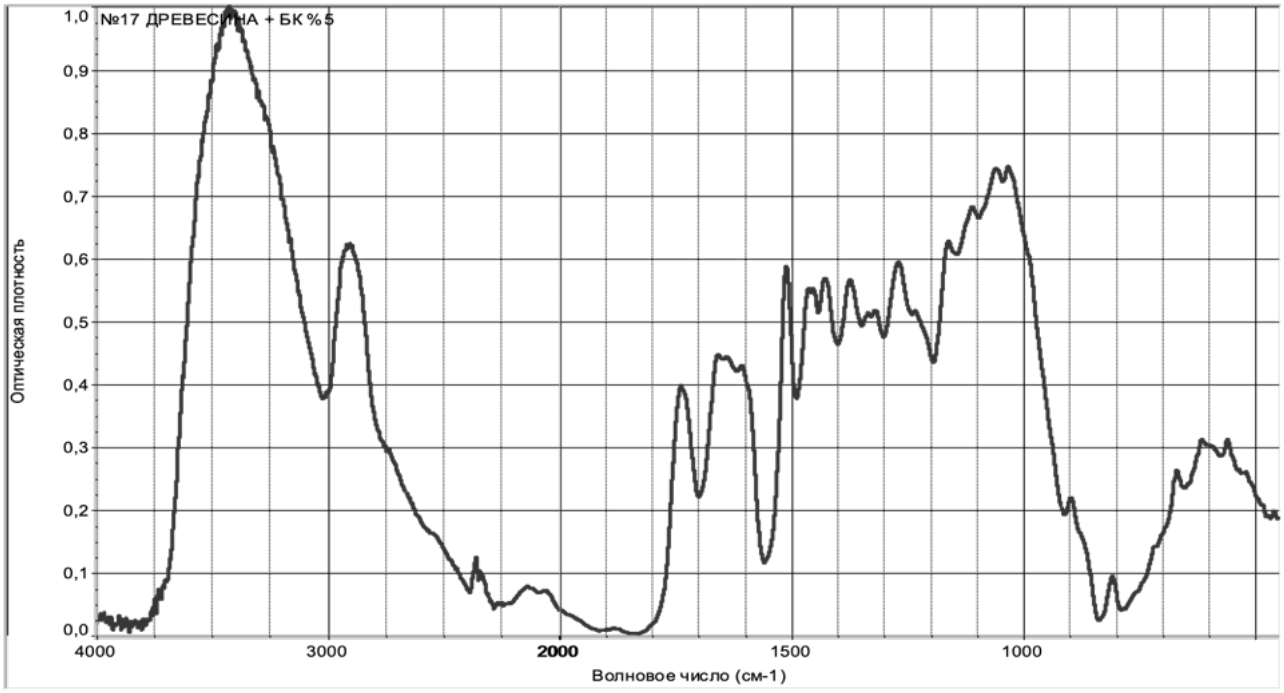
Древесина – более сложный субстрат, содержащий лигнин с карбоксильными группами. В качестве аналитического маркера выбрана полоса ~1730 $см^{-1}$ (валентные колебания C=O в карбоксильных группах), нормированная по стабильному ароматическому кольцу лигнина (~1600 $см^{-1}$). На спектрах образцов древесины, модифицированных БК (рисунок 4.32, таблица 4.12) интенсивность полосы 1730 $см^{-1}$ практически не меняется. Это говорит о том, что борная кислота селективно реагирует с ОН-группами (целлюлозы и, возможно, лигнина), но не с карбоксильными группами.

На спектрах образцов древесины, модифицированной аминоспиртами (рисунок 4.32, таблица 4.12), интенсивность полосы 1730 $см^{-1}$ резко падает (полное исчезновение для МЭА и снижение вдвое для ДЭА). Это доказывает энергичное взаимодействие аминоспиртов именно с карбоксильными группами лигнина.

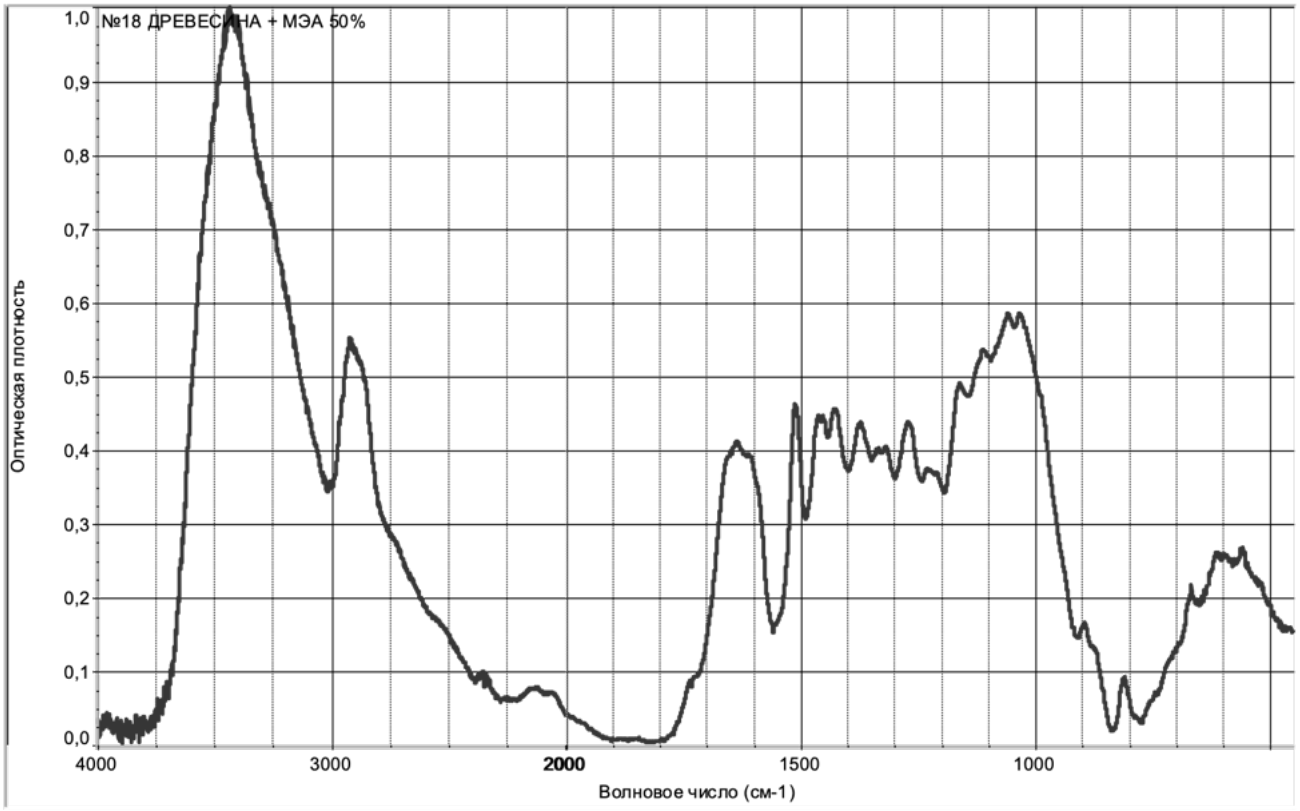
**Таблица 4.12 –** Значения относительной интенсивности полосы 1730 см$^{-1}$ ($D_{1600}$/ $D_{1730}$) в спектрах модифицированной и нативной древесины [54]

| Вид образца | Нативная Д | Д + БК | Д + МЭА | Д + МЭА | Д + БК + МЭА | Д + БК + ДЭА | Д + МЭА + БК | Д + ДЭА + БК |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Относительная интенсивность $D_{1600}/D_{1730}$ | 1,04 | 1,14 | 4,02 | 2,02 | 3,27 | 1,82 | 4,07 | 2,05 |

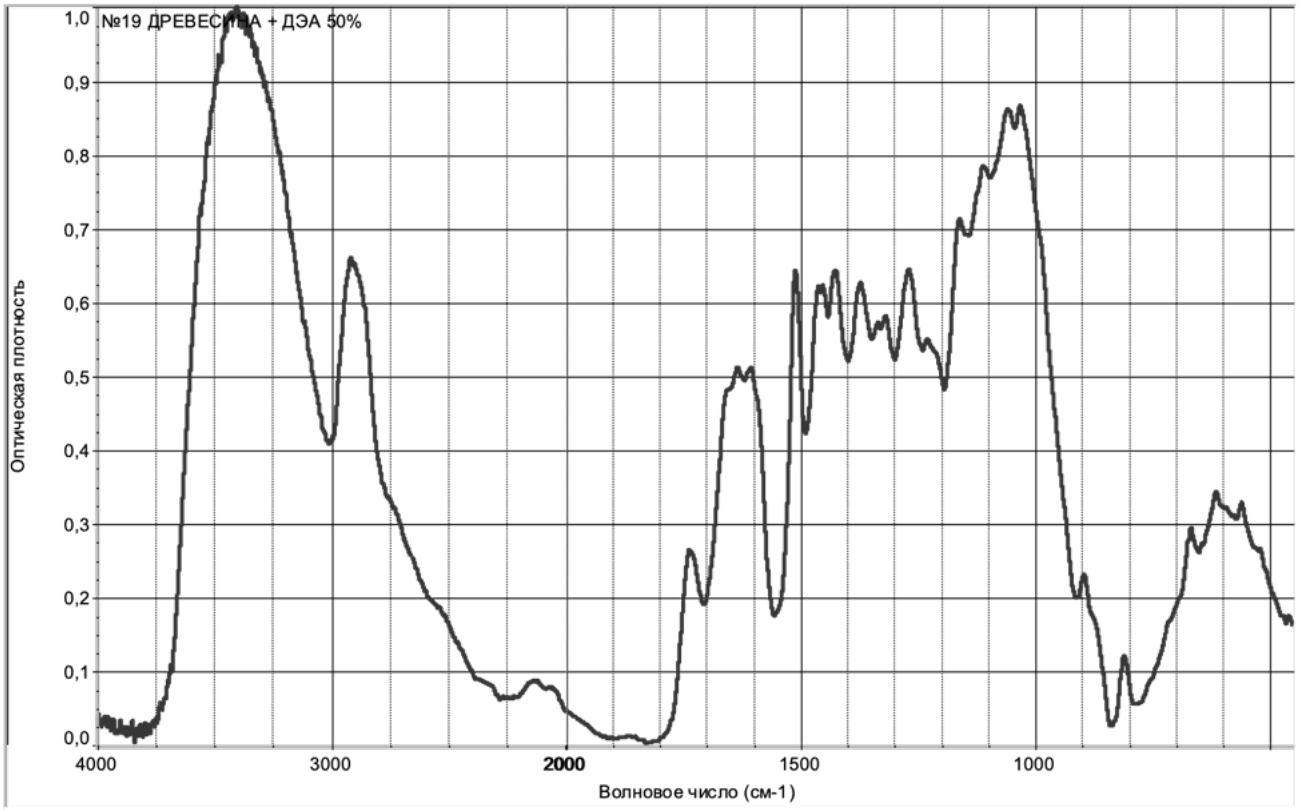
При двухстадийные обработке наблюдается закономерность, идеально согласующаяся с данными по целлюлозе, рисунок 4.33. При модифицировании «БК, затем аминоспирт» интенсивность полосы 1730 см$^{-1}$ выше (то есть разрушение карбоксилов меньше), чем при обратном порядке. Это логично: предварительная этерификация борной кислотой блокирует ОН-группы, создавая стерические препятствия и, возможно, просто расходуя часть реагента, но главное – последующий аминоспирт сначала вызывает гидролиз боратных эфиров, а затем уже реагирует с карбоксилами, поэтому общая степень их превращения ниже.




*а)*

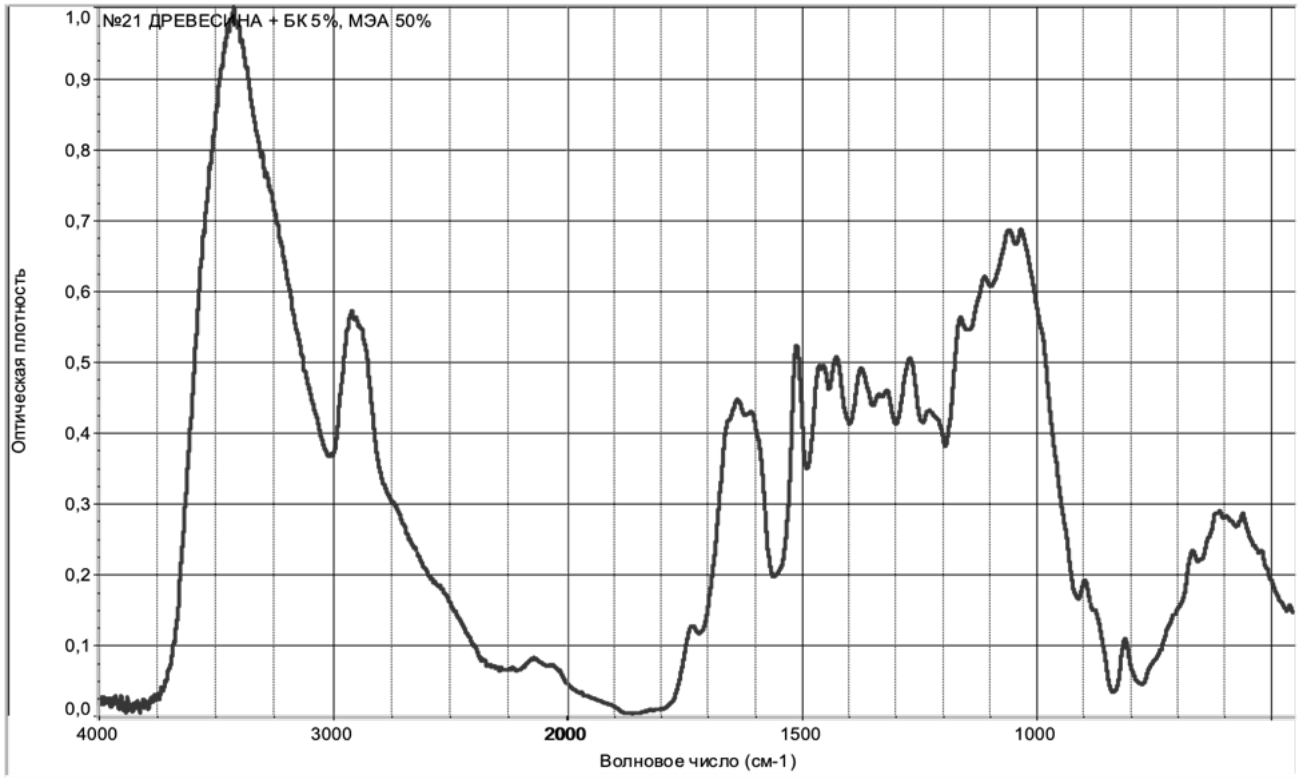



*б)*

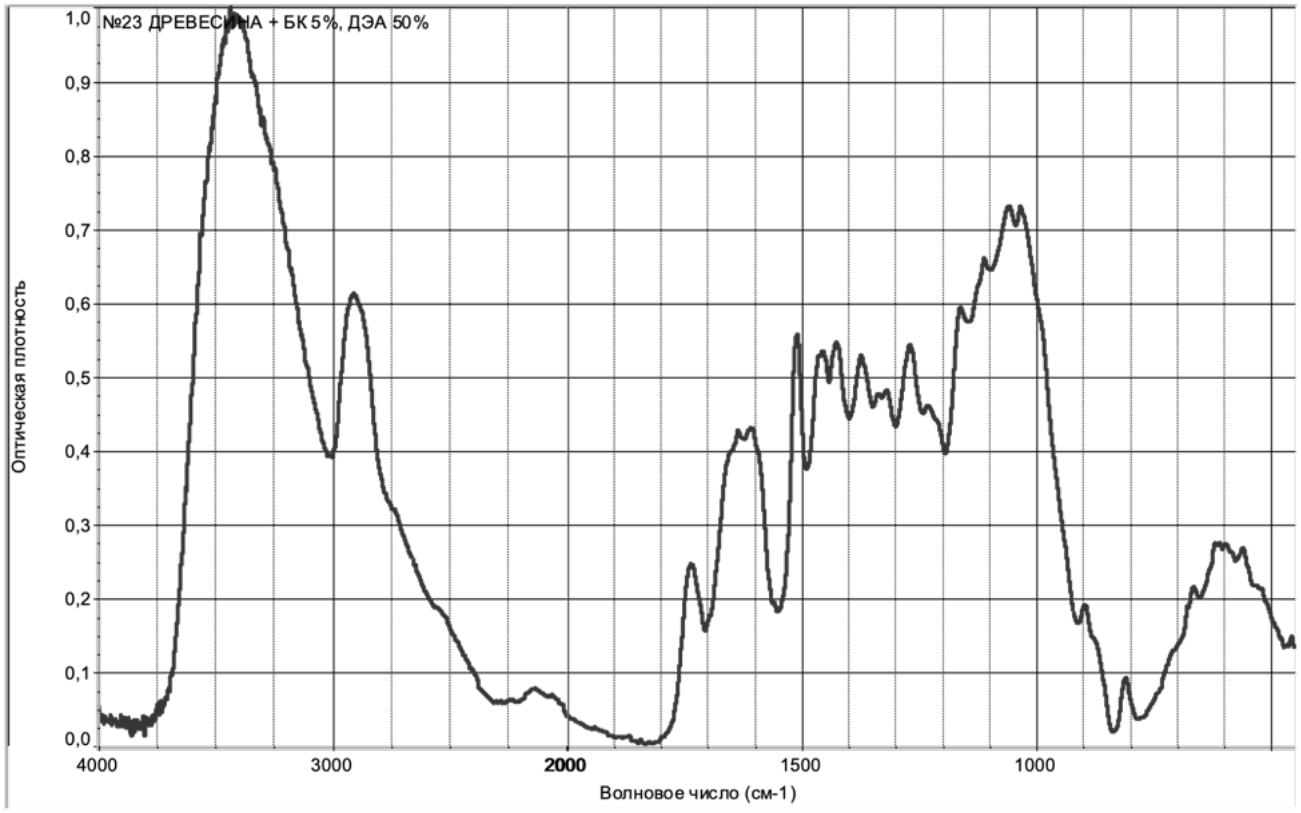



*в)*

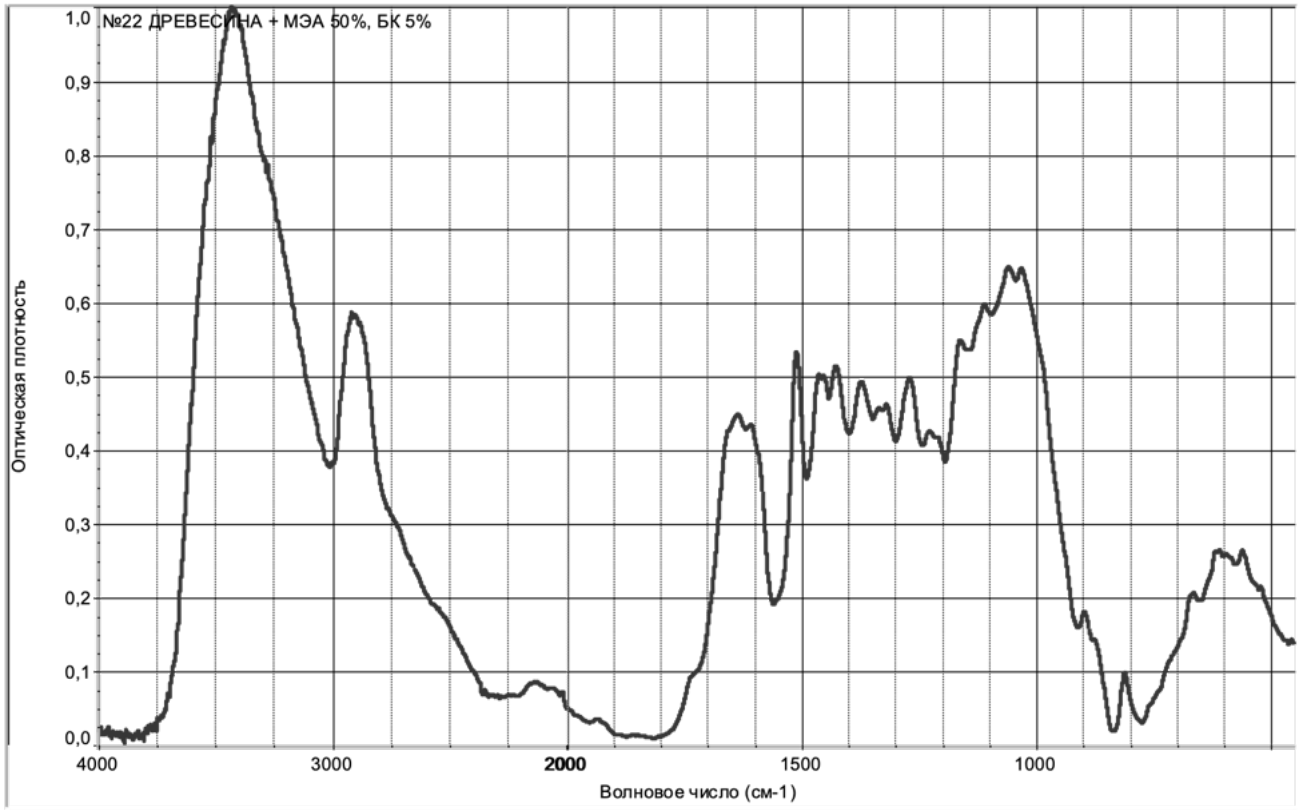
**Рисунок 4.32 –** ИК-спектр древесины, модифицированной растворами: *а* – борной кислоты; *б* – моноэтаноламина; *в* – диэтаноламина


№21 ДРЕВЕСИНА + БК 5%, МЭА 50%
Оптическая плотность
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0,0
4000
3000
2000
1500
1000
Волновое число (см-1)

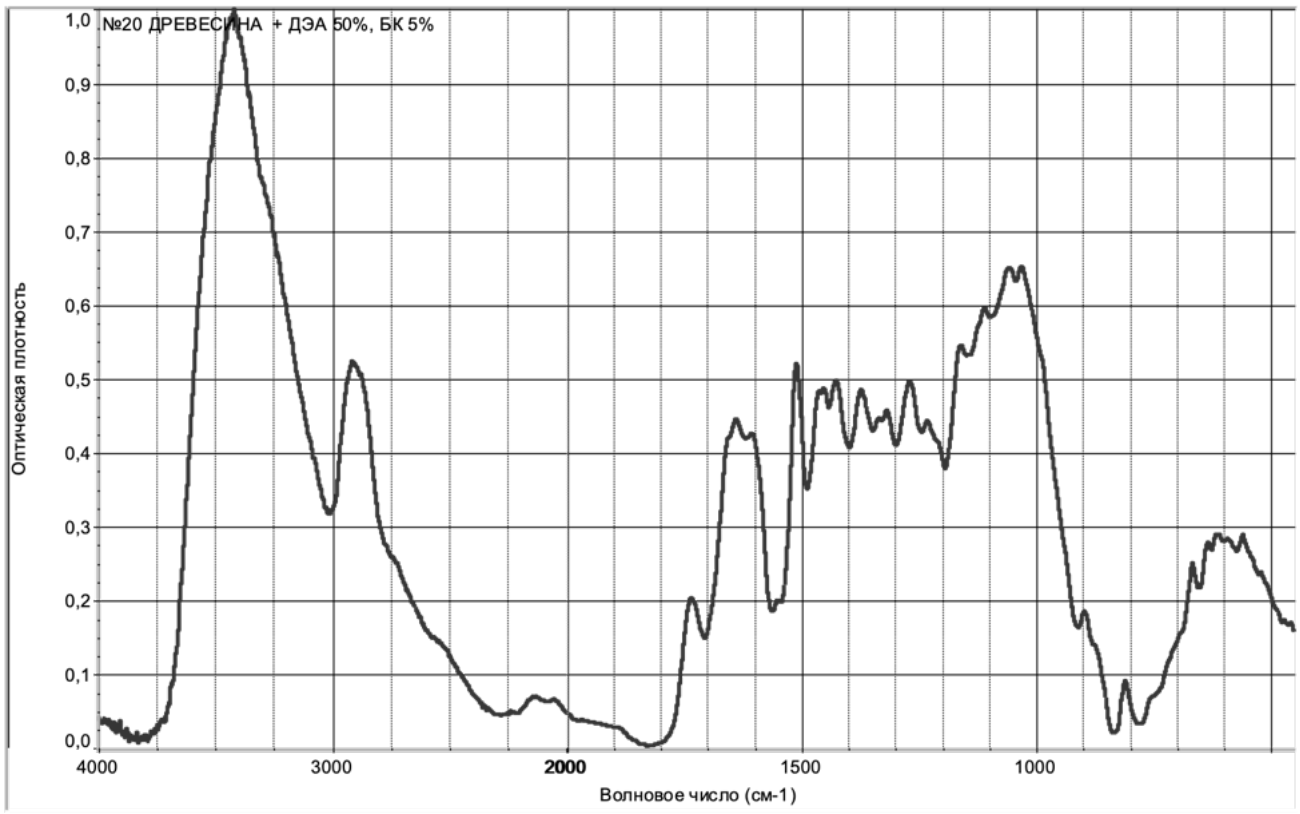
*а)*


№23 ДРЕВЕСИНА + БК 5%, ДЭА 50%
Оптическая плотность
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0,0
4000
3000
2000
1500
1000
Волновое число (см-1)

*б)*




*в)*




*г)*

**Рисунок 4.33** – ИК-спектр древесины, модифицированной последовательно: *а* – борная кислота + моноэтаноламин; *б* – борная кислота + диэтаноламин; *в* – моноэтаноламин + борная кислота; *г* – диэтаноламин + борная кислота

**Таблица 4.13 –** Содержание атомов углерода и кислорода в нативных и модифицированных образцах [54]

| Вид образца | Wt, % | |
|---|---|---|
| | C | O |
| Нативная целлюлоза | 44,14 | 54,68 |
| Целлюлоза + МЭАБ | 50,10 | 48,88 |
| Целлюлоза + ДЭАБ | 52,07 | 46,50 |
| Нативная древесина | 70,97 | 28,42 |
| Древесина + МЭАБ | 72,22 | 26,73 |
| Древесина + ДЭАБ | 74,87 | 24,41 |

Взаимодействие модификаторов осуществляется с гидроксильными группами целлюлозы, расположенными у шестого атома углерода глюкопиранозного кольца, и с карбоксильными группами лигнина. При модифицировании поверхности целлюлозы постадийно, борная кислота и аминоспирты взаимодействуют независимо друг от друга.

Данные элементного анализа (увеличение %C, уменьшение %O, таблица 4.13) выполняют подтверждающую функцию – доказывают прививку МЭАБ и ДЭАБ к целлюлозе и древесине, что проявляется в росте массовой доли углерода.

Тот факт, что прирост углерода больше для образцов с ДЭАБ, чем с МЭАБ, при том, что плотность прививки (по данным РФЭС) для ДЭАБ ниже можно объяснить простым стехиометрическим эффектом – молекула ДЭАБ содержит вдвое больше атомов углерода, чем молекула МЭАБ [506, 507].

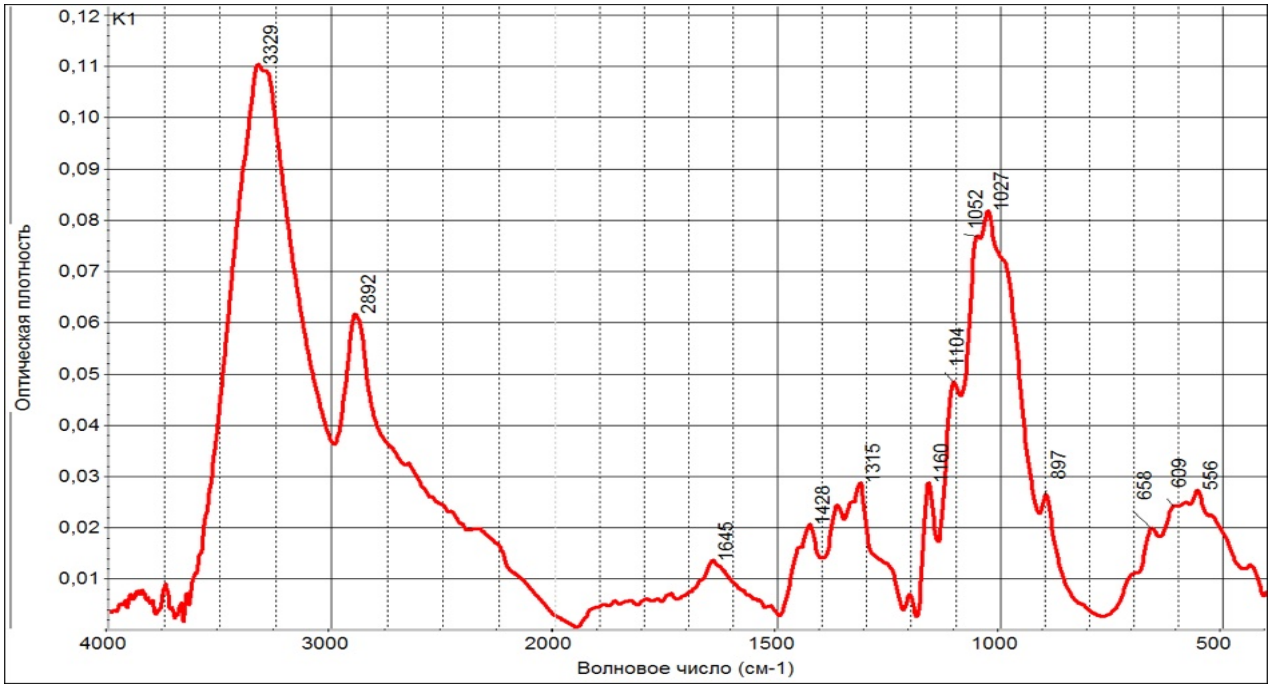
Таким образом, все индивидуальные реагенты (БК, МЭА, ДЭА) химически активны по отношению к целлюлозе и лигнину, образуя соответствующие производные (эфиры бора, продукты присоединения аминов).

Идея последовательного синтеза БАС непосредственно на поверхности целлюлозы («сшивка» привитой борной кислоты аминоспиртом с образованием связи N→B) не подтвердилась. Ключевой разрушающий фактор – гидролиз лабильных боратных эфиров целлюлозы в водной щелочной среде аминоспиртов. Вместо образования комплекса на поверхности идёт отщепление и вымывание борсодержащего компонента.

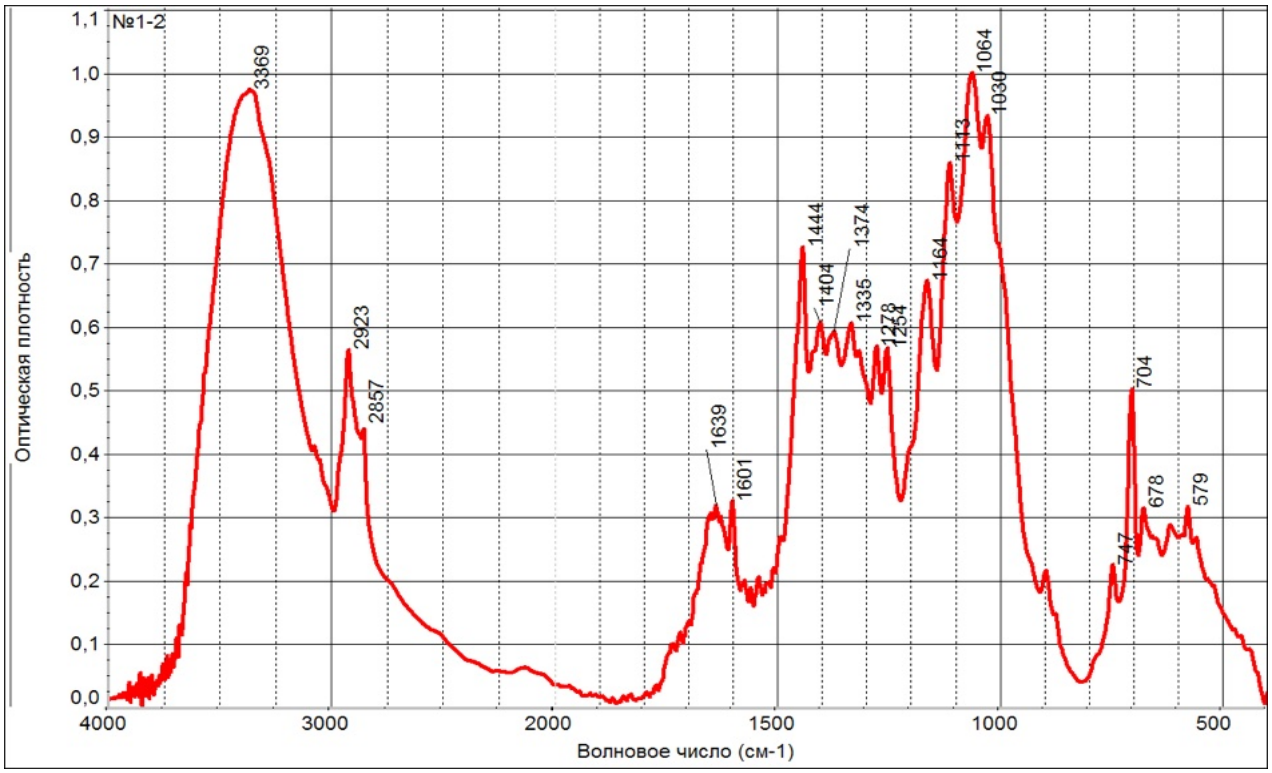
При обратной последовательности (аминоспирт + борная кислота) взаимодействие компонентов с подложкой происходит независимо по различным функциональным группам (аминоспирт – с карбоксилами лигнина и ОН-группами, борная кислота – с ОН-группами), не приводя к формированию единого гетероциклического боразотного центра.

Таким образом, синтез гидролитически устойчивых боразотных соединений на поверхности возможен лишь при использовании заранее приготовленных составов (МЭАБ, ДЭАБ), где связь N→B уже сформирована и защищена от немедленного гидролиза, в отличие от последовательной подачи компонентов.

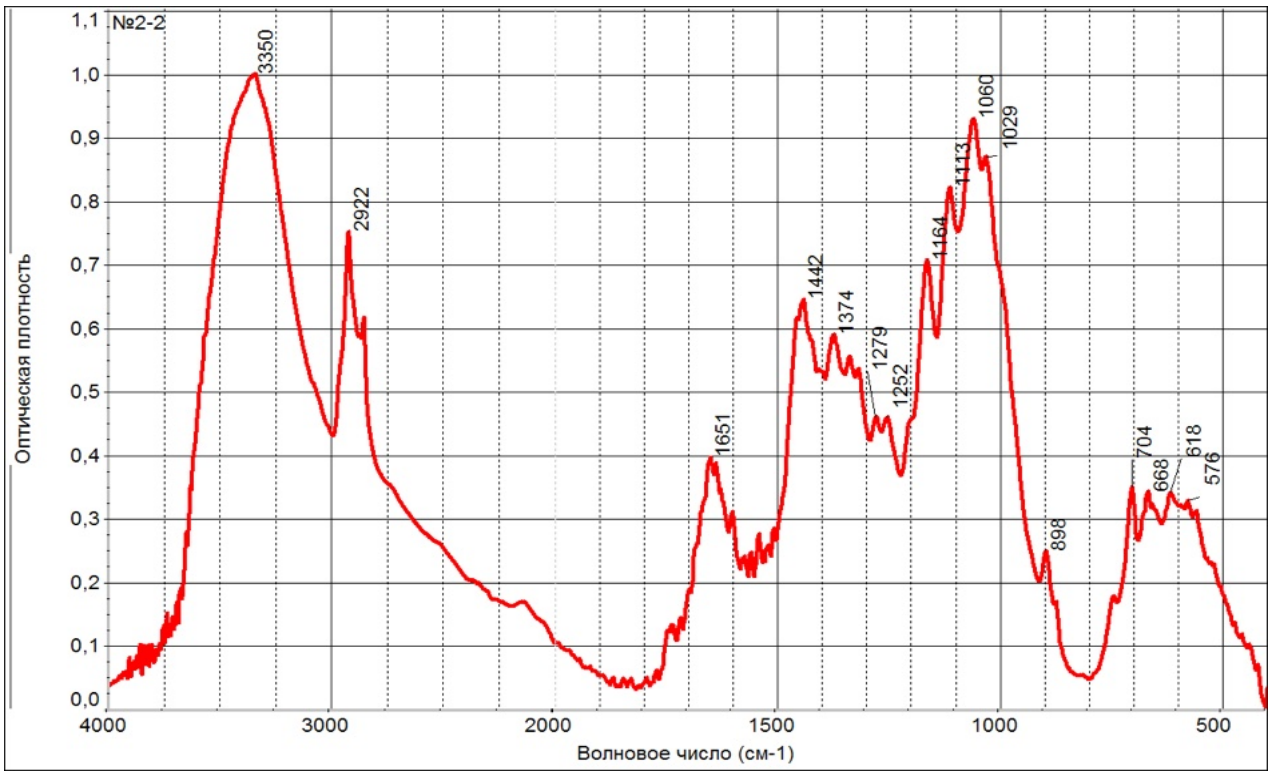
На основании анализа ИК-спектров целлюлозы и древесины, рисунки 4.34 и 4.35, модифицированных тремя составами на основе моно- и диэтаноламинфенилборатов, получены следующие результаты, подтверждающие химическое взаимодействие модификаторов с подложкой. Для корректного сравнения спектров использован метод нормирования интенсивностей на внутренний стандарт – пик ~900 $см^{-1}$, соответствующий колебаниям глюкопиранозного кольца целлюлозы. Его интенсивность не изменяется при модифицировании, что подтверждает сохранение основной полимерной структуры целлюлозы. Наблюдается смещение широкой полосы поглощения ν(O-H) в сторону высоких частот (особенно выражено для ДЭАФБ), рисунки 4.34 и 4.35.



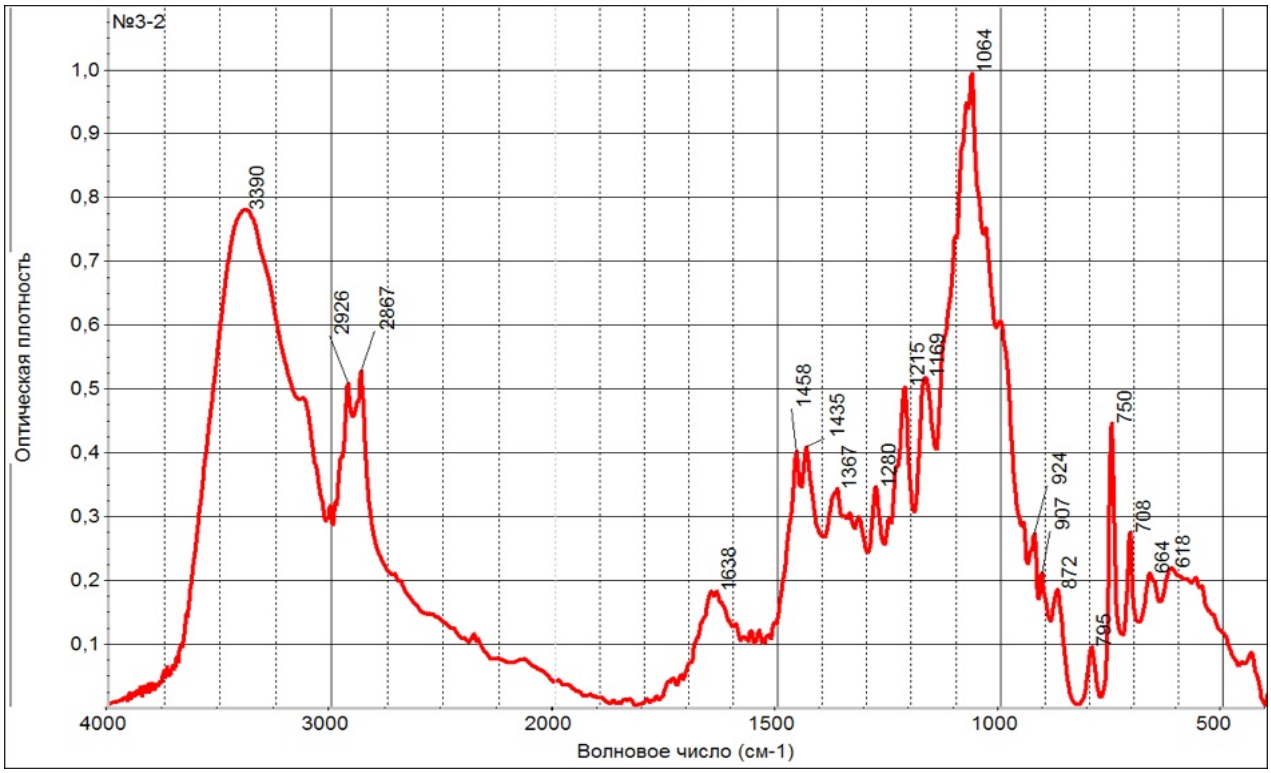

*а)*


№1-2
Оптическая плотность
Волновое число (см-1)
3369
2923
2857
1639
1601
1444
1404
1374
1335
1278
1254
1164
1113
1064
1030
704
678
579
747

*б)*

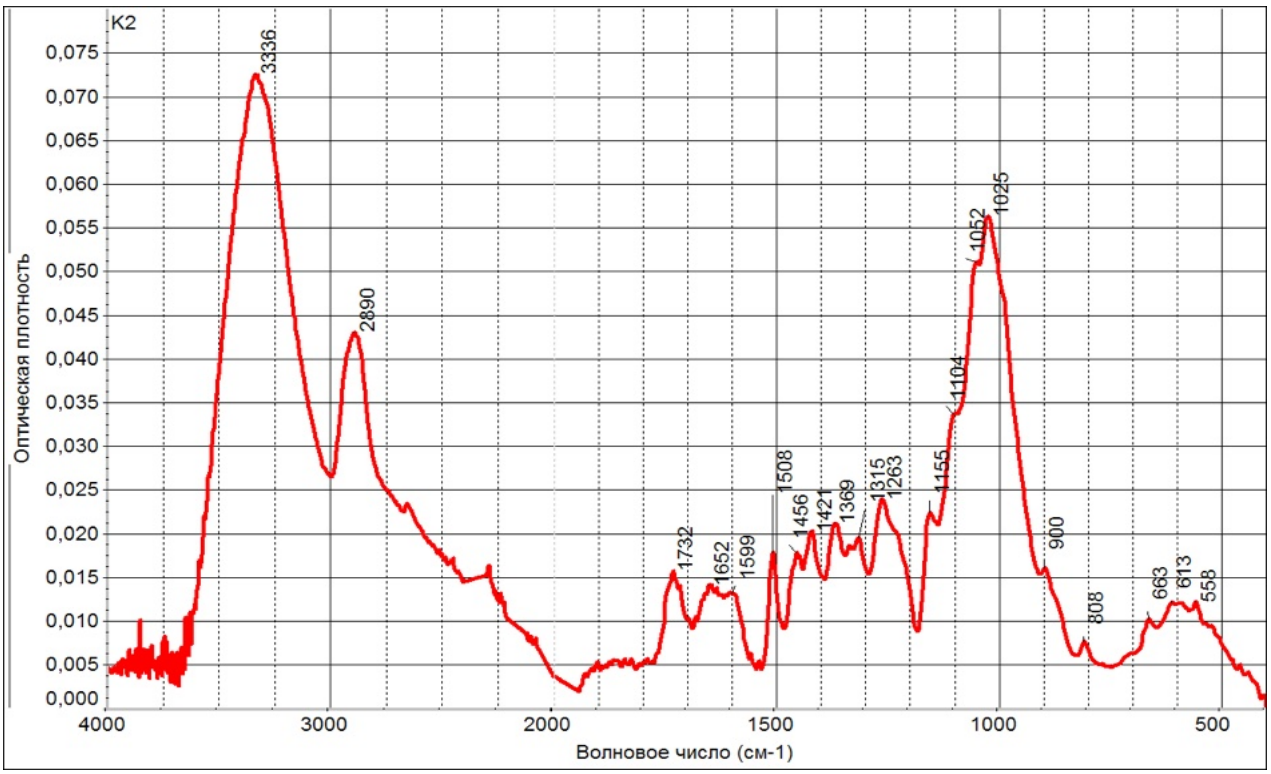

№2-2
Оптическая плотность
Волновое число (см-1)
3350
2922
1651
1442
1374
1279
1252
1164
1113
1060
1029
898
704
668
618
576

*в)*

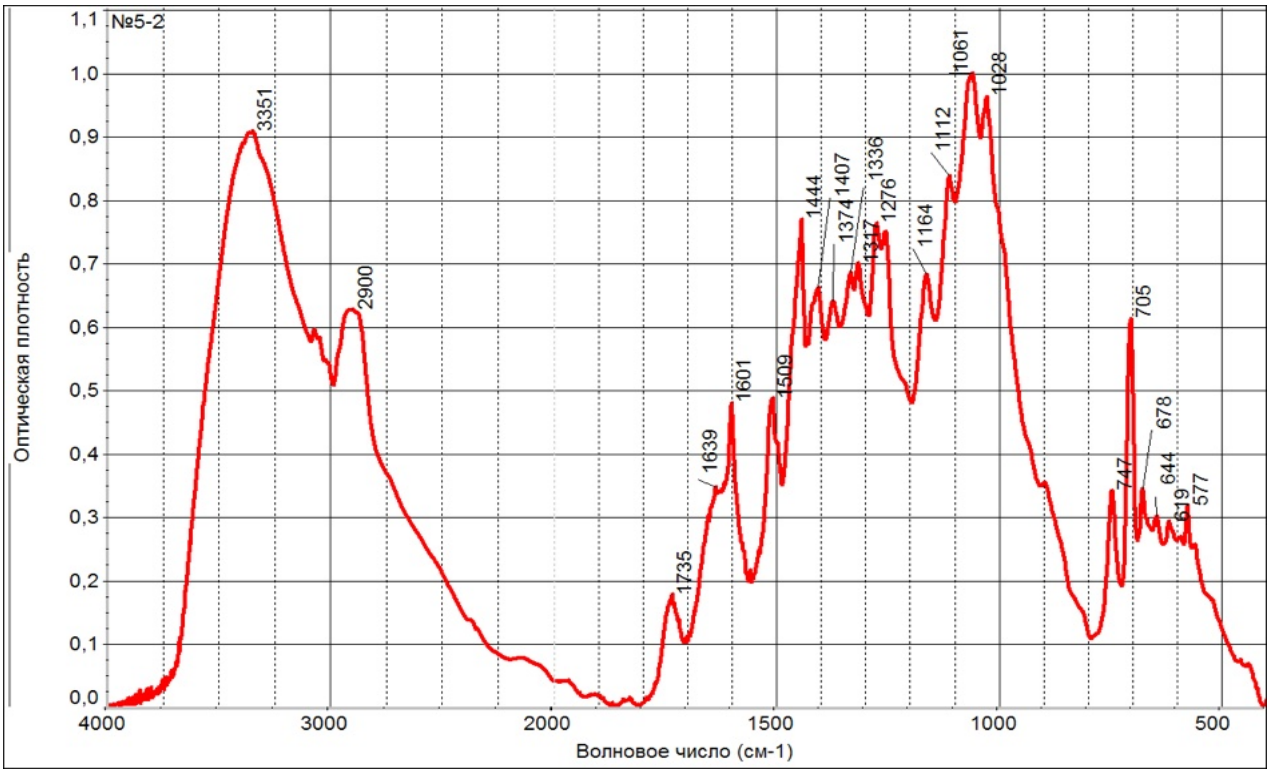



*г)*

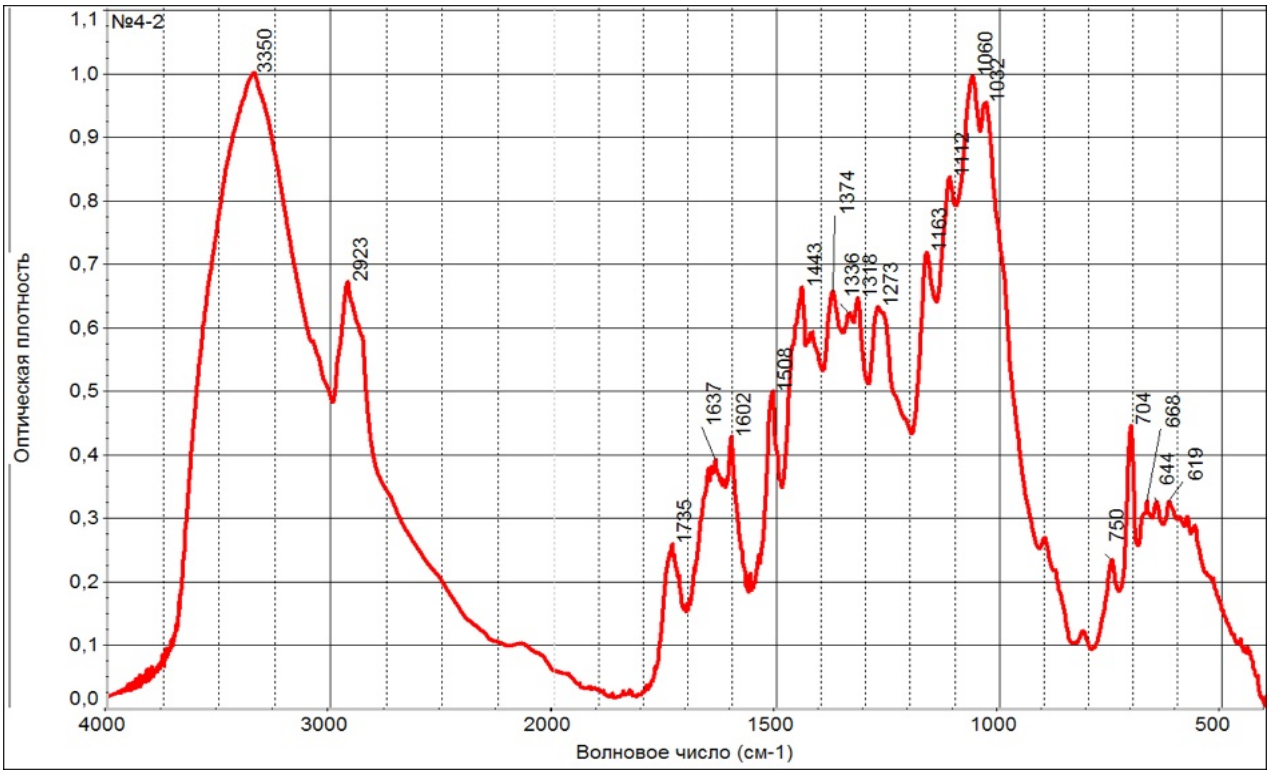
**Рисунок 4.34** – ИК-спектры немодифицированной целлюлозы (а) и целлюлозы, модифицированной 10%-ным МЭАФБ (б); 5%-ным МЭАФБ (в); 5%-ным ДЭАФБ



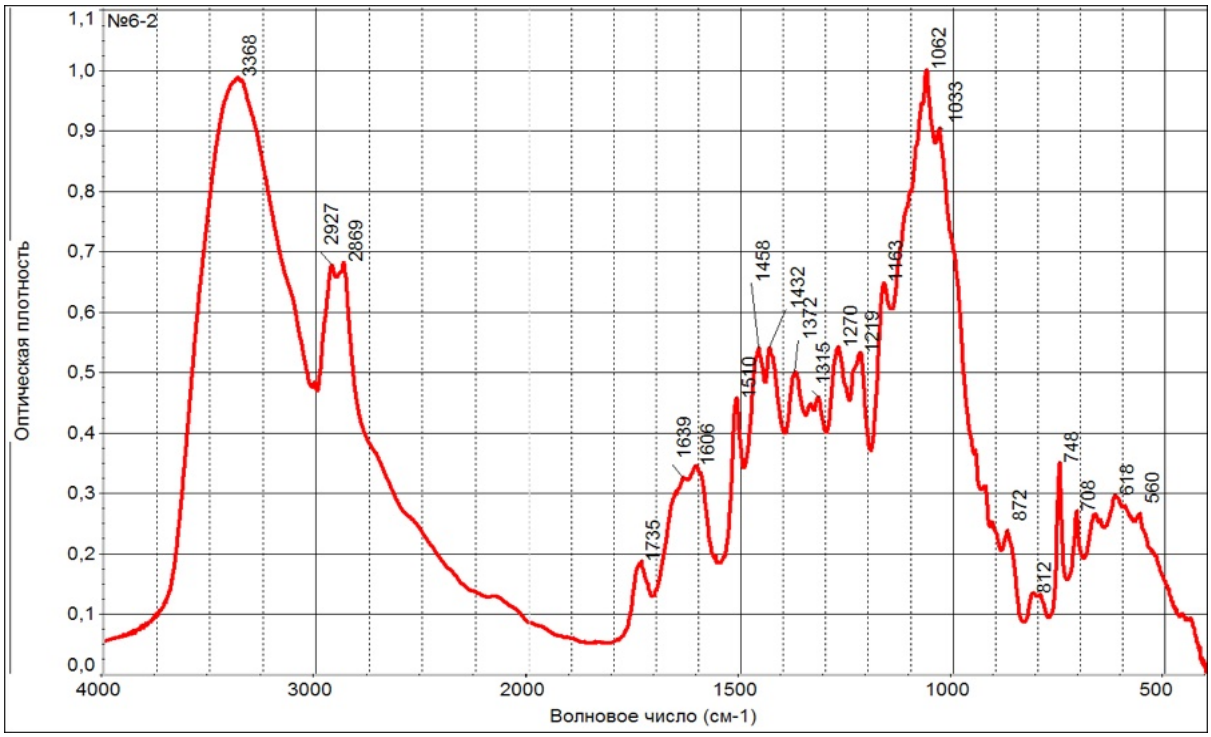

а)


№5-2
Оптическая плотность
Волновое число (см-1)
3351
2900
1735
1639
1601
1509
1444
1407
1374
1336
1317
1276
1164
1112
1061
1028
747
705
678
644
619
577

б)


№4-2
Оптическая плотность
Волновое число (см-1)
3350
2923
1735
1637
1602
1508
1443
1374
1336
1318
1273
1163
1112
1060
1032
750
704
668
644
619

в)




г)

**Рисунок 4.35** – ИК-спектры немодифицированной древесины (а) и древесины, модифицированной 10%-ным МЭАФБ (б); 5%-ным МЭАФБ (в); 5%-ным ДЭАФБ

Это свидетельствует об ослаблении сильных внутримолекулярных водородных связей в целлюлозе и увеличении числа более слабых межмолекулярных связей. Данный эффект объясняется введением дополнительных гидроксильных и аминогрупп с модификаторами, которые участвуют в образовании новых водородных связей.

Рост интенсивности оптической плотности в области ~3400–3100 $см^{-1}$ у модифицированных образцов связан не только с гидроксилами, но и с появлением валентных колебаний N-H аминогрупп, входящих в состав привитых БАС. Зафиксировано появление слабо выраженной полосы ~3100 $см^{-1}$, характерной для координационной связи N→B. Её низкая интенсивность объясняется наложением на широкую и интенсивную полосу O-H/N-H, рисунки 4.34 и 4.35.

Наблюдается значительное увеличение относительной интенсивности полосы ~1200 $см^{-1}$, рисунок 4.34. Эта полоса является суперпозицией характеристической частоты валентных колебаний координационной связи N→B в тетраэдрическом окружении атома бора и колебаний гликозидной связи C-O-C целлюлозы.

Резкий рост интенсивности – прямое указание на химическое взаимодействие и присутствие боразотных фрагментов в модифицированном материале.

Относительная интенсивность полосы ~1340 $см^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям связей B-O-C, C-O-C, C-C и деформационным колебаниям O-H, возрастает в 1.5–3 раза. Это подтверждает формирование новых химических связей, в частности, бор-кислород-углеродных (B-O-C) мостиков между модификатором и целлюлозой, рисунки 4.34 и 4.35.

Область 1060 и 1030 $см^{-1}$ (спиртовые группы целлюлозы): Изменение соотношения интенсивностей полос ~1060 $см^{-1}$ (C-O в HC2-OH) и ~1030 $см^{-1}$ (C-O в первичной спиртовой группе C6) указывает на вероятное преимущественное участие в реакции первичных гидроксильных групп у шестого атома углерода (C6) глюкопиранозного кольца, рисунок 4.34.

В спектрах модифицированной целлюлозы появляется новая полоса 1444 $см^{-1}$, характерная для колебаний ароматического кольца, рисунок 4.34. В спектрах модифицированной древесины данный факт подтверждается более наглядно: появляются две новые интенсивные полосы в области колебаний ароматических групп ~705 $см^{-1}$ и ~750 $см^{-1}$, которые отсутствуют в спектре исходной древесины. Это недвусмысленно доказывает закрепление на поверхности фенильного радикала, входящего в состав всех исследуемых БАС на основе фенилборной кислоты, рисунок 4.35.

Наблюдается увеличение интенсивности полос, характерных для валентных (~2900 $см^{-1}$) и деформационных (~1375 $см^{-1}$) колебаний связей C-H. Это объясняется введением в систему дополнительных метиленовых групп (-$CH_2$-) из состава аминоспиртовых фрагментов модификаторов, рисунки 4.34 и 4.35.

Общие тенденции модифицирования для целлюлозы и древесины совпадают, что подтверждает универсальность механизма взаимодействия МЭАФБ и ДЭАФБ с лигноцеллюлозными материалами. В спектрах древесины эффекты, связанные с присутствием ароматических структур модификатора, выражены более отчетливо, возможно, из-за синергетического эффекта с ароматическими структурами лигнина, рисунки 4.34, 4.35. В ИК-спектрах модифицированной древесины, рисунок 4.35, наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения ~ 1730 см-1, что

вероятно обусловлено химическим взаимодействием карбоксильных групп лигнина с модификатором.

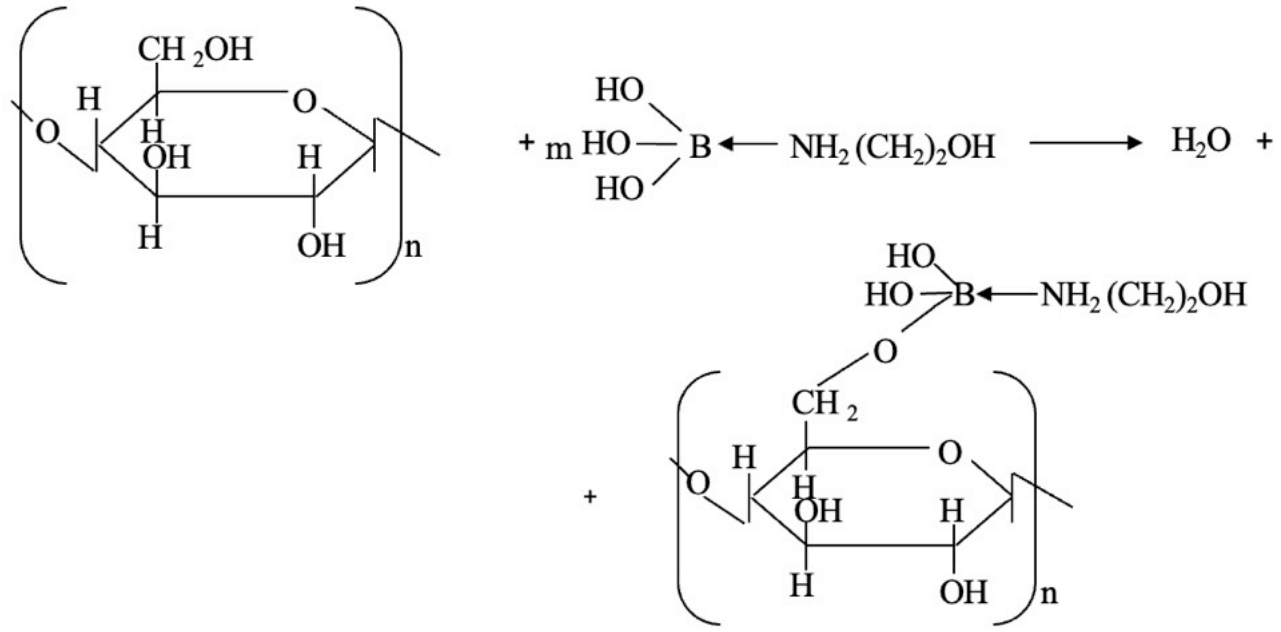
Совокупность изменений в ИК-спектрах (смещение и рост интенсивности полос O-H/N-H, значительное увеличение интенсивности полос в областях 1200 $см^{-1}$ и 1340 $см^{-1}$, появление характеристических полос ароматического кольца и алкильных фрагментов) является комплексным и неоспоримым доказательством успешного химического связывания боразотных модификаторов на основе МЭАФБ и ДЭАФБ с целлюлозой и древесиной. Реакция протекает с участием гидроксильных групп целлюлозы, приводя к формированию координационных B←N и, вероятно, ковалентных B-O-C связей.

Таким образом, экспериментальные данные, полученные методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ИК-Фурье спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, электронной сканирующей спектроскопии позволяют утверждать, что БАС, являющиеся компонентами разработанных составов, химически взаимодействуют с гидроксильными группами, расположенными у $C^6$-атома макромолекулы целлюлозы [54]. Схемы взаимодействия полученных боразотных соединений с целлюлозой на поверхности древесины при высушивании представлены на рисунках 4.36 и 4.37.

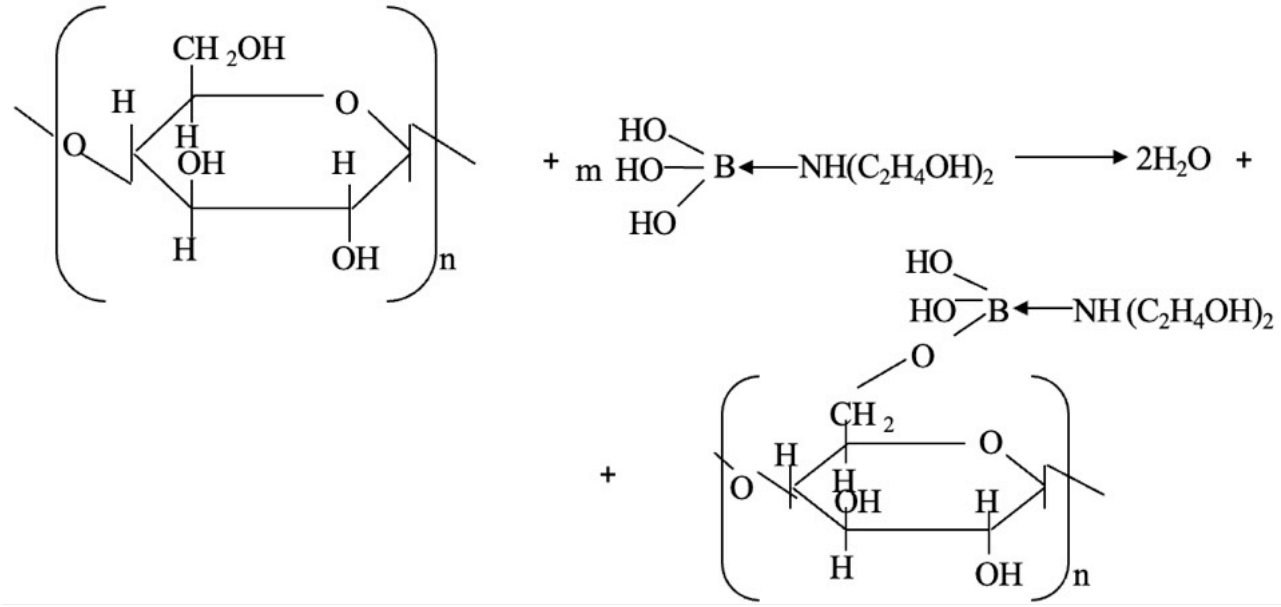
Модифицирование ЛЦСМ борсодержащими соединениями направлена на повышение их гидролитической стабильности, биостойкости и улучшение эксплуатационных характеристик. Ключевым фактором, определяющим эффективность модифицирования, является природа образующихся химических связей между модификатором и полимерной матрицей, а также их устойчивость к воздействию воды. На рисунке 4.38 показано принципиальное различие при использовании соединений трехвалентного бора (B(III)) и четырехвалентного бора (B(IV)) – БАС в составе модификаторов.

*Модифицирование соединениями трехвалентного бора (B(III)).* Трехвалентный бор, например, в виде борной кислоты $H_3BO_3$ или ее производных, характеризуется наличием вакантной p-орбитали, что делает его кислотой Льюиса. При взаимодействии с гидроксильными группами целлюлозы (Cell–OH) возможна реакция этерификации с образованием эфиров борной кислоты [54]:

$$Cell–OH + HO–B(OH)_2 \rightleftharpoons Cell–O–B(OH)_2 + H_2O.$$



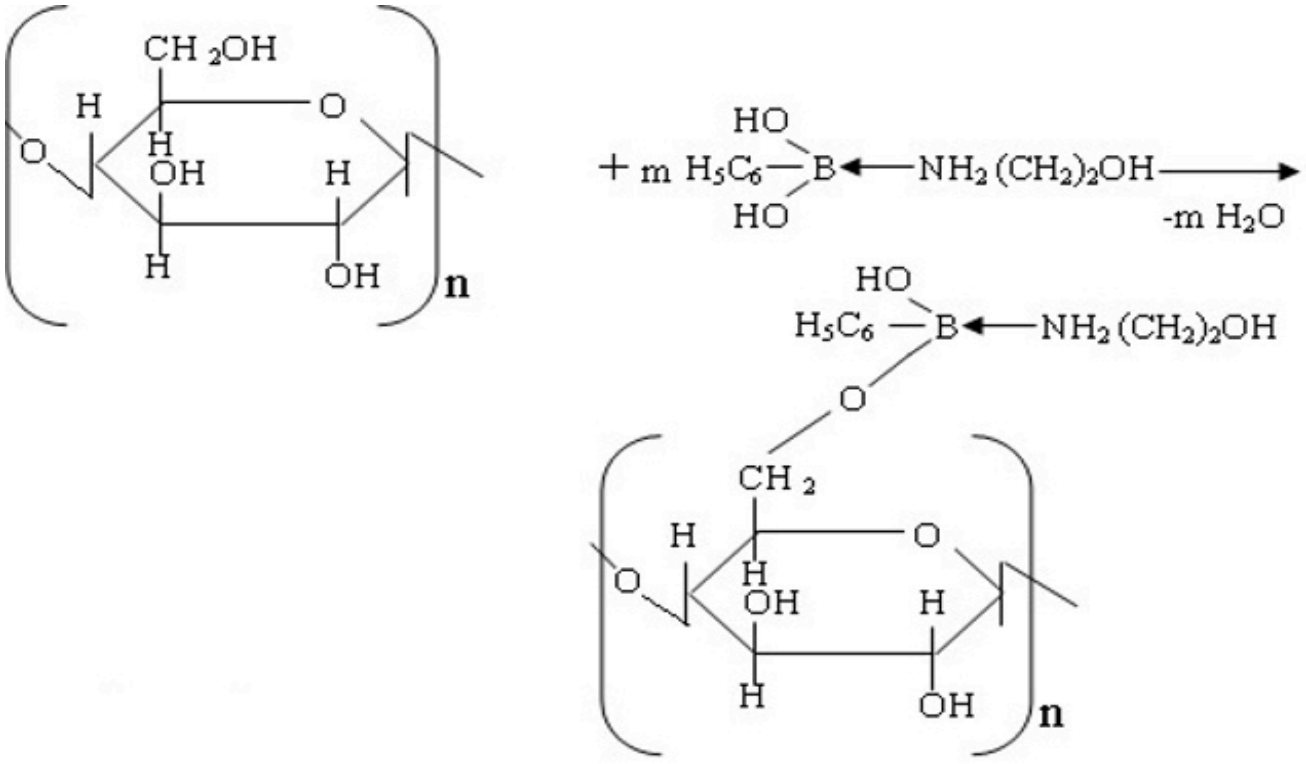
*а)*



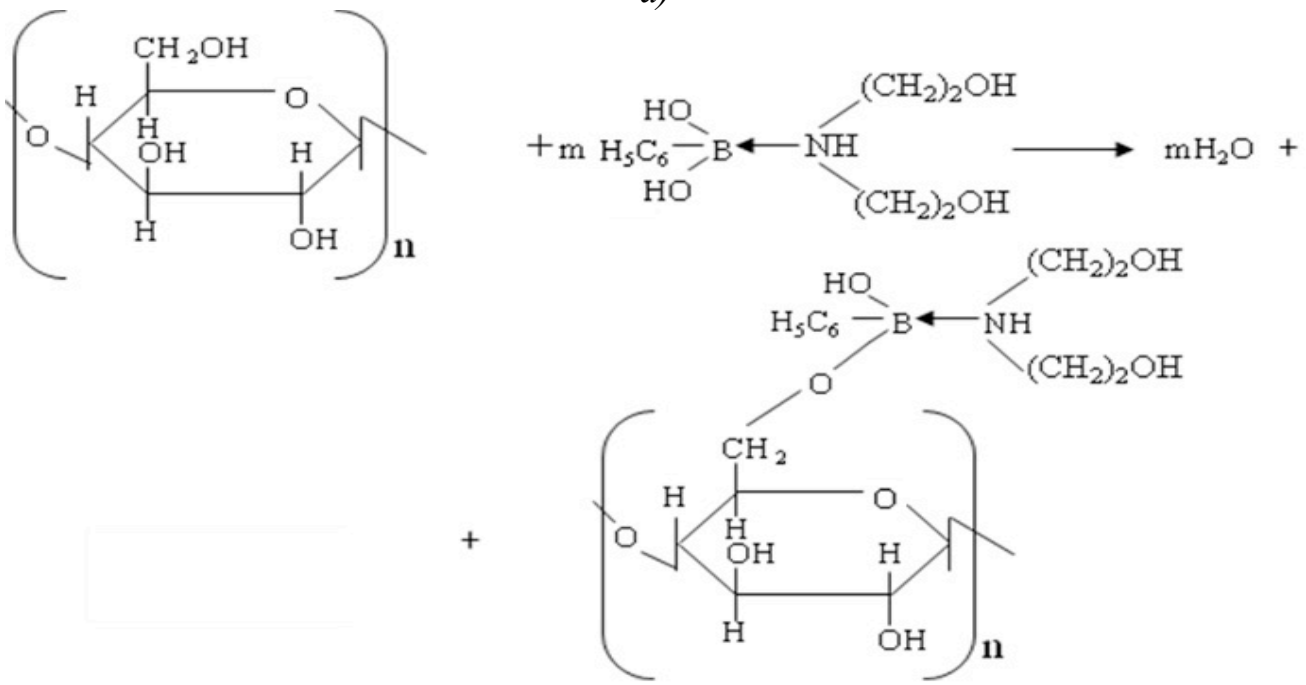
*б)*

**Рисунок 4.36** – Схемы взаимодействия: *а* – МЭАБ, *б* – ДЭАБ с целлюлозой

Образующиеся связи B–O–C являются ковалентными, однако они обладают обратимостью в водной среде. Гидролиз таких эфиров протекает легко, поскольку атом бора, сохраняя вакантную орбиталь, может координировать молекулу воды, что приводит к расщеплению связи. Механизм гидролиза включает нуклеофильную атаку воды на электрофильный центр бора с последующим отщеплением фрагмента, рисунок 4.38. Таким образом, продукты модифицирования соединениями B(III) недостаточно устойчивы к гидролизу, особенно в условиях повышенной влажности, что ограничивает их долговременную защитную функцию.



*а)*



*б)*

**Рисунок 4.37** – Схемы взаимодействия: *а* – МЭАФБ, *б* – ДЭАФБ с целлюлозой

*Модифицирование соединениями четырехвалентного бора (B(IV)) – боразотными соединениями (БАС)*. Четырехвалентный бор реализуется в боразотных соединениях, получаемых, например, при взаимодействии борной или фенилборной кислот с аминоспиртами (моно-, диэтаноламин). В таких соединениях атом

бора образует донорно-акцепторную связь с атомом азота B←N, что приводит к заполнению его вакантной p-орбитали и переходу в тетраэдрическую конфигурацию ($sp^3$-гибридизация). Это принципиально меняет реакционную способность бора. В процессе модифицирования ЛЦСМ в этом случае происходит образование устойчивых к гидролизу ковалентных связей через гидроксильные группы. Как показано на представленной схеме (рисунок 4.38), гидролиз образовавшихся связей исключается.

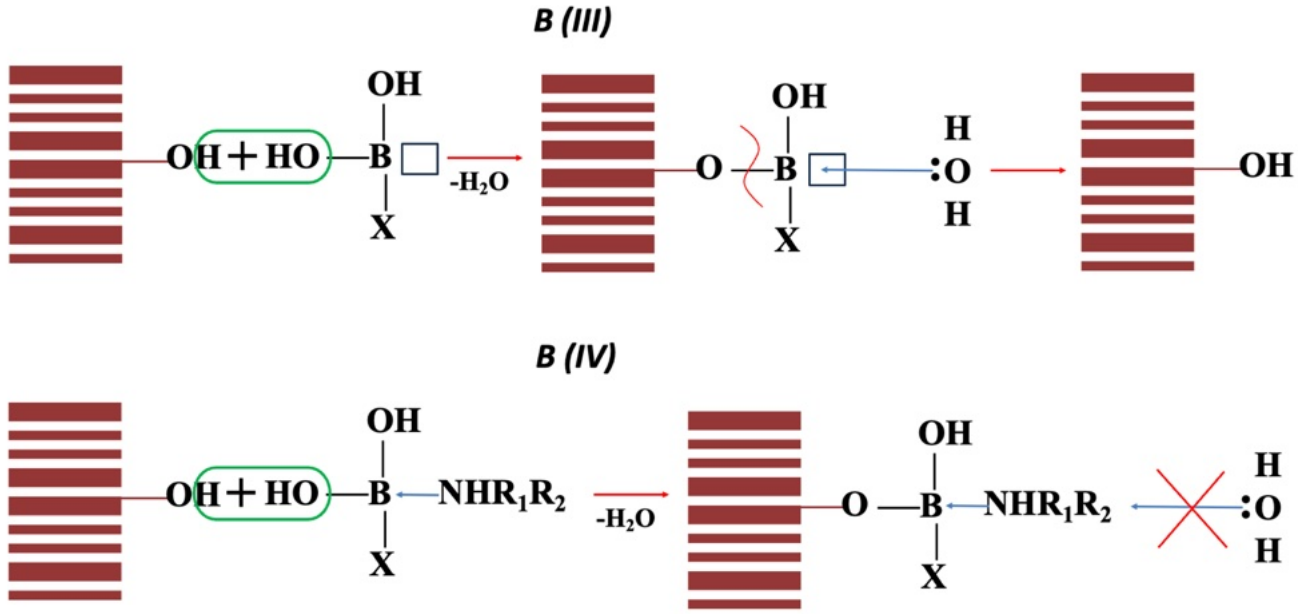



**Рисунок 4.38 -** Схемы модифицирования ЛЦСМ соединениями бора: B (III) – трехвалентными; B (IV) – четырехвалентными

Основные факторы, обеспечивающие высокую гидролитическую устойчивость продуктов модифицирования БАС с заключаются в следующем. В четырехкоординированном состоянии атом бора не имеет свободной p-орбитали для координации воды. Электронная плотность на атоме бора повышена за счет донорного эффекта азота, что снижает его электрофильность. Координационная связь B←N достаточно прочна и в водной среде не гидролизуется, так как азот является сильным донором, а бор – акцептором. Координационное взаимодействие стабилизирует всю структуру. При удалении воды происходит внутримолекулярная конденсация с образованием циклических боразотных структур (например, диэтаноламинборатов). Циклы обладают повышенной устойчивостью к гидролизу благодаря стерическим и энтропийным факторам.

Использование фенилборной кислоты вместо борной в синтезе БАС приводит к образованию соединений, содержащих гидрофобный фенильный радикал (например, моноэтаноламин(N→B)фенилборат). Фенильная группа создает стерический барьер вокруг координационного центра и отталкивает молекулы воды, дополнительно защищая связь от гидролитической атаки. Кроме того, –М-эффект фенила усиливает акцепторные свойства бора, что упрочняет координационную связь B←N.

Таким образом, при модифицировании ЛЦСМ боразотными соединениями с четырехвалентным бором формируются химически связанные структуры, в которых атом бора насыщен координационно и не подвержен атаке водой. В отличие от обратимых эфиров B(III), связи B(IV) с целлюлозой (как координационные B←N, так и ковалентные B–O–C в циклическом окружении) проявляют высокую устойчивость к гидролизу, что обеспечивает долговременный защитный эффект материала даже при низких концентрациях модификатора.

## 4.5 Выводы к главе 4

1. В результате направленного синтеза получены и охарактеризованы две серии бор-азотных модификаторов. На основе борной и фенилборной кислот с моно- и диэтаноламином синтезированы боразотные соединения, содержащие четырёхвалентный атом бора. Комплексный анализ методами ЯМР $^{11}$B, $^{1}$H, ИК-Фурье спектроскопии и элементного микроанализа однозначно позволил установить их химическое состав и строение. Основным структурным элементом синтезированных БАС является координационная связь B←N, а конечными целевыми продуктами после конденсации являются циклические структуры (моно- и диэтаноламин(N→B)бораты/фенилбораты).

2. Модифицирование ЛЦМ разработанными БАС приводит к направленному изменению их надмолекулярной структуры. Методами РСА и ИК-спектроскопии установлено, что обработка БАС вызывает увеличение степени кристалличности целлюлозного компонента и перераспределение в системе межмолекулярных водородных связей. Это свидетельствует о консолидации фибриллярного каркаса цел-

люлозы, что является первичным структурным фактором, способствующим повышению стабильности материала.

3. Установлен и доказан основной механизм химического закрепления модификатора в материале. На модельной системе (сульфатная целлюлоза) с применением РСА, ИК-спектроскопии и РФЭС доказано, что гидролитическая устойчивость модифицированного ЛЦСМ обеспечивается за счёт формирования прочных координационных связей B←N между атомами бора и аминогруппами в составе модификатора. Этот механизм превосходит по стабильности образование простых эфирных или сложноэфирных связей.

4. Прямыми методами анализа поверхности подтверждено необратимое химическое связывание БАС с ЛЦСМ. Данные РФЭС продемонстрировали статистически значимое увеличение содержания бора и азота на поверхности модифицированных образцов. Совокупность спектральных данных (сдвиг характеристических полос в ИК-спектрах, изменение параметров элементарной ячейки) подтверждает, что взаимодействие носит хемосорбционный характер с образованием поверхностных комплексов, а не ограничивается физической адсорбцией.

5. Доказано преимущество БАС на основе фенилборной кислоты. Сравнительный анализ эффективности показал, что БАС, содержащие фенильный заместитель, обеспечивают превосходящую степень модифицирования при существенно более низких концентрациях введения по сравнению с аналогами на основе борной кислоты. Это обусловлено синергизмом двух факторов: повышенной кислотностью Льюиса атома бора, усиливающей прочность координационной связи B←N, и экранирующим эффектом фенильного кольца, создающим дополнительный диффузионный барьер для воды.

Таким образом, в главе 4 разработаны научно обоснованы и экспериментально апробированы схемы модифицирования целлюлозных материалов, которые основаны на формировании гидролитически устойчивых ковалентных связей между целлюлозной матрицей и специально синтезированными боразотными соединениями. Показано, что использование БАС на основе фенилборной кислоты является наиболее эффективным направлением для создания новых поколений стабильных и долговечных древесных материалов с заданными эксплуатационными свойствами.

# 5 ЭКСПЛУАТАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ЛЦСМ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭОС

Предыдущие этапы исследования были посвящены разработке составов и изучению процессов структурообразования ЛЦСМ, модифицированных ЭОС. Установленные закономерности влияния природы ЭОС и параметров модифицирования на формирование композита создали необходимую теоретическую и экспериментальную базу для перехода к ключевому этапу работы – комплексной оценке эксплуатационных свойств полученных материалов.

**Целью** настоящей главы является системное исследование комплекса эксплуатационных характеристик модифицированных ЛЦСМ, определяющих их долговечность и область практического применения в условиях воздействия различных деструктирующих факторов.

Для достижения поставленной цели в главе решаются следующие **задачи**:

1. Определение базовых физико-механические свойства и гидрофобности модифицированных ЛЦСМ как характеристик, влияющих на их эксплуатационную стойкость (раздел 5.1).

2. Оценка биологической стойкости материалов к воздействию плесневых и дереворазрушающих грибов, что критически важно для эксплуатации в условиях повышенной влажности (раздел 5.2).

3. Исследование термической стойкости и процессов пиролиза модифицированных материалов, что позволит оценить эффективность влияния ЭОС на поведение ЛЦСМ при высокотемпературном воздействии (разделы 5.3 и 5.4).

4. Изучение возможности повышения адгезии лакокрасочных материалов (ЛКМ) к древесине путем ее предварительной обработки БАС (раздел 5.5).

5. Оценка токсикологической безопасности применяемых БАС-модификаторов для последующего экологического обоснования технологии (раздел 5.6).

Логика изложения отражает последовательность перехода от изучения эксплуатационных свойств модифицированного материала к анализу его устойчивости в условиях конкретных видов агрессивного воздействия – биологического, термического и огневого. Далее исследование фокусируется на улучшении защитно-

декоративных свойств системы «древесина – покрытие» с использованием разработанных составов, завершаясь важным аспектом экологической безопасности применяемых модификаторов. Такой подход обеспечивает всестороннюю характеристику эксплуатационного потенциала ЛЦСМ, модифицированных ЭОС, и позволяет сформировать научно обоснованные рекомендации по их применению.

## 5.1 Физико-механические свойства и гидрофобность ЛЦСМ, модифицированных ЭОС[18]

Определение физико-механических свойств и гидрофобности ЛЦСМ, модифицированных ЭОС, является первоосновой для прогнозирования их эксплуатационной стойкости в условиях реальной эксплуатации, подверженной циклическим воздействиям влаги и механических нагрузок. Модифицирование ЭОС позволяет целенаправленно менять структуру ЛЦСМ. Однако непосредственное влияние этого процесса на ключевые показатели качества – прочность, устойчивость к воде и деформациям – требует детального экспериментального подтверждения. Комплексная оценка данных свойств позволяет не только констатировать факт изменения, но и установить количественные взаимосвязи между параметрами модифицирования, формируемой микроструктурой и макроскопическими характеристиками материала.

В качестве модификаторов использовали составы на основе ЭОС, описанные в главах 3.1 и 4.1 диссертации. Растворы ФОС: диметилфосфит (ДМФ), трихлорэтилфосфит (ТИТ), трикрезилфосфат (ТКФ); и разбавленные растворы КОС: полиметилсиликонат натрия (ПМСН), тетраэтоксисилан (ТЭС), полиэтилгидридсилоксан (ПЭГС); а также составы на основе БАС: моноэтаноламин(N→B)-борат (МЭАБ), диэтаноламин(N→B)-борат (ДЭАБ), моноэтаноламин(N→B)-фенилборат (МЭАФБ), диэтаноламин(N→B)-фенилборат (ДЭАФБ). В некоторых случаях проводилось модифицирование «step by step», заключающееся в последовательной обработке образцов исходными компонентами для получения БАС непосредственно

[18] Данные, представленные в подразделе, отражены в работе: **Котенева И.В.** Боразотные модификаторы для защиты древесины строительных конструкций : монография / И. В. Котенева. – Москва : Московский государственный строительный университет, 2011. – 191 с. – ISBN 978-5-7264-0512-4.

на поверхности подложки (борной кислотой (БК), моно- и диэтаноламинами (МЭА и ДЭА соответственно) в различной последовательности.

Модифицирование осуществляли методом погружения образцов древесины сосны (в некоторых случаях использовали лиственную древесину) в растворы ЭОС на 3 часа при температуре 20 °С. Проводили одностадийное модифицирование ФОС и КОС, а также двухстадийное модифицирование сначала растворами ФОС, затем КОС в различных сочетаниях. В качестве органического растворителя для КОС использовали гексан ($C_6H_6$), для ФОС – четыреххлористый углерод ($CCl_4$), ДМФ, ПМСН и БАС растворяли в воде. Концентрация растворов ФОС и КОС составляла 10 % по массе. Интервал межслойной выдержки при последовательном модифицировании ФОС+КОС и время высушивания образцов до постоянной массы составляли 24 часа. Концентрация БАС варьировалась в широких пределах: для МЭАБ и ДЭАБ исследовались концентрации 10, 30 и 50 % по массе; для МЭАФБ – 5 и 10 %, ДЭАФБ – 5 % по массе (из-за ограниченной растворимости последних). Образцы древесины, модифицированные БАС, высушивали на воздухе до постоянной массы в течение 24 часов. Размер модифицируемых образцов менялся в зависимости от целей исследования [54].

### *Удельная поверхность*

Определение удельной поверхности модифицированной древесины – это ключевой диагностический метод, позволяющий количественно оценить глубину и характер структурных изменений, вызванных модификацией ЭОС. Как правило, увеличение плотности материала (за счёт заполнения пор и капилляров продуктами модификации) сопровождается пропорциональным снижением удельной поверхности. Это объясняется тем, что модификатор, осаждаясь на стенках пор, сглаживает микрорельеф и уменьшает доступную для сорбции площадь. И наоборот, если модифицирование вызывает деструкцию и разрыхление клеточных стенок, плотность может снижаться, а удельная поверхность – возрастать. Определение величины удельной поверхности модифицированных ЛЦСМ обусловлено следующими важными причинами.

***1. Оценка глубины и эффективности процесса модифицирования.*** ЭОС в

зависимости от состава и режима обработки капиллярно-пористой древесины могут вызывать набухание и частичное разрушение клеточных стенок или, наоборот, их уплотнение за счет образования химических связей с компонентами ЛУК, блокируя активные центры сорбции. И тогда изменение удельной поверхности по сравнению с контрольным (немодифицированным) образцом – прямой показатель того, проник ли модификатор в структуру и насколько масштабно он ее изменил.

***2. Прогнозирование и объяснение изменения эксплуатационных свойств.*** Удельная поверхность напрямую коррелирует практически со всеми изучаемыми в разделе свойствами. Уменьшение удельной поверхности, как правило, означает сокращение количества активных центров, способных сорбировать (связывать) молекулы воды. Это ведет к снижению равновесной влажности, водопоглощения и набухания, то есть к повышению гидрофобности и стабильности размеров. Оптимальное заполнение пор и склеивание стенок клеток (снижение удельной поверхности) часто повышает прочность при сжатии и статическом изгибе. Однако, наоборот, деструкция клеточных стенок (что может увеличить поверхность) может привести к хрупкости.

Грибы разрушают древесину, выделяя ферменты, которые требуют непосредственного контакта с поверхностью субстрата. Снижение доступной удельной поверхности и ее блокировка модификатором физически ограничивают площадь атаки и доступ питательных веществ для грибов, повышая стойкость.

Удельная поверхность и ее химическая природа определяют адгезионные свойства. Модифицирование может либо увеличить удельную поверхность за счет деструкции клеточных стенок, либо уменьшить, создав инертную пленку. Этот параметр помогает понять, почему адгезия ЛКМ улучшается или ухудшается.

***3. Установление механизма действия модификатора.*** Если удельная поверхность резко уменьшилась, вероятно, происходит полимерное наполнение пор (конденсация, осаждение). Если удельная поверхность увеличилась – возможно, происходит деструкция (частичное «разрыхление») аморфных областей целлюлозы и гемицеллюлоз, что открывает ранее недоступные внутренние поверхности. Это может быть, как негативным фактором (с точки зрения влагопоглощения), так

и позитивным (для последующей пропитки связующими). Если удельная поверхность изменилась незначительно, но свойства улучшились, то механизм, скорее всего, заключается в химическом закреплении на поверхности пор и каналов без их существенного заполнения (например, за счет образования нерастворимых комплексов).

Таким образом, определение удельной поверхности в разделе 5.1 выполняет фундаментальную системообразующую роль. Это «мостик» между нано-/микроуровнем структурных изменений, индуцированных ЭОС, и макроскопическими свойствами материала. Оно предоставляет количественную метрику, позволяющую не просто описать, но и объяснить причинно-следственные связи между режимом модификации, изменением внутренней архитектуры древесины и итоговыми эксплуатационными характеристиками (прочностью, гидрофобностью, стойкостью к действию плесневых и дереворазрушающих грибов). Без этого параметра анализ свойств носил бы эмпирический, а не прогнозно-объяснительный характер.

Исследование удельной поверхности древесины, модифицированной ЭОС, проводилось на образцах, размером 5×5×5 мм методом сорбции [540], описанном в главе 2.4 диссертации.

Анализ результатов эксперимента (рисунок 5.1) позволяет выявить несколько ключевых физико-химических закономерностей, определяющих эффективность модифицирования древесины с целью снижения её гидрофильности. В основе анализа лежит взаимосвязь между составом модификатора, способом его нанесения, характером взаимодействия с компонентами ЛУК и, как следствие, изменением удельной поверхности, измеряемой методом сорбции воды.

При модифицировнии составами на основе КОС важную роль играет предварительная активация поверхности ФОС. Снижение удельной поверхности при модифицировании древесины составами на основе КОС (ПЭГС, ПМСН, ТЭС) напрямую связано с заполнением капиллярно-пористого пространства и экранированием гидрофильных центров. Ключевой вывод состоит в том, что одностадийная обработка КОС малоэффективна, так как модификатор остаётся на поверхности (как

показано для ПЭГС на рисунке 5.2 а) или распределяется неравномерно в виде отдельных глобул (ТЭС, рисунок 5.2 ж, з). Это объясняется высоким поверхностным натяжением и ограниченной смачивающей способностью растворов КОС по отношению к сложной химически неоднородной поверхности древесины.

Последовательная обработка, включающая стадию нанесения ФОС (например, ДМФ или ТИТ), кардинально меняет ситуацию. Предварительная обработка ДМФ+ПЭГС обеспечивает проникновение модификатора на глубину до 5 мм, при этом ПЭГС не просто механически заполняет пустоты, а образует связи с молекулами целлюлозы и лигнина и окаймляет поры клеточных стенок (рисунок 5.2 в). Интерпретировать это можно как результат модифицирования поверхности ФОС, который выступает в роли промотора адгезии или «якорного» слоя: молекулы ДМФ, обладая высоким сродством к гидроксильным группам древесины, хемосорбируются, создавая на стенках капилляров тонкий реакционноспособный слой. Последующее нанесение ПЭГС приводит к его ковалентному или прочному координационному закреплению на этом подслое, что подтверждается устойчивостью модификатора к длительному вымыванию водой (рисунок 5.2г). Такая «обволакивающая» сетка, не блокирующая просвет капилляров полностью, объясняет парадоксальное на первый взгляд сочетание: значительное уменьшение удельной поверхности при сохранении естественной вентиляции (древесина «дышит»).

Исключение, наблюдаемое для пары ТКФ+КОС, где последовательная обработка не даёт выигрыша по сравнению с однократной, лишь подтверждает это правило. Отсутствие эффекта интерпретируется как результат слабого или отсутствующего химического взаимодействия между ТКФ и КОС. ТКФ не формирует активный подслой, способный ориентировать и закреплять КОС, поэтому заполнение капилляров остаётся неплотным. В отличие от этого, ТИТ с ПЭГС или ТЭС, благодаря способности образовывать координационные связи, создают более совершенное покрытие. Неравномерное распределение ПМСН и глобулярная структура ТЭС даже после предварительного фосфорилирования (рисунок 5.2 е, з) указывают на то, что решающее значение имеет не сам факт двухстадийности, а химическая комплементарность компонентов, обеспечивающая формирование сплошной, плотно упакованной и гидролитически устойчивой сетки на развитой внутренней поверхности древесины.

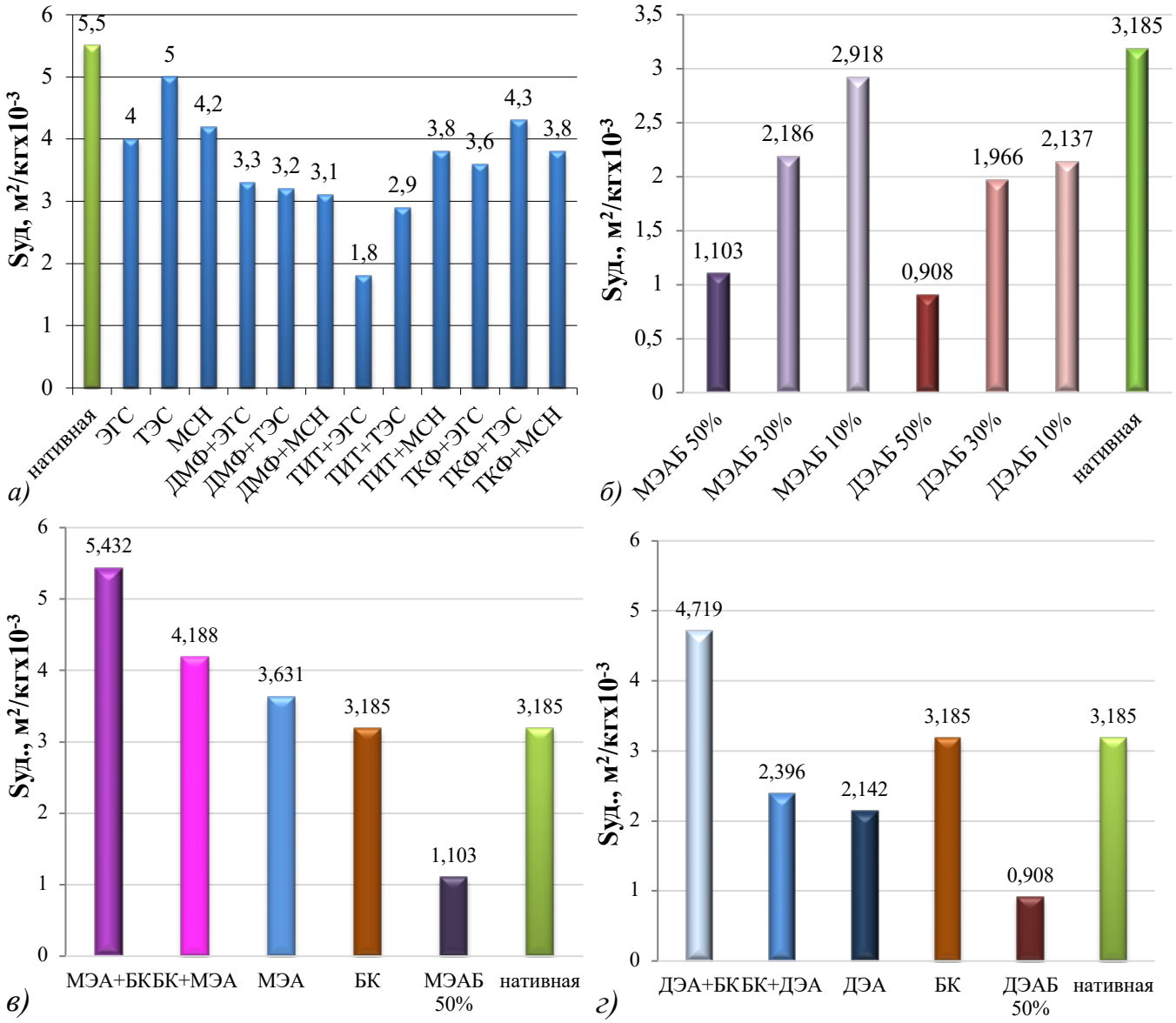


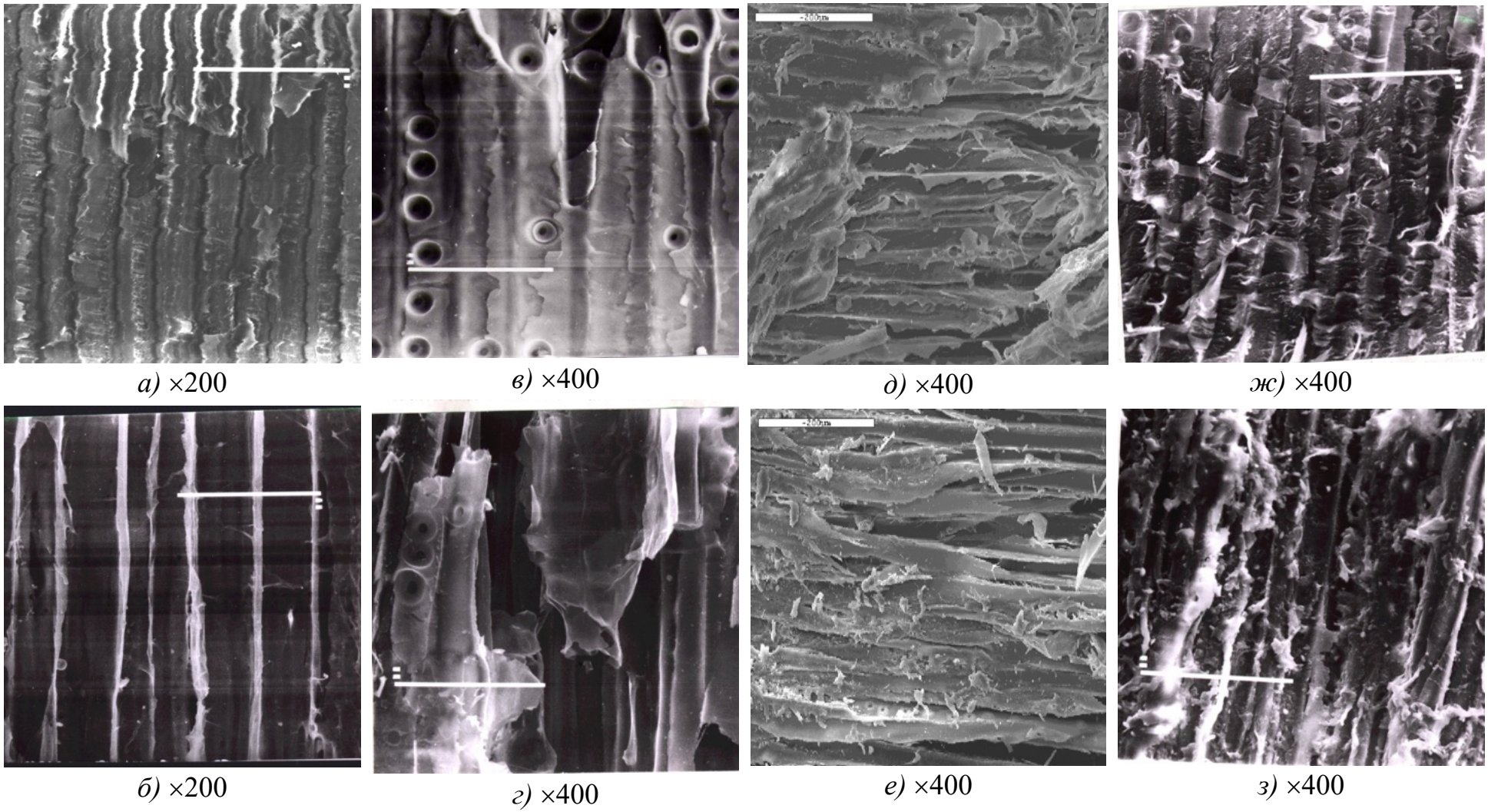

**Рисунок 5.1** – Характер влияния вида модификатора и способа модифицирования на удельную поверхность модифицированной древесины сосны:
*а* – удельная поверхность древесины, модифицированной ФОС и КОС;
*б* – МЭАБ и ДЭАБ; *в* – БК, МЭА, МЭАБ; *г* – БК, ДЭА, ДЭАБ

Следующая часть исследования посвящена фундаментальному вопросу: можно ли синтезировать активные боразотные модификаторы непосредственно в капиллярах древесины последовательным нанесением компонентов, или необходима предварительная реакция.

*Действие готовых боразотных соединений (МЭАБ и ДЭАБ).* Эксперименты с готовыми растворами показывают, что их эффективность монотонно растёт с кон-

центрацией, достигая максимума для 50%-ных растворов, рисунок 5.1. Наблюдаемое снижение удельной поверхности (до трёх раз) обусловлено химическим взаимодействием четырёхкоординационных структур с гидроксильными группами компонентов ЛУК. Молекулы модификатора, реагируя с ОН-группами, ковалентно прививаются к стенкам капилляров и, что принципиально, сужают их просвет. Уменьшение внутренней поверхности является прямым следствием блокирования сорбционных центров и стерического ограничения доступа новых молекул воды. Разница в эффективности между ДЭАБ и МЭАБ (удельная поверхность у образцов с ДЭАБ на 18% меньше) прекрасно согласуется с данными рентгеноструктурного анализа о степени кристалличности целлюлозы. Сорбция воды определяется преимущественно аморфными областями целлюлозы, где гидроксильные группы стерически доступны. Более высокая степень кристалличности у образцов, модифицированных ДЭАБ (СК=51,12 против 50,11), означает, что в них меньше аморфной фракции, способной сорбировать воду, что и проявляется в дополнительном снижении измеряемой удельной поверхности. Возможная причина – ДЭАБ, имеющий более объёмные заместители, глубже «сшивает» аморфные участки или способствует их частичной рекристаллизации, что подтверждает тонкую взаимосвязь между химической структурой модификатора и надмолекулярной организацией целлюлозы [541, 542].

*Попытка формирования боразотных соединений in situ.* Результаты последовательной обработки аминоспирт – борная кислота (БК) служат прямым доказательством того, что четырёхкоординационные амин-бораты непосредственно на поверхности древесины в данных условиях не образуются. Если бы протекала реакция комплексообразования, итоговая удельная поверхность должна была бы остаться на уровне, характерном для модифицирования одним аминоспиртом, или снизиться за счёт ковалентного закрепления боратного фрагмента. Наблюдаемая картина (рисунок 5.1 в, г) полностью противоположна: для последовательности «МЭА+БК» удельная поверхность становится максимальной среди всех вариантов, включая нативную древесину.



*а)* ×200 *в)* ×400 *д)* ×400 *ж)* ×400

*б)* ×200 *г)* ×400 *е)* ×400 *з)* ×400

**Рисунок 5.2** – Микроструктура продольных срезов модифицированной древесины в зависимости от вида и способа модификатора: *а* – ПЭГС; *б* – ДМФ+ПЭГС; *в* – ДМФ+ПЭГС до водопоглощения; *г* – ДМФ+ПЭГС после водопоглощения; *д* – ПМСН; *е* – ДМФ+ПМСН; *ж* – ТЭС; *з* – ДМФ+ТЭС

Это объясняется тем, что, во-первых, аминоспирты, особенно низкомолекулярный МЭА, вызывают набухание целлюлозы и частичное растворение её аморфных участков, делая доступными гидроксильные группы кристаллических областей. Это подтверждается тем, что у образцов, обработанных только МЭА, удельная поверхность выше, чем у нативных.

Во-вторых, при последующем нанесении борной кислоты она способна этерифицировать ставшие доступными многочисленные ОН-группы с образованием сложноэфирных связей B–O–C. Однако, как убедительно показано контрольным опытом с одной БК (удельная поверхность не меняется), эти связи гидролитически абсолютно нестабильны и полностью разрушаются в процессе водной сорбции или промывки, высвобождая все ранее занятые гидроксилы. Более того, поскольку в реакции с БК участвовали и те ОН-группы кристаллических участков, которые стали доступны благодаря предварительному набуханию, их «регенерация» после гидролиза приводит к суммарному росту концентрации доступных сорбционных центров по сравнению с исходной древесиной. Отсюда и рекордная удельная поверхность. Тот факт, что для ДЭА эффект менее выражен, а при обработке БК+ДЭА удельная поверхность даже несколько уменьшается относительно контроля, логично объясняется более сильной способностью ДЭА (за счёт большей молекулярной массы и щелочности) растворять аморфную часть целлюлозы и упорядочивать оставшуюся кристаллическую фазу [541, 542].

Таким образом, совокупность данных доказывает, что только предварительный синтез четырёхкоординационного боразотного соединения в растворе гарантирует образование гидролитически устойчивых связей с древесиной и, как следствие, надёжное и долговременное уменьшение удельной поверхности, необходимое для защиты материала.

В целом, анализ позволяет сформулировать два принципиально разных механизма эффективного поверхностного модифицирования древесины, выявленных экспериментально.

Первый, реализованный в системе ДМФ+ПЭГС, основан на создании прочной, но эластичной полимерной сетки на внутренней поверхности капилляров, которая экранирует гидрофильные центры. Ключевым условием является предварительная химическая активация поверхности (фосфорилирование), обеспечивающая

равномерное распределение и закрепление кремнийорганического модификатора. Отсутствие такой активации или неоптимальный выбор компонентов (ТКФ, ПМСН, ТЭС) ведёт к локальным скоплениям, слабой адгезии и вымыванию модификатора [460, 489].

Второй, на примере боразотных соединений, демонстрирует стратегию точечного химического связывания, при которой молекулы модификатора ковалентно прививаются к ОН-группам, вызывая непосредственное сужение капилляров и снижение сорбционной ёмкости. Эксперимент однозначно показывает, что этот путь эффективен лишь при использовании готовых, заранее синтезированных четырёхкоординационных соединений; все попытки сэкономить стадию синтеза и провести модифицирование in situ терпят неудачу из-за нестабильности промежуточных продуктов и побочных процессов деструкции/набухания, приводящих даже к росту удельной поверхности [Stepina I.V. A Study on Capillary-porous Structure of Wood Modified with Boron-Nitrogen Compounds // XXV Polish – Russian – Slovak Seminar “Theoretical Foundation of Civil Engineering». – Chelyabinsk: Elsevier Ltd, 2016. – P. 687-691.].

### *Гидрофобность*

Макро-, микроструктура, а также состав поверхности древесных материалов оказывают прямое влияние на гидрофобность поверхности этих материалов. Гидрофобность древесины является важным условием её долговечности [543, 544]. Данные о снижении концентрации целлюлозы (–3%), лигнина (–4%) и гемицеллюлоз (–5,2%) в опилках сосны за 50 дней в воде при 65 °С иллюстрируют термовлажностной гидролиз лигно-углеводного комплекса [545]. При циклических изменениях влажности сверх гигроскопического предела создается давление, ведущее к растрескиванию, так проявляется механика усадки-набухания. Гигроскопический предел (≈30% влажности, точка насыщения волокна) разделяет зону, где вода входит в клеточные стенки (вызывая их разбухание) и зону свободной воды в полостях. Колебания выше предела приводят к знакопеременным напряжениям между наружными (сухими) и внутренними (влажными) слоями. Внешняя поверхность пытается сжаться при сушке, но внутренний массив препятствует этому, таким образом возникают растягивающие напряжения, превышающие прочность древе-

сины поперёк волокон, что ведёт к растрескиванию и раскалыванию. Это механическое прерывание сплошности открывает новые пути для воды и микроорганизмов вглубь материала, многократно ускоряя общий износ [545, 546]. Массовое развитие микроорганизмов создаёт биоплёнку, удерживающую влагу и блокирующую доступ кислорода, чем поддерживаются анаэробные условия. По сути, абиотическая стадия лишь готовит питательную базу, после чего микробная деструкция становится лавинообразной [547].

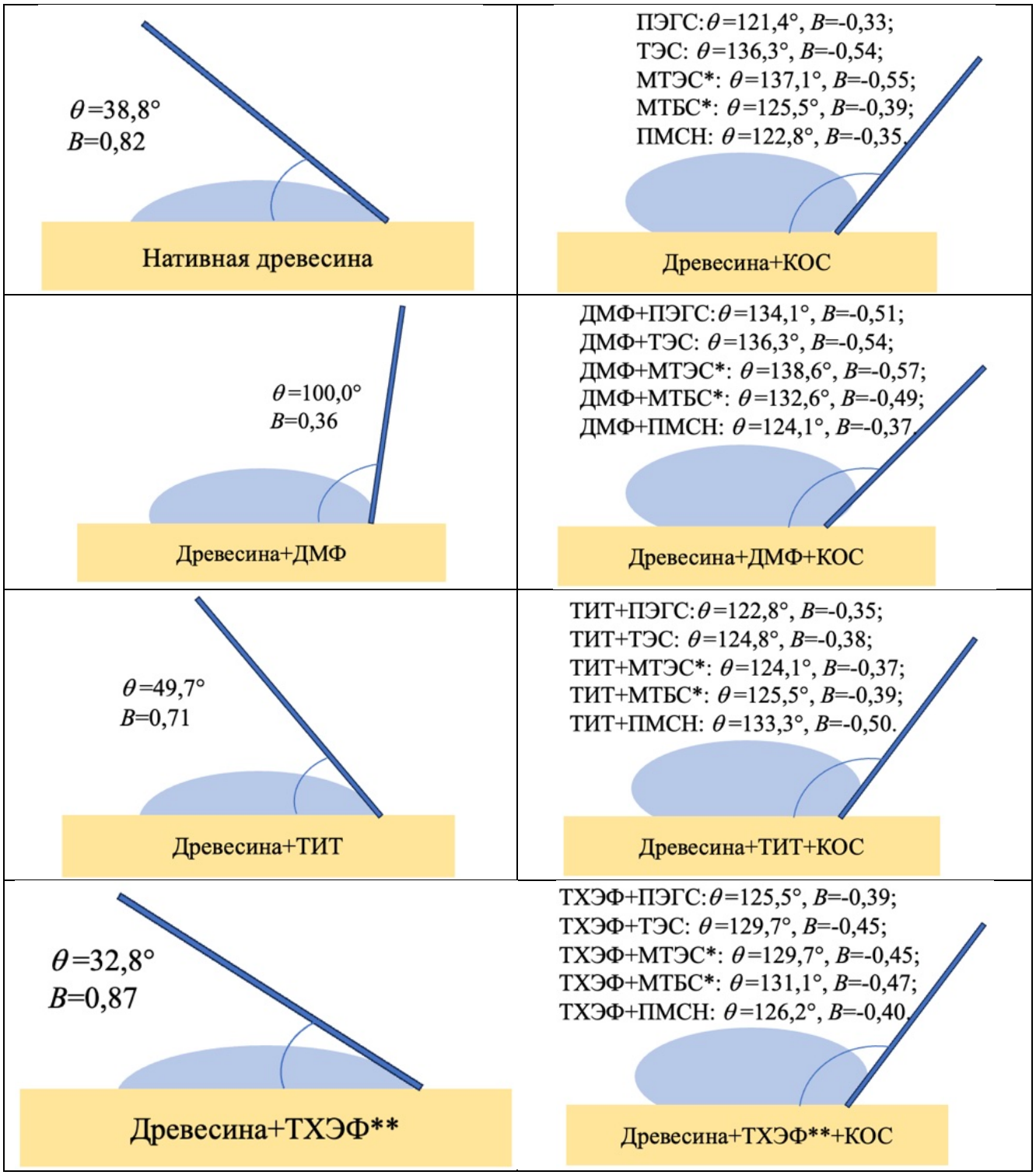
Вода – главный агент деструкции древесины, запускающий большинство негативных процессов. Повышение гидрофобности напрямую означает: снижение и замедление водопоглощения, гидрофобная поверхность препятствует капиллярному подсосу и адсорбции жидкой воды; ограничение доступа к гигроскопичным центрам, молекулы воды не могут эффективно связываться с гидроксильными группами целлюлозы и гемицеллюлоз, что снижает равновесную влажность материала; уменьшение набухания и усушки, снижение сорбции влаги минимизирует размах переменных влажностных деформаций, являющихся причиной растрескивания и коробления.

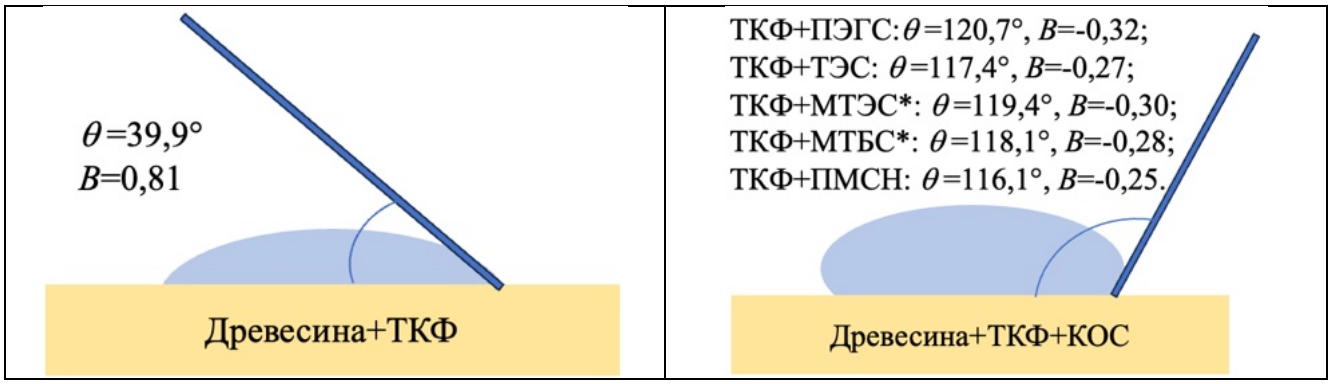
Экспериментальные данные, представленные в таблице 5.1 и на рисунке 5.3 отражают комплексное исследование гидрофобности древесины, модифицированной различными ФОС и КОС. Ключевым является сопоставление двух независимых характеристик: мгновенной смачиваемости (через краевой угол θ и параметр B = cosθ) и долговременного водопоглощения (кинетика в течение 30 суток). Такое сочетание позволяет различить поверхностный гидрофобный эффект и реальную водозащитную способность материала [418, 540, 460].

Согласно таблице 5.1, одностадийная обработка большинством исследованных ФОС (за исключением ТХЭФ) не меняет характер смачиваемости образцов по сравнению с необработанной древесиной. Величина B остаётся >0 (θ < 90°), то есть материал сохраняет гидрофильность. Это свидетельствует о том, что простого физического осаждения или слабой адсорбции этих соединений недостаточно для экранирования полярных гидроксильных групп целлюлозы и лигнина, ответственных за сродство к воде. По-видимому, алкильные или арильные радикалы использованных ФОС либо слишком коротки, либо не ориентируются наружу, либо сами

молекулы содержат значительное число полярных фрагментов (P=O, P–OH), взаимодействующих с водой.

**Таблица 5.1** – Значения краевых углов смачивания ($\theta$) и смачиваемости ($B$) поверхностно модифицированной древесины [460]






* Дополнительно в качестве силилирующих агентов исследовали метилтриэтоксисилан (МТЭС) и метилтрибутоксисилан (МТБС)

** Дополнительно в качестве фосфорилирующего агента исследовали трихлорэтилфосфат (ТХЭФ)

При модифицировании ТХЭФ зафиксирован не просто нулевой, а отрицательный эффект: снижение краевого угла и рост положительных значений B, то есть увеличение смачиваемости и гидрофильности, таблица 5.1. Причина заключается в химической деструкции, сопровождающей нанесение ТХЭФ. При температуре сушки (≥ 60 °C) этот реагент гидролизуется остаточной влагой или ОН-группами древесины с выделением HCl. Хлороводород катализирует кислотный гидролиз полисахаридов и лигнина, расщепляя макромолекулы ЛУК на низкомолекулярные водорастворимые фрагменты. Резко возрастает концентрация открытых гидрофильных центров (–OH, –COOH). Изменение цвета до тёмно-коричневого – характерный признак деструкции и образования окрашенных продуктов конденсации. Таким образом, ТХЭФ выступает не как гидрофобизатор, а как деструктирующий агент, ухудшающий природные защитные свойства древесины.

Принципиально иная картина наблюдается, когда обработку ФОС проводят в качестве первой стадии, с последующим нанесением кремнийорганического соединения (КОС), таблица 5.1. В таких системах краевые углы превышают 90° (θ > 90°, B < 0); гидрофобность возрастает в среднем в 3 раза относительно контроля; лучшие результаты даёт состав на основе диметилфосфита (ДМФ).

Это указывает на образование химически сшитой двухслойной структуры. Функция ФОС в данном случае – хемосорбция на поверхности с формированием якорного слоя. Фосфорорганические соединения реагируют с гидроксилами целлюлозы/лигнина по механизму переэтерификации или нуклеофильного замещения, создавая ковалентные связи P–O–C (фосфатные или фосфонатные мостики). На

этом слое остаются реакционноспособные центры (например, Р–ОН или остаточные алкокси-группы), которые на второй стадии взаимодействуют с КОС. Последние прививаются к поверхности, ориентируя гидрофобные алкильные цепи наружу, и дополнительно сшиваются в сплошную полисилоксановую плёнку. Таким образом, достигается эффект «химической прививки» гидрофобного покрытия к подложке. Высокая эффективность ДМФ объясняется, вероятно, его оптимальной реакционной способностью: он легко образует плотный монослой с высокой концентрацией привитых групп, что обеспечивает максимальную степень связывания КОС.

Отдельно выделены составы на основе БАС. Они не улучшают смачиваемость, и значения θ и В остаются на уровне контроля. Причина указана авторами – водорастворимость и наличие большого числа свободных гидроксильных групп в структуре БАС. Даже если часть молекул прививается, обилие ОН-групп на поверхности притягивает воду, нивелируя возможный вклад гидрофобных фрагментов [115].

Величины ***водопоглощения*** древесины, поверхностно модифицированной исследуемыми ЭОС измерялись в соответствии с ГОСТ 16483.20-72 в течение 30 суток. Из полученных данных для ФОС и КОС (рисунок 5.3) видно, что одностадийная обработка традиционными кремнийорганическими гидрофобизаторами – ПЭГС и ТЭС хотя и формирует гидрофобную поверхность ($\theta > 90°$ согласно таблице 5.1), но не предотвращает высокого водопоглощения (кривая а). Кинетика показывает, что вода постепенно проникает в толщу древесины, и уже через несколько суток образцы набирают значительную влажность [460].

Таким образом, данные по водопоглощению полностью подтверждают выводы, сделанные на основе измерения краевых углов. Нативные образцы (контроль) обладают самым высоким и быстрым водопоглощением. Образцы, обработанные только КОС (ПЭГС, ТЭС, МСН) показывают сниженное, но все еще значительное водопоглощение. Несмотря на высокие краевые углы ($\theta$>120°, $B$< 0), за 30 суток они набирают большое количество воды. Это указывает на то, что поверхностная гидрофобность, создаваемая только КОС, не является долговечным барьером при длительном прямом контакте с водой.

Образцы с последовательной обработкой ФОС+КОС демонстрируют

наименьшее водопоглощение среди всех исследуемых серий. Кривые кинетики для этих образцов, особенно на графиках б (ДМФ+КОС) и в (ТИТ+КОС), расположены существенно ниже остальных. Это доказывает, что предварительная обработка ФОС создает основу для формирования КОС не просто поверхностного слоя, а более глубокого и стабильного гидрофобного барьера, эффективно сопротивляющегося капиллярному подсосу в течение длительного времени.

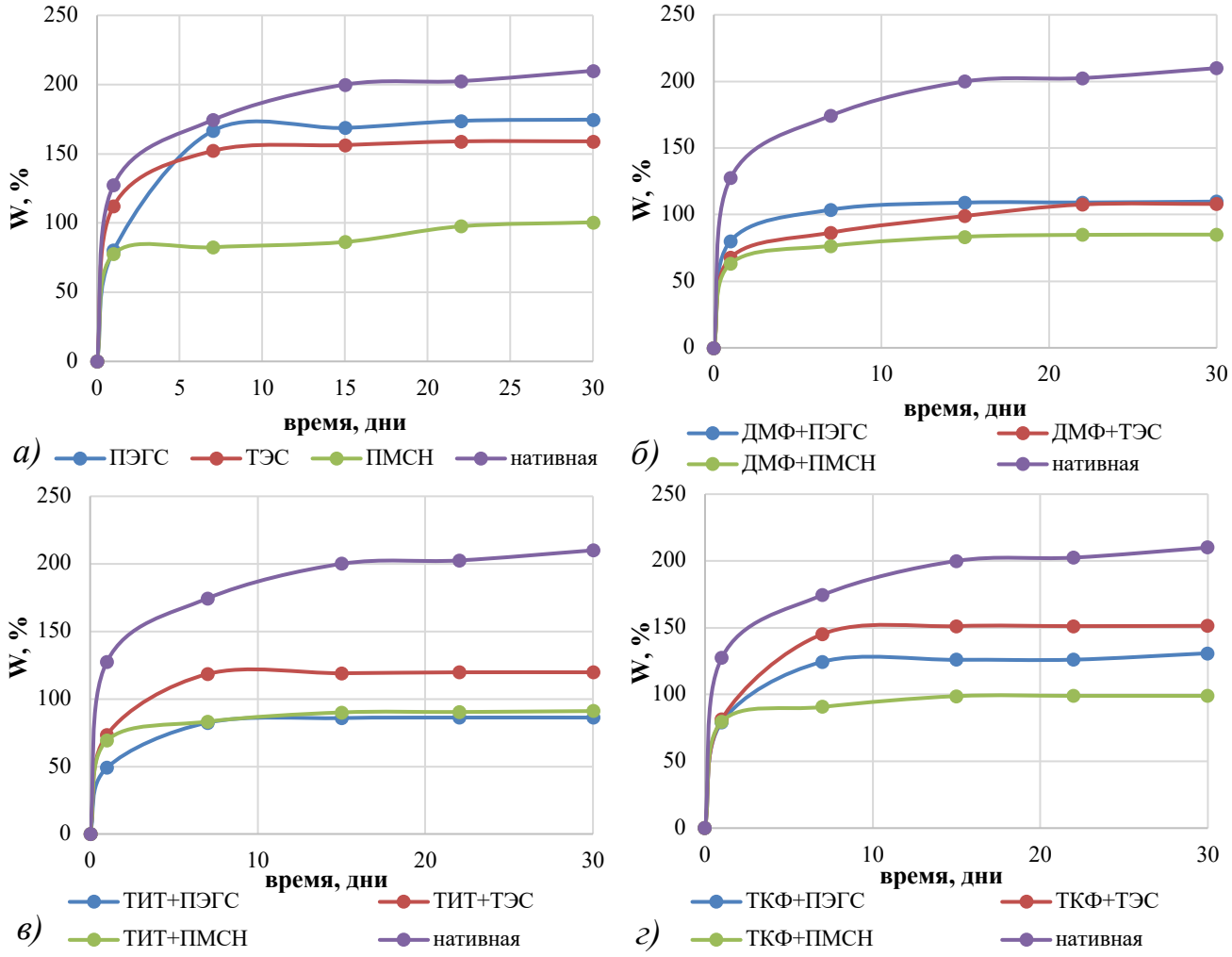



**Рисунок 5.3 –** Водопоглощение древесины, модифицированной ФОС и КОС: *а* – древесина + КОС; *б* – древесина + ДМФ + КОС; *в* – древесина + ТИТ + КОС; *г* – древесина + ТКФ + КОС

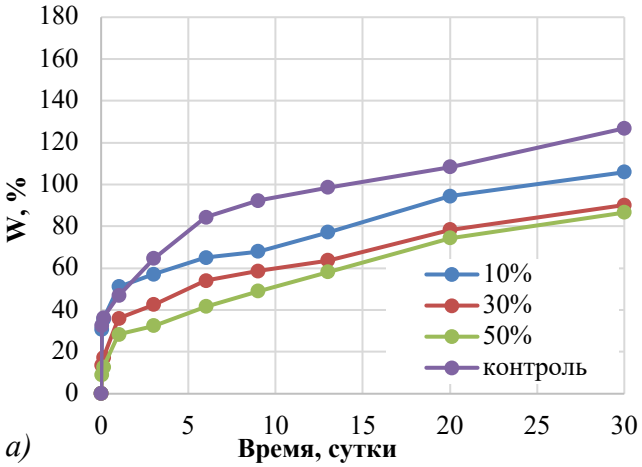
Механизм действия ФОС и КОС можно описать следующим образом. Функция ФОС заключается в том, что, не проявляя собственных гидрофобных свойств, они химически модифицируют поверхность древесины, создавая активные центры или промежуточный слой, который значительно улучшает адгезию и закрепление последующего КОС-модификатора.

Функция КОС заключается в формировании на поверхности собственно гидрофобный силоксановый или силиконовый слой, ответственный за высокие краевые углы смачивания.

Синергия ФОС+КОС проявляется в образовании прочного, хорошо закрепленного гидрофобного барьера. Этот барьер не только отталкивает воду на поверхности (высокий θ), но и, что критически важно, предотвращает ее проникновение вглубь материала (низкое водопоглощение), особенно в случае с ДМФ.

Таким образом, поверхностная гидрофобность (высокий $\theta$) является необходимым, но недостаточным условием для обеспечения долговечной защиты древесины от воды. Обработка только КОС дает хорошие поверхностные показатели, но не обеспечивает глубокой защиты. Последовательная обработка ФОС с последующим нанесением КОС является эффективной стратегией, приводящей к формированию материала с устойчивой объемной гидрофобностью, что подтверждается как кинетикой водопоглощения, так и реологией смачивания.

**Влияние модифицирования БАС на водопоглощение образцов древесины** (рисунок 5.4). БАС содержат полярные группы (–OH, –$NH_2$), которые гидрофильны. Следовательно, прививка таких молекул должна была бы увеличить количество центров сорбции воды и сделать древесину более гидрофильной. Однако эксперимент показывает строго обратное: водопоглощение падает тем сильнее, чем выше концентрация модификатора. Это прямое доказательство того, что движущей силой процесса является не простое физическое заполнение пор, а химическая блокировка. Молекулы БАС реагируют именно с теми гидроксильными группами целлюлозы и лигнина, которые обычно связывают воду. Модификатор встает на место воды, экранируя полярные центры углеводной матрицы.




*а)*

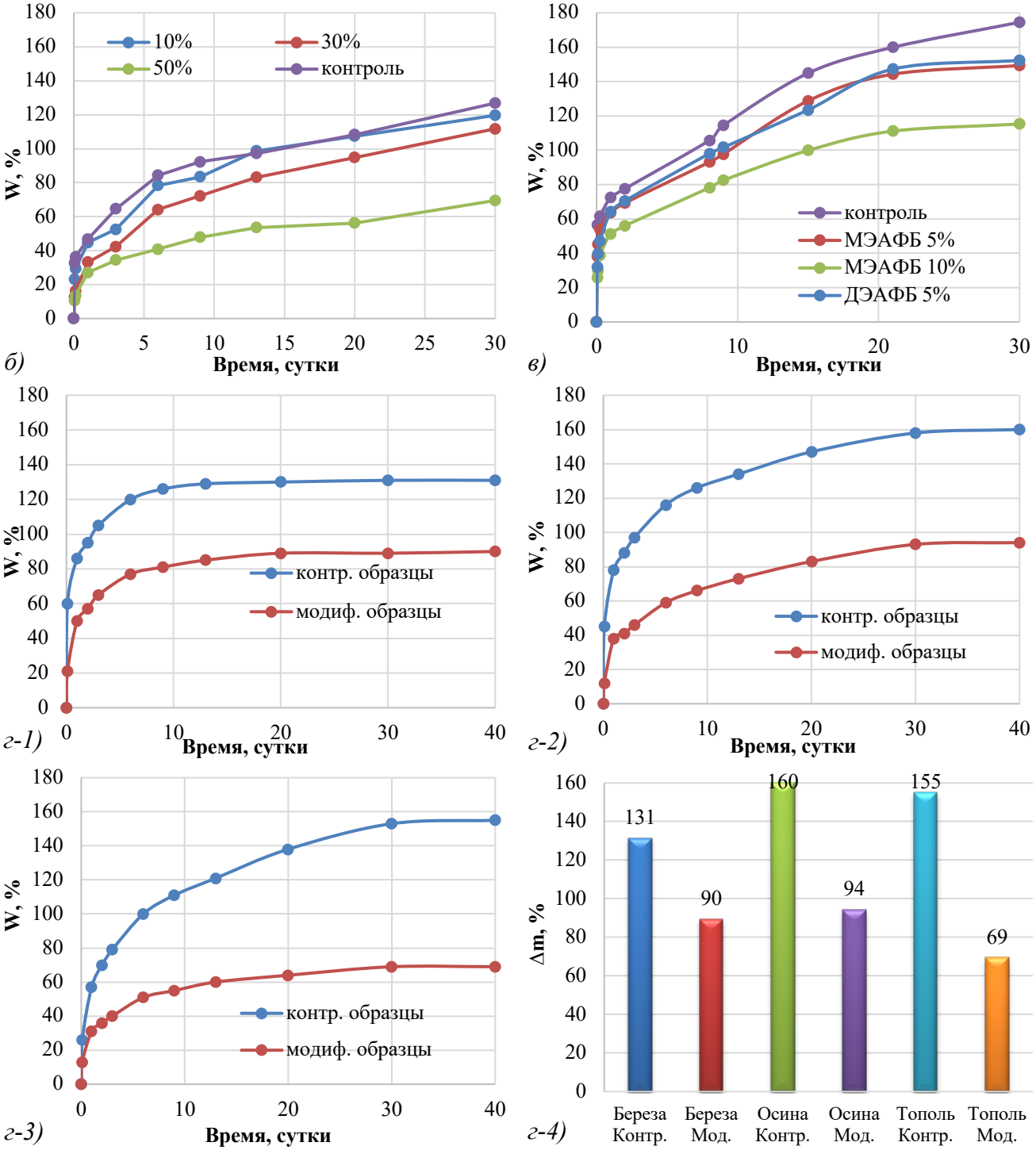



**Рисунок 5.4** – Водопоглощение нативной древесины* и древесины, модифицированной БАС: *а* – древесина сосны + МЭАБ; *б* – древесина сосны + ДЭАБ; *в* – древесина сосны + МЭАФБ и ДЭАФБ; *г* – водопоглощение лиственных пород древесины: *г-1* – древесина березы + МЭАБ; *г-2* – древесина осины + МЭАБ; *г-3* – древесина тополя + МЭАБ; *г-4* – сравнительная диаграмма величин водопоглощения лиственных пород

*Различия в значениях водопоглощения образцов нативной древесины объясняется использованием разных партий древесины

Кроме того, происходит «сшивка» структуры. Компоненты ЛУК (лигно-углеводного комплекса) сшиваются молекулами модификатора. Это уменьшает диаметр капилляров и ограничивает подвижность полимерных цепей клеточной стенки, не давая им раздвигаться при сорбции влаги. В итоге мы теряем не только активные группы, но и свободное пространство для воды [548, 549].

Лучшие результаты показали образцы тополя, количество воды, поглощенной этими образцами, примерно на 80 % ниже, чем у необработанных образцов тополя и на 20 % ниже, чем у модифицированных МЭАБ образцов березы и осины.

### *Набухание*[19]

Существенно уменьшить набухание древесины можно, покрыв ее поверхность лакокрасочными материалами или посредством глубокой пропитки гидрофобизаторами. Однако, при этом маскируется текстура древесины и нивелируются уникальные ее свойства – способность поглощать из воздуха вредные примеси, поддерживать оптимальный показатель влажности, насыщать воздух природными антисептиками – смолами и эфирными маслами.

Учитывая, что при модифицировании древесины БАС упорядочивается надмолекулярная структура целлюлозы, уменьшается удельная поверхность древесины и снижается ее сорбционная емкость по отношению к воде, мы предположили, что модифицирование древесины сосны водными растворами БАС приведет к снижению равновесной степени набухания, что наряду с высокими антисептическими свойствами модификаторов обеспечит долговечность древесным материалам [550, 551, 552, 553, 554].

***Описание метода.*** В качестве объектов исследования использовали образцы древесины сосны в форме прямоугольной призмы с основанием 20×20 мм и высотой вдоль волокон 10 мм. В качестве модификаторов – 10, 30, 50 % -ные водные растворы МЭАБ и ДЭАБ. Растворы модификаторов наносили на поверхность древесины кистью. Расход модификаторов составлял 150 г/м$^2$. Модифицированные об-

[19] Данные, представленные в подразделе, отражены в работе: Котлярова И.А., **Степина И.В.** Кинетика набухания древесины сосны, модифицированной аминборатами // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2018. № 3. С. 81-88. DOI: 10.12737/article_5abfc9c19ced27.13526627.

разцы высушивали при комнатной температуре до постоянной массы. Затем образцы погружали в воду и оценивали степень их набухания весовым методом [429].

Степень набухания α определяли по формуле (5.1):

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (5.1)$$

где $m_0$ – масса исходного образца; m – масса образца, набухшего до равновесного состояния.

Кинетика процесса набухания во времени выражается кинетическими кривыми, построенными в координатах $\alpha = f(\tau)$. Плато на полученных кривых соответствует равновесной степени набухания, т.е. ее максимальному значению.

Процесс набухания древесины определяется скоростью диффузии молекул воды, т.е. скорость набухания может быть описана следующим уравнением (5.2):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(\alpha_{max} - \alpha_t), \quad (5.2)$$

где $\alpha_{max}$ – равновесная степень набухания, $\alpha_t$ – степень набухания в момент времени t.

Интегрируя последнее уравнение получаем (5.3):

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_{max}}{(\alpha_{max} - \alpha_t)} \text{ или}$$
$$k = \frac{1}{t} 2.3 \lg \frac{\alpha_{max}}{(\alpha_{max} - \alpha_t)}. \quad (5.3)$$

Построив график зависимости $2.3 \lg \frac{\alpha_{max}}{(\alpha_{max} - \alpha_t)}$ от t, получим прямую, тангенс угла которой к оси абсцисс равен константе скорости набухания *k* древесины в воде.

При набухании в воде образцов модифицированной и нативной древесины сосны были получены следующие экспериментальные данные (таблица 5.2, рисунок 5.5).

Кинетика процесса набухания исследуемых образцов в воде выражается кинетическими кривыми (рисунок 5.5), из которых видно, что процесс набухания постепенно замедляется и выходит на плато при максимальном (равновесном) значении степени набухания. Равновесная степень набухания для образца нативной древесины – 1,31 (131 %), для образца древесина + МЭАБ – 0,89 (89 %), для образца

древесина + ДЭАБ – 0,68 (68 %).

**Таблица 5.2** – Экспериментальные данные и рассчитанные величины для образцов модифицированной и нативной древесины сосны

| Время набухания, t (сут.) | Масса образца, m (г) | α | $\alpha_{max} - \alpha$ | $\alpha_{max} / (\alpha_{max} - \alpha)$ | $2{,}3\lg (\alpha_{max} / (\alpha_{max} - \alpha))$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Нативная древесина | | | | | |
| 0 | 2,11 | 0 | – | – | – |
| 1 | 3,19 | 0,51 | 0,8 | 1,64 | 0,49 |
| 3 | 3,56 | 0,69 | 0,62 | 2,11 | 0,75 |
| 6 | 4,00 | 0,89 | 0,42 | 3,12 | 1,13 |
| 9 | 4,16 | 0,97 | 0,34 | 3,85 | 1,35 |
| 13 | 4,28 | 1,03 | 0,28 | 4,68 | 1,54 |
| 20 | 4,49 | 1,13 | 0,18 | 7,28 | 1,98 |
| 30 | 4,87 | 1,31 | – | – | – |
| 40 | 4,87 | 1,31 | – | – | – |
| Древесина + 50 % раствор МЭАБ | | | | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 |
| 13 | 13 | 13 | 13 | 13 | 13 |
| 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| Древесина + 50 % раствор ДЭАБ | | | | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 |
| 13 | 13 | 13 | 13 | 13 | 13 |

| Время набухания, t (сут.) | Масса образца, m (г) | α | $\alpha_{max} - \alpha$ | $\alpha_{max} / (\alpha_{max} - \alpha)$ | $2{,}3\lg (\alpha_{max} / (\alpha_{max} - \alpha))$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |

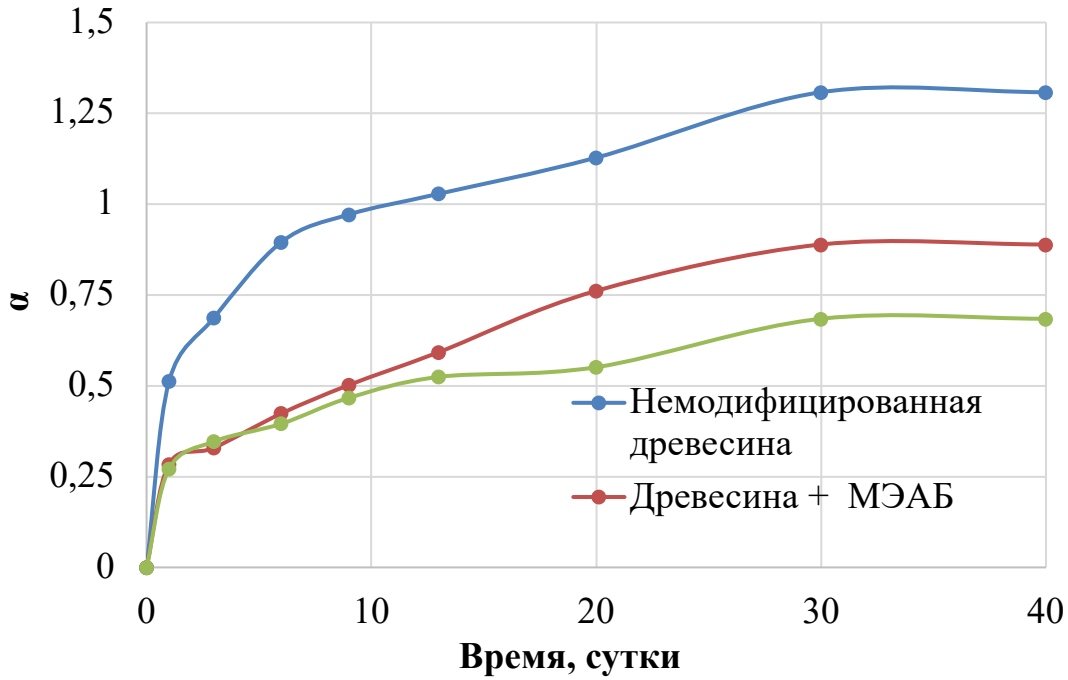



**Рисунок 5.5** – Кинетические кривые набухания нативной и модифицированной древесины (концентрация модификаторов – 50 %)

Из литературы известно, что равновесная степень набухания зависит от способности древесины сорбировать и удерживать определенное количество воды. Как известно, в древесине существуют два типа центров сорбции с разными энергиями связи. Первичные центры сорбции – гидрофильные группы целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина [513, 514].

Вторичные центры сорбции – центры сорбции первого и последующего слоев воды. Активное поглощение воды осуществляется первичными центрами сорбции, при этом молекулы воды оказываются непосредственно связанными с –ОН группами аморфных областей макромолекулярных компонентов древесины. Данный процесс – экзотермический. Он приводит к существенному снижению общей энер-

гии системы «вода – древесина» за счет выделения теплоты сорбции. Формирование и удержание второго и последующего адсорбционных слоев происходит за счет диполь-дипольного взаимодействия между молекулами воды. Эти процессы связаны с выделением обычной теплоты разбавления, что наряду с возрастающей ролью энтропийного фактора ограничивает скорость сорбционных процессов и лимитирует количество поглощенной воды [555, 556, 557, 558].

Следовательно, чем больше доступных первичных центров сорбции, тем больше способность древесины к набуханию.

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (см. главу 4) доказано, что МЭАБ и ДЭАБ химически взаимодействуют с реакционноспособными группами компонентов древесины, в том числе с гидроксильными группами –ОН. При этом сокращается число стерически доступных первичных центров сорбции для воды, и равновесная степень набухания древесины должна уменьшаться. Это согласуется с полученными экспериментальными данными.

Более низкие значения равновесной степени набухания у модифицированной древесины связаны с увеличением степени кристалличности целлюлозы в результате модифицирования древесины, а также с формированием более жесткой пространственной сетки армирующих компонентов древесины за счет взаимодействия молекул модификаторов с гидроксильными группами у атомов углерода $C^6$ и $C^2$ глюкопиранозного кольца соседних цепей целлюлозы. Сделанные предположения подтверждаются экспериментальными данными, полученными ранее методом рентгеноструктурного анализа (степень кристалличности у нативной целлюлозы – 43,65 %, у целлюлозы, модифицированной МЭАБ – 50,11 %, у целлюлозы, модифицированной ДЭАБ – 51,12 %).

Константы скорости набухания образцов нативной древесины и модифицированной древесины определяли графическим путем по тангенсу угла наклона прямой, построенной в координатах $2{,}3\lg(\alpha_{max}/(\alpha_{max} - \alpha)) = f(\tau)$ (рисунок 5.6). Константы скорости набухания в системах «немодифицированная древесина – вода» – «древесина + МЭАБ – вода», «древесина + ДЭАБ – вода» равны 0,075; 0,061 и 0,079, соответственно.

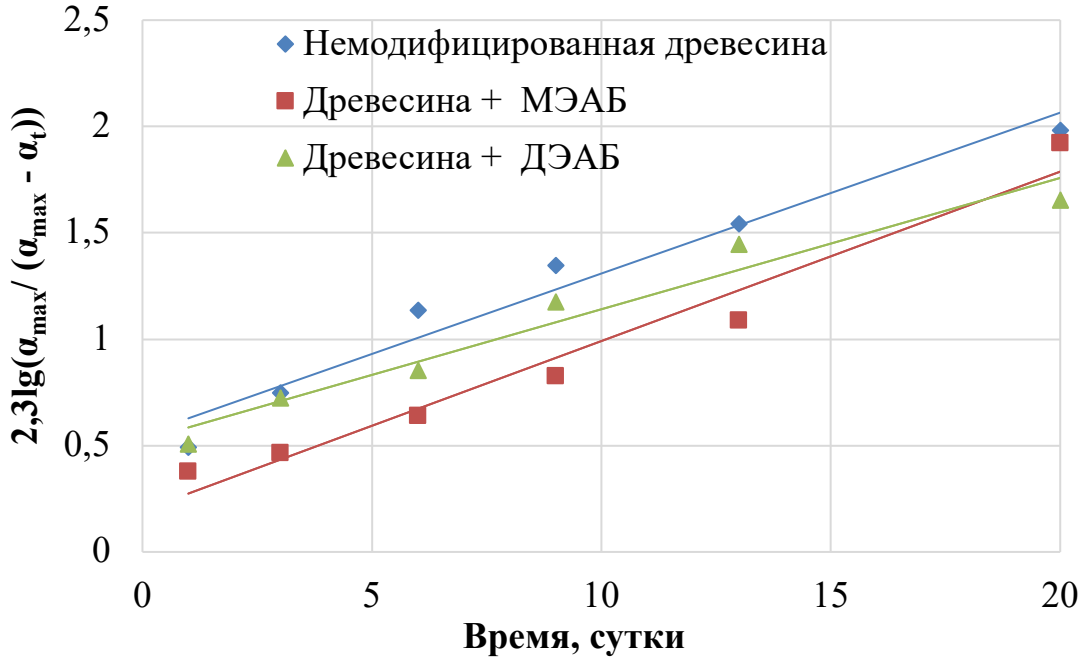



**Рисунок 5.6** – Графический способ определения константы скорости набухания образцов древесины в воде

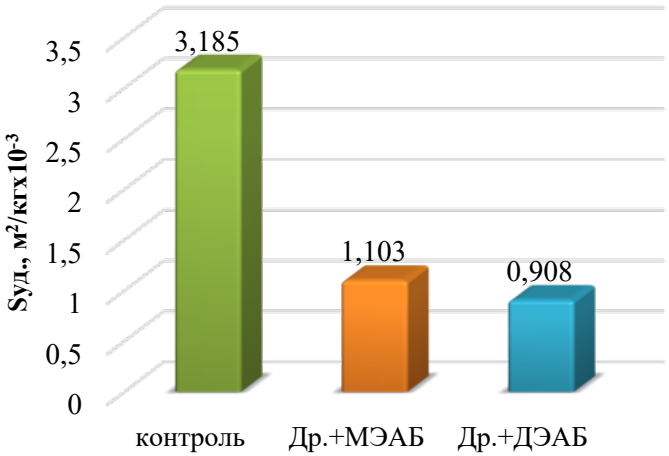



**Рисунок 5.7** – Удельная поверхность нативной и модифицированной древесины сосны

Полученные значения констант скорости набухания указывают на отсутствии прямой корреляции между скоростью набухания и предельной степенью насыщения. Константа скорости набухания древесины, модифицированной ДЭАБ выше, чем константа скорости набухания нативной древесины. Вероятно, это связано с проявлением сил капиллярной конденсации. Уменьшение удельной поверхности модифицированной древесины (рисунок 5.7) приводит к увеличению отрицательного капиллярного давления, и, как следствие, увеличивает скорость поглощения воды модифицированной древесиной.

Константа скорости набухания древесины, модифицированной МЭАБ ниже константы скорости набухания нативной древесины. Мы предполагаем, причина

этого – более высокая плотность прививки модификатора и его способность реагировать с соседними макромолекулами целлюлозы, что увеличивает упорядоченность структуры и создает дополнительные стерические барьеры для проникновения молекул воды в объем древесного композита.

Для оптимизации концентрации используемых модификаторов определили равновесные степени набухания для образцов древесины, модифицированных 10 % - и 30 % -ными растворами МЭАБ и ДЭАБ. Из полученных экспериментальные данных (таблица 5.3, рисунок 5.8) видно, что:

1) с уменьшением концентрации модификаторов способность модифицированной древесины к набуханию увеличивается;

2) равновесная степень набухания у всех образцов модифицированной древесины ниже, чем у нативной;

3) для образцов древесины, модифицированной МЭАБ значения равновесной степени набухания ниже, чем для образцов древесины, модифицированной ДЭАБ.

Эти наблюдения могут быть связаны с более низкой реакционной способностью молекул ДЭАБ в реакциях модифицирования компонентов ЛУК древесины.

С уменьшением концентрации МЭАБ константа скорости набухания модифицированной древесины увеличивается (рисунок 5.9). Вероятно, это связано с меньшей плотностью прививки МЭАБ и, соответственно, с меньшим влиянием модификатора на кристаллическую структуру углеводов древесного композита.

Для образцов древесины, модифицированной ДЭАБ, с увеличением концентрации модификатора константа скорости набухания также уменьшается (рисунок 5.10). Однако при всех значениях концентрации модификатора константа скорости набухания нативной древесины ниже, чем у модифицированных образцов. Возможно, это связано с особенностями строения молекул ДЭАБ. Привитие объемных молекул модификатора к первичным центрам сорбции древесины, создает благоприятные условия для формирования второго и последующего адсорбционных слоев воды.

Таким образом, обобщая полученные результаты оценки набухания древесины после ее модифицирования можно сделать следующие выводы. Способность древесины к набуханию определяется полимерным строением ее основных компо-

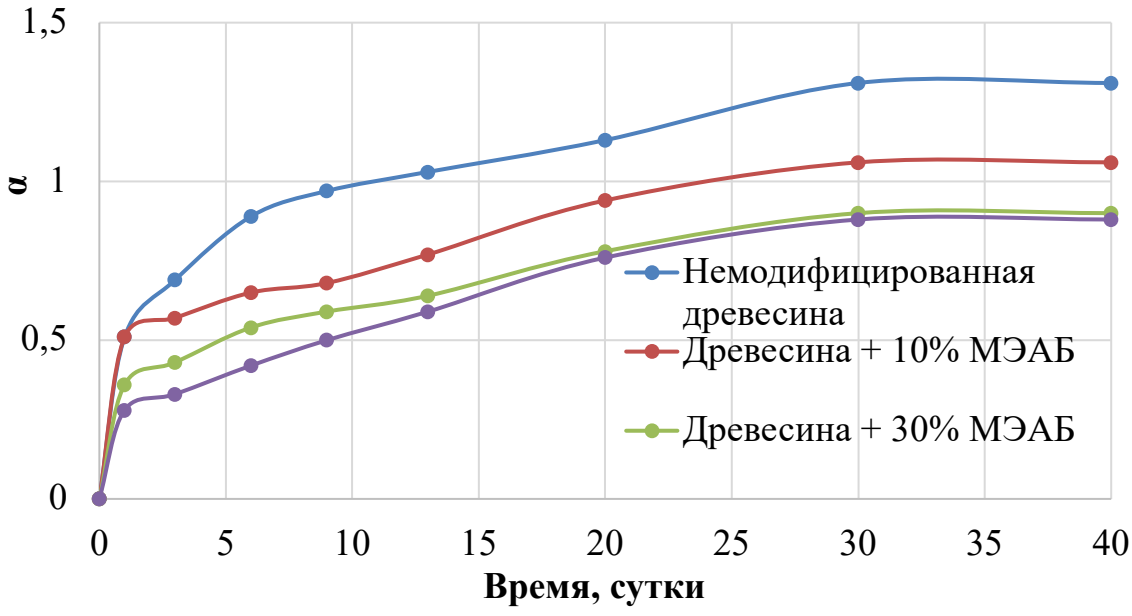
нентов. Модифицирование древесины водными растворами БАС приводит к снижению равновесной степени набухания. Наиболее эффективными являются 50 % растворы модификаторов.

**Таблица 5.3 –** Экспериментальные данные и рассчитанные величины для образцов древесины, модифицированной 10 % и 30 % растворами модификаторов

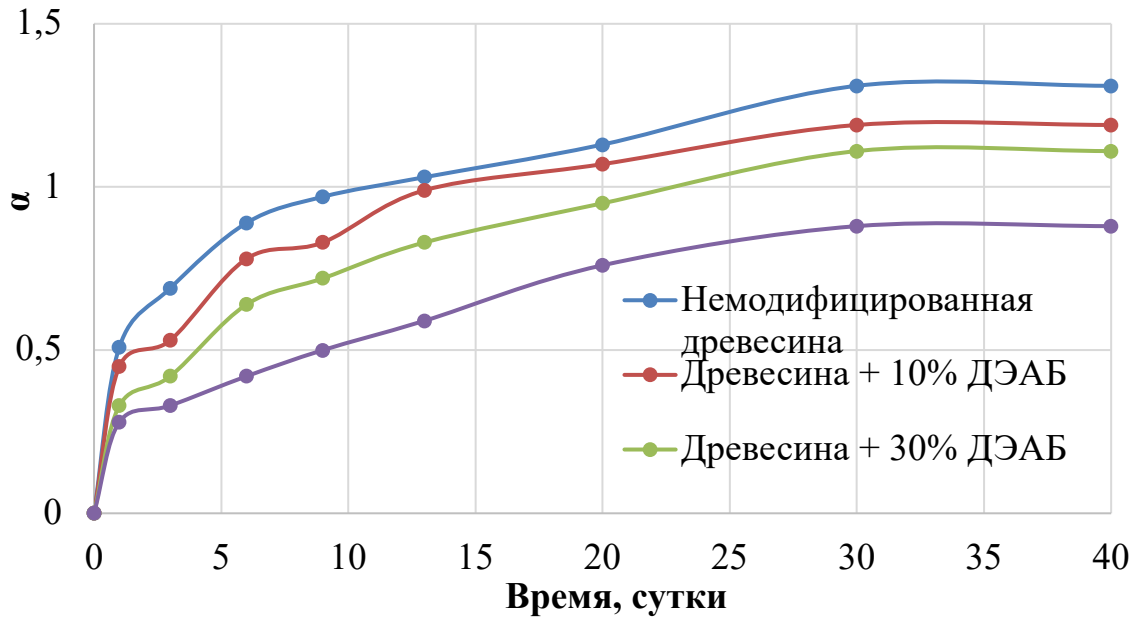
| Время набухания, t (сут.) | α | 2,3lg ($\alpha_{max}$ / ($\alpha_{max}$ – α)) | Время набухания, t (сут.) | α | 2,3lg ($\alpha_{max}$ / ($\alpha_{max}$ – α)) |
|---|---|---|---|---|---|
| Древесина + МЭАБ | | | | | |
| 10 % раствор | | | 30 % раствор | | |
| 0 | 0 | – | 0 | – | – |
| 1 | 0,51 | 0,66 | 1 | 0,36 | 0,51 |
| 3 | 0,57 | 0,77 | 3 | 0,43 | 0,65 |
| 6 | 0,65 | 0,95 | 6 | 0,54 | 0,92 |
| 9 | 0,68 | 1,02 | 9 | 0,59 | 1,06 |
| 13 | 0,77 | 1,29 | 13 | 0,64 | 1,24 |
| 20 | 0,94 | 2,18 | 20 | 0,78 | 2,01 |
| 30 | 1,06 | – | 30 | 0,9 | – |
| 40 | 1,06 | – | 40 | 0,9 | – |
| Древесина + ДЭАБ | | | | | |
| 10 % раствор | | | 30 % раствор | | |
| 0 | – | – | 0 | 0 | – |
| 1 | 0,45 | 0,47 | 1 | 0,33 | 0,35 |
| 3 | 0,53 | 0,59 | 3 | 0,42 | 0,47 |
| 6 | 0,78 | 1,06 | 6 | 0,64 | 0,55 |
| 9 | 0,83 | 1,19 | 9 | 0,72 | 1,04 |
| 13 | 0,99 | 1,78 | 13 | 0,83 | 1,38 |
| 20 | 1,07 | 2,29 | 20 | 0,95 | 1,94 |
| 30 | 1,19 | – | 30 | 1,11 | – |
| 40 | 1,19 | – | 40 | 1,11 | – |

Константы скорости набухания зависят от природы и концентрации модификаторов. Наблюдается общая тенденция – с увеличением концентрации модификаторов – константы скорости набухания модифицированной древесины уменьшаются. Константы скорости набухания древесины, модифицированной МЭАБ, ниже

или находятся на уровне значения константы скорости набухания нативной древесины. Вероятной причиной является существенное влияние модификатора на надмолекулярную структуру целлюлозы. Константы скорости набухания древесины, модифицированной ДЭАБ, выше значения константы скорости набухания нативной древесины, что, может быть связано с отсутствием стерических затруднений при «диполь-дипольном» взаимодействии молекул воды с вторичными центрами сорбции древесины.




*а)*




*б)*

**Рисунок 5.8** – Кинетические кривые набухания

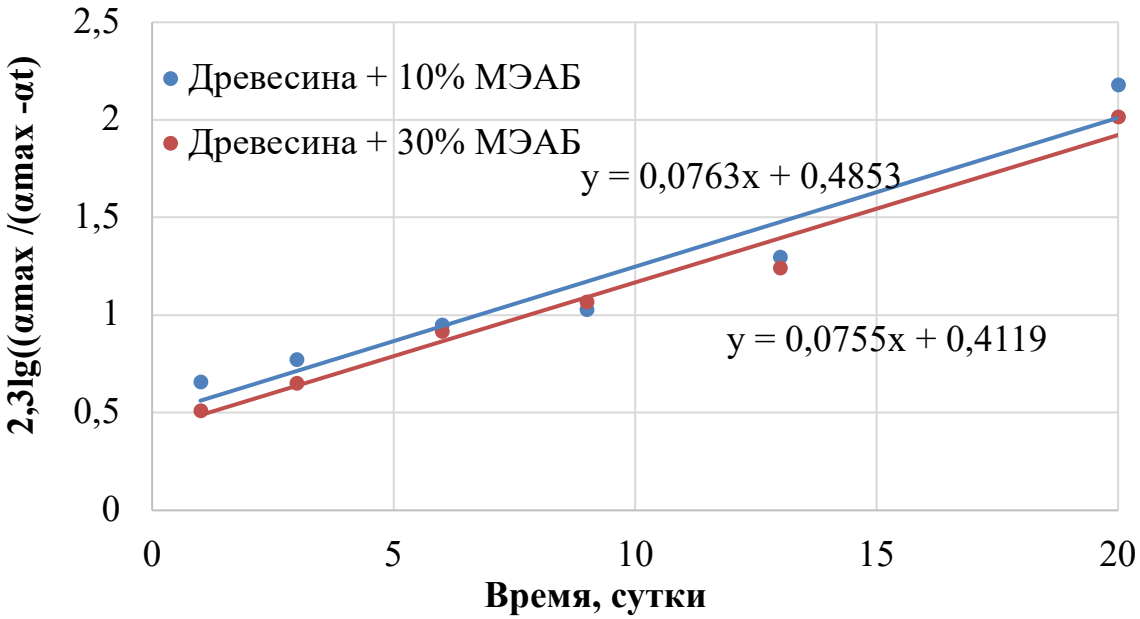



**Рисунок 5.9** – Определение констант скорости набухания модифицированной древесины в воде графическим способом (модификатор – МЭАБ)

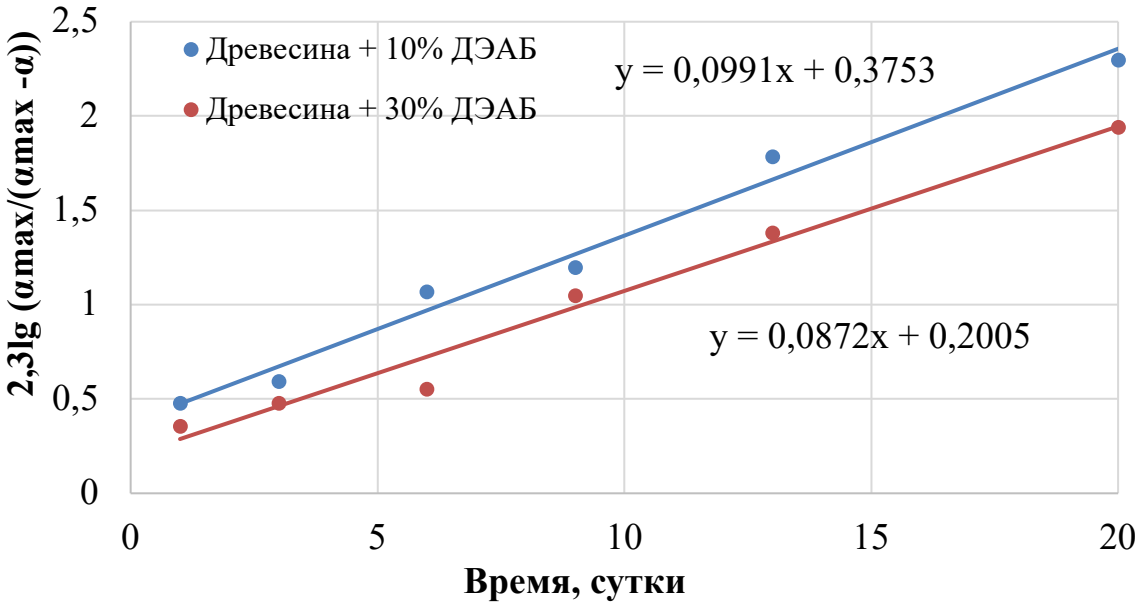



**Рисунок 5.10** – Определение констант скорости набухания модифицированной древесины в воде графическим способом (модификатор – ДЭАБ)

***Сравнительная оценка кинетики набухания модифицированной древесины различных пород.***[20] С целью проверки идентичности выявленного характера

[20] Данные, представленные в подразделе, отражены в работе: Котлярова И.А., **Степина И.В.** Влияние моноэтаноламин(N→B)тригидроксибората на кинетику набухания древесины различных пород // Вестник Технологического университета. 2018. Т. 21. № 6. С. 87-91.

влияния на процесс набухания модифицирования ЭОС древесины сосны и древесины иных пород и установления обобщенного механизма, на следующем этапе работы был расширен спектр анализируемых образцов, учитывая разную способность древесины различных пород поглощать свободную воду. Для этого в качестве модифицирующего состава был использован 50 % -ный водный раствор моноэтаноламин(N→B)бората (далее МЭАБ), показавший наибольшую эффективность в снижении скорости набухания древесины сосны, в качестве объектов модифицирования – древесина сосны, дуба и березы, имеющие широкое применение в не только в строительстве, но и других отраслях.

В качестве объектов исследования использовали образцы древесины сосны, березы и дуба в форме прямоугольной призмы с основанием 20×20 мм и высотой вдоль волокон 10 мм. Раствор модификатора наносили на поверхность древесины кистью, расход составлял 150 г/м$^2$. Модифицированные образцы высушивали при комнатной температуре до постоянной массы. Затем образцы погружали в воду и оценивали степень их набухания весовым методом в течение 50 суток до достижения равновесной (максимальной) степени набухания. Степень и кинетику набухания рассчитывали по формулам 5.1–5.3, описанным выше.

На начальном этапе была проведена оценка набухания образцов нативной древесины. Сопоставление полученных кривых набухания нативной древесины (рисунок 5.11) указывает на схожий и традиционный характер зависимостей $\alpha(\tau)$ для исследуемых древесных пород: активность процесса набухания постепенно замедляется и выходит на плато. Это согласуется с литературными данными о существовании двух типов центров сорбции (ЦС) в древесине с разными энергиями связи: первичных (ЦС целлюлозы) и вторичных (ЦС первого и последующего слоев воды) [513, 514]. Активное поглощение воды осуществляется первичными ЦС, при этом молекулы воды оказываются непосредственно связанными с –ОН группами аморфных областей целлюлозы. Данный процесс – экзотермический. Он приводит к существенному снижению общей энергии системы «вода – целлюлоза» за счет выделения теплоты сорбции. Древесина на этом этапе набухает быстро. Формирование и удержание второго и последующего адсорбционных слоев происходит за счет диполь-дипольного взаимодействия между молекулами воды. Эти

процессы связаны с выделением обычной теплоты разбавления, что наряду с возрастающей ролью энтропийного фактора ограничивает скорость адсорбционных процессов и лимитирует количество поглощенной воды. Набухание древесины замедляется, и кривая сорбции выходит на плато. Следовательно, чем больше доступных первичных ЦС, тем больше величина равновесной степени набухания.

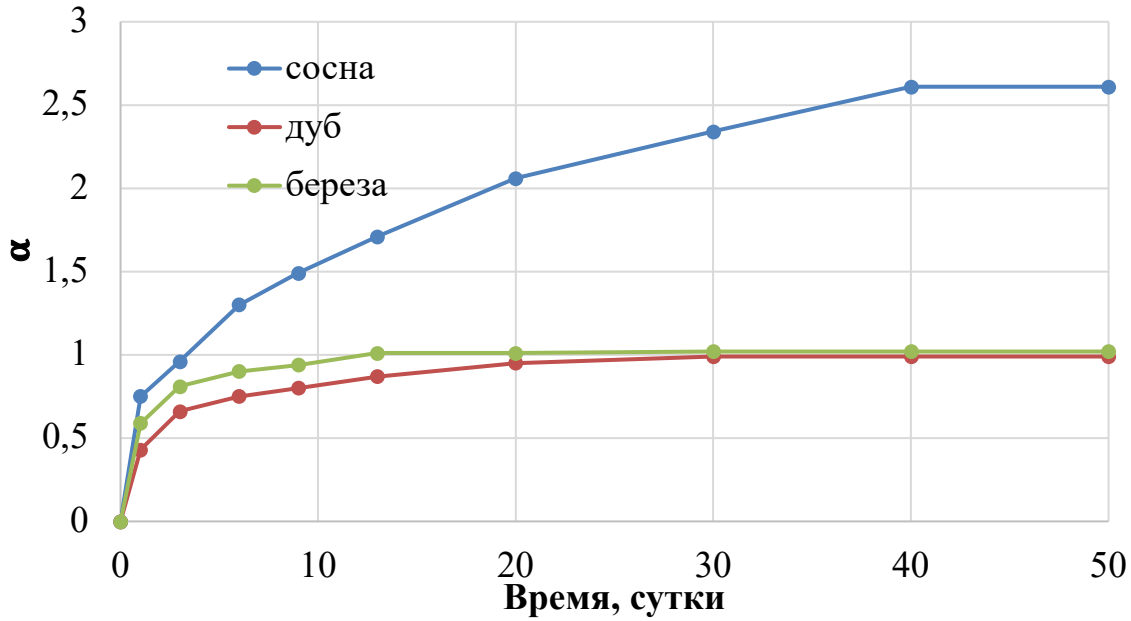



**Рисунок 5.11** – Кинетические кривые набухания нативной древесины различных пород древесины

Максимальное значение равновесной степени набухания характерно для древесины сосны (α = 2,61), минимальное – для древесины дуба (α = 0,99). Учитывая особенности строения древесины этих пород, можно предположить, что существует прямая корреляция между количеством мелких пор и способностью древесины к набуханию. Так, древесина сосны имеет простое пористое строение. Основные структурные элементы сосны, участвующие в поглощение воды – поры, расположенные на стенках ранних трахеид[21] (доля ранних трахеид (~39,8 мкм) – 67,5 %) [559].

Древесина березы, относящаяся к рассеянно-сосудистым породам, отличается более сложным строением. Мелкие сосуды (~71,2 мкм) березы располагаются

[21] Ранние трахеиды – это клетки древесины, формирующиеся в начале вегетационного периода, характеризуются тонкими стенками и широкими полостями, что обеспечивает эффективную проводящую функцию (транспорт воды и минеральных веществ) и делает их менее прочными.

равномерно или собраны в небольшие радиальные группы по два-три. Сосуды занимают 24,5 % объема древесины [559].

Дуб имеет пористую структуру с ярко выраженными крупными сосудами (кольцесосудистая порода). Мелкие сосуды (~ 44,4 мкм) занимают 10,9 % объема древесины, крупные (293,0 мкм) – 7,6 % [559].

Чем больше мелких пор в структуре древесины, тем выше значения величины удельной поверхности и больше первичных ЦС доступно для молекул воды. Следовательно, поглощение древесиной воды и ее набухание зависит от пористого объема. Пористый объем определяет плотность древесины. Это позволяет качественно сравнивать способность к набуханию различных древесных пород, зная значения плотностей их древесины (средняя плотность древесины сосны – 0,52 кг/м$^3$, березы – 0,65 кг/м$^3$, дуба – 0,69 кг/м$^3$) [560].

Интересно отметить, что значения равновесной степени набухания древесины дуба и березы в конце эксперимента практически равны (α(дуба) = 0,99, α(березы) = 1,02), хотя пористость дуба ниже, чем березы. Это наблюдение может быть связано с проявлением сил капиллярной конденсации. В частности, отрицательное капиллярное давление в мелких сосудах дуба способствует проникновению молекул воды во внутренние аморфные области целлюлозы, формируя там систему «непостоянных» микрокапилляров, увеличивающих внутреннюю удельную поверхность [509, 514].

Модифицирование древесины исследуемых древесных пород 50 % -ным водным раствором МЭТБ (таблица 5.4) приводит к равновесной степени набухания у образцов древесины сосны (на 24,5 %) и березы (на 22,5 %). Равновесная степень набухания у модифицированных образцов дуба практически остается на уровне исходного, немодифицированного материала (уменьшается на 4 %) (рисунок 5.12).

Наблюдаемое уменьшение равновесной степени набухания у образцов сосны и березы вероятно связано с тем, что молекулы МЭАБ химически взаимодействуют с первичными спиртовыми ОН-группами $C_6$ аморфных областей целлюлозы, уменьшая при этом число стерически доступных первичных центров сорбции для воды. Модифицирование поверхности образцов дуба водным раствором модификатора не влечет за собой заметного уменьшения равновесной степени набухания,

вероятно плотность древесного материала дуба и особенности его строения создают стерические затруднения для процесса модифицирования, что приводит к низкой плотности прививки модификатора *β*.

**Таблица 5.4** – Экспериментальные данные и рассчитанные величины для образцов модифицированной 50 % -ным водным раствором МЭАБ и нативной древесины сосны, дуба, березы

| Время набухания, τ (сут) | α | β | α | β |
|---|---|---|---|---|
| | нативная | | модифицированная | |
| Древесина сосны | | | | |
| 0 | 0 | – | 0 | – |
| 1 | 0,75 | 0,34 | 0,55 | 0,45 |
| 3 | 0,96 | 0,46 | 0,78 | 0,73 |
| 6 | 1,3 | 0,69 | 0,92 | 0,94 |
| 9 | 1,49 | 0,845 | 1,03 | 1,14 |
| 13 | 1,71 | 1,06 | 1,20 | 1,58 |
| 20 | 2,06 | 1,555 | 1,36 | 2,31 |
| 30 | 2,34 | 2,27 | 1,47 | 3,3 |
| 40 | 2,61 | – | 1,51 | – |
| 50 | 2,61 | – | 1,51 | – |
| Константа скорости набухания (Δ = 0,032) | 0,097 | | 0,065 | |
| Древесина дуба | | | | |
| 0 | 0 | — | 0 | – |
| 1 | 0,43 | 0,57 | 0,35 | 0,46 |
| 3 | 0,66 | 1,09 | 0,52 | 0,79 |
| 6 | 0,75 | 1,415 | 0,63 | 1,09 |
| 9 | 0,80 | 1,65 | 0,66 | 1,185 |
| 13 | 0,87 | 2,11 | 0,76 | 1,61 |
| 20 | 0,95 | 3,21 | 0,90 | 2,94 |
| 30 | 0,99 | – | 0,95 | 3,6 |
| 40 | 0,99 | – | 0,98 | – |
| 50 | 0,99 | – | 0,98 | – |

| Время набухания, τ (сут) | α | β | α | β |
|---|---|---|---|---|
| | нативная | | модифицированная | |
| Константа скорости набухания (Δ = 0,018) | 0,129 | | 0,111 | |
| Древесина березы | | | | |
| 0 | 0 | – | 0 | – |
| 1 | 0,59 | 0,86 | 0,55 | 0,52 |
| 3 | 0,81 | 1,58 | 0,66 | 1,28 |
| 6 | 0,90 | 2,14 | 0,71 | 2,03 |
| 9 | 0,94 | 2,54 | 0,74 | 2,72 |
| 13 | 1,01 | 4,62 | 0,75 | 3,63 |
| 20 | 1,01 | 4,62 | 0,75 | 4,325 |
| 30 | 1,02 | – | 0,75 | 4,325 |
| 40 | 1,02 | – | 0,76 | – |
| 50 | 1,02 | – | 0,76 | – |
| Константа скорости набухания (Δ = 0,111) | 0.211 | | 0.100 | |

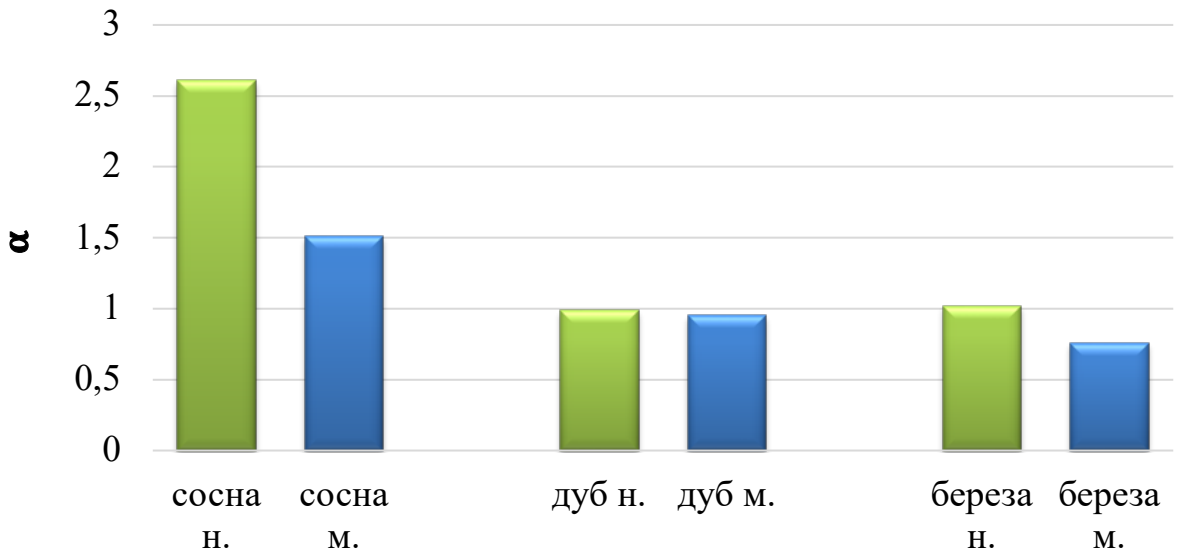



**Рисунок 5.12** – Равновесная степень набухания (α)
для образцов модифицированной (м.) и нативной (н.) древесины различных пород

Анализ констант скорости набухания (рисунки 5.13) показал, что для всех

модифицированных образцов прослеживается общая тенденция – снижение скорости поглощения воды и скорости набухания по сравнению с немодифицированными образцами. Причем, влияние на скорость набухания модификатора коррелирует с его влиянием на равновесную степень набухания. Для древесины дуба модифицирование МЭАБ незначительно снижает равновесную степень набухания и в меньшей степени снижает скорость набухания относительно модифицированных образцов сосны и березы.

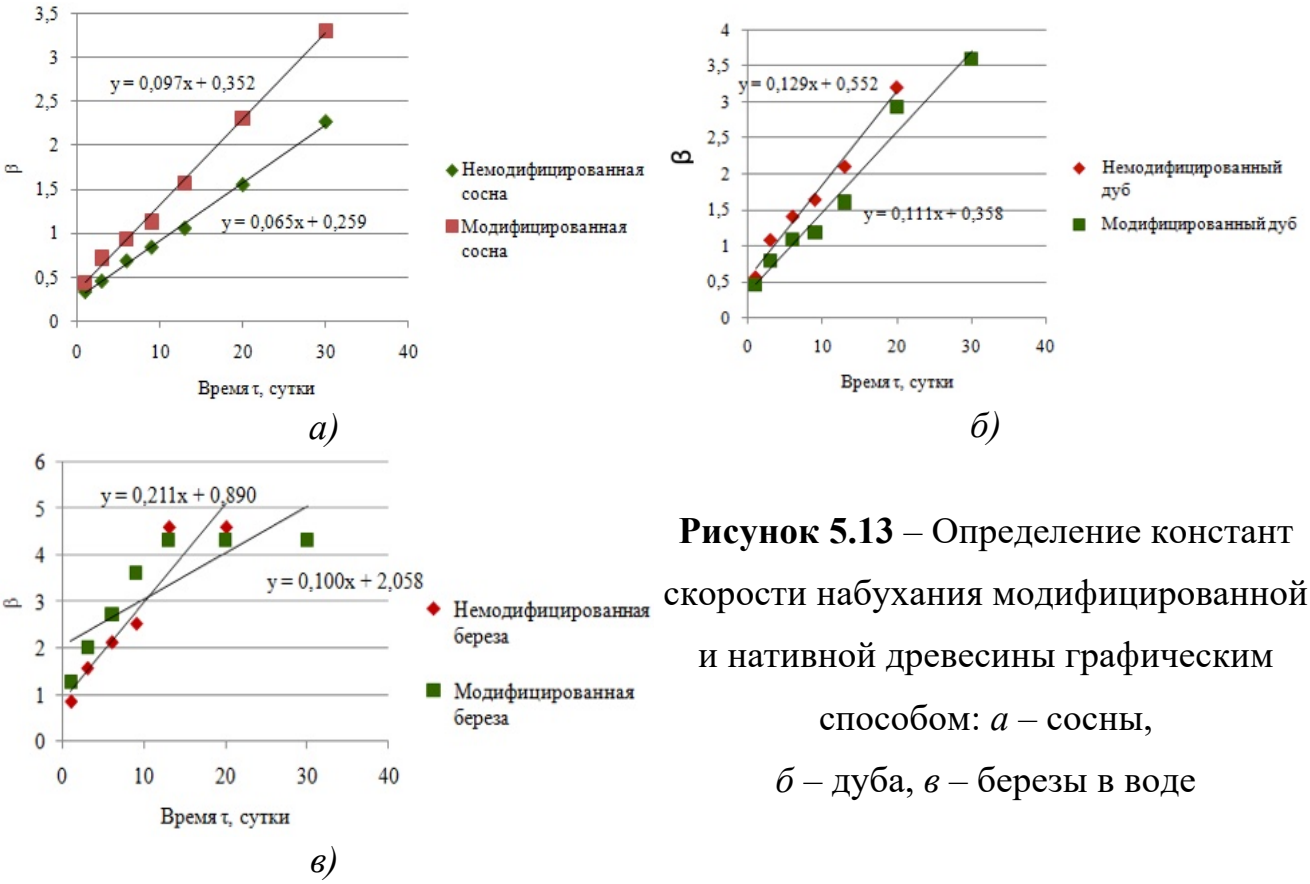



**Рисунок 5.13** – Определение констант скорости набухания модифицированной и нативной древесины графическим способом: *а* – сосны, *б* – дуба, *в* – березы в воде

Рассчитанные значения констант скоростей набухания в системах «нативная древесина сосны – вода» – «модифицированная древесина сосны – вода» соответственно равны 0,097 и 0,065 (Δ = 0,032); «нативная древесина дуба – вода» – «модифицированная древесина дуба – вода» соответственно равны 0,129 и 0,111 (Δ = 0,018); «немодифицированная древесина березы – вода» – «модифицированная древесина березы – вода» соответственно равны 0.211 и 0.100 (Δ = 0,111). Снижение скорости набухания при контакте модифицированной древесины с водой способствует более равномерному набуханию древесины, что способствует меньшему ее короблению при высыхании.

Таким образом, модифицирование древесины сосны, дуба и березы 50 % -ным водным раствором МЭАБ приводит к снижению равновесной степени набухания. Эффективность модифицирования зависит от плотности древесного материала и уменьшается в направлении: древесина сосны → древесина березы → древесина дуба. При модифицировании МЭАБ древесины сосны, дуба и березы уменьшается константа скорости набухания по сравнению с константой скорости набухания для немодифицированных образцов.

Исследование ***прочности*** древесины сосны при сжатии вдоль волокон, ГОСТ 16483.10-73 «Древесина. Методы определения предела прочности при сжатии вдоль волокон» и при статическом трехточечном изгибе, ГОСТ 16483.3-84 «Древесина. Метод определения предела прочности при статическом изгибе» проводилось на стандартных образцах, предварительно поверхностно модифицированных путем погружения в растворы ФОС и КОС. Модифицирование образцов БАС осуществляли методом кистевого нанесения 10, 30 и 50 % -ными водными растворами МЭАБ и ДЭАБ. Расход модификаторов составлял 150 г/м$^2$. Далее образцы высушивали на воздухе до постоянной массы [54].

Из полученных экспериментальных данных (таблица 5.5) видно, что поверхностное модифицирование древесины разработанными ФОС и КОС, а также последовательное модифицирование ФОС+КОС не оказывает заметного влияния на прочностные характеристики древесины. Это характерно и для величин прочности при сжатии вдоль волокон, и для величин прочности при статическом изгибе.

При одностадийной поверхностной обработке древесины раствором ДМФ наблюдается незначительное снижение прочности (~ на 3 %), что можно объяснить кислотной природой молекул модификатора, и, вследствие этого – частичным гидролизом компонентов ЛУК на поверхности древесины. При одностадийной поверхностной обработке древесины ПЭГС и ТЭС прочность несколько увеличивается, что объясняется отсутствием кислотного гидролиза и созданием пленки на поверхности древесины. Обработка древесины раствором ПМСН, имеющим щелочную реакцию среды, приводит к незначительному снижению прочностных показателей (~ на 3 %), что можно объяснить протеканием щелочного гидролиза компонентов ЛУК на поверхности древесины. Во всех остальных случаях прирост составляет ~ 3,5–10,3 %. Колебания прочности находятся в пределах погрешности

эксперимента, вследствие чего ими можно пренебречь [54].

**Таблица 5.5** – Прочность* поверхностно модифицированной древесины

| № п/п | Вид модификатора | $R_{сж. вдоль волокон}$, МПа | $R_{при стат. изгибе}$, МПа |
|---|---|---|---|
| 1 | Контроль | 43,5 | 68,6 |
| 2 | ДМФ | 42,3 | 68,0 |
| 3 | ТИТ | 43,8 | 68,5 |
| 4 | ПЭГС | 44,2 | 71,7 |
| 5 | ТЭС | 48,5 | 71,9 |
| 6 | ПМСН | 42,4 | 68,0 |
| 7 | ДМФ+ПЭГС | 45,4 | 72,0 |
| 8 | ДМФ+ТЭС | 45,7 | 69,5 |
| 9 | ДМФ+ПМСН | 43,0 | 69,0 |
| 10 | ТИТ+ПЭГС | 46,1 | 69,1 |

** Средние значения прочности для каждой серии, состоящей из шести образцов*

Из представленных экспериментальных данных (таблица 5.6), видно, что поверхностное модифицирование древесины БАС несколько снижает показатели механической прочности древесины. Это характерно и для величин прочности при сжатии вдоль волокон, и для величин прочности при статическом изгибе. Вероятно, это связано с частичным гидролизом гемицеллюлоз под действием щелочной среды, создаваемой модификаторами [545].

**Таблица 5.6 –** Прочность поверхностно модифицированной древесины при сжатии вдоль волокон и статическом изгибе [54]

| Концентрация модификаторов | $R_{сж. вдоль волокон}$ [1], МПа | $R_{при стат. изгибе}$ [2], МПа |
|---|---|---|
| МЭАБ | | |
| 10 % | 81,30 | 92,33 |
| 30 % | 81,96 | 70,00 |
| 50 % | 80,37 | 82,67 |

| Концентрация модификаторов | $R_{сж.\ вдоль\ волокон}$ [1], МПа | $R_{при\ стат.\ изгибе}$ [2], МПа |
|---|---|---|
| ДЭАБ | | |
| 10 % | 81,50 | 84,33 |
| 30 % | 87,57 | 95,67 |
| 50 % | 75,67 | 94,00 |
| Контроль (нативная древесина) | | |
| – | 79,73 | 114,67 |

[1] Испытания проводили при температуре 18 °С и влажности 40 %;
[2] Испытания проводили при температуре 23 °С и влажности 50 %

Стоит отметить, что чем глубже мы модифицируем подложку БАС, тем ниже механическая прочность. Химическая прививка модификаторов, вероятно, вызывает частичную деструкцию лигно-углеводной матрицы или создает внутренние напряжения в клеточной стенке. Это типичный случай, когда борьба за биостойкость ведет к снижению прочности материала.

## 5.2 Стойкость модифицированных ЛЦСМ к действию плесневых и дереворазрушающих грибов[22]

Биологическая деструкция, вызываемая микроскопическими грибами, является одним из основных факторов, ограничивающих долговечность и сферу применения лигноцеллюлозных строительных материалов (ЛЦСМ) в условиях повышенной влажности. Плесневые грибы ухудшают эстетические и санитарно-гигиенические характеристики поверхностей, а дереворазрушающие грибы способны вызывать прогрессирующее разрушение клеточных стенок древесины, приводящее к критической потере прочности конструкции.

Как было установлено в предыдущем разделе, модифицирование ЭОС позволяет целенаправленно изменять физико-механические и сорбционные свойства материалов, в частности, существенно повышать их гидрофобность. Однако устойчивость модифицированной поверхности и объема материала к непосредственному

[22] Данные, представленные в подразделе, отражены в работе: **Котенева И. В.** Боразотные модификаторы для защиты древесины строительных конструкций : монография / И. В. Котенева. – Москва : Московский государственный строительный университет, 2011. – 191 с. – ISBN 978-5-7264-0512-4.

воздействию биологических агентов требует отдельного комплексного исследования. Актуальность такой оценки обусловлена необходимостью подтверждения не только физического барьерного эффекта, но и возможного биоцидного или ингибирующего действия компонентов ЭОС.

Целью настоящего раздела является экспериментальная оценка и сравнительный анализ стойкости ЛЦСМ, модифицированных различными составами ЭОС, к воздействию тест-культур плесневых и дереворазрушающих грибов. В рамках данной цели предстоит решить следующие задачи:

1. Провести лабораторные испытания образцов в соответствии со стандартными методиками на заражение агрессивными культурами грибов.

2. Количественно оценить степень биоповреждения по ключевому показателю – интенсивности роста мицелия на поверхности.

3. Установить корреляцию между эффективностью защиты от биокоррозии, составом примененного модификатора (ФОС, КОС, БАС) и ранее изученными свойствами материала, такими как гидрофобность и равновесная влажность.

4. Определить наиболее эффективные композиции ЭОС, обеспечивающие долговечную биозащиту ЛЦСМ.

Результаты данного раздела позволят сделать вывод об уровне эксплуатационной надежности модифицированных материалов в биологически агрессивной среде и заложат основу для разработки научно обоснованных рекомендаций по их применению в строительстве и реставрации.

***Описание метода.*** Стойкость модифицированных ЛЦСМ к действию плесневых и дереворазрушающих грибов оценивали по методике, описанной в ГОСТ 9.048-89 (п. 2.1), в соответствии с которой образцы заражали суспензией с концентрацией 1–2 млн/мл спор грибов *Aspergillus niger* van Tieghem, *Aspergillus terreus* Thom, *Aureobasidium pullulans* (de Bary) Arnaud, *Paecilomyces variori* Bainier, *Penicillium funiculosum* Thom, *Penicillium ochro-chloron* Biourge, *Scopulariopsis brevicaulis* Bainier, *Trichoderma viride* Pers. Ex Fr. Дополнительно в суспензию были введены споры дереворазрушающих грибов *Serpula lacrimans* ВКМ-465 и *Antrodia sinuosa* ВКМ F-1741. Контролем служили образцы нативной древесины. Образцы, зараженные вышеуказанной суспензией грибов, помещали в открытой чашке

Петри в эксикатор и выдерживали в условиях, оптимальных для роста грибов: температуре 27–28 °С и влажности 98 % в течение 28 суток. Промежуточные осмотры образцов (визуально и с микрокопированием при увеличении ×60) проводили через каждые 14 суток.

По окончанию испытаний оценивали стадию развития грибов в баллах по 5-ти бальной системе (ГОСТ 9.048-89):

«0» баллов – абсолютно чистые образцы, отсутствие проросших конидий и развития колоний (визуально и под микроскоп);

«1» балл – визуально чистые образцы, под микроскопом видны лишь мелкие очаги мицелия в виде отдельных пятен, спороношение отсутствует;

«2» балла – поверхностное развитие мицелия в виде многочисленных пятен, спороношение отсутствует;

«3» балла – обильное разрастание мицелия по поверхности образца, начало спороношения;

«4» балла – при визуальном осмотре отчетливо виден сплошной рост мицелия и спороношение;

«5» баллов – глубокое поражение мицелием всей площади образца при интенсивном спороношении.

Данные таблиц 5.7–5.9 позволяют выстроить четкую иерархию систем модифицирования по их способности подавлять рост грибов, включая плесневые и дереворазрушающие виды [54, 404, 489].

Максимальная защита (0 баллов, 0% поражения) достигается исключительно при комбинировании фосфорорганических соединений (ФОС) – ДМФ, ТХЭФ, ТИТ со строго определенными кремнийорганическими соединениями (КОС) – ПЭГС и МТБС. Составы ДМФ+ПЭГС, ДМФ+МТБС, ТИТ+ПЭГС, ТИТ+МТБС, ТХЭФ+ПЭГС, ТХЭФ+МТБС создают на поверхности древесины среду, абсолютно непригодную для закрепления и развития даже наименее агрессивных плесневых грибов. Это высшая степень защиты.

Промежуточная, недостаточная защита (1 балл, поражение 3–15%) характерна для следующих вариантов модифицирования. Применение КОС без предварительной обработки ФОС (ПЭГС, ТЭС, МТБС – по 1 баллу, ПМСН – 2 балла). Это

доказывает, что сами по себе КОС не могут обеспечить надежный барьер. Использование ТКФ в любых комбинациях (ТКФ+ПЭГС, ТКФ+ТЭС, ТКФ+МТБС). ТКФ изначально показывает себя как слабый модификатор-прекурсор. Комбинации эффективных ФОС (ДМФ, ТИТ, ТХЭФ) с ТЭС (тетраэтоксисиланом). Несмотря на высокую активность ФОС, пара с ТЭС дает лишь 1 балл с площадью поражения 3%. Это указывает на то, что ТЭС, образуя плотную, но, вероятно, более гидрофильную или микротрещиноватую силикатную сетку, не способен удержать уровень защиты, заданный ФОС.

**Таблица 5.7** – Результаты испытаний модифицированной древесины на грибостойкость по ГОСТ 9.048-89

| Стадия развития грибов, баллы | Состояние поверхности | Вид модификатора |
|---|---|---|
| 0 | Роста грибов нет | ДМФ, ДМФ+ПЭГС, ДМФ+МТБС, ТИТ+ПЭГС, ТИТ+МТБС, ТХЭФ, ТХЭФ+ПЭГС, ТХЭФ+МТБС |
| 1 | Визуально чистая, под микроскопом видны отдельные очаги мицелия | ДМФ+ТЭС, ДМФ+ПМСН, ТИТ, ТИТ+ТЭС, ТХЭФ+ТЭС, ТХЭФ+ПМСН, ТКФ, ТКФ+ПЭГС, ТКФ+ТЭС, ТКФ+МТБС, ПЭГС, ТЭС, МТБС |
| 2 | Мицелий покрывает 5 % поверхности | ТИТ+ПМСН, ТКФ+ПМСН, ПМСН |
| 5 | Мицелий покрывает более 50 % поверхности | Незащищенная древесина |

Низкая защита (2 балла, ~20% поражения) – неизменный результат для всех комбинаций, включающих ПМСН. Даже высокоэффективный ДМФ не компенсирует слабость этого КОС. ПМСН, очевидно, не формирует сплошного биоцидного или блокирующего покрытия, оставляя уязвимые зоны.

Наиболее уязвима (5 баллов, >50% поражения) незащищенная древесина, где процесс биокоррозии идет беспрепятственно.

**Таблица 5.8** – Результаты исследований антисептических свойств модифицирующих составов луночным методом

| № п/п | Вид модификатора | Радиус стерильной зоны, см | Процент защиты, % |
|---|---|---|---|
| 1 | – | 0 | 0 |
| 2 | ДМФ | 5,0 | 100 |
| 3 | ТХЭФ | 4,5 | 90 |
| 4 | ТИТ | 3,0 | 70 |
| 5 | ПЭГС | 2,5 | 50 |
| 6 | ТЭС | 2,5 | 50 |
| 7 | МТБС | 3,0 | 70 |
| 8 | ПМСН | 1,5 | 30 |

**Таблица 5.9** – Результаты исследований антисептических свойств модифицирующих составов по ГОСТ 30028.4-93

| Средняя стадия развития грибов, баллы | Средняя площадь поражения поверхности грибами, % | Вид модификатора |
|---|---|---|
| 0 | 0 | ДМФ, ДМФ+ПЭГС, ДМФ+МТБС, ТИТ+ПЭГС, ТИТ+МТБС, ТХЭФ, ТХЭФ+ПЭГС, ТХЭФ+МТБС |
| 1 | 3 | ДМФ+ТЭС, ТИТ+ТЭС, ТХЭФ+ТЭС |
| | 5 | ТИТ, ТКФ+ПЭГС, ТКФ+ТЭС, ТКФ+МТБС |
| | 10 | ПЭГС, ТЭС, МТБС |
| | 15 | ТКФ |
| 2 | 20 | ДМФ+ПМСН, ТИТ+ПМСН, ТХЭФ+ПМСН, ТКФ+ПМСН, ПМСН |
| 5 | 50 | Незащищенная древесина |

Важное наблюдение из анализа поверхности: на образцах с оценкой 1 балл развивается мицелий только рода *Penicillium*, а дереворазрушающие виды отсутствуют. Это говорит о том, что частичная модификация создает селективный барьер: более агрессивные и специфичные к целлюлозе/лигнину грибы подавляются, но плесневые грибы, довольствующиеся минимальным органическим питанием,

находят микрозоны для роста. Полная же защита (0 баллов) означает непреодолимый барьер для всех тест-культур.

Луночный метод (таблица 5.8) дает ключ к пониманию, почему одни комбинации работают, а другие нет. Он показывает собственную фунгицидную активность каждого вещества in vitro [489, 404]. ДМФ является наиболее эффективным антисептиком (100% защиты, зона 5 см). Это объясняет, почему комбинации с ним наиболее универсальны. ТХЭФ (90%) и ТИТ (70%) также обладают высокой собственной активностью, что делает их эффективными якорными слоями.

КОС ранжируются по эффективности следующим образом: МТБС (70%) > ПЭГС (50%) = ТЭС (50%) > ПМСН (30%). При одинаковой собственной активности (50%) в составе двухстадийной системы ПЭГС в паре с ДМФ, ТИТ, ТХЭФ дает полную защиту (0 баллов), а ТЭС с теми же ФОС дает только 1 балл. Это доказывает, что механизм защиты двухстадийных систем не сводится к простой сумме антисептических свойств компонентов. Решающую роль играет структура и морфология формируемого гибридного слоя. ПЭГС может создавать более эластичное, бездефектное покрытие, которое хорошо совмещается с фосфорорганическим праймером, полностью изолируя субстрат. ТЭС же, гидролизуясь, образует жесткую, неорганическую сетку, которая может растрескиваться при сушке или не полностью блокировать поры, создавая «мостики» для плесени. ПМСН (30%) однозначно неэффективен ни соло, ни в комбинации. Его высокая молекулярная масса и инертная силоксановая цепь, вероятно, препятствуют как равномерному распределению по поверхности, так и химическому связыванию с ФОС-модифицированной древесиной, не создавая полноценного барьера [489, 404].

Переход от строгого ГОСТ 9.048 (таблица 5.7) к экспресс-методу с расширенным набором тест-культур (ГОСТ 30028.4, таблица 5.9) полностью подтвердил выявленные закономерности. Те же шесть композиций (ДМФ+ПЭГС, ДМФ+МТБС, ТИТ+ПЭГС, ТИТ+МТБС, ТХЭФ+ПЭГС, ТХЭФ+МТБС) показали нулевое развитие грибов и для агрессивных видов *Aspergillus niger, Fusarium spp*. и др. Это доказывает универсальность и надежность их защитного действия. Экспресс-метод также позволил количественно оценить площадь поражения для неэффективных составов, четко разделив их по степени деградации (3%, 5%, 10%, 15%, 20%), и подтвердив, что даже в неоптимальных составах степень поражения кратно

меньше, чем у контрольной древесины [54].

Таким образом, биозащитный эффект при поверхностном модифицировании древесины не является аддитивным, а определяется молекулярным дизайном двухслойной системы. Технология, сочетающая нанесение фосфорорганического праймера (ДМФ, ТХЭФ, ТИТ) с последующей фиксацией кремнийорганического модификатора (ПЭГС), позволяет полностью подавить биокоррозию, создавая композиционный барьер, который одновременно отравляет субстрат для ферментов грибов, физически изолирует его от спор и влаги и является химически стабильным. Выбор же менее активного ФОС (ТКФ) или неоптимального КОС (ТЭС, ПМСН) не позволяет достичь этого синергизма, что приводит лишь к частичной защите, проявляющейся в селективном подавлении дереворазрушающих грибов при сохранении роста плесневых. [54].

**Биостойкость древесины при модифицировании БАС**. По данным таблицы 5.10 контрольные образцы сосны обросли грибами на 80–85% поверхности с интенсивным спороношением. При пропитке 10%-ми растворами МЭАБ и ДЭАБ отмечено обильное развитие мицелия (3 балла). Обработка 30%-ми растворами повысила грибостойкость (2 балла). Модифицирование 50%-ми растворами обеспечило полную (100%) биостойкость к плесневым и дереворазрушающим грибам [54, 464, 561].

**Таблица 5.10** – Биостойкости образцов древесины сосны, модифицированной МЭАБ и ДЭАБ (ГОСТ 9.048-89)

| Концентрация составов, % | Шифр образца | Внешний вид после испытаний | Балл | Биостойкость, % |
|---|---|---|---|---|
| **МЭАБ** | | | | |
| 10 | 1–1 | разрастание мицелия по поверхности | 3 | 50 |
| | 1–2 | | 3 | 50 |
| | 1–3 | | 3 | 50 |
| 30 | 1–1 | поверхностное развитие мицелия | 2 | 70 |
| | 1–2 | | 2 | 70 |
| | 1–3 | | 2 | 70 |
| | 1–1 | визуально и под | 0 | 100 |

| Концентрация составов, % | Шифр образца | Внешний вид после испытаний | Балл | Биостойкость, % |
|---|---|---|---|---|
| 50 | 1–2 | микроскоп чистые | 0 | 100 |
| | 1–3 | | 0 | 100 |
| **ДЭАБ** | | | | |
| 10 | 2–1 | разрастание мицелия по поверхности | 3 | 50 |
| | 2–2 | | 3 | 50 |
| | 2–3 | | 3 | 50 |
| 30 | 2–1 | поверхностное развитие мицелия | 2 | 70 |
| | 2–2 | | 2 | 70 |
| | 2–3 | | 2 | 70 |
| 50 | 2–1 | визуально и под микроскоп чистые | 0 | 100 |
| | 2–2 | | 0 | 100 |
| | 2–3 | | 0 | 100 |
| **нативная древесина** | | | | |
| – | К–1 | 80–85 % поверхности заросло грибами | 5 | 0 |
| | К–2 | | 5 | 0 |
| | К–3 | | 5 | 0 |

Долговечность защитного действия составов напрямую зависит от концентрации модификатора и моделировалась через климатические испытания (камера Г-4), где 10 суток принудительного старения приравнивались к 1 году в умеренном климате в соответствии с ГОСТ 9.308-85 (метод 6) и ГОСТ 9.054-75 (метод 1), также использовались рекомендации, изложенные в [562]. Данные подтверждены прямыми натурными испытаниями в тропиках во Вьетнаме в течение 36 месяцев (см. Приложение В).

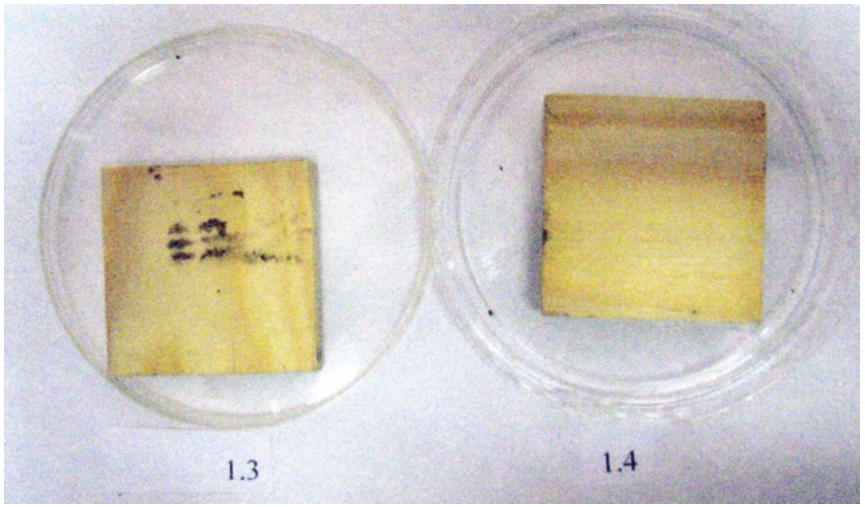
Для МЭАБ и ДЭАБ прослеживается четкая зависимость эффективности защитного действия от концентрации: 10% растворы обеспечивают минимальный уровень защиты (до 5 лет); 30% растворы демонстрируют среднюю эффективность (до 10 лет); 50% растворы показали максимальную эффективность, позволив достичь абсолютной (100%) биостойкости на срок не менее 20 лет, что подтверждено нулевым обрастанием грибами как в камере, так и в реальных условиях тропиков

(составы «Ксилостат» и «Ксилостат+»), где контрольные образцы полностью деградировали (см. Приложение В).

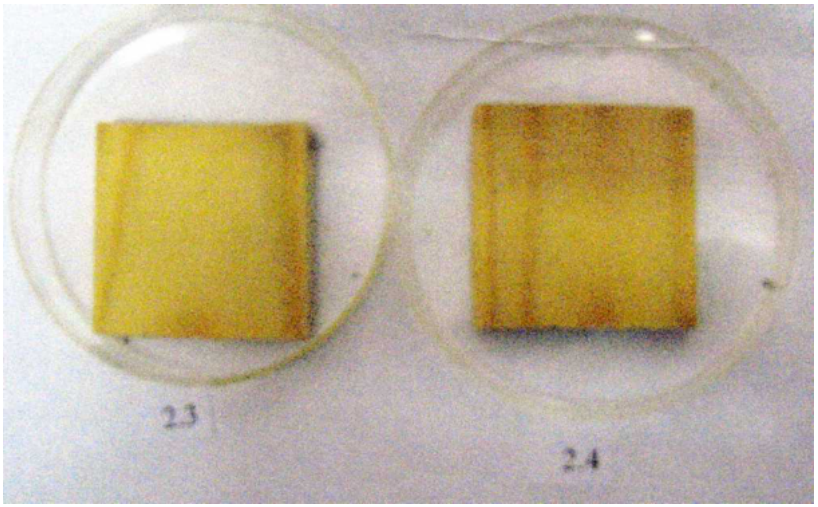
Испытания образцов древесины, пропитанных огнебиозащитными составами на основе фенилборной кислоты (МЭАФБ и ДЭАФБ) на стойкость к воздействию плесневых и дереворазрушающих грибов проводили в лаборатории тропических технологий ИПЭЭ РАН по ГОСТ 9.048-89. Из полученных данных (таблица 5.11, рисунок 5.14) видно, что контрольные непропитанные образцы древесины обросли грибами на 80–85 % поверхности; на них наблюдалось интенсивное развитие мицелия всех видов тест-культур грибов и спороношение [465]. На образцах, пропитанных опытным составом МЭАФБ, 10 % роста грибов не выявлено, биостойкость этого состава 100 %, оценена баллом «0»; на образцах, пропитанных составами МЭАФБ, 5 % и МЭАФБ, 5 % под микроскопом выявлены отдельные очаги мицелия грибов, спороношение отсутствовало; биостойкость этих составов 90 %, оценена баллом «1» [465].

**Таблица 5.11** – Результаты оценки биостойкости образцов древесины сосны, модифицированной МЭАФБ и ДЭАФБ [465]

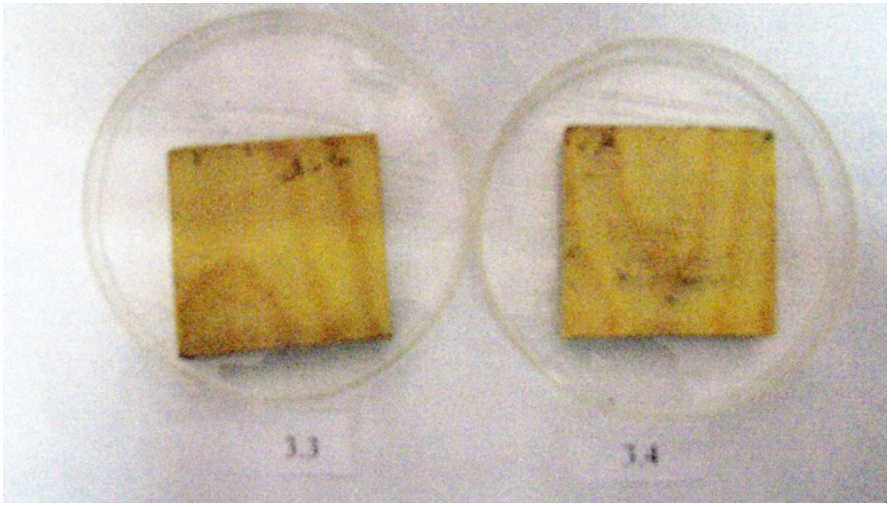
| Наименование состава | Концентрация состава, % | Шифр образца | Внешний вид после испытаний | Балл | Биостойкость, % |
|---|---|---|---|---|---|
| МЭАФБ | 5 | 1.3<br>1.4 | Под микроскопом видны мелкие очаги мицелия в виде отдельных пятен, спороношение отсутствует | 1 | 90 |
| МЭАФБ | 10 | 2.3<br>2.4 | Образцы чистые, проросших конидий и колоний грибов не выявлено | 0 | 100 |
| ДЭАФБ | 5 | 3.3<br>3.4 | Под микроскопом видны мелкие очаги мицелия в виде отдельных пятен, спороношение отсутствует | 1 | 90 |
| Контроль (без пропитки) | – | $К_3$<br>$К_4$ | 80–85 % поверхности заросло грибами | 5 | 0 |



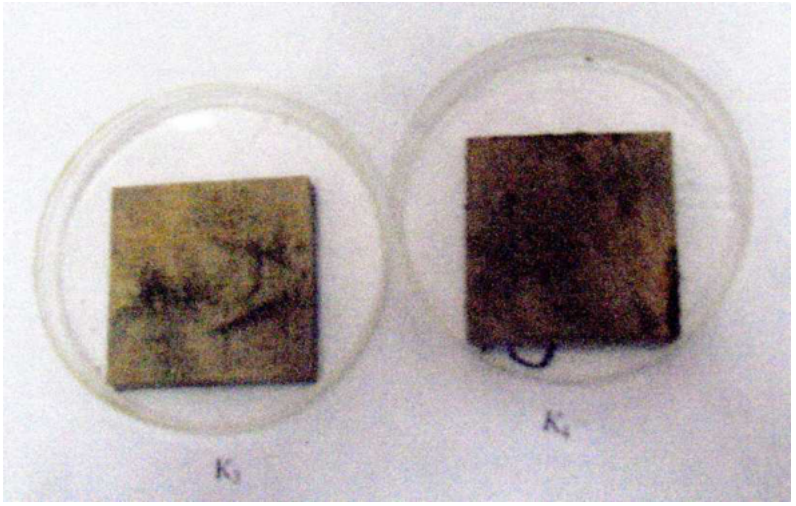
*а)*



*б)*



*в)*



*г)*

**Рисунок 5.14** – Внешний вид образцов древесины сосны в зависимости от вида пропитки после 28 суток испытаний на биостойкость по ГОСТ 9.048-89: а – МЭАФБ, 5 %; б – МЭАФБ, 10 %; в – ДЭАФБ, 5 %; г – контроль [Stepina I.V., Sidorov V.I., Klyachenkova O.A. Production of bio-resistant wood materials through the modification of wood by boron-nitrogen compounds // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – Vol. 584-586. – P. 1233-1236.

Ускоренные испытания образцов древесины, пропитанных составами на основе МЭАФБ и ДЭАФБ на долговечность защитного действия проводили в лаборатории тропических технологий ИПЭЭ РАН в аккредитованном Центре климатических испытаний (регистрационный № РОСС RU 0001.21КК04) в камере тепла и влаги Г-4 по ГОСТ 9.308-85, метод 6 и ГОСТ 9.054-75, метод 1; также использовались рекомендации, изложенные в монографии [465, 562].

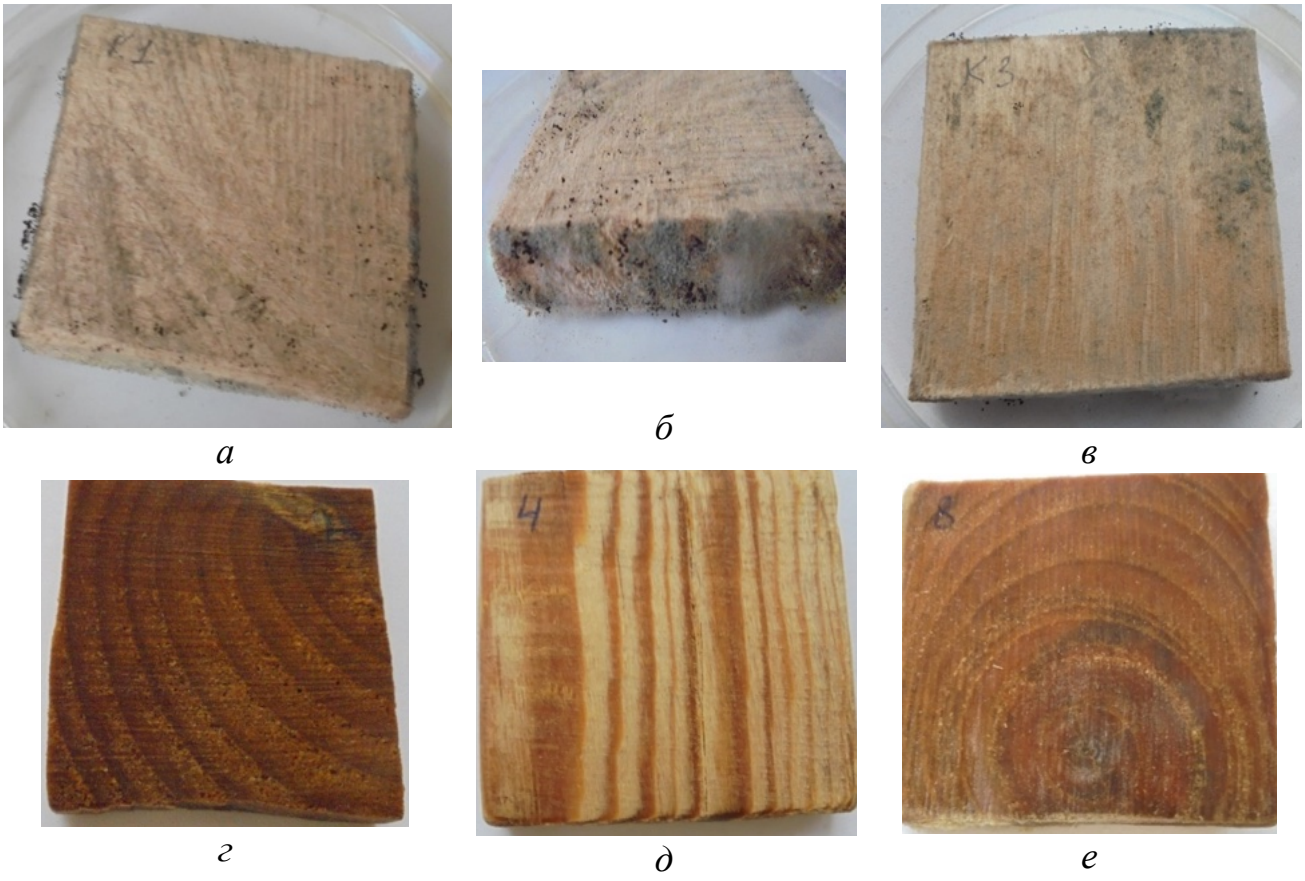
Согласно указанным документам 10 дней испытаний в камере Г-4 при температуре 36±2°С и 98 % влажности соответствуют 1 году эксплуатации в натурных условиях умеренного климата. Соответствующие условия испытаний в данной камере выдерживались [465]. Испытания показали, что за счет таких свойств как грибостойкость и атмосферостойкость долговечность защитного действия составов МЭАФБ 5 %; МЭАФБ 10 % и ДЭАФБ 5 % составляет не менее 10 лет (см. заключение в составе Приложения В).

Образцы ***лиственных пород древесины***, модифицированные 50 % -ным раствором МЭАБ также продемонстрировали полную биостойкость при испытаниях по ГОСТ 9.048-89, рисунок 5.15.

Немодифицированная древесина лиственных пород (берёзы, осины, тополя) показала высокую степень поражения плесневыми грибами после испытаний. Поверхность образцов на 80-85 % была занята мицелием и спорами, что соответствует низким показателям биостойкости (15-20 %) и высоким баллам поражения (4-5) (см. заключение в Приложении В). Это подтверждает необходимость обязательной защитной обработки данных пород при эксплуатации в условиях повышенной влажности.

При модифицировании МЭАБ визуальный и микроскопический анализ не выявил присутствия конидий или проросших спор грибов на поверхности, что соответствует 0 баллам поражения. Это свидетельствует об эффективности использованного состава в создании поверхностного барьера, полностью препятствующего развитию тестовой грибной микрофлоры. Положительный результат был достигнут для всех трёх различных по своей природе пород древесины (берёза, осина, тополь). Это указывает на то, что механизм защиты, обеспечиваемый МЭАБ, не зависит от специфики макро- и микроструктуры конкретной породы, а является общим, вероятно, основанным на создании биоцидной среды на поверхности и в

приповерхностном слое. Таким образом, модифицирование МЭАБ позволяет перевести низкостойкие лиственные породы в категорию материалов, устойчивых к биодеструкции.




*а* *б* *в*

*г* *д* *е*

**Рисунок 5.15** – Внешний вид образцов древесины в зависимости от вида пропитки после 28 суток испытаний на биостойкость по ГОСТ 9.048-89: *а* – береза немод.; *б* – осина немод.; *в* – тополь немод.; *г* – береза + МЭАБ; *д* – осина + МЭАБ; *е* – тополь + МЭАБ

Проведённые комплексные исследования биостойкости древесины, модифицированной различными типами защитных составов (ФОС, КОС, БАС и их комбинациями), позволили установить следующие закономерности.

Незащищённая древесина (контроль) характеризуется крайне низкой биостойкостью (0 %, балл 5), что подтверждает необходимость обязательного модифицирования для эксплуатации в условиях биологического поражения.

Модифицирование индивидуальными ФОС (ДМФ, ТИТ, ТКФ, ТХЭФ) показала неоднозначные результаты. Только ДМФ обеспечил полное подавление роста грибов (0 баллов), тогда как ТИТ и ТКФ дали частичную защиту (1 балл), а ТХЭФ

– полную защиту, что связано с его специфическим механизмом действия. Это указывает на различную биоцидную активность фосфорорганических соединений.

Индивидуальные КОС (ПЭГС, ТЭС, МТБС, ПМСН) проявляют умеренную защитную способность (1–2 балла), недостаточную для надёжной биостойкости. Наиболее слабым оказался ПМСН (2 балла).

Комбинированная обработка ФОС+КОС в большинстве случаев демонстрирует синергетический эффект, значительно превосходящий действие отдельных компонентов:

– составы ДМФ+ПЭГС, ДМФ+МТБС, ТИТ+ПЭГС, ТИТ+МТБС, ТХЭФ+ПЭГС, ТХЭФ+МТБС обеспечивают полное подавление роста грибов (0 баллов);

– комбинации с ТЭС и ПМСН (например, ДМФ+ТЭС, ТИТ+ТЭС, ТХЭФ+ТЭС) дают несколько меньший, но всё же высокий эффект (1 балл);

– наименее эффективными среди комбинированных оказались ТИТ+ПМСН и ТКФ+ПМСН (2 балла), что свидетельствует о важности правильного подбора пары модификаторов.

Боразотные соединения (БАС) проявляют высокую биостойкость, однако её уровень критически зависит от концентрации и химической структуры:

– МЭАБ и ДЭАБ при 10 % концентрации обеспечивают лишь 50 % биостойкости (балл 3), при 30 % – 70 % (балл 2), и только при 50 % достигается 100 % защита (0 баллов). Различий между моно- и диэтаноламиновыми производными не выявлено.

– МЭАФБ и ДЭАФБ – демонстрируют значительно более высокую эффективность при низких концентрациях:

▪ 5 % растворы МЭАФБ и ДЭАФБ дают 90 % биостойкости (балл 1);

▪ 10 % раствор МЭАФБ обеспечивает 100 % защиту (0 баллов), что в 5 раз превышает эффективность не содержащих фтор аналогов (МЭАБ требует 50 % концентрации для аналогичного результата).

Наиболее эффективными защитными составами, гарантирующими 100 % биостойкостьдревесины (0 баллов поражения), являются:

– комбинированные системы ФОС+КОС: ДМФ+ПЭГС, ДМФ+МТБС, ТИТ+ПЭГС, ТИТ+МТБС, ТХЭФ+ПЭГС, ТХЭФ+МТБС, а также индивидуальные ДМФ и ТХЭФ.

– боразотные соединения: МЭАБ и ДЭАБ при 50 % концентрации, а также МЭАФБ при 10 % концентрации.

Ключевым практическим результатом является установление факта, что введение фенильного радикала и атомов фтора в структуру БАС (МЭАФБ) позволяет снизить рабочую концентрацию в 5 раз (с 50 % до 10 %) при сохранении максимальной биостойкости. Это открывает перспективы создания экономичных и технологичных защитных составов для древесины.

## 5.3 Термическая стойкость модифицированных ЛЦСМ

Термическая стабильность является ключевым фактором, определяющим пожарную опасность, долговечность и область безопасного применения лигноцеллюлозных строительных материалов (ЛЦСМ) при повышенных температурах эксплуатации или в условиях пожара. Нативная древесина относится к сгораемым материалам, и ее модифицирование часто направлено не только на улучшение биологической стойкости и гидрофобности, но и на изменение поведения при термическом воздействии.

Как было показано ранее, обработка ЭОС приводит к изменениям в структуре и химическом составе древесины. Эти изменения способны влиять на кинетику и механизм термической деструкции, температуру начала активного пиролиза, а также на состав и количество образующихся летучих продуктов и твердого остатка (золы). Исследование данных процессов имеет как фундаментальное значение для понимания механизмов действия модификаторов, так и сугубо практическое – для оценки пожарной безопасности разрабатываемых материалов.

Целью настоящего раздела является комплексное изучение влияния модифицирования ЭОС на термическую стойкость и термодеструкцию ЛЦСМ. Для достижения этой цели решались следующие задачи.

1. Определение основных термодинамических параметров процесса разложения модифицированных образцов методом термогравиметрического анализа (ТГА).

2. Оценка влияния состава ЭОС на температуру начала активной деструкции, скорость потери массы и характер термограмм.

3. Установление взаимосвязи между химической природой модификатора (ФОС, КОС, БАС) и механизмом термического разложения, включая анализ возможного ингибирования горения или образования защитного коксового слоя.

4. Сравнение термической стабильности полученных материалов с контрольными (немодифицированными) образцами.

Полученные данные позволят дать научно обоснованную оценку термического поведения модифицированных ЛЦСМ и прогнозировать их эксплуатационные характеристики в условиях, связанных с риском нагрева или пожара.

### *Огнезащищенность*

***Описание метода.*** Испытания на огнезащитную эффективность (ОЭ) разработанных составов проводились на образцах древесины заболони сосны размером 150×60×30 мм, поверхностно модифицированных составами на основе ЭОС методом кистевого нанесения. Расход составов варьировался в зависимости от природы ЭОС и составлял 150, 300 и 500 г/м$^2$. Интервал межслойной выдержки при последовательном модифицировании ФОС+КОС и время высушивания образцов составляли 24 часа. Огнезащитная эффективность оценивалась с помощью метода керамического короба для ФОС, КОС, МЭАБ и ДЭАБ в соответствии с ГОСТ 16363-98 «Средства огнезащитные для древесины. Методы определения огнезащитных свойств», позднее для МЭАФБ и ДЭАФБ в соответствии с ГОСТ Р 53292-2009 «Огнезащитные составы и вещества для древесины и материалов на ее основе. Общие требования. Методы испытаний». Критерием степени огнезащищености служила величина потери массы стандартных образцов после испытаний [563].

**Огнезащитная эффективность составов на основе ФОС и КОС**. Из данных таблицы 5.12 видно, что образцы чистые ФОС (ДМФ и ТИТ) обеспечивают

отличную огнезащиту (21-24% потери), а чистые КОС неэффективны с точки зрения огнезащиты, так как повышают пожарную опасность. Последовательная обработка ФОС+КОС является наиболее эффективным способом придания древесине комплекса защитных свойств без потери огнестойкости, наиболее эффективна пара ДМФ+ПЭГС.

**Таблица 5.12** – Огнезащитную эффективность составов на основе ФОС и КОС по ГОСТ 16363-98 (п. 4.2) [461]

| № п/п | Последовательность обработки | Потеря массы образцов, % | |
|---|---|---|---|
| | | Расход – 300 г/м$^2$ | Расход – 500 г/м$^2$ |
| 1 | Контроль | 52,20 | 52,20 |
| 2 | ДМФ | 26,01 | 21,10 |
| 3 | ТИТ | 37,33 | 24,10 |
| 4 | ПЭГС | 34,81 | 30,20 |
| 5 | ТЭС | 85,20 | 60,53 |
| 6 | ПМСН | 64,86 | 52,83 |
| 7 | ДМФ+ПЭГС | 29,26 | 24,00 |
| 8 | ДМФ+ТЭС | 28,50 | 27,20 |
| 9 | ДМФ+ПМСН | 31,23 | 29,70 |
| 10 | ТИТ+ПЭГС | 35,73 | 28,20 |

**Огнезащитная эффективность составов на основе БАС**. Результаты экспериментального определения группы огнезащитной эффективности МЭАБ и ДЭАБ на модифицированных образцах древесины сосны со средним суммарным расходом 150 г/м$^2$ (таблица 5.13) показали, что потеря массы образцов древесины, модифицированных МЭАБ и ДЭАБ, составляет менее 20 %, то есть разработанные составы на основе БАС обеспечивают II группу огнезащитной эффективности при среднем суммарном расходе модификаторов 150 г/м$^2$.

Как видно из данных таблицы 5.13, обработка составами на основе МЭАБ и ДЭАБ концентрацией 50%, значительно снижает величину потери массы древесины при горении: МЭАБ – средняя потеря массы 23,4 г (19,6 %); ДЭАБ – средняя

потеря массы 24,5 г (19,9 %). Оба состава уменьшают убыль массы почти в 2,8 раза по сравнению с контролем. Абсолютные потери у обработанных образцов сконцентрированы в узком диапазоне (18,8–21,1 % для МЭАБ и 18,9–20,4 % для ДЭАБ), что соответствует II группе огнезащитной эффективности (трудновоспламеняемая древесина) и свидетельствует о равномерной пропитке и воспроизводимом защитном эффекте [54].

**Таблица 5.13** – Огнезащитная эффективность составов на основе БАС по ГОСТ 16363-98 (п. 4.2)

| № п/п | Масса образцов, г | | Потеря массы | | Средняя потеря массы | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Перед сжиганием | После сжигания | г | % | г | % |
| МЭАБ | | | | | | |
| 1 | 123,8 | 97,7 | 26,1 | 21,1 | 23,4 | 19,6 |
| 2 | 121,4 | 98,3 | 23,1 | 19,0 | | |
| 3 | 112,5 | 91,4 | 21,1 | 18,8 | | |
| ДЭАБ | | | | | | |
| 1 | 123,2 | 98,1 | 25,1 | 20,4 | 24,5 | 19,9 |
| 2 | 113,7 | 90,6 | 23,1 | 20,3 | | |
| 3 | 133,6 | 108,3 | 25,3 | 18,9 | | |
| контроль | | | | | | |
| 1 | 114,2 | 52,3 | 61,9 | 54,2 | 66,5 | 54,7 |
| 2 | 127,8 | 56,7 | 71,1 | 55,6 | | |
| 3 | 122,5 | 46,0 | 66,5 | 54,3 | | |

**Оценку огнезащитной эффективности составов на основе МЭАФБ и ДЭАФБ**[23] проводили в соответствии с п. 6.1 ГОСТ Р 53292-2009 (таблица 5.14). Оценку долговечности защитной эффективности этих составов проводили методом искусственного старения согласно п. 6.3 ГОСТ Р 53292-2009 (таблица 5.15). Согласно таблице 5.14, все три испытанных состава (МЭАФБ 10 %, МЭАФБ 5 %,

[23] Данные, представленные в подразделе, отражены в работе: **Степина И.В.,** Кляченкова О.А. Оценка огнезащитной эффективности составов на основе моно- и диэтаноламин(N→B)фенилборатов // Научное обозрение. 2013. № 12. С. 79-82.

ДЭАФБ 5 %) переводят древесину в категорию трудновоспламеняемых материалов, соответствующую II группе огнезащитной эффективности.

Состав МЭАФБ 10 % продемонстрировал наименьшую среднюю потерю массы (15,2 %), что на 3,3 и 2,5 абсолютных процента ниже, чем у МЭАФБ 5 % и ДЭАФБ 5 %. Это указывает на формирование более плотного и термостабильного защитного слоя на поверхности древесины, эффективно экранирующего тепловой поток и затрудняющего выход горючих летучих продуктов. Важно, что расход покрытия при этом оказался даже несколько ниже (320 г/м²), чем у 5%-ного аналога (338 г/м²), что свидетельствует о лучшей технологичности состава с более высокой концентрацией.

Сопоставление 5%-ных растворов МЭАФБ и ДЭАФБ показывает сопоставимый уровень защиты (18,5 % и 17,7 % потери массы). Однако состав на основе ДЭАФБ достигает этого при заметно меньшем расходе (258 г/м²). Это может говорить о различной вязкости или смачивающей способности компонентов, что важно учитывать при практическом нанесении. В целом, оба состава в 5%-ной концентрации могут рассматриваться как эффективные антипирены для задач, где приоритетна глубокая пропитка или минимизация веса покрытия, таблица 5.14 [564].

**Таблица 5.14** – Результаты испытаний на огнезащитную эффективность составов на основе БАС по ГОСТ Р 53292-2009 п. 6.1. [564]

| № п.п. | Масса образца, г | | Общий расход, г/м$^2$ покрытия, г/м$^2$ | Потеря массы образца | | Средняя потеря массы образца | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | перед сжиганием | после сжигания | | г | % | г | % |
| МЭАФБ 10 % | | | | | | | |
| 1 | 152,1 | 135,1 | 320 | 17,0 | 11,2 | 21,7 | 15,2 |
| 2 | 133,3 | 108,0 | | 25,3 | 19,0 | | |
| 3 | 150,8 | 127,7 | | 23,1 | 15,3 | | |
| 4 | 132,7 | 109,3 | | 23,4 | 17,6 | | |
| 5 | 134,8 | 110,3 | | 24,5 | 18,2 | | |
| 6 | 148,2 | 122,7 | | 25,5 | 17,2 | | |
| 7 | 141,7 | 120,9 | | 20,8 | 14,7 | | |

| № п.п. | Масса образца, г | | Общий расход, г/м$^2$ покрытия, г/м$^2$ | Потеря массы образца | | Средняя потеря массы образца | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | перед сжиганием | после сжигания | | г | % | г | % |
| 8 | 139,0 | 121,1 | | 17,9 | 12,9 | | |
| 9 | 150,7 | 128,7 | | 22,0 | 14,6 | | |
| 10 | 157,1 | 139,3 | | 17,8 | 11,3 | | |
| МЭАФБ 5 % | | | | | | | |
| 11 | 165,4 | 141,6 | 338 | 23,8 | 14,4 | 26,3 | 18,5 |
| 12 | 157,7 | 132,1 | | 25,6 | 16,2 | | |
| 13 | 155,4 | 125,6 | | 29,8 | 19,2 | | |
| 14 | 123,4 | 101,5 | | 21,9 | 17,8 | | |
| 15 | 126,7 | 104,7 | | 22,0 | 17,4 | | |
| 16 | 152,1 | 118,8 | | 33,3 | 21,9 | | |
| 17 | 137,6 | 111,9 | | 25,7 | 18,7 | | |
| 18 | 130,2 | 101,0 | | 29,2 | 22,4 | | |
| 19 | 153,9 | 123,7 | | 30,2 | 19,6 | | |
| 20 | 124,5 | 102,8 | | 21,7 | 17,4 | | |
| ДЭАФБ 5 % | | | | | | | |
| 21 | 149,2 | 120,3 | – | 28,9 | 19,4 | 24,8 | 17,7 |
| 22 | 154,4 | 132,6 | 258 | 21,8 | 14,1 | 24,8 | 17,7 |
| 23 | 128,7 | 103,4 | | 25,3 | 19,7 | | |
| 24 | 133,9 | 106,8 | | 27,1 | 20,2 | | |
| 25 | 137,0 | 115,5 | | 21,5 | 15,7 | | |
| 26 | 146,8 | 120,5 | | 26,3 | 17,9 | | |
| 27 | 158,7 | 133,3 | | 25,4 | 16,0 | | |
| 28 | 127,9 | 100,9 | | 27,0 | 21,1 | | |
| 29 | 123,1 | 106,9 | | 16,2 | 13,2 | | |
| 30 | 145,3 | 116,7 | | 28,6 | 19,7 | | |

Данные таблицы 5.15 позволяют спрогнозировать долговечность покрытия на основе МЭАФБ 10 % в условиях эксплуатации. Метод ускоренного старения имитирует длительное воздействие перепадов температуры и влажности, способное вызвать деградацию покрытия. Результаты четко показывают, что целостность

покрытия после старения сохранена: отсутствуют трещины, отслаивания и вздутия, что свидетельствует о хорошей адгезии и внутренней когезии модифицированного слоя.

**Таблица 5.15 –** Результаты испытаний по ГОСТ Р 53292-2009 п. 6.3.3.1. на устойчивость к старению огнезащитного состава МЭАФБ 10 % [564]

| Образцы | № п.п. | Масса образца, г | | Общий расход, г/м$^2$ | Средняя потеря массы образца | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | перед сжиганием | после сжигания | | г | % |
| контрольные | 1 | —* | —* | 320 | 21,7 | 15,2 |
| | 2 | —* | —* | | | |
| | 3 | —* | —* | | | |
| основные | 4 | 155,7 | 126,5 | | 28,5 | 19,1 |
| | 5 | 134,7 | 107,3 | | | |
| | 6 | 157,6 | 128,8 | | | |

* Масса образцов перед сжиганием, после сжигания не приводятся в соответствии с ГОСТ Р 53292-2009 п. 6.3.3.1. Данные по средней потере массы взяты из таблицы 5.14

Количественный критерий долговечности выполняется с запасом. Средняя потеря массы основных образцов после старения ($Р_о$) составила 19,1 %, в то время как у контрольных (Рк) – 15,2 %. Разница $Р_о$ – Рк = 3,9 %, что после округления (до 4 %) не превышает допустимый для II группы показатель «≤ 5 %» (при 9 < Рк ≤ 25). Этот результат критически важен: старение вызвало лишь незначительное, допустимое стандартом снижение огнезащитных свойств (потеря массы возросла с 15,2 % до 19,1 %). Состав не только сохранил свою работоспособность, но и образцы после старения остались в пределах II группы (19,1 % < 25 %) [564].

Полученные данные убедительно доказывают, что технология «мягкого» поверхностного модифицирования составами на основе МЭАФБ и ДЭАФБ решает сразу две ключевые задачи: придание древесине статуса трудновоспламеняемого материала и обеспечение длительного сохранения этого свойства.

Наибольшую практическую ценность представляет состав МЭАФБ 10 %, который формирует не только наиболее термостойкое покрытие, но и демонстрирует

высокую устойчивость к деградационным климатическим факторам, подтвержденную испытанием на старение. Прирост потери массы после искусственного старения составил лишь около 4 %, что говорит о стабильности химических связей и отсутствии вымывания/деструкции антипиреновой композиции. Этот состав является сбалансированным по эффективности, расходу и долговечности, что делает его перспективным для долговременной огнезащиты деревянных конструкций. Тот факт, что даже 5%-ные концентрации реагентов обеспечивают II группу, подчеркивает высокую активность данных БАС и возможность гибкого регулирования защитных свойств расходом материала [564].

***Термический анализ***

При оценке термической стабильности модифицированных ЛЦСМ термический анализ позволяет перейти от качественных наблюдений к точным количественным показателям: температуре начала активного разложения, максимальной скорости деструкции, массе нелетучего остатка (кокса) на каждой стадии процесса. Это формирует объективную базу для сравнения эффективности различных ЭОС в качестве модификаторов ЛЦСМ.

Анализ формы термограмм и термокинетических параметров дает возможность выдвинуть гипотезы о механизме влияния ЭОС на процесс терморазложения модифицированных ЛЦСМ. Так, сдвиг пиков деструкции в область более высоких температур указывает на повышение термической стабильности структуры. Изменение соотношения массовых потерь на разных стадиях (обугливание целлюлозы, разложение лигнина) и увеличение выхода твердого остатка свидетельствует о конденсационно-коксующем действии модификатора (особенно актуально для фосфор- и кремнийсодержащих ЭОС), которое является основой для огнезащиты. Появление новых экзо- или эндотермических эффектов может быть связано с разложением или химическими превращениями самого модификатора в структуре древесины.

Полученные данные напрямую коррелируют с важнейшими показателями пожарной опасности материала: воспламеняемостью, горючестью и дымообразующей способностью. Высокая температура начала деструкции и повышенный выход кокса прямо указывают на снижение горючести модифицированного ЛЦСМ.

Таким образом, термический анализ служит связующим звеном между химическим составом/структурой модифицированного материала и его макросвойствами при высокотемпературном воздействии. Он предоставляет не только оценочные, но и объяснительные данные, необходимые для обоснования механизмов повышения термической стойкости.

***Описание метода.*** При проведении термического анализа древесины, модифицированной ЭОС в качестве подложки использовали образцы заболони сосны в воздушно-сухом состоянии. Модифицирование образцов осуществляли при комнатной температуре методом кистевого нанесения с расходом ФОС и КОС 300 г/м$^2$; МЭАБ и ДЭАБ 150 г/м$^2$; МЭАФБ и ДЭАФБ 300 г/м$^2$. Затем образцы высушивали на воздухе до постоянной массы. Термический анализ (ТГА) проводили на навесках в виде элементов правильной формы типа пластины толщиной 0,75 мм, приготовленных из поверхностного слоя образцов древесины сосны, предварительно обработанных методом кистевого нанесения [54].

Для получения кинетических параметров термической деструкции модифицированной древесины (интегральный метод) использовалась автоматизированная модульная термоаналитическая система (термоанализатор) «Du Pont -9900». Исследования на термовесах ТГА-951 проводились в динамическом режиме нагревания в атмосфере воздуха при скоростях нагревания 5, 10, 20 ºС /мин [564, 565, 566].

Обработка термоаналитических кривых проводилось с применением специального программного обеспечения:

1. Программных утилит «File Modification V 1.0», «General V 1.0» и TGAKin V 1.0, установленных на ТАС «Du Pont 9900».

2. Программы Universal Analysis 2000 компании TA Instruments в версии V 4.0C («Intertech corporation»).

Кинетические параметры процессов деструкции вычислялись путём графического решения уравнения (5.4):

$$E = -(R/0{,}457) \times \Delta(log\ \beta)/\Delta(1/T) E = -(R/0{,}457) \times \Delta(log\ \beta)/\Delta(1/T), \qquad (5.4)$$

где: $E$ – энергия активации; $1/T$ – обратная температура;

log $\beta$ – логарифм скорости нагревания; $R$ – универсальная газовая постоянная.

**Результаты термического анализа древесины сосны, модифицированной ФОС и КОС.** Результаты термического анализа древесины сосны, модифицированной ФОС и КОС, использовались для прогнозирования долговечности модифицированных материалов и представлены в главе 3 на рисунках 3.13–3.15 и в таблице 3.19. Согласно данным таблицы 3.19 энергия активации основного процесса разложения для нативного образца составляет 148,1 кДж/моль. Обработка ПЭГС практически не меняет этот параметр (149,9 кДж/моль), тогда как ТЭС и особенно ПМСН приводят к его заметному снижению (до 124,7 и 112,2 кДж/моль соответственно). Это указывает на то, что некоторые кремнийорганические покрытия могут даже облегчать начальные стадии термического разложения.

Все композиции с ДМФ демонстрируют резкий, скачкообразный рост энергии активации. Наиболее эффективна комбинация ДМФ+ПЭГС (363,0 кДж/моль), что более чем в 2,4 раза выше, чем у нативной древесины (см. таблица 3.19). Это свидетельствует о синергетическом эффекте: фосфорорганический модификатор (ДМФ) в сочетании с КОС формирует структуру, для термического разрушения которой требуется значительно больше энергии.

*Изменение выхода остатка и механизм огнезащиты.* Зольный остаток – ключевой показатель, характеризующий конденсированно-фазный механизм огнезащиты. Нативная древесина дает лишь 0,99 % остатка (см. таблица 3.19). Обработка КОС незначительно увеличивает этот показатель (до 2,4–4,2 %), причем ПМСН проявляет себя лучше других. Комбинации ДМФ+ТЭС и ДМФ+ПМСН приводят к радикальному увеличению зольного остатка – до 15,3 % и 13,8 % соответственно. Это прямое доказательство эффективного коксообразования. Фосфор (из ДМФ) способствует обугливанию и стабилизации углеродистого каркаса, а кремний (из КОС), вероятно, формирует термостабильный силикатный или силоксановый слой, защищающий этот каркас от окисления. Обработка только ДМФ дает остаток всего 2,3 %, что подчеркивает решающую роль синергии с КОС в формировании теплостабильного барьера.

Потеря массы в ключевом интервале 150–400 °С (стадия активного выделе-

ния летучих горючих продуктов) существенно снижается у всех модифицированных образцов. Наибольшее снижение наблюдаются у образцов ДМФ+ТЭС (43,4 %) и ДМФ (46,7 %) против 67,8 % у нативной древесины (см. таблица 3.19). Это означает, что модифицирование, особенно комбинированное, перенаправляет процесс разложения в сторону образования нелетучего кокса, снижая количество топлива для газофазного горения.

Значения порядка реакции (n) для композиций с ДМФ приближаются или превышают 1, что указывает на усложнение механизма деструкции и возможное изменение лимитирующей стадии процесса. Относительная долговечность ($\tau/\tau_0$), рассчитанная на основе кинетических параметров, количественно подтверждает выводы: наибольшее увеличение термической стабильности (на 37,6 %) наблюдается для образца ДМФ+ПЭГС. Все композиции с ДМФ демонстрируют значительный рост этого показателя (на 11–38 %) (см. таблица 3.19).

Представленные термограммы (см. рисунки 3.13–3.15) визуально подтверждают и дополняют количественные выводы, сделанные на основе данных таблицы 3.19. Анализ кривых позволяет наглядно проследить влияние модификации на кинетику и механизм термоокислительной деструкции. На ДТГ-кривых всех образцов, обработанных только КОС (ПЭГС на рисунке 3.13, кривая 2'; ТЭС и ПМСН на рисунке 3.14, кривые 2' и 3'), максимум скорости разложения либо совпадает с контрольным образцом (~360–370 °С), либо смещен незначительно. В то же время, для композиции ДМФ+ПЭГС (см. рисунок 3.13, кривая 3') и особенно ДМФ+ТЭС (см. рисунок 3.14, кривая 4') наблюдается отчетливый сдвиг основного экзотермического пика в область более высоких температур (на 20–40 °С). Это прямое графическое отражение существенного повышения энергии активации (*Ea*), зафиксированного в таблице 3.19, и свидетельство повышенной термической стабильности модифицированной структуры.

Для композиций с ДМФ форма ДТГ-кривых становится более широкой и пологой. Это указывает на рассредоточение процесса деструкции во времени (температуре) и изменение его механизма. Вместо быстрого пиролиза с выделением легких горючих летучих (острый пик у нативной древесины) происходит более

сложный многостадийный процесс, включающий реакции обугливания и формирования термостабильного остатка. Это коррелирует с увеличением порядка реакции (n) для этих образцов.

На всех рисунках (3.13–3.15) видно, что ТГ-кривые образцов с комбинированной модификацией (ДМФ+ПЭГС, ДМФ+ТЭС, ДМФ+ПМСН) на заключительном этапе (выше 500–550 °С) располагаются значительно выше кривых для нативной древесины и образцов, обработанных только одним компонентом. Это графическое представление резко увеличенного выхода нелетучего зольного остатка, количественно показанного в таблице 3.19 (до 15,3 %),

ТГ-кривая образца, обработанного только ДМФ (см. рисунок 3.15, кривая 2), занимает промежуточное положение между контролем и комбинированными системами. Кривая только ПМСН (см. рисунок 3.15, кривая 4) также показывает повышенный остаток, но меньший, чем у комбинации ДМФ+ПМСН (см. рисунок 3.15, кривая 3). Это наглядно иллюстрирует синергию: фосфор (из ДМФ) активно способствует обугливанию, а кремний (из ПМСН) стабилизирует образующийся углеродистый каркас, создавая совместный барьер.

По наклону ТГ-кривых в интервале 150–400 °С (см. рисунки 3.13–3.15) можно качественно оценить утверждение о снижении выхода летучих горючих продуктов. Кривые комбинированных образцов действительно имеют менее крутой спад в области основного пиролиза (около 300–400 °С), что подтверждает данные таблицы о снижении потери массы на 20–25 % абсолютных.

На ТГ-кривых некоторых комбинированных образцов (например, ДМФ+ПЭГС, см. рисунок 3.13) визуально отмечается небольшое отодвигание начала заметной потери массы (точка отклонения от плато) в сторону более высоких температур, что также является признаком повышенной термической стабильности.

Таким образом, данные термического анализа образцов древесины сосны, модифицированных ФОС и КОС, убедительно доказывают следующее. Преимущественный механизм повышения термической стойкости при комбинированной обработке ДМФ+КОС – конденсированно-фазный, связанный с катализом реакций

обугливания и образованием термостабильного защитного коксового слоя (барьера).

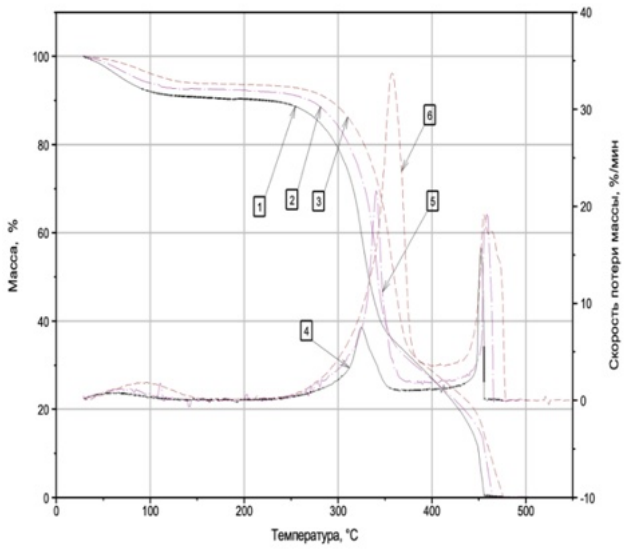
Наблюдается ярко выраженный синергетический эффект между фосфорорганическим (ДМФ) и кремнийорганическими компонентами. Их совместное действие в десятки раз увеличивает предэкспоненциальный множитель и энергию активации, многократно повышает выход негорючего остатка и снижает выход летучих. Наиболее эффективной в отношении комплексного повышения термической стабильности (высокая *Ea*, низкая потеря массы, высокий остаток) является композиция ДМФ+ПЭГС.

**Термический анализ древесины сосны, модифицированной БАС.** В процессе термодеструкции древесины, модифицированной **МЭАБ и ДЭАБ** в атмосфере воздуха можно выделить три температурных интервала (таблица 5.16, рисунок 5.16). В первом интервале температур (30–186 °С) потеря массы исследуемых образцов невысока (в среднем она составляет 7,5 %) и связана с испарением капиллярно-конденсированной и поверхностно-адсорбированной воды [54, 567, 568].

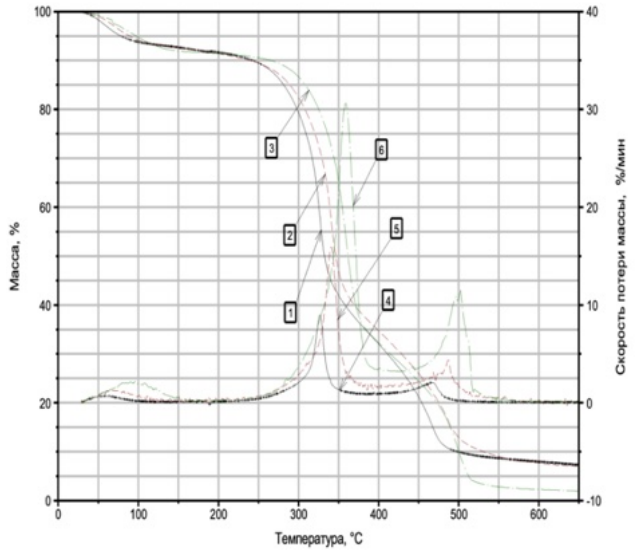
**Таблица 5.16** – Результаты термического анализа (атмосфера – воздух)

| Характеристика ТГ кривой | Контроль | | | Др.+МЭАБ | | | Др.+ДЭАБ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Скорость нагревания, °С/мин | | | Скорость нагревания, °С/мин | | | Скорость нагревания, °С/мин | | |
| | 5 | 10 | 20 | 5 | 10 | 20 | 5 | 10 | 20 |
| **Температурный интервал деструкции, °С** | **30-150** | **30-160** | **30-180** | **30-150** | **30-150** | **30-150** | **30-150** | **30-150** | **30-150** |
| Потеря массы на участке, % | 9,23 | 7,3 | 6,1 | 7,24 | 7,2 | 8,21 | 7,24 | 7,2 | 8,21 |
| Температура максимума, °С | 60 | 70 | 93 | 58 | 67 | 94 | 58 | 67 | 94 |
| **Температурный интервал деструкции, °С** | **150-380** | **160-400** | **180-404** | **150-390** | **150-404** | **150-423** | **150-390** | **150-404** | **150-423** |
| Потеря массы на участке, % | 60,2 | 65,9 | 65,9 | 58,9 | 58,6 | 63,0 | 58,9 | 58,6 | 63,0 |
| Температура максимума, °С | 32,5 | 34,0 | 35,7 | 326 | 341 | 359 | 326 | 341 | 359 |

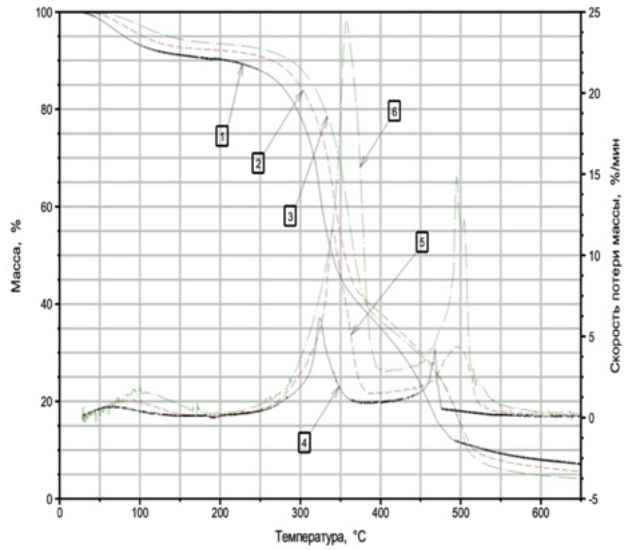
| **Температурный интервал деструкции, °С** | **380–470** | **400–475** | **404–500** | **390–650** | **404–650** | **423–650** | **390–650** | **404–650** | **423–650** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Потеря массы на участке, % | 30,3 | 26,6 | 27,9 | 26,5 | 28,2 | 26,7 | 26,5 | 28,2 | 26,7 |
| Температура максимума, °С | 452 | 458 | 464 | 466 | 487 | 502 | 466 | 487 | 502 |




*а)*




*б)*




*в)*

**Рисунок 5.16** – ТГ (1, 2, 3) и ДТГ (4, 5, 6) кривые образцов:
*а* – нативной древесины сосны,
*б* – древесины, модифицированной МЭАБ, *в* – древесины, модифицированной ДЭАБ (атмосфера – воздух):
1, 4 – скорость нагревания 5 °С/мин;
2, 5 – скорость нагревания 10 °С/мин;
3, 6 – скорость нагревания 20 °С/мин

Увеличение полярности поверхности образцов древесины, модифицированной МЭАБ и ДЭАБ за счет привития полярных амино- и протолитических –ОН групп, входящих в состав БАС, способствует более прочному удержанию молекул воды у поверхности модифицированной древесины за счет возникновения водородных связей между молекулами воды и полярными группами БАС [54].

Испарение воды в этом случае сопровождается дополнительным энергетическим затратам, так как часть энергии расходуется на разрушение образовавшихся водородных связей [569]. Это приводит к меньшей потере массы за счет испарения воды у образцов модифицированной древесины по сравнению с немодифицированными образцами при скорости нагревания 5 °С. Однако, при увеличении скорости нагревания, потеря массы у образцов модифицированной древесины возрастает, и превышает потерю массы контрольных образцов при скорости нагревания 20 °С/мин (рисунок 5.17 и 5.18). Возможно, в этом случае часть теплоты расходуется на дегидратацию полисахаридного комплекса древесины. Наличие же на поверхности модифицированных образцов протолитических –ОН групп, обеспечивающих кислую среду, катализирует этот процесс [570], что и приводит к увеличению потери массы [54].

Во втором интервале температур (150–423 °С) начинается термическая деструкция древесинного вещества до низкомолекулярных соединений, способных диффундировать в газовую фазу, и образование карбонизированного остатка. На этом этапе, с увеличением скорости нагревания потеря массы растет как для образцов нативной древесины, так и для модифицированных образцов, причем поверхностное модифицирование древесины МЭАБ, и особенно ДЭАБ, приводит к уменьшению потери массы при всех скоростях нагревания по сравнению с контрольными образцами (рисунок 5.17 и 5.18) [54].

Можно предположить, что молекулы модификаторов, химически взаимодействуя с реакционноспособными группами лигно-углеводного комплекса древесины и с продуктами их распада, способствуют укрупнению фрагментов, что способствует снижению выхода низкомолекулярных соединений, образующих фракцию горючих летучих продуктов [569]. Участие в реакциях модифицирования гидроксильных групп при $C_6$-атоме пиранозного цикла, приводит к ингибированию процесса деполимеризации целлюлозы до легко воспламеняющегося промежуточного соединения – левоглюкозана [571], что также повышает огнестойкость модифицированных образцов. Кроме того, инертные оксиды азота и пары воды, выделяющиеся при разложении компонентов используемых составов, разбавляют газовоздушную смесь вблизи поверхности модифицированных образцов, и тем самым

изолируют их от кислорода воздуха [572]. Образующаяся тонкая пленка оксида бора отражает некоторую часть теплового потока и препятствует выходу летучих продуктов, однако, согласно литературным данным [572], вклад этого фактора незначителен [54].

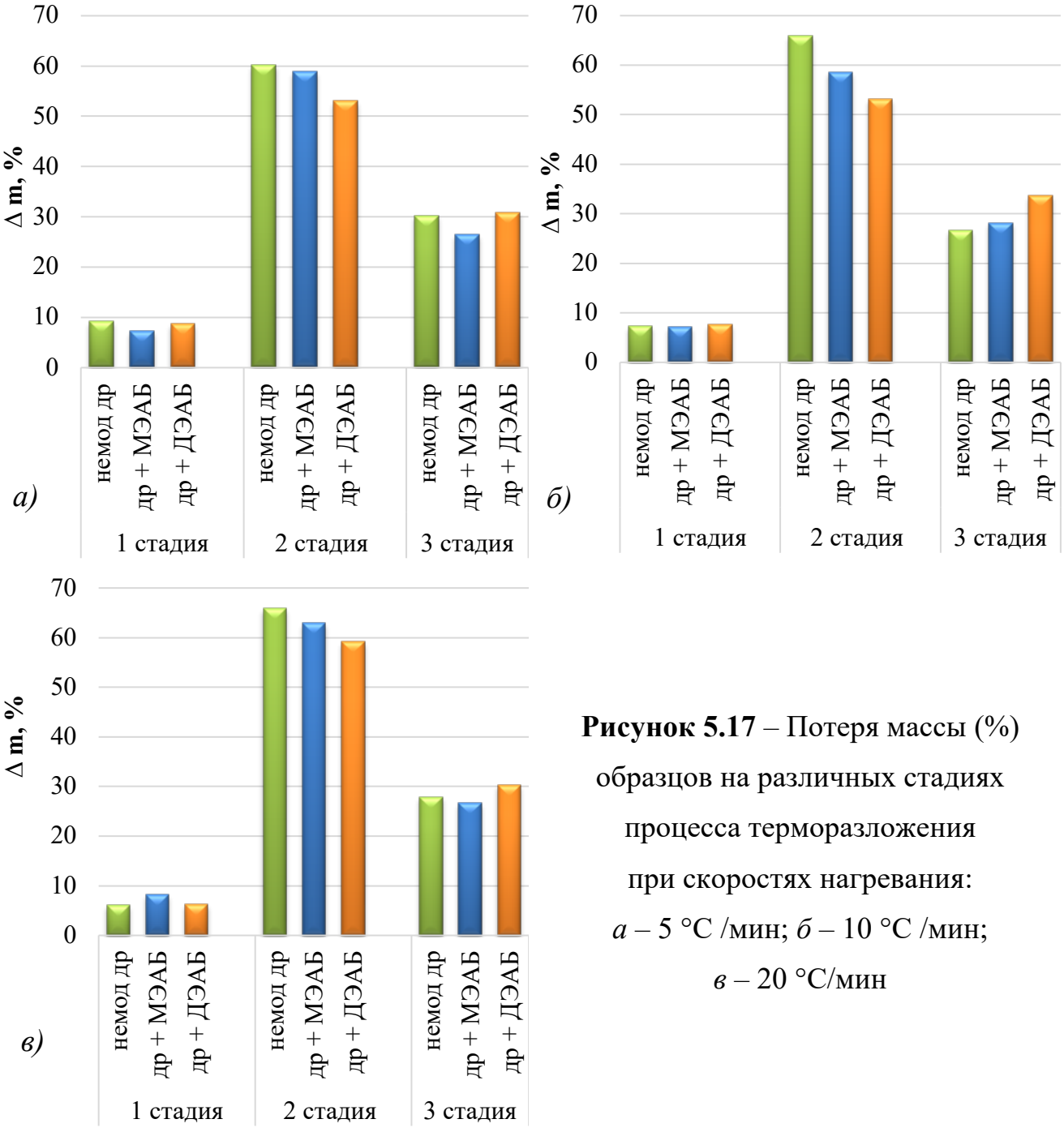
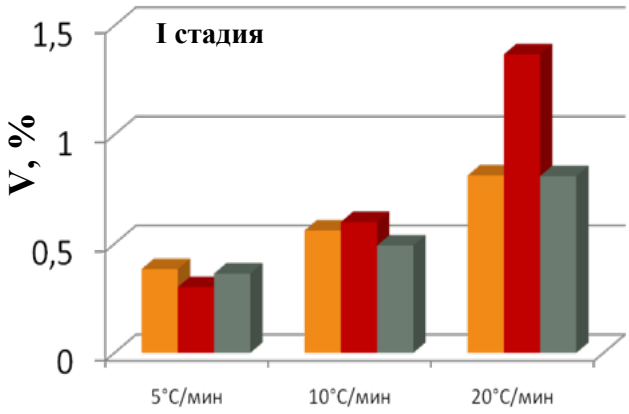
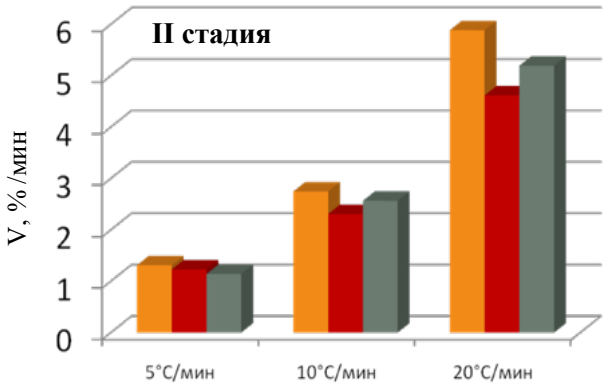



**Рисунок 5.17** – Потеря массы (%) образцов на различных стадиях процесса терморазложения при скоростях нагревания: *а* – 5 °С /мин; *б* – 10 °С /мин; *в* – 20 °С/мин

В интервале температур 380–650 °С происходят процессы окисления карбонизированного остатка, причем для образцов модифицированной древесины этот

интервал, также, как и температура максимума окисления кокса, сдвигается в область более высоких температур (~ на 150 °С и ~35 °С соответственно). Это указывает на значительное повышение термической устойчивости углеродистых структур, образующихся при термодеструкции древесины, модифицированной разработанными составами. Значительное снижение скорости окисления кокса (~ в 2 раза) приводит к увеличению карбонизированного остатка на поверхности защищенных образцов за счет которого повышается теплоизоляция древесного вещества.



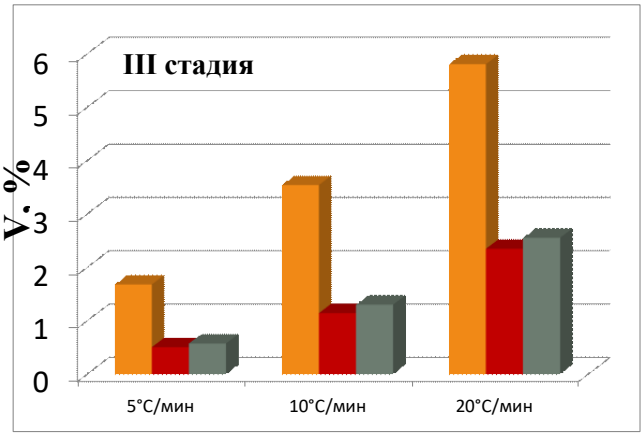




**Рисунок 5.18** – Сравнение скоростей потери массы (% /мин) для контрольных образцов ( ) и образцов древесины, модифицированной МЭАБ ( ) и ДЭАБ ( ), при различных скоростях нагревания

Таким образом, модифицирование древесины как МЭАБ, так и ДЭАБ приводит к существенному изменению картины термоокислительной деструкции, причем эффекты обоих модификаторов, согласно представленным численным данным, практически идентичны.

На I стадии различия незначительны. Общая потеря массы и температура максимума остаются близкими к контролю, что указывает на то, что модификаторы не оказывают существенного влияния на процесс удаления влаги.

На II стадии (основная деструкция) наблюдаются важные изменения.

1. Повышение термической стабильности. У модифицированных образцов температура максимума скорости разложения при каждой скорости нагрева стабильно на 2–7 °C выше, чем у контроля (см. таблицу 5.16). Например, при 20 °C/мин пик сдвигается с 357 °C (контроль) до 359 °C (Др.+МЭАБ/ДЭАБ). Это видно и на ДТГ-кривых (рисунок 5.15, пики 4–6): основной экзотермический пик у модифицированных образцов несколько смещен вправо.

2. Расширение температурного интервала. Верхняя граница интервала II стадии для модифицированной древесины при всех скоростях нагрева сдвинута в область более высоких температур (до 423–423 °C против 404 °C у контроля). Это означает, что процесс активного разложения протекает в более широком температурном диапазоне и заканчивается при более высоких температурах.

3. Небольшое снижение потери массы. В большинстве случаев (особенно при 5 и 10 °C/мин) потеря массы на этой стадии у модифицированных образцов на 1–7 % (абс.) ниже, чем у контроля. Это свидетельствует о том, что модификация способствует переносу части процессов разложения в III стадию, т.е. способствует образованию большего количества термостабильного промежуточного продукта (кокса).

На III стадии (окисление остатка) эффект модификации наиболее выражен.

4. Наблюдается сильное расширение интервала окисления. У контрольного образца окисление остатка завершается к 470–500 °C. У модифицированных образцов этот процесс продолжается вплоть до 650 °C. Это однозначно указывает на формирование гораздо более устойчивого к окислению углеродсодержащего остатка.

5. Повышение температуры максимума окисления. Пик на ДТГ-кривой, соответствующий окислению остатка, у модифицированных образцов смещен на 20-40 °C в сторону высоких температур (например, с 464 °C до 502 °C при 20 °C/мин).

6. Изменение баланса потерь массы. Снижение потери массы на II стадии и расширение III стадии приводят к тому, что суммарная потеря массы к 650 °C у модифицированных образцов оказывается несколько ниже, чем у контроля, что

также видно по более высокому положению ТГ-кривых на рисунок 5.15 (*б*, *в*) в высокотемпературной области.

Анализ кинетических параметров процессов термической деструкции модифицированной и нативной древесины (таблица 5.17) свидетельствует о том, что значения энергия активации у образцов защищенной древесины ниже, чем у немодифицированных образцов.

**Таблица 5.17** – Кинетика термодеструкции (атмосфера – воздух)

| Конверсия, % | Ea, кДж/моль | |
|---|---|---|
| | Древесина + МЭАБ | Древесина + ДЭАБ |
| 5,0 | 55,4 | 81,0 |
| 10,0 | 81,5 | 108,6 |
| 15,0 | 93,8 | 116,2 |
| 20,0 | 101,7 | 120,0 |
| 30,0 | 113,0 | 125,6 |
| 40,0 | 121,5 | 128,5 |
| 50,0 | 123,7 | 128,2 |
| 60,0 | 122,1 | 127,9 |
| 70,0 | 120,8 | 132,0 |

На первый взгляд, снижение энергии активации (Ea) в 2–2,5 раза у модифицированных образцов кажется парадоксальным, таблица 5.17. Казалось бы, защищенный материал должен быть более инертным и труднее поджигаться. Однако наблюдаемый эффект — это классический пример механизма «жертвенного слоя», работающего на опережение. Термодеструкция незащищенной древесины требует высокой начальной энергии, чтобы разорвать ковалентные связи в целлюлозе и лигнине. Модификаторы (МЭАБ и ДЭАБ), нанесенные на поверхность, имеют более слабые связи или способны к низкоэнергетическим перегруппировкам.

Снижение Ea означает, что процесс запускается гораздо легче и при более низких температурах. Но горит/разлагается на этом этапе не древесина, а сам антипирен. Модификатор выступает в роли «предохранителя», который первым принимает тепловой удар [573].

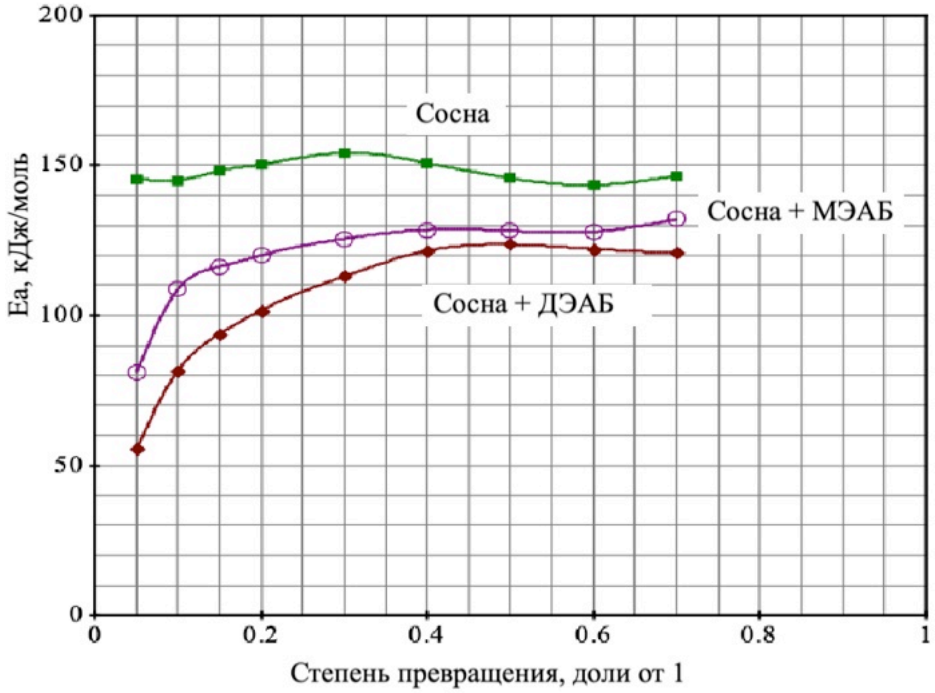



**Рисунок 5.19** – Зависимость энергии активации (E) от степени превращения (α)

Продукты распада боратов (вероятно, борная кислота или оксиды бора, образующиеся из МЭАБ/ДЭАБ) не улетучиваются. Они остаются на поверхности и/или пропитывают приповерхностный слой древесины. В начале процесса $E_a$ мала, потому что энергия тратится на разложение модификатора. По мере выгорания модификатора на поверхности формируется стеклообразная пленка или сшитый углеродистый слой (кокс), насыщенный неорганическим остатком. Теперь тепловому потоку противостоит уже не чистый полимер (древесина), а композит с совершенно иной структурой, рисунок 5.19. Чтобы разрушить этот вновь образованный слой, требуется энергия, сопоставимая или превышающая начальную Ea. Именно поэтому Ea растет с глубиной конверсии.

Разница в кратности снижения Ea указывает на то, что МЭАБ создает более лабильный начальный комплекс, чем ДЭАБ. Вероятно, МЭАБ быстрее подвергается термолизу, эффективнее высвобождает борсодержащий радикал и образует более плотный или тугоплавкий барьерный слой на ранней стадии, что и обеспечивает чуть более сильный сдвиг в кинетике, рисунок 5.19.

**Математический анализ кинетических параметров процесса термоокислительной деструкции древесины сосны, модифицированной МЭАБ и**

**ДЭАБ.**[24] С помощью парной регрессии был осуществлен выбор вида математической функции $y = f(x)$, характеризующей зависимость между конверсией (%) и энергией активации (кДж/моль). Применим аналитический метод выбора типа уравнения регрессии. Данный метод основан на изучении материальной природы связи исследуемых признаков. Имея данные о кинетике термодеструкции (таблица 5.17), рассмотрим линейную и нелинейную модели.

В линейной модели рассчитываются параметры линейного уравнения парной регрессии $y = a+bx$. Для этого воспользуемся формулами (5.5), (5.6) [574]:

$$a = \overline{y} - b \cdot \overline{x} \tag{5.5}$$

где $\overline{x} = \frac{1}{n}\sum x$, $\overline{y} = \frac{1}{n}\sum y$.

$$b = \frac{cov(x,y)}{\sigma_x^2} \tag{5.6}$$

где $cov(x,y) = \overline{y \cdot x} - \overline{y} \cdot \overline{x}$ – ковариация признаков $x$ и $y$, $\sigma_x^2 = \overline{x^2} - \overline{x}^2$ – дисперсия признака $x$ и $\overline{y \cdot x} = \frac{1}{n}\sum y \cdot x$, $\overline{x^2} = \frac{1}{n}\sum x^2$ [574].

Уравнение регрессии всегда дополняется показателем тесноты связи. Показатель тесноты связи – линейный коэффициент корреляции $r_{xy}$ определяется по формуле (5.7) [575]:

$$r_{xy} = b \cdot \frac{\sigma_x}{\sigma_y} = \frac{cov(x,y)}{\sigma_x \cdot \sigma_y} \tag{5.7}$$

Линейный коэффициент корреляции находится в пределах $-1 \le r_{xy} \le 1 - 1 \le r_{xy} \le 1$. Чем ближе абсолютное значение $r_{xy}$ к единице, тем сильнее линейная связь между факторами.

Для оценки качества подбора линейной функции рассчитывается коэффициент детерминации, который определяется по формуле (5.8) [575]:

$$r_{xy}^2 = 1 - \frac{\sigma_{ost}^2}{\sigma_y^2} \tag{5.8}$$

где $\sigma_{ost}^2 = \frac{1}{n}\sum(y - \hat{y}_x)^2$, $\sigma_y^2 = \frac{1}{n}\sum(y - \overline{y})^2 = \overline{y^2} - \overline{y}^2$.

Качество уравнения регрессии определяется с помощью $F$-критерия Фишера

---

[24] Данные, представленные в подразделе, отражены в работе: **Stepina I.,** Zheglova Yu. Thermal decomposition of mono- and diethanolamineborate modified wood in air atmosphere // Cellulose Chemistry and Technology. 2023. Vol. 57. No. 7-8. P. 687-698. DOI: 10.35812/cellulosechemtechnol.2023.57.62.

(5.9) [575]:

$$F = \frac{\sigma_{fact}^2}{\sigma_{ost}^2} \quad (5.9)$$

Фактическое значение *F*-критерия Фишера сравнивается с табличным значением $F_{table}(\alpha; k_1; k_2)$ при уровне значимости $\alpha\alpha$ и степенях свободы $k_1=m$ и $k_2=n-m-1$ (где $n$ – число наблюдений, $m$ – число параметров при переменной $x$). При этом если фактическое значение *F*-критерия больше табличного, то признается статистическая значимость уравнения в целом [575].

Для оценки статистической значимости коэффициентов регрессии и корреляции рассчитывается *t*-критерий Стьюдента и доверительные интервалы каждого из показателей [575]:

– стандартная ошибка коэффициента регрессии (5.10):

$$m_b = \sqrt{\frac{S_{ost}^2}{\sum(x-\overline{x})^2}} = \frac{S_{ost}}{\sigma_x \cdot \sqrt{n}} \quad (5.10)$$

где $S_{ost}^2 = \frac{\sum(y-\hat{y}_x)^2}{n-2}$ – остаточная дисперсия на одну степень свободы.

– стандартная ошибка параметра *a* (5.11):

$$m_a = \sqrt{S_{ost}^2 \cdot \frac{\sum x^2}{n \cdot \sum(x-\overline{x})^2}} = S_{ost} \cdot \frac{\sqrt{\sum x^2}}{\sigma_x \cdot n} \quad (5.11)$$

Значимость линейного коэффициента корреляции проверяется на основе величины ошибки коэффициента корреляции $m_r$ (5.12) [575]:

$$m_r = \sqrt{\frac{1-r^2}{n-2}} \quad (5.12)$$

Фактическое значение *t*-критерия Стьюдента определяется как $t_r = \frac{r}{m_r}$. Существует связь между *t*-критерием Стьюдента и *F*-критерием Фишера [575] (5.13):

$$t_b = t_r = \sqrt{F} \quad (5.13)$$

Чтобы иметь общее суждение о качестве модели из относительных отклонений по каждому наблюдению, определяют среднюю ошибку аппроксимации (5.14) [575]:

$$\overline{A} = \frac{1}{n}\sum \left|\frac{y-\hat{y}_x}{y}\right| \cdot 100\ \% \quad (5.14)$$

Средняя ошибка аппроксимации не должна превышать 8–10 %.

Построим линейную модель для связи зависимости энергии активации от

конверсии. Рассчитаем коэффициенты в соответствии с формулами (5.5) и (5.6). Уравнение регрессии для МЭАБ пример вид:

$$y = 0{,}8549\,x + 75{,}225 \quad (5.15)$$

А уравнение линейной регрессии для ДЭАБ пример вид:

$$y = 0{,}5332\,x + 100{,}89 \quad (5.16)$$

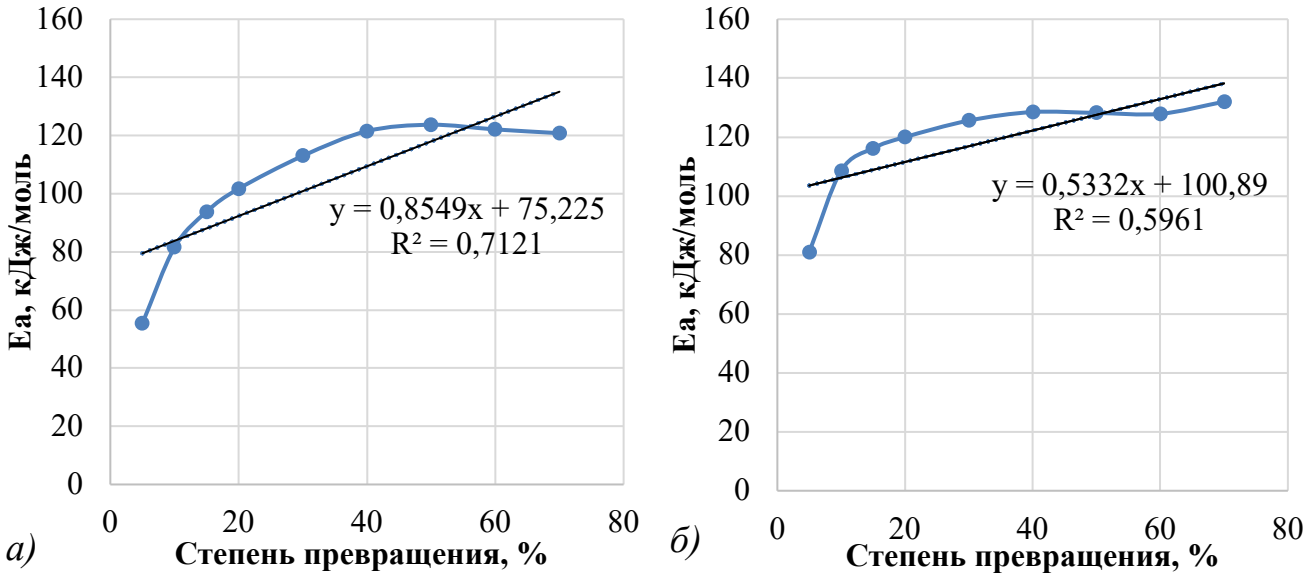
Результаты расчетов проведения анализа данной модели (таблица 5.18) и графики линейной модели регрессии (рисунок 5.20) показали, что табличное значение $(k_1 = 1, k_2 = n - 2 = 7, \alpha = 0{,}05)$: $F_{table}$=5,59 [576]. Так как для обоих составов $F > F_{table}$, то признается статистическая значимость уравнения в целом. Табличное значение *t-критерия* Стьюдента при $\alpha = 0{,}05$ и числе степеней свободы $\nu = n - 2 = 7$ есть $t_{table}$=2.365 [576]. Так как для МЭАБ и ДЭАБ выполняются неравенства $t_b > t_{table}$, $t_a > t_{table}$ и $t_r > t_{table}$, то признаем статистическую значимость параметров регрессии и показателя тесноты связи.

**Таблица 5.18** – Результаты анализа линейной модели регрессии

| Параметр | Древесина + МЭАБ | Древесина + ДЭАБ |
|---|---|---|
| $r_{xy}$ | 0,8439 | 0,7721 |
| $r_{xy}^2$ | 0,7121 | 0,5961 |
| $F$ | 17,31 | 10,33 |
| $m_b$ | 0,2055 | 0,1659 |
| $m_a$ | 2,7252 | 2,2000 |
| $m_r$ | 0,2028 | 0,2402 |
| $t_b$ | 4,1609 | 3,2145 |
| $t_a$ | 27,6037 | 45,8606 |
| $t_r$ | 4,1609 | 3,2145 |
| $\overline{A}$ | 11,38 | 6,66 |

На основании полученных оценок, можно сделать вывод, что модель линейной регрессии не подходит для МЭАБ, так как средняя ошибка аппроксимации равна $\overline{AA}$ = 11, 38 %, что недопустимо велико. Средняя ошибка аппроксимации для ДЭАБ $\overline{AA}$ = 6,66 % показывает, что линия регрессии приближает исходные данные,

но недостаточно хорошо. Коэффициент детерминации $r_{xy}^2 = 0{,}5961$ для ДЭАБ показывает, что 59,61 % вариации результативного признака объясняется вариацией признака фактора, а 40,39 % приходится на долю прочих факторов, поэтому данная модель также ненадежна.




*а)* *б)*

**Рисунок 5.20** – Графики линейной модели регресии: а – МЭАБ; б – ДЭАБ

Рассмотрим модели нелинейной регрессии. Уравнение нелинейной регрессии так же, как и в случае линейной зависимости, дополняется показателем тесноты связи. В данном случае это индекс корреляции (5.17) [575]:

$$\rho_{xy} = \sqrt{1 - \frac{\sigma_{ost}^2}{\sigma_y^2}} \tag{5.17}$$

где $\sigma_y^2 = \frac{1}{n}\sum(y - \overline{y})^2$ – общая дисперсия результативного признака $y$, $\sigma_{ost}^2 = \frac{1}{n}\sum(y - \hat{y}_x)^2$ – остаточная дисперсия [575].

Величина данного показателя находится в пределах $0 \leq \rho_{xy} \leq 1$. Чем ближе значение корреляции к единице, тем теснее связь рассматриваемых признаков, тем более надежно уравнение регрессии.

Квадрат индекса корреляции носит название индекса детерминации и характеризует долю дисперсии результативного признака $y$, объясняемую регрессией, в общей дисперсии результативного признака (5.18) [575]:

$$\rho_{xy}^2 = 1 - \frac{\sigma_{ost}^2}{\sigma_y^2} \tag{5.18}$$

Индекс детерминации $\rho_{xy}^2$ можно сравнивать с коэффициентом детерминации $r_{xy}^2$ для обоснования возможности применения линейной функции. Чем больше кривизна линии регрессии, чем величина $r_{xy}^2$ меньше $\rho_{xy}^2$. А близость этих показателей указывает на то, что нет необходимости усложнять форму уравнения регрессии и можно использовать линейную функцию [575].

Индекс детерминации используется для проверки существенности в целом уравнения регрессии по *F*-критерию Фишера (5.19) [575]:

$$F = \frac{\rho_{xy}^2}{1-\rho_{xy}^2} \cdot \frac{n-m-1}{m}, \quad (5.19)$$

где $\rho_{xy}^2$ – индекс детерминации, *n* – число наблюдений, *m* – число параметров при переменной *x*. Фактическое значение *F*-критерия сравнивается с табличным при уровне значимости $\alpha$ и числе степеней свободы $k_2=n-m-1$ (для остаточной суммы квадратов) и $k_1=m$ (для факторной суммы квадратов) [575].

О качестве нелинейного уравнения можно также судить и по средней ошибке аппроксимации, которая также, как и в линейном случае, вычисляется по формуле (5.14).

Предложим, что регрессия носит нелинейный характер. Для данных таблицы 5.17 предложим степенную модель.

Вычислив коэффициенты получим, что уравнение регрессии при обработке МЭАБ примет вид (5.20):

$$y = 40{,}2745x^{0.2853} \quad (5.20)$$

А при обработке ДЭАБ (5.21):

$$y = 71{,}274x^{0.1556} \quad (5.21)$$

На основании данных степенной регрессии и модели (таблица 5.19, рисунок 5.21) можно сделать вывод, что степенная модель регрессии достаточно хорошо аппроксимирует исходные данные для обоих составов, расчетные значения *F*-критерия Фишера значительно превышают табличное $F_{table}$=5,59 [576]. Средняя ошибка аппроксимации $\overline{AA}$ не превышает 8 %: в случае ДЭАБ линия регрессии лучше приближает исходные данные, чем для МЭАБ. Индекс детерминации достаточно высокий: для МЭАБ – 12,01 % приходится на долю прочих факторов, а для ДЭАБ – 18,27 %. Данный процент достаточно высок для ДЭАБ, поэтому попробуем

применить другую нелинейную модель.

**Таблица 5.19** – Данные анализа степенной модели регрессии

| Параметр | Древесина + МЭАБ | Древесина + ДЭАБ |
|---|---|---|
| $\rho_{xy}$ | 0,9377 | 0,9040 |
| $\rho_{xy}^2$ | 0,8793 | 0,8173 |
| $F$ | 50,99 | 31,31 |
| $\overline{A}$ | 7,05 | 4,89 |

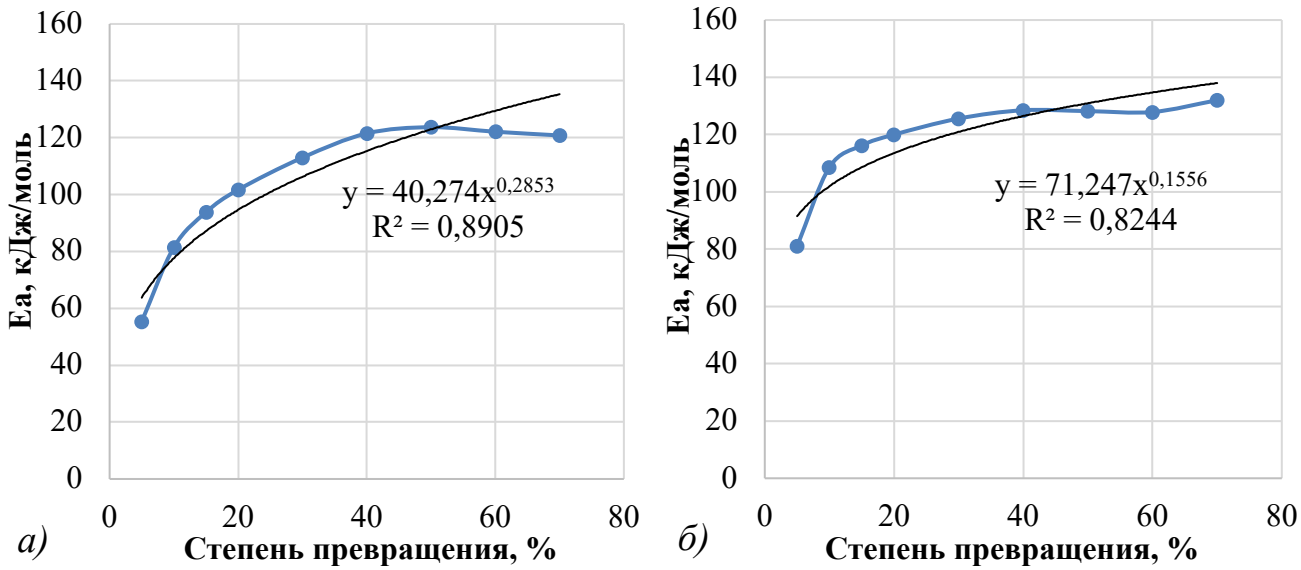



**Рисунок 5.21** – Графики степенной модели регресии: а – МЭАБ; б – ДЭАБ

Построим полулогарифмическую модель регрессии. Рассчитав коэффициенты получим, уравнения регрессии для полулогарифмической модели для каждого состава. При обработке МЭАБ уравнение полулогарифмической регрессии примет следующий вид (5.22):

$$y = 25{,}583 \ln(x) + 21{,}398 \quad (5.22)$$

А при обработке ДЭАБ (5.23):

$$y = 16{,}68 \ln(x) + 64{,}992 \quad (5.23)$$

Результаты анализа полулогарифмической модели регрессии представлены в таблице 5.20.

На основании полученных результатов анализа можно сделать вывод, что полулогарифмическая модель регрессии хорошо аппроксимирует исходные данные

для обоих составов, расчетные значения $F$-критерия Фишера значительно превышают табличное $F_{table}$=5,59 [576]. Средняя ошибка аппроксимации $\overline{A}$ для МЭАБ равна 4,77 %, а для ДЭАБ – 4,19 % и это показывает, что линия регрессии хорошо приближает данные для каждого состава. Индекс детерминации для обоих составов весьма высокий (сильный): для МЭАБ – 94,56 % вариации результативного признака объясняется вариацией признака-фактора, а лишь 5,44 % приходится на долю прочих факторов; для ДЭАБ – 86,51 % вариации результативного признака объясняется вариацией признака-фактора и 13,49 % приходится на долю прочих факторов, что намного выше, чем при степенной модели. Можно сделать вывод, что данная нелинейная модель хорошо аппроксимирует исходные данные.

**Таблица 5.20** – Данные анализа полулогарифмической модели регрессии

| Параметры | Древесина + МЭАБ | Древесина + ДЭАБ |
|---|---|---|
| $\rho_{xy}$ | 0,9724 | 0,9301 |
| $\rho_{xy}^2$ | 0,9456 | 0,8651 |
| $F$ | 121,59 | 44,9 |
| $\overline{A}$ | 4,77 | 4,19 |

На рисунке 5.22 представлена полулогарифмическая модель регрессии для каждого состава.

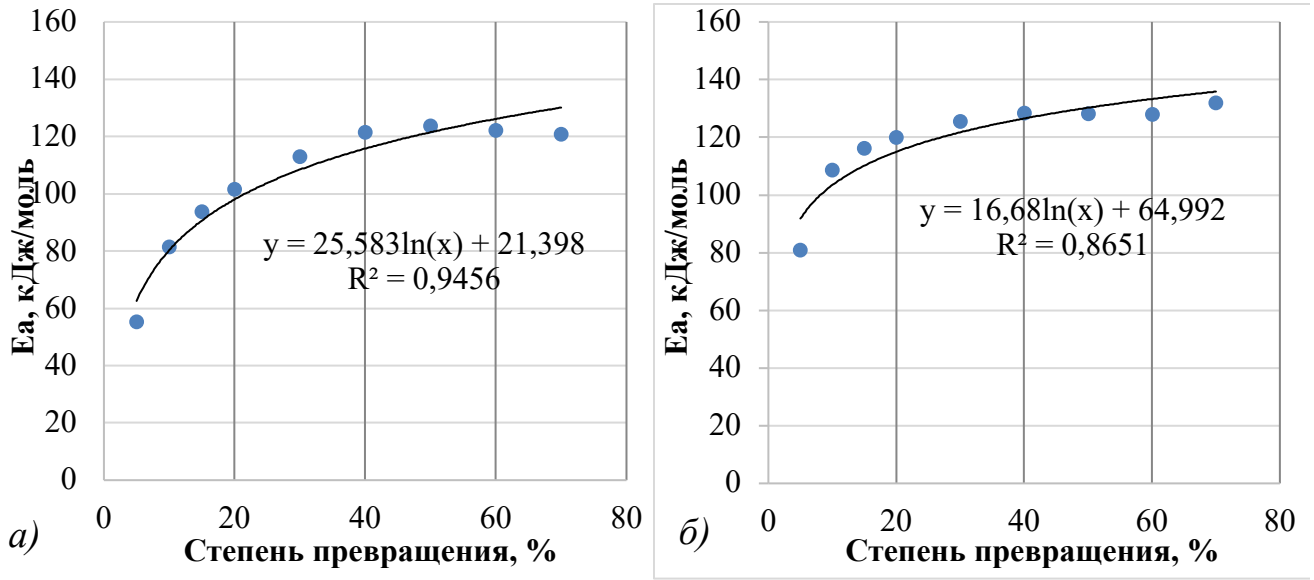



**Рисунок 5.22** – Графики полулогарифмической модели регрессии:

а – МЭАБ; б – ДЭАБ

Построим экспоненциальную модель. Уравнения регрессии для экспоненциальной модели примут вид. При обработке МЭАБ (5.24):

$$y = 74{,}188e^{0{,}0092} \quad (5.24)$$

При обработке ДЭАБ (5.25):

$$y = 99{,}967e^{0{,}0049} \quad (5.25)$$

Результаты анализа экспоненциальной модели регрессии представлены в таблице 5.21.

**Таблица 5.21** – Данные анализа экспоненциальной модели регрессии

| Параметры | Сосна + МЭАБ | Сосна + ДЭАБ |
|---|---|---|
| $\rho_{xy}$ | 0,7858 | 0,7454 |
| $\rho_{xy}^2$ | 0,6174 | 0,5556 |
| $F$ | 11,297 | 8,75 |
| $\overline{A}$ | 12,74 | 7,84 |

На рисунке 5.23 представлена экспоненциальная модель регрессии для каждого состава:

Из анализа можно сделать вывод, что данная модель не подойдет для аппроксимации данных, так как в соответствии с рассчитанным индексом детерминации на долю прочих факторов для МЭАБ приходится 38,26 %, а для ДЭАБ – 44,44 %. Средняя ошибка аппроксимации для второго состава достаточно высока и составляет 7,84 %, а для первого состава $\overline{A}$=12,74 %, что недопустимо велико.

Обобщим результаты проведенного анализа. Результаты анализа построенных нами моделей по индексу детерминации и средней ошибке аппроксимации представлены в таблицах 5.22, 5.23.

Из таблицы 5.22 видно, что наилучшей моделью для МЭАБ является полулогарифмическая модель, так как индекс детерминации для данной модели наиболее близок к 1, а средняя ошибка аппроксимации – наименьшая.

Из таблицы 5.23 видно, что наилучшей моделью для ДЭАБ также, как и для МЭАБ является полулогарифмическая модель, так как она имеет наибольший индекс детерминации и наименьшую среднюю ошибку аппроксимации, что говорит о том, что данная модель является надежной.

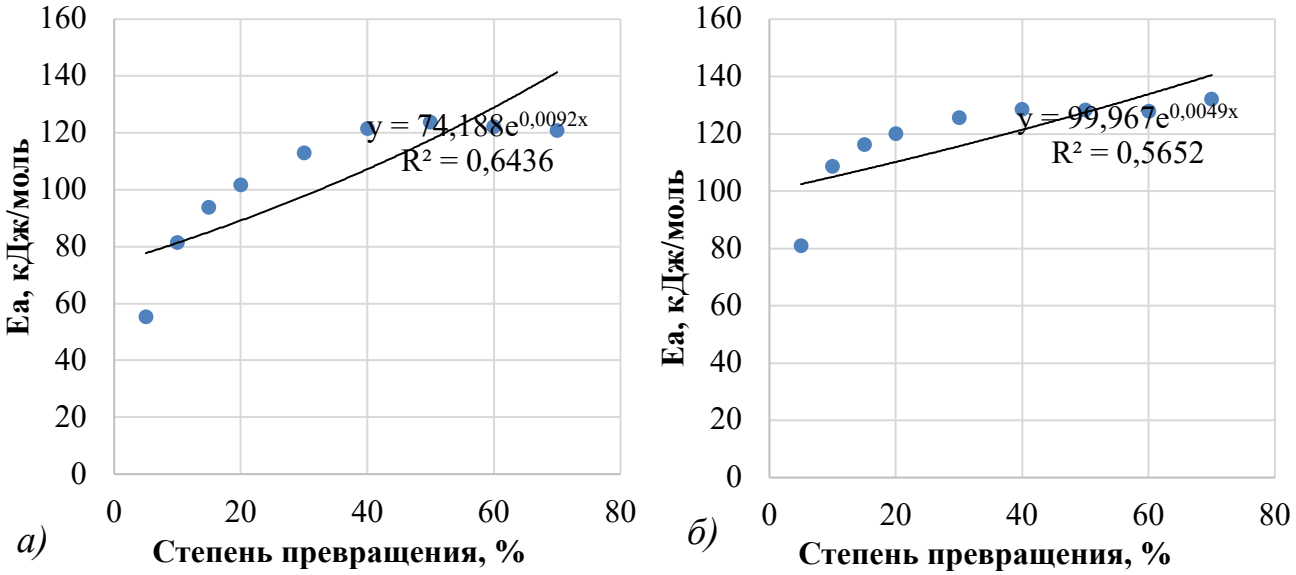



**Рисунок 5.23** – Графики экспоненциальной модели регрессии:

а – МЭАБ; б – ДЭАБ

**Таблица 5.22** – Сравнительный анализ рассматриваемых моделей для МЭАБ

| Модель | Индекс детерминации, $R^2$ $\left(r_{xy}^2, \rho_{xy}^2\right)$ | Средняя ошибка аппроксимации, $\overline{A}$, % |
|---|---|---|
| Линейная модель | 0,7121 | 11,38 |
| Степенная модель | 0,8793 | 7,05 |
| Полулогарифмическая модель | 0,9456 | 4,77 |
| Экспоненциальная модель | 0,6174 | 12,74 |

На основе проведенного анализа сделаем вывод, что наиболее хорошо экспериментальные данные аппроксимирует полулогарифмическая модель. Поэтому следует выбрать ее для связи зависимости энергии активации и конверсии, отбросив все остальные модели, которые рассматривались и анализировались в данном разделе ввиду их меньшей статистической надежности.

Таким образом, получена и обоснована модель регрессии зависимости энергии активации от конверсии на основе проведения корреляционно-регрессионного анализа. Представленная полулогарифмическая модель в дальнейшем может применяться для прогноза зависимости величины энергии активации процесса терморазложения модифицированной древесины от степени конверсии.

**Таблица 5.23 –** Сравнительный анализ рассматриваемых моделей для ДЭАБ

| Модель | Индекс детерминации, $R^2$ $\left(r_{xy}^2, \rho_{xy}^2\right)$ | Средняя ошибка аппроксимации, $\overline{A}$, % |
|---|---|---|
| Линейная модель | 0,5961 | 6,66 |
| Степенная модель | 0,8173 | 4,89 |
| Полулогарифмическая модель | 0,8651 | 4,19 |
| Экспоненциальная модель | 0,5556 | 7,84 |

**Термоокислительная деструкция древесины, модифицированной МЭАФБ и ДЭАФБ.**[25] Полученные результаты ТГ/ДСК анализа (таблица 5.24, рисунок 5.23) свидетельствуют о кардинальном изменении механизма термоокислительной деструкции древесины сосны, модифицированной МЭАФБ и ДЭАФБ. Это подтверждает, что модифицирование – это не просто ингибирование горения, а смена всего термохимического сценария, работающая на нескольких стадиях.

*Стадия 1 – физико-химические процессы в низкотемпературной области (30–150 °C)*. Наблюдаемое разнонаправленное изменение потери массы (то меньше, то больше, чем у нативной древесины) – не противоречие, а индикатор конкуренции двух процессов (таблица 5.24, рисунок 5.23) [568]. Эффект «связывания» воды (преобладает при высоких скоростях нагрева 10 и 15 °C/мин для ДЭАФБ 5% и МЭАФБ 10%). Модификаторы с амино- и гидроксильными группами увеличивают полярность и гидрофильность поверхности. При быстром нагреве кинетическая энергия подводится быстрее, чем происходит разрушение образовавшихся водородных связей «модификатор–вода». Энергия в первую очередь расходуется на нагрев материала, а не на разрыв этих связей. Это не столько «более прочное удержание» в статике, сколько кинетический эффект запаздывания десорбции.

Эффект «каталитической дегидратации» (преобладает при низкой скорости нагрева 5 °C/мин и для МЭАФБ 5%). Медленный нагрев дает время для химической

[25] Данные, представленные в подразделе, отражены в работе: Кляченкова О.А., **Степина И.В.** Термоокислительная деструкция древесины, модифицированной аминфенилборатами // Успехи современной науки. 2017. Т. 1. № 6. С. 247-252.

реакции. Продукты распада МЭАФБ и протолитические группы действуют как кислотные катализаторы дегидратации полисахаридов (целлюлозы, гемицеллюлоз). Это не просто испарение воды, а химическое отщепление гидроксильных групп от углеродного скелета с образованием воды и двойных связей (олефинов) в структуре. Именно эта дополнительная «химическая» вода и дает повышенную потерю массы. Данный процесс является фундаментом перестройки механизма деструкции [569, 570].

*Стадия 2 – основная стадия термодеструкции (150–430 °C)*. Наблюдается снижение величины потери массы на 5–13% (МЭАФБ 10% > МЭАФБ 5% > ДЭАФБ 5%) и смещение ДСК-пиков в высокотемпературную область (таблица 5.24, рисунок 5.23). Это прямое следствие каталитической дегидратации на первой стадии. Удаление гидроксильных групп на стадии 1 и образование двойных связей в углеродном скелете «выключает» классический путь деполимеризации целлюлозы до левоглюкозана. Вместо этого, полициклическая ароматизация начинается раньше и при более низких температурах, фиксируя углеродный скелет. Процесс из эндотермической деполимеризации, дающей газообразное топливо, становится преимущественно эндотермической карбонизацией с образованием твердого остатка. Для запуска реакций сшивки и ароматизации требуется больше энергии, что и проявляется в сдвиге экзотермических пиков ДСК вправо.

На рисунке 5.23 наблюдается снижение максимума теплового потока на ДСК-кривых в 1,5–2 раза. Эффективность коррелирует с концентрацией модификатора (МЭАФБ 10% даёт наименьший пик). Это интегральный результат действия нескольких механизмов [541, 577]. *Перераспределение углерода* – углерод, который в нативной древесине превратился бы в горючие летучие (левоглюкозан, спирты, кислоты) и сгорел в газовой фазе с огромным экзо-эффектом, теперь фиксируется в твердом углистом остатке. *Газофазное ингибирование* – азотсодержащие компоненты модификаторов при разложении выделяют негорючие газы ($N_2$, $NH_3$), которые разбавляют горючую смесь вблизи поверхности. *Барьерный эффект* – борсодержащая часть (из МЭАФБ/ДЭАФБ) плавится и образует на поверхности стеклообразную пленку оксида бора ($B_2O_3$), которая работает как физический барьер, отражая внешний тепловой поток и затрудняя выход летучих [572, 578, 579].

**Таблица 5.24 –** Характеристика ТГ и ДСК кривых процесса терморазложения древесины сосны

| Параметры | Скорость нагревания, °С/мин | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | нативная древесина | | | древесина + МЭАФБ 10 % | | | древесина + МЭАФБ 5 % | | | древесина + ДЭАФБ 5 % | | |
| | 5 | 10 | 15 | 5 | 10 | 15 | 5 | 10 | 15 | 5 | 10 | 15 |
| Температ. интервал деструкции, °С | 30–150 | 30–150 | 30–150 | 30–150 | 30–150 | 30–150 | 30–150 | 30–150 | 30–150 | 30–150 | 30–150 | 30–150 |
| Потеря массы на участке, % | 5,98 | 6,16 | 5,78 | 7,82 | 3,62 | 6,60 | 6,52 | 6,54 | 5,92 | 6,30 | 4,44 | 4,91 |
| Температ. интервал деструкции, °С | 150–380 | 150–380 | 150–400 | 150–410 | 150–420 | 150–430 | 150–410 | 150–420 | 150–430 | 150–400 | 150–420 | 150–430 |
| Потеря массы на участке, % | 69,91 | 70,49 | 72,71 | 59,34 | 60,93 | 59,16 | 62,45 | 61,60 | 61,99 | 63,17 | 65,16 | 65,59 |
| Максимум теплового потока, Вт/г | 4,31 | 8,52 | 10,15 | 2,21 | 3,94 | 4,94 | 2,67 | 4,65 | 6,07 | 3,11 | 5,57 | 7,53 |
| Температ. интервал деструкции, °С | 380–470 | 380–470 | 400–480 | 410–650 | 420–670 | 430–700 | 410–650 | 420–670 | 430–700 | 400–650 | 420–650 | 430–650 |
| Потеря массы на участке, % | 23,73 | 23,62 | 21,48 | 24,13 | 24,80 | 23,78 | 25,23 | 25,06 | 24,94 | 28,07 | 26,83 | 25,11 |
| Максимум теплового потока, Вт/г | 10,24 | 12,23 | 13,24 | 0,74 | 1,70 | 2,83 | 0,81 | 2,92 | 3,85 | 1,15 | 2,99 | 4,61 |

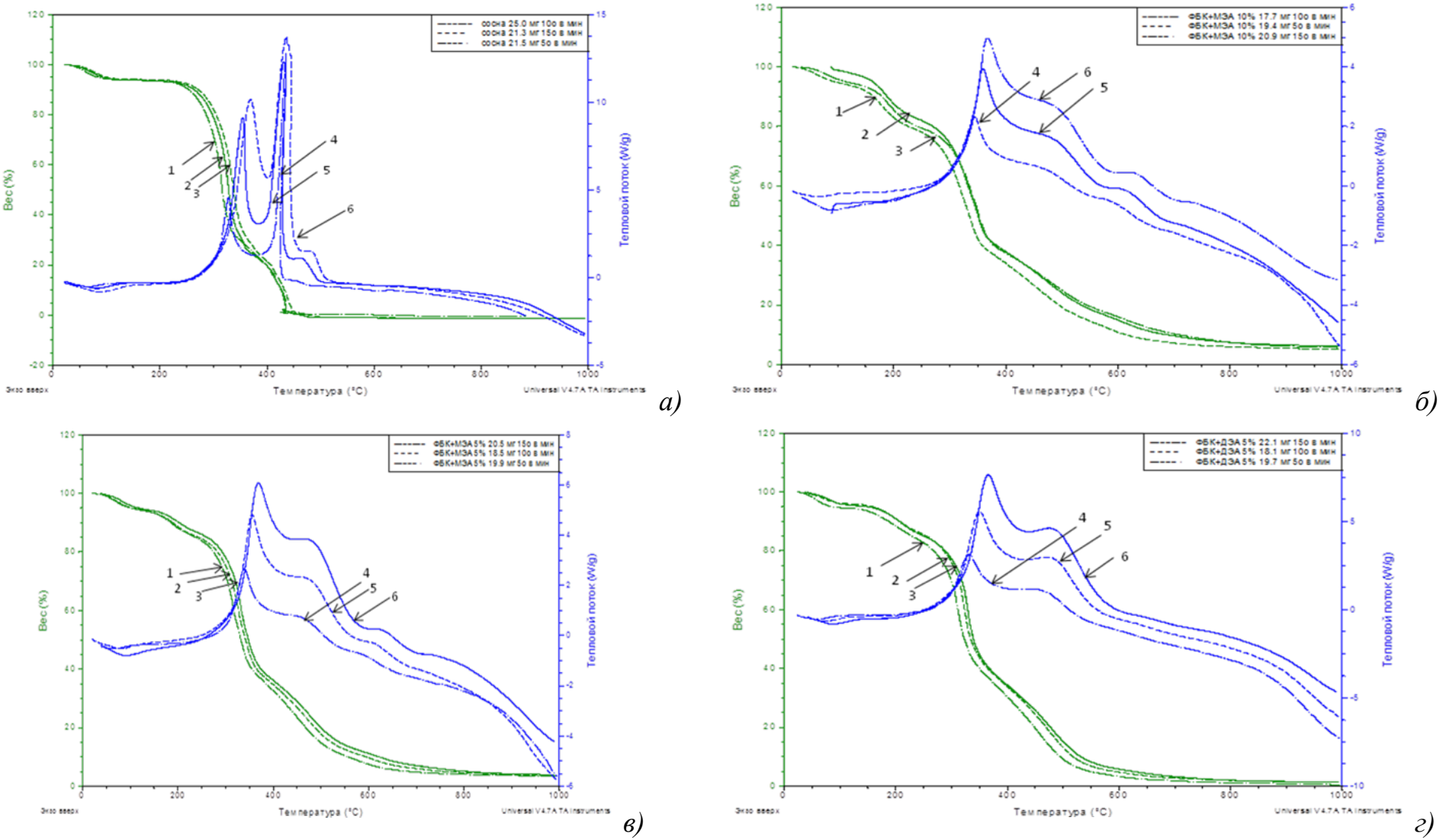



**Рисунок 5.24** – ТГ (1, 2, 3) и ДСК (4, 5, 6) кривые образцов древесины:

*а* – нативной; *б* – модифицированной МЭАФБ 10 %; *в* – МЭАФБ 5 %; *г* – ДЭАФБ 5 %

(1, 4 – скорость нагревания 5 °С/мин; 2, 5 – скорость нагревания 10 °С/мин; 3, 6 – скорость нагревания 15 °С/мин)

*Стадия 3 – окисление карбонизованного остатка (380–700 °C)*. Характеризуется исчезновением острого экзотермического пика окисления кокса для образцов с МЭАФБ. Для ДЭАФБ пик есть, но он смещен вправо и меньше в 3–9 раз рисунок 5.24. Это главное доказательство того, что модификаторы изменяют химическую природу углистого остатка. Для нативной древесины углистый остаток – это хрупкий, рыхлый уголь, который эффективно окисляется («сгорает») в узком температурном интервале, давая острый ДСК-пик. МЭАФБ (особенно 10% и 5%) катализирует образование не просто угля, а термически и химически чрезвычайно стабильного, плотного, сшитого полиароматического карбонизованного слоя. Модификатор, встраиваясь в структуру, блокирует активные центры окисления. Этот остаток окисляется крайне медленно, в широком диапазоне температур, без выраженного пика. Именно это и наблюдается на ДСК-кривых в виде плавной линии. Это и есть тот самый «инертный кокс».

ДЭАФБ 5% показывает промежуточный результат. Природа остатка изменилась (пик стал значительно меньше и шире, сместился вправо), но структура, вероятно, содержит больше дефектов, создавая некий фиксированный центр окисления.

С ростом скорости нагрева общий тепловой поток растет для всех образцов. Это классический кинетический эффект. При высокой скорости нагрева процессы, идущие с тепловыделением, накладываются друг на друга, что приводит к более высоким регистрируемым пикам тепловыделения, несмотря на снижение интегрального выхода продуктов. Это свойство самого метода, а не материала.

Модификаторы на основе МЭАФБ и ДЭАФБ работают не как простые антипирены одного механизма действия, а как мультифункциональные системы с четкой стадийностью и синергическим эффектом. На начальной стадии при медленном нагреве кислотные центры модификаторов катализируют раннюю дегидратацию полисахаридов, направляя термолиз по «негорючему» пути карбонизации, а не деполимеризации. Это снижает выход основного топлива – левоглюкозана.

Основная стадия пиролиза (образование негорючего коксового остатка) происходит за счет того, что азотсодержащие группы модификаторов способствуют реакциям сшивки, формируя термически стабильный, плотный углеродный скелет с включениями азота. Бор стабилизирует этот скелет, предотвращая его окисление.

На этой стадии эффект усиливается выделением инертных газов, разбавляющих горючую смесь.

При протекании высокотемпературной стадии терморазложения борный компонент плавится, образуя стекловидный защитный слой, армированный стабилизированным углеродным каркасом. Этот композитный барьер эффективно отражает тепло и изолирует нижележащий материал от кислорода и теплового излучения. Такое изменение механизма деструкции напрямую указывает на снижение пожарной опасности модифицированных материалов. Повышенная температура начала активного разложения и образования легковоспламеняющихся летучих, а также замедленное окисление остатка способствуют повышению огнестойкости.

В итоге, модифицирование переводит древесину из класса легко горючих материалов в разряд трудногорючих, самозатухающих. Данные однозначно показывают, что состав МЭАФБ 10% демонстрирует наилучшие показатели по всем параметрам: максимальное снижение потери массы, минимальное тепловыделение и образование наиболее стабильного остатка, что позволяет рекомендовать его как самый эффективный из исследованных.

## 5.4 Пиролиз древесины сосны, модифицированной БАС[26]

Проведение термогравиметрического анализа в инертной атмосфере (азот) является не дополнительным, а необходимым и методологически важным этапом исследования, который логически дополняет и углубляет данные, полученные в окислительных условиях. Его целесообразность обоснована следующими ключевыми аспектами. В воздушной среде процессы термического разложения древесины неразрывно сопряжены с ее окислением, что приводит к сложной наложенной картине: пиролиз (эндотермическое разложение без окислителя); окисление летучих продуктов и твердого остатка (экзотермические реакции);

Исследование в атмосфере азота позволяет исключить окислительные стадии

[26] Данные, представленные в подразделе, отражены в работе: **Степина И.В.,** Котлярова И.А., Мясоедов Е.М., Сидоров В.И. Термодеструкция в атмосфере азота древесины сосны, модифицированной боразотными соединениями // Химия растительного сырья. 2013. № 3. С. 83-90.

и изучить «чистый» пиролиз. Это дает возможность выделить первичные механизмы термической деструкции полимерных компонентов древесины (целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина), индуцированные модификацией. Точно определить вклад модификатора в изменение термической стабильности самой полимерной матрицы, без влияния каталитического действия кислорода на процессы горения и дожигания.

В качестве модификаторов древесины использовали 50 % -ные водные растворы МЭАБ и ДЭАБ. Обработке методом кистевого нанесения подвергали поверхность воздушно-сухой древесины сосны (влажность образцов составляла 8 %). Температура модифицирования составляла 20 °С, расход модификаторов составлял 150 г/м$^2$.

Термический анализ (ТГА) проводили на навесках в виде элементов правильной формы типа пластины толщиной 0,75 мм, приготовленных из поверхностного слоя образцов древесины сосны, предварительно обработанных методом кистевого нанесения МЭАБ и ДЭАБ, концентрация которых составляла 50 % по массе. Для сравнения проводили термический анализ поверхностного слоя немодифицированных образцов древесины сосны.

Для получения кинетических параметров термической деструкции модифицированной и нативной древесины (интегральный метод) использовалась автоматизированная модульная термоаналитическая система (термоанализатор) «Du Pont -9900». Исследования на термовесах ТГА-951 проводились в динамическом режиме нагревания в атмосфере азота до 750 ºС далее воздух (расход 50 мл/мин) при скоростях нагревания 5, 10, 20 °С /мин. По термоаналитическим кривым вычислялись следующие характеристики: температурные интервалы деструкции, потеря массы (%) в температурных интервалах, температура максимума (°С), кинетические параметры деструкции.

В термодеструкции древесины в атмосфере азота можно выделить 2 стадии: на первой (температурный интервал ~ 30–190°С) – происходит удаление поверхностной, адсорбционной воды; на второй (температурный интервал ~175–500 °С) – происходит деструкция компонентов древесины (рисунок 5.25, таблица 5.25).

В первом температурном интервале величина потери массы (%) у образцов

модифицированной древесины выше, чем у контрольных образцов при всех скоростях нагревания (5, 10, 20 °С/мин). Это вполне согласуется с тем, что за счет увеличения полярности подложки в результате модифицирования древесины БАС увеличивается количество адсорбционной воды, удерживаемой межмолекулярными силами взаимодействия. В результате испарения большего количества воды с поверхности модифицированных образцов, их потеря массы будет большей, чем у нативной древесины.

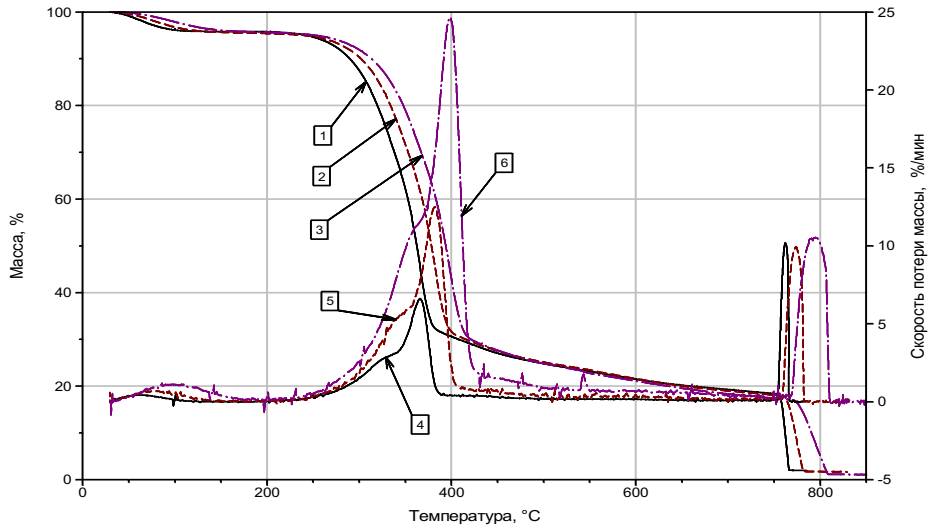
Во втором температурном интервале происходит термодеструкция компонентов древесины. При всех скоростях нагревания потеря массы (%) (таблица 5.25) и скорость потери массы (% /мин), у образцов модифицированной древесины ниже, чем у контрольных образцов (рисунки 5.26, 5.27). Из литературы известно [570], что термодеструкция древесного материала в атмосфере азота сводится к деструкции молекул без окислительных реакций. При этом лигнин является наиболее термостабильным компонентом древесины.

**Таблица 5.25** – Характеристика ТГА-кривых (атмосфера: азот 750 °С далее воздух)

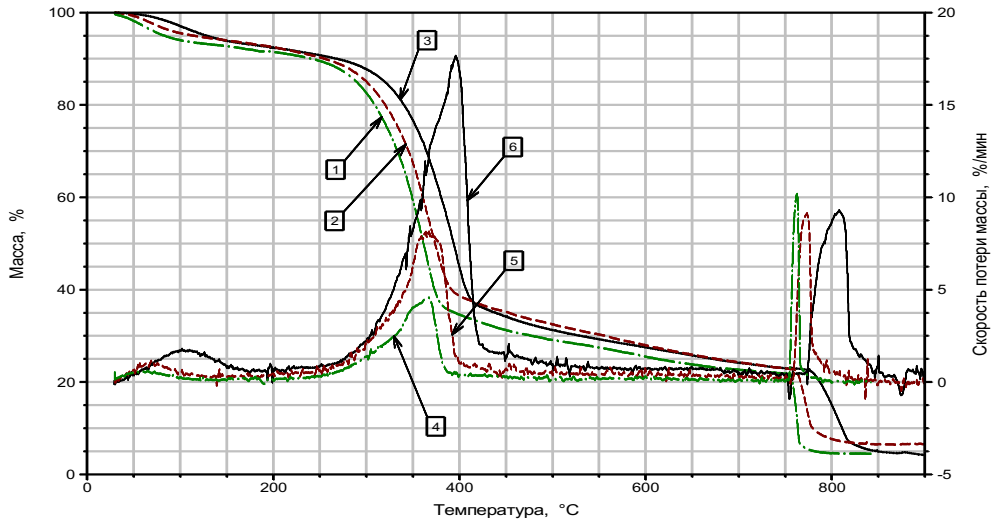
| Характеристика ТГ кривой | Скорость нагревания, °С /мин | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Контроль | | | древесина + МЭАБ | | | древесина + ДЭАБ | | |
| | 5 | 10 | 20 | 5 | 10 | 20 | 5 | 10 | 20 |
| Температ. интервал деструкции, °С (азот) | 30–175 | 30–175 | 30–175 | 30–150 | 30–150 | 30–150 | 30–162 | 30–182 | 30–191 |
| Потеря массы на участке, % | 4,10 | 4,40 | 4,30 | 7,24 | 5,98 | 6,85 | 10,30 | 6,40 | 5,50 |
| Температура максимума, °С | 63 | 77 | 100 | 60 | 67 | 102 | 60 | 81 | 91 |
| Температ. интервал деструкции, °С (азот) | 175–500 | 175–500 | 175–500 | 200–500 | 200–500 | 200–500 | 162–500 | 182–500 | 191–500 |
| Потеря массы на участке, % | 71,00 | 70,40 | 71,30 | 63,60 | 61,50 | 61,90 | 60,50 | 62,60 | 66,60 |
| Температура максимума, °С | 366 | 382 | 398 | 366 | 366 | 396 | 358 | 368 | 386 |
| Температ. интервал деструкции, °С | 750–850 | 750–850 | 750–850 | 750–850 | 750–850 | 750–850 | 750–850 | 750–850 | 750–850 |

| Характеристика ТГ кривой | Скорость нагревания, °С /мин | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Контроль | | | древесина + МЭАБ | | | древесина + ДЭАБ | | |
| | 5 | 10 | 20 | 5 | 10 | 20 | 5 | 10 | 20 |
| (воздух) | | | | | | | | | |
| Скорость (% /мин) окисления кокса | 10,20 | 10,00 | 10,50 | 10,20 | 9,05 | 9,22 | 7,70 | 10,70 | 11,90 |

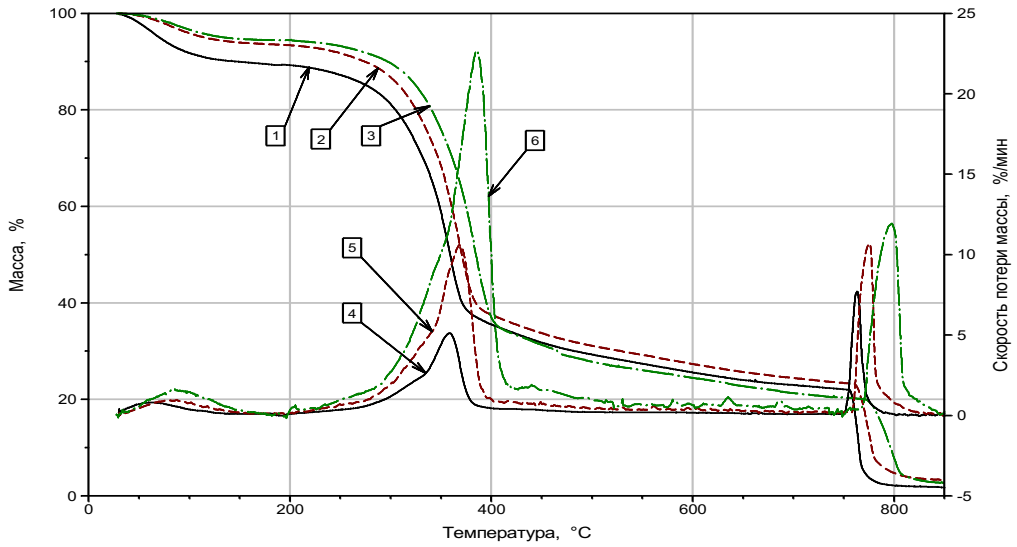
Разложение углеводных составляющих древесного вещества начинается с разрыва гликозидных связей (~200 °С) с дальнейшим разрушением связей С-С пиранозного кольца, в результате чего образуются низкомолекулярные горючие соединения, такие как левоглюкозан, фуран, гликолевый альдегид и другие [572]. Причем термодеструкция целлюлозы начинается с наименее упорядоченных частей её макромолекул, с разрыва наиболее слабых связей, за счет чего степень кристалличности целлюлозы при термообработке до температуры ~200°С возрастает.




*а)*

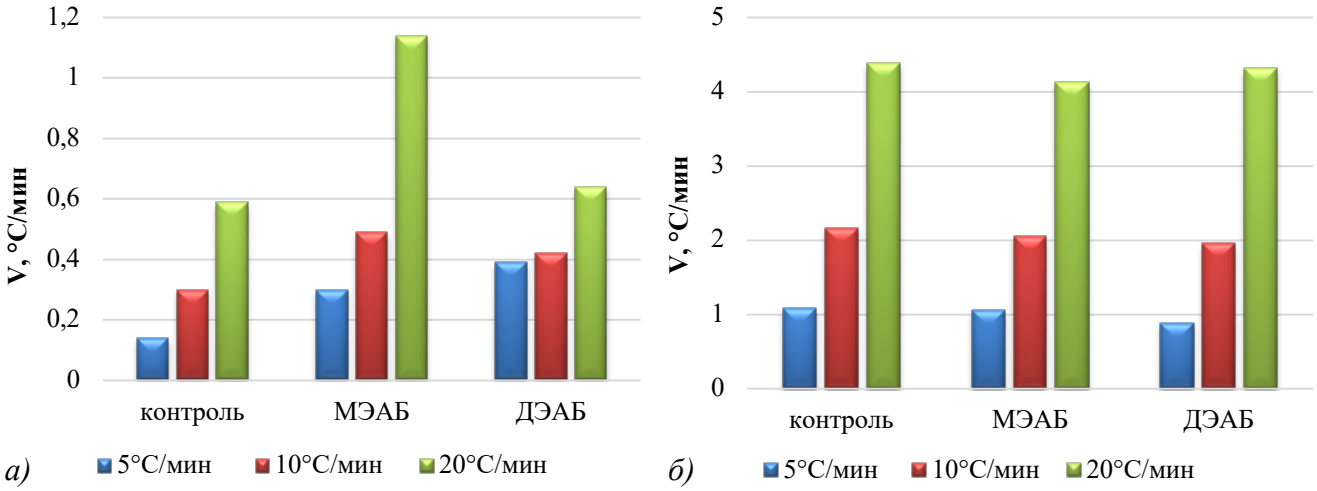



*б)*




*в)*

**Рисунок 5.25** – ТГ (1, 2 ,3) и ДТГ (4, 5, 6) кривые образцов немодифицированной древесины – *а* и древесины, модифицированной: *б* – МЭАБ; *в* – ДЭАБ (атмосфера: азот до 750 °С, далее – воздух): 1, 4 – скорость нагревания 5 ºС/мин; 2, 5 – скорость нагревания 10 ºС/мин; 3, 6 – скорость нагревания 20 ºС/мин




*а)* *б)*

**Рисунок 5.26** – Скорость потери массы (%/мин) образцов модифицированной и нативной древесины при различных скоростях нагревания в атмосфере азота: *а* – на 1 стадии; *б* – на 2 стадии

Молекулы модификаторов, взаимодействуя с -ОН группами аморфных участков целлюлозы, способствуют упорядочиванию её структуры, что замедляет термодеструкцию макромолекул. Возможно, меньшей потере массы модифицированными образцами способствуют и стерические факторы, так как молекулы аминборатов из-за отсутствия окислительных процессов лучше сохраняются на поверхности древесины.

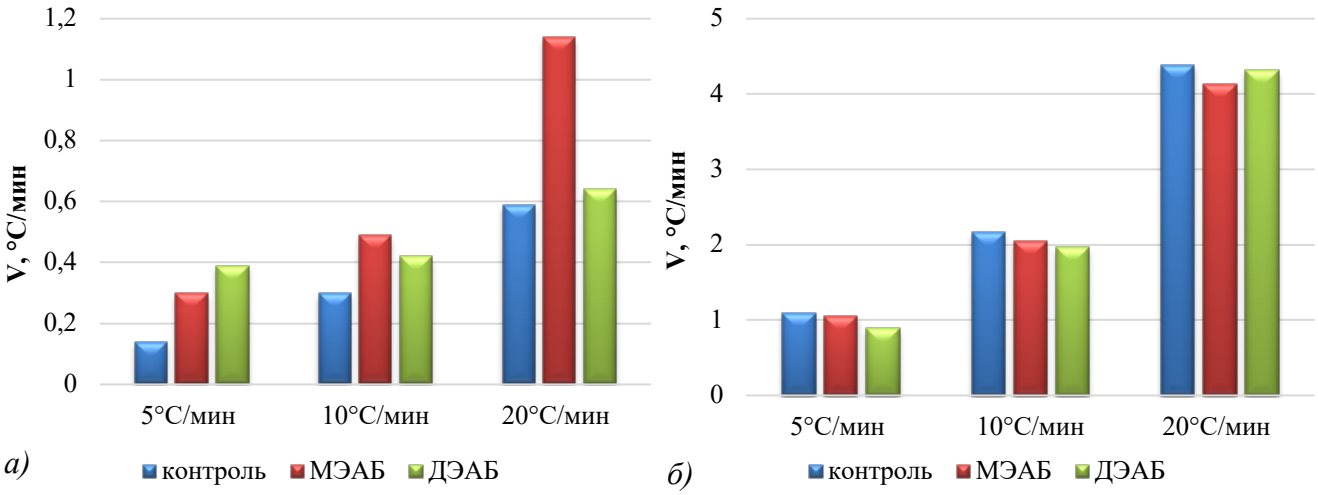



**Рисунок 5.27** – Сравнение скоростей потери массы (%/мин) в атмосфере азота при различных скоростях нагревания: *а* – на 1 стадии; *б* – на 2 стадии

Как известно, причиной термодеструкции связей в молекулах является увеличение колебательного движения атомов при нагревании, что может привести к разрыву связей в молекулах. Поэтому можно предположить, что привитые на поверхность древесины объёмные молекулы модификаторов частично «экранируют» макромолекулы компонентов древесины и их атомы претерпевают меньшее колебательное движение. Кроме того, в работе [54] показано, что модификация боразотными соединениями приводит к частичной сшивке (укрупнению) фрагментов углеводов и лигнина, что, вероятно, и способствует снижению выхода низкомолекулярных соединений, образующих фракцию горючих летучих продуктов. Однако в работе [580] установлено, что в некоторых случаях модификация способствует снижению выхода низкомолекулярных соединений, в других, наоборот, увеличивает их выход. Зависит это, как правило, от природы модификатора.

Анализ кинетических параметров термодеструкции древесины в атмосфере азота (таблица 5.26) показал, что энергия активации ($E_{акт}$) у контрольных образцов незначительно уменьшается с возрастанием степени превращения древесного материала. Так как термодеструкция древесины сопровождается постоянным ростом температуры, а с увеличением температуры (в интервале t=200–280 °C) происходит аморфизация целлюлозы и размягчение лигнина (это сопровождается дополнитель-

ными затратами энергии), поэтому дальнейшее терморазложение компонентов древесины происходит при более низком значении $E_{акт.}$ (начиная со степени конверсии, равной 30 %, энергия активации $E_{акт.}$ практически не изменяется). $E_{акт.}$ термодеструкции модифицированной древесины с увеличением степени конверсии увеличивается. Более низкое значение $E_{акт.}$ у модифицированной древесины, по сравнению с контролем вероятно связано с тем, что на первом этапе (до 30 % конверсии) термопревращению подвергается не древесина, а привитые модификаторы.

**Таблица 5.26** – Кинетика термодеструкции древесины в атмосфере азота

| Конверсия, % | Энергия активации ($E_{акт.}$), кДж/моль | | |
|---|---|---|---|
| | сосна | сосна+МЭАБ | сосна+ДЭАБ |
| 5,0 | 178,8 | 80,6 | 108,1 |
| 10,0 | 163,8 | 106,5 | 125,7 |
| 15,0 | 155,9 | 108,3 | 138,1 |
| 20,0 | 152,1 | 111,9 | 145,9 |
| 30,0 | 151,1 | 119,8 | 155,2 |
| 40,0 | 151,7 | 127,6 | 162,4 |
| 50,0 | 151,5 | 129,1 | 164,1 |
| 60,0 | 151,5 | 128,6 | 164,4 |
| 70,0 | 151,1 | 131,0 | 165,9 |

В атмосфере азота механизм огнезащитного действия привитых модификаторов менее выражен, чем в атмосфере воздуха [116]. Вероятно, роль БАС сводится к «экранированию» поверхности и увеличению доли карбонизированного остатка. Образующийся карбонизированный слой, отражая часть теплового потока, обеспечивает теплоизоляцию модифицированной древесины и, следовательно, для дальнейшей термодеструкции древесного материала необходимо большее количество энергии. Таким образом, термическое разложение древесины в атмосфере азота сопровождается образованием низкомолекулярных продуктов в результате реакций разложения по функциональным группам углеводов и лигнина, что приводит к появлению кратных связей и циклов, возникновению новых межмолекулярных связей и образованию карбонизированного остатка. Из литературы известно [581],

что склонность к карбонизации (образование кокса при пиролизе) есть аддитивное свойство органических молекул. Каждая группа, входящая в состав молекул углеводов и лигнина древесины, вносит свой характеристический вклад в образование коксового остатка при пиролизе. Изменение химического состава поверхности древесины в результате модифицирования БАС, в частности, привитие групп, содержащих атомы бора и азота, способствует процессам карбонизации. Об этом мы судили по уменьшению величины потери массы модифицированных образцов по сравнению с контрольными образцами на втором этапе термодеструкции.

В дальнейших исследованиях при температуре 750 °С изменяли атмосферу терморазложения древесины (азот→воздух) и изучали скорость окисления кокса кислородом воздуха. Скорость окисления кокса в атмосфере воздуха при скоростях нагревания 5, 10 и 20 °С/мин колеблется в пределах 7,7–11,9 % /мин, таблица 5.27. Причем МЭАБ и ДЭАБ по-разному влияют на этот процесс. При скоростях нагревания 10 и 20 °С/мин скорость окисления кокса у образцов древесины, модифицированных ДЭАБ, выше, чем у нативной древесины (существенное увеличение отмечается при скорости нагревания 20 °С). У образцов древесины, модифицированных МЭАБ, при скорости нагревания 5°С/мин скорость окисления кокса такая же, как и у образцов немодифицированной древесины; при других скоростях нагревания (10, 20°С/мин) скорость окисления кокса ниже, чем у контрольных образцов. Можно предположить, что большая скорость потери массы образцами, на стадии окисления кокса кислородом воздуха у образцов модифицированной древесины, обусловлена «выгоранием» молекул БАС. Интересно отметить, что, обладая меньшей энергией активации в реакции окисления, БАС окисляются раньше компонентов древесины, при этом образуются летучие оксиды азота и пары воды. Возможно быстрое удаление летучих продуктов окисления боразотных соединений при смене атмосферы (t>750°С) несколько разрыхляет верхний слой кокса, делает кокс более доступным для кислорода воздуха, что также вносит вклад в увеличение скорости потери массы модифицированными образцами. Более низкие значения потери массы за счет окисления кокса у образцов древесины, модифицированных МЭАБ, вероятно связано с особенностями строе-

ния молекулы модификатора (меньшим содержанием метиленовых групп), поэтому в результате окисления образуется меньше летучих продуктов, чем при окислении компонентов ДЭАБ.

Кинетические параметры окисления кокса в атмосфере азот – воздух представлены в таблице 5.27. Видно, что с увеличением степени конверсии значения энергий активации реакции окисления уменьшаются для модифицированной и нативной древесины.

**Таблица 5.27** – Кинетика окисления кокса (азот-воздух)

| Конверсия, % | Энергия активации, кДж/моль | | |
|---|---|---|---|
| | сосна | сосна+МЭАБ | сосна+ДЭАБ |
| 5,0 | 495,5 | 447,9 | 603,5 |
| 10,0 | 455,0 | 397,3 | 532,3 |
| 15,0 | 437,0 | 364,4 | 489,6 |
| 20,0 | 432,4 | 339,0 | 458,2 |
| 30,0 | 403,8 | 300,0 | 412,9 |
| 40,0 | 388,5 | 272,1 | 381,7 |
| 50,0 | 383,1 | 250,1 | 357,4 |
| 60,0 | 376,0 | 232,2 | 337,6 |
| 70,0 | 367,9 | 217,7 | 322,7 |

Можно предположить, что высокая скорость удаления летучих продуктов окисления, особенно у образцов модифицированной древесины, в узком интервале высоких температур приводит к существенному уменьшению прочности образовавшегося кокса, появлению трещин, отслоению отдельных частей, а это приводит к частичному разрыву связей между компонентами кокса, и соответственно, к уменьшению сопротивляемости кокса окислительной термодеструкции. Интересно отметить, что энергия активации реакции окисления кокса, полученного при термодеструкции образца древесины, модифицированного ДЭАБ, (при степени конверсии 5–20 %) выше значения энергии активации окисления кокса немодифицированной древесины. В атмосфере воздуха энергия активации образцов древесины, модифицированных БАС ниже энергии активации нативной древесины. Мы предполагаем, что этот факт указывает на высокую прочность химических связей

между молекулами БАС и компонентами кокса, для разрыва которых необходимо преодолеть более высокий энергетический барьер.

В работах [580, 582] изучено влияние большого числа химических реагентов на термораспад древесины и убедительно показано, что по мере усиления кислотных свойств модификаторов температура распада модифицированных образцов гемицеллюлоз и целлюлозы снижается. При сравнении данных цитированных работ с результатами наших исследований было установлено следующее. Выявленная закономерность подтверждается для БАС (МЭАБ – pH=9,2; ДЭАБ – pH=9,7) при скорости нагревания 10 °С/мин (таблица 5.24). При скорости нагревания 20 °С/мин наблюдается существенное увеличение температуры максимума при увеличении кислотности модификатора, как на первом, так и на втором этапе терморазложения. При скорости нагревания 5 °С/мин температуры максимума совпадают для МЭАБ и ДЭАБ на первом этапе терморазложения, и несколько различаются на втором этапе. Несоответствие с литературными данными в этом случае вероятно обусловлено различием атмосфер, в которых проводились исследования.

Таким образом, модифицирование древесины сосны БАС обуславливает увеличение потери массы на этапе дегидратации в условиях безокислительной термодеструкции (в атмосфере азота); и уменьшение потери массы в тех же условиях на этапе деструкции компонентов древесины.

Энергия активации термодеструкции древесины, модифицированной БАС, с увеличением степени конверсии увеличивается, для нативной древесины характерна обратная зависимость. Модифицирование древесины БАС обуславливает значительное снижение $E_{акт.}$ вначале процесса терморазложения, что вероятно связано с термопревращением привитых модификаторов.

Разветвленные молекулы ДЭАБ при скоростях нагревания 10 и 20 °С/мин увеличивают скорость окисления кокса, менее разветвленные молекулы МЭАБ при тех же скоростях нагревания замедляют этот процесс (в сравнении с нативной древесиной).

Модифицирование древесины сосны МЭАБ приводит к снижению энергии активации окисления кокса на всех стадиях этого процесса; ДЭАБ вначале увеличивает энергетический барьер этой реакции (до степени конверсии 30 %), а затем понижает.

**Получение прогнозной модели зависимости энергии активации от конверсии древесины в атмосфере азота.**[27] С помощью применения парного регрессионного анализа установим связь между энергией активации и конверсией древесины в атмосфере азота. Полученная модель позволит получать прогнозные значения энергии активации древесины в атмосфере азота для любых значений конверсии, взятых из интервала от 0 до бесконечности. Данные, полученные в результате эксперимента, приведены в таблице 5.26.

Перед началом проведения анализа построим поле корреляции для каждого типа образца (рисунок 5.28).

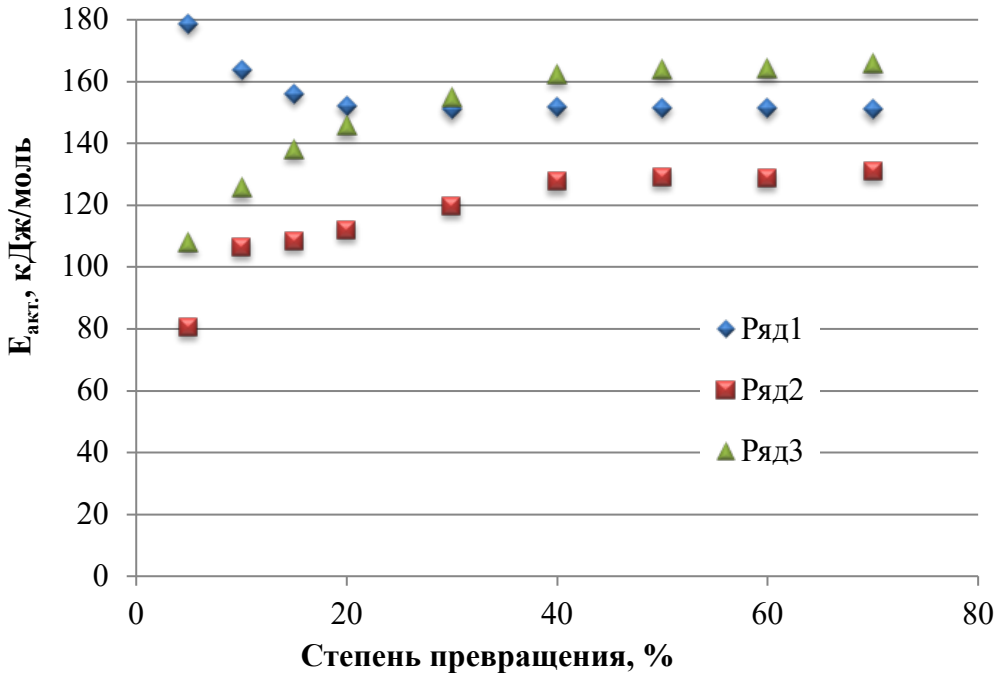



**Рисунок 5.28** – Поле корреляции экспериментальных данных таблицы 5.26 (Ряд 1 – сосна без обработки; Ряд 2 – сосна, обработанная МЭАБ; Ряд 3 – сосна, обработанная ДЭАБ)

Представленное поле корреляции указывает на то, что модель линейной регрессии очевидно для представленных данных не подойдет, для определения степени зависимости, будем рассматривать нелинейные модели.

Для построения зависимости энергии активации древесины от конверсии в

[27] Данные, представленные в подразделе, отражены в работе: **Stepina I.,** Zheglova Yu. Pyrolysis of Pine Wood in the Presence of Boron–Nitrogen Compounds // Materials. 2023. Vol. 16. No. 19. P. 6353. DOI: 10.3390/ma16196353.

атмосфере азота будем использовать самые широко используемые модели: степенную, полулогарифмическую и экспоненциальную.

Для оценки уравнения нелинейной регрессии будем использовать показатель тесноты связи. В данном случае это индекс корреляции [575]:

$$\rho_{xy} = \sqrt{1 - \frac{\sigma_{ost}^2}{\sigma_y^2}} \tag{5.26}$$

где $\sigma_y^2 = \frac{1}{n}\sum(y - \overline{y})^2$ – общая дисперсия результативного признака $y$, $\sigma_{ost}^2 = \frac{1}{n}\sum\left(y - \hat{y}_x\right)^2$ – остаточная дисперсия [575].

Величина данного показателя находится в пределах $0 \le \rho_{xy} \le 1$. Чем ближе значение корреляции к единице, тем теснее связь рассматриваемых признаков, тем более надежно уравнение регрессии.

Квадрат индекса корреляции носит название индекса детерминации и характеризует долю дисперсии результативного признака $y$, объясняемую регрессией, в общей дисперсии результативного признака [575]:

$$\rho_{xy}^2 = 1 - \frac{\sigma_{ost}^2}{\sigma_y^2} \tag{5.27}$$

Индекс детерминации $\rho_{xy}^2$будем использовать для проверки существенности в целом уравнения регрессии по $F$-критерию Фишера [575]:

$$F = \frac{\rho_{xy}^2}{1-\rho_{xy}^2} \cdot \frac{n-m-1}{m}, \tag{5.28}$$

где $\rho_{xy}^2$– индекс детерминации, $n$ – число наблюдений, $m$ – число параметров при переменной $x$. Фактическое значение $F$-критерия сравнивается с табличным при уровне значимости $\alpha\alpha$ и числе степеней свободы $k_2=n–m–1$ (для остаточной суммы квадратов) и $k_1=m$ (для факторной суммы квадратов) [575].

О качестве нелинейного уравнения будем судить из относительных отклонений по каждому наблюдению, определяя среднюю ошибку аппроксимации, которая вычисляется по формуле:

$$\overline{A} = \frac{1}{n}\sum\left|\frac{y - \hat{y}_x}{y}\right| \cdot 100\% \tag{5.29}$$

Сначала для данных таблицы 5.26 предложим степенную модель.

Вычислив коэффициенты получим, что уравнение регрессии сосны без обработки примет вид:

$$y = 187{,}28x^{-0.056} \quad (5.30)$$

При обработке МЭАБ:

$$y = 67{,}229x^{0.1662} \quad (5.31)$$

А при обработке ДЭАБ:

$$y = 86{,}645x^{0.163} \quad (5.32)$$

Результаты анализа степенной регрессии представлены в таблице 5.28.

**Таблица 5.28** – Данные анализа степенной модели регрессии

| Параметры | Сосна | Сосна + МЭАБ | Сосна + ДЭАБ |
|---|---|---|---|
| $\rho_{xy}$ | 0,88095 | 0,95565 | 0,9747 |
| $\rho_{xy}^2$ | 0,7761 | 0,9133 | 0,95 |
| $F$ | 24,2612 | 73,7094 | 132,9225 |
| $\overline{A}$ | 1,9813 | 3,5121 | 2,4699 |

Изобразим на рисунке 5.29 исходные данные и степенную модель регрессии.

На основании полученных результатов анализа можно сделать вывод, что степенная модель регрессии достаточно хорошо аппроксимирует исходные данные для обоих составов, расчетные значения $F$-критерия Фишера значительно превышают табличное $F_{table}$=5,59 [576]. Средняя ошибка аппроксимации $\overline{A}$ для всех трех случаев не превышает 4 %. Индекс детерминации достаточно высокий: для сосны, обработанной составом 1 – 8,67 % приходится на долю прочих факторов, для сосны, обработанной составом 2–5 %, а вот для сосны без обработки этот процент составляет 22,39 %. В результате проведенного анализа можно сделать вывод, что процент, приходящийся на долю влияния прочих факторов для модели сосны без обработки намного выше, чем для сосны, обработанной БАС. Попробуем применить другую нелинейную модель.

Рассмотрим экспоненциальную модель. Уравнения регрессии для экспоненциальной модели по экспериментальным данным, представленным в таблице 5.26 примут вид.

Для сосны без обработки:

$$y = 165{,}19e^{-0.002x} \quad (5.33)$$

Для сосны, обработанной МЭАБ:

$$y = 95{,}411e^{0.0055x} \quad (5.34)$$

Для сосны, обработанной ДЭАБ:

$$y = 121{,}9e^{0.0055x} \quad (5.35)$$

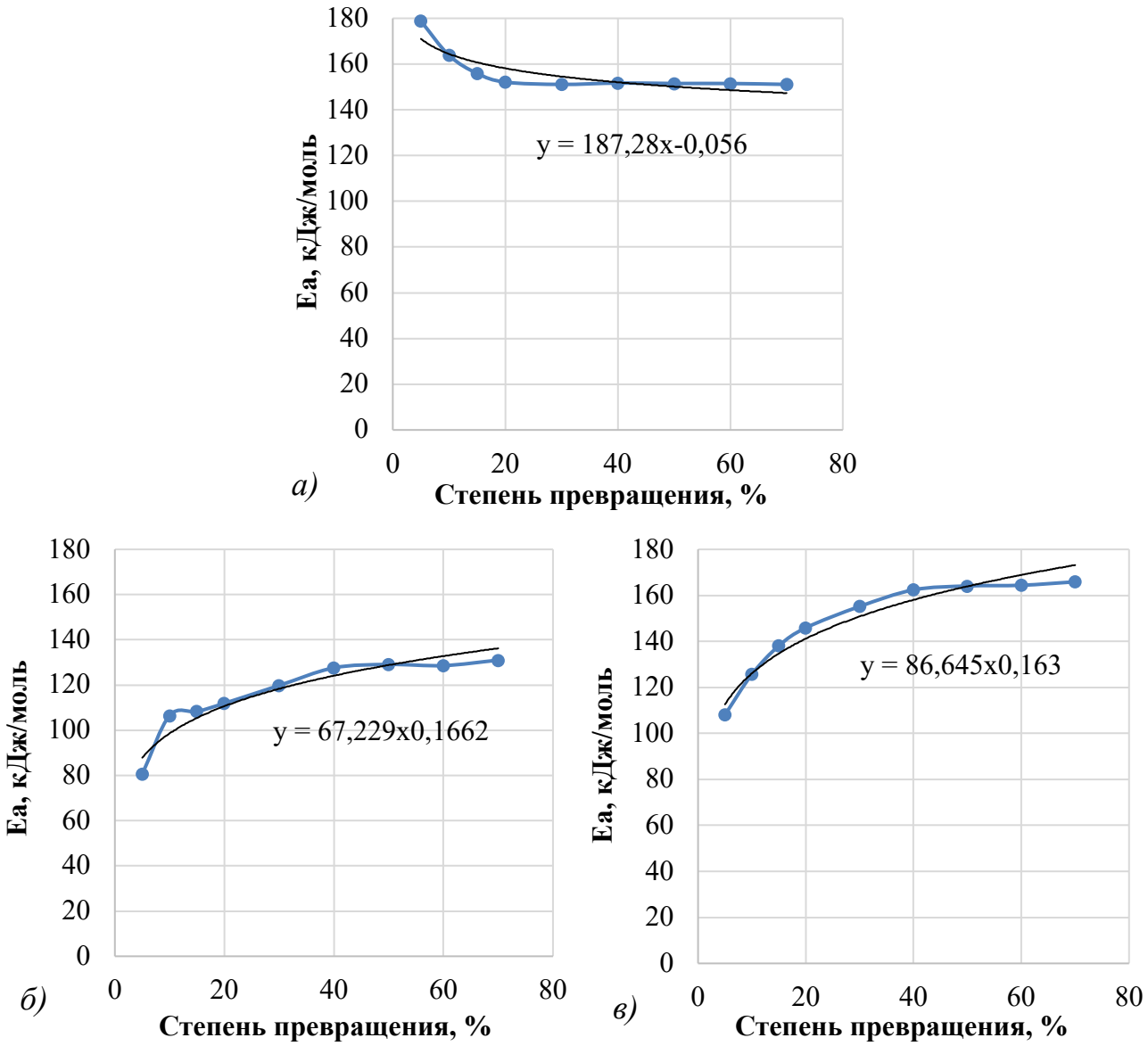



**Рисунок 5.29** – Графики степенной модели регрессии:
*а* – сосна без обработки; *б* – сосна + МЭАБ; *в* – сосна + ДЭАБ

Результаты анализа экспоненциальной модели регрессии (таблица 5.29, рисунок 5.30) показали следующее. Расчетные значения *F*-критерия Фишера превышают табличное значение $F_{table}$=5,59 [576], но не так сильно, как в предыдущей

(степенной) модели. Также средняя ошибка аппроксимации для сосны, обработанной БАС, превышает 5 %, что выше, чем у предыдущей (степенной) модели. Индекс детерминации ниже для данной модели относительно всех исследуемых образцов, как не обработанной сосны, так и сосны, обработанной составами БАС.

**Таблица 5.29** – Данные анализа экспоненциальной модели регрессии

| Параметры | Сосна | Сосна + МЭАБ | Сосна + ДЭАБ |
|---|---|---|---|
| $\rho_{xy}$ | 0,6796 | 0,8376 | 0,8545 |
| $\rho_{xy}^2$ | 0,4619 | 0,7016 | 0,7302 |
| $F$ | 6,0077 | 16,4563 | 18,9492 |
| $\overline{A}$ | 2,9 | 6,8824 | 5,7206 |

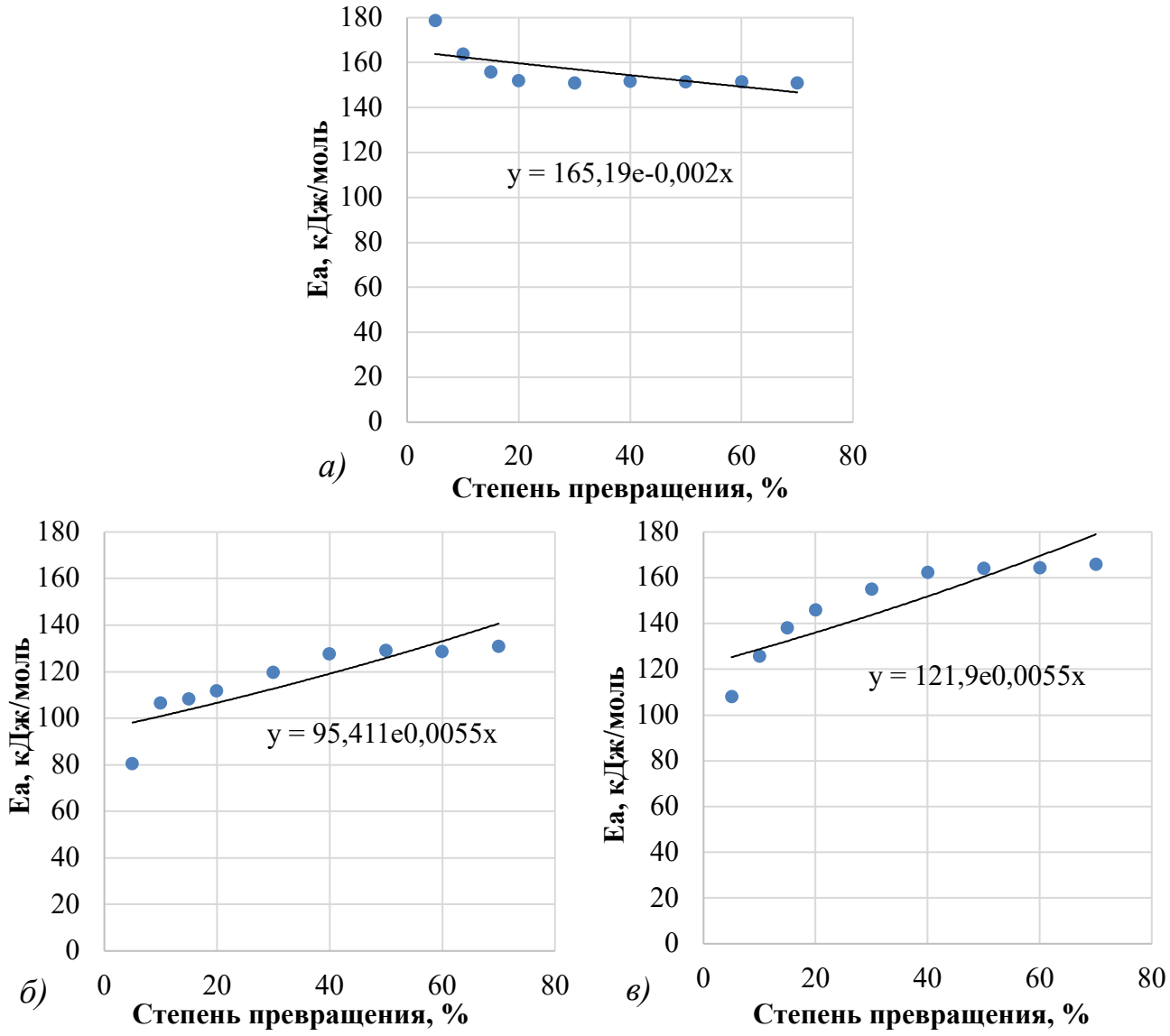



**Рисунок 5.30** – Графики экспоненциальной модели регрессии:

*а* – сосна без обработки; *б* – сосна + МЭАБ; *в* – сосна + ДЭАБ

Для сосны, обработанной МЭАБ, на долю прочих факторов приходится 29,84 %, для сосны, обработанной ДЭАБ, – 26,98 %, а для сосны без обработки – 53,81 %, что недопустимо велико. Результаты для сосны, обработанной БАС, проценты, приходящиеся на долю прочих факторов также выше, чем у предыдущей рассмотренной нами модели, поэтому можно сделать вывод, что данная модель не подойдет для аппроксимации данных.

Построим полулогарифмическую модель регрессии. Рассчитав коэффициенты получим, уравнения регрессии для полулогарифмической модели для каждого состава.

Для необработанной сосны уравнение полулогарифмической регрессии примет следующий вид:

$$y = -9{,}194 \ln(x) + 185{,}97 \quad (5.36)$$

Для сосны, обработанной МЭАБ:

$$y = 17{,}809 \ln(x) + 58{,}627 \quad (5.37)$$

А для сосны, обработанной ДЭАБ:

$$y = 22{,}565 \ln(x) + 75{,}143 \quad (5.38)$$

Результаты анализа полулогарифмической модели регрессии (таблица 5.30, рисунок 5.31) показали следующее. Полулогарифмическая модель регрессии хорошо аппроксимирует исходные данные для обоих составов, расчетные значения $F$-критерия Фишера значительно превышают табличное $F_{table}$=5,59 [576]. Средняя ошибка аппроксимации $\overline{A}$ для сосны, обработанной БАС, и для сосны без обработки ниже, чем для степенной модели и не превышает 3 %, это показывает, что линия регрессии хорошо приближает данные для каждого состава.

**Таблица 5.30** – Данные анализа полулогарифмической модели регрессии

| Параметры | Сосна | Сосна + МЭАБ | Сосна + ДЭАБ |
|---|---|---|---|
| $\rho_{xy}$ | 0,8713 | 0,97 | 0,98625 |
| $\rho_{xy}^2$ | 0,7592 | 0,941 | 0,9727 |
| $F$ | 22,073 | 111,7289 | 249,2248 |
| $\overline{A}$ | 2,095 | 2,7228 | 1,7224 |

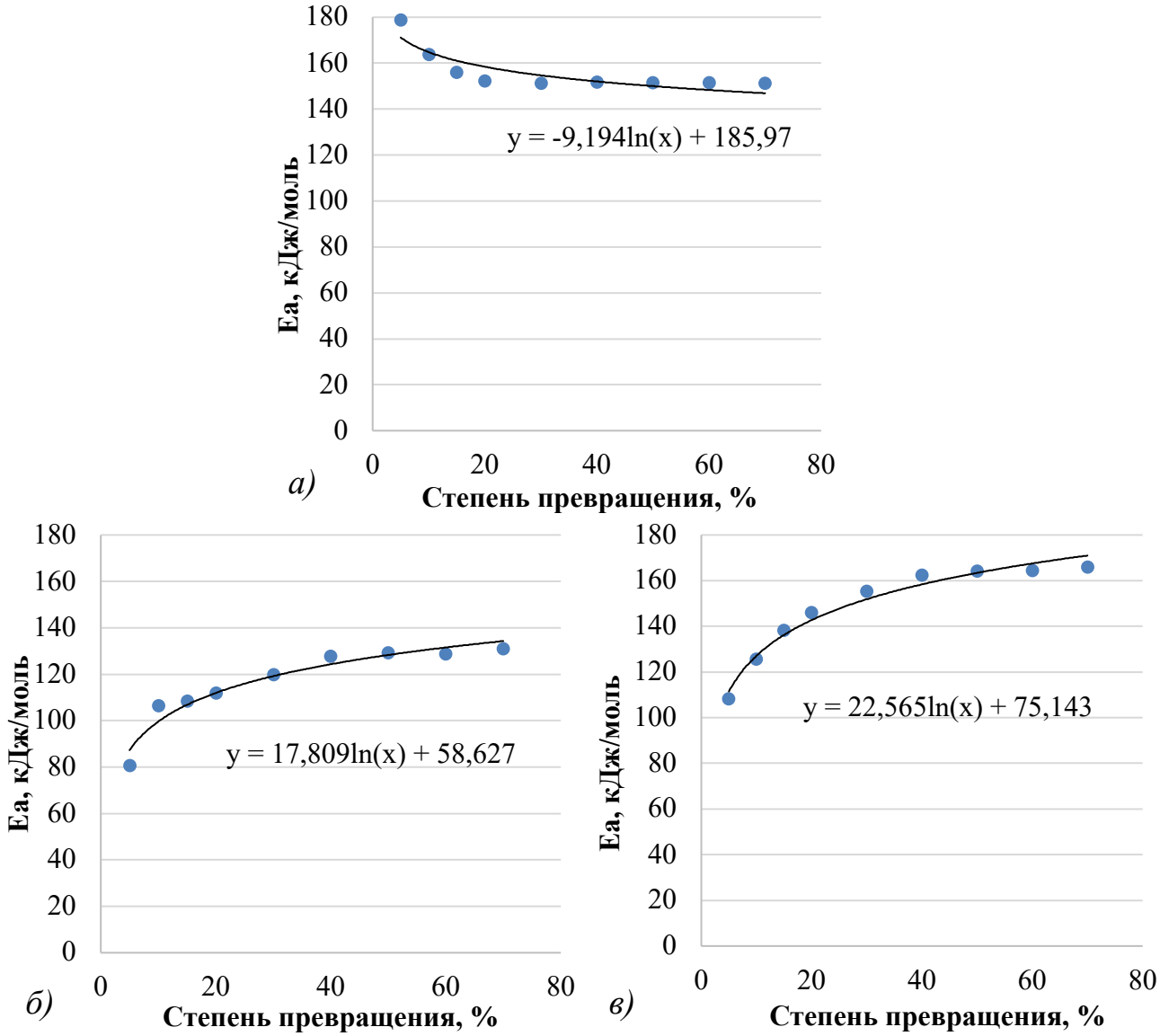



**Рисунок 5.31** – Графики полулогарифмической модели регрессии:

*а* – сосна без обработки; *б* – сосна + МЭАБ; *в* – сосна + ДЭАБ

Индекс детерминации для сосны, обработанной обоими составами, весьма высокий (сильный): для состава 1–94,1 % вариации результативного признака объясняется вариацией признака-фактора, а лишь 5,9 % приходится на долю прочих факторов; для состава 2–97,27 % вариации результативного признака объясняется вариацией признака-фактора и 2,73 % приходится на долю прочих факторов, что намного выше, чем при степенной модели. Можно сделать вывод, что данная нелинейная модель хорошо аппроксимирует исходные данные для сосны, обработанной БАС. Однако для необработанной сосны индекс детерминации составляет 75,92 %, следовательно, на долю прочих факторов приходится 24,08 %, что выше, чем у степенной модели. Поэтому можно сделать вывод, что степенная модель

лучше подходит для сосны без обработки, а для сосны, обработанной БАС, лучше подходит полулогарифмическая модель. Обобщим результаты проведенного анализа. Результаты анализа построенных нами моделей по индексу детерминации и средней ошибке аппроксимации представлены в таблицах 5.31–5.33. Из таблицы 5.31 видно, что наилучшей моделью, связывающей энергию активации древесины в атмосфере азота и конверсию для сосны без обработки, является степенная модель, так как индекс детерминации для данной модели наиболее близок к 1, а средняя ошибка аппроксимации – наименьшая.

**Таблица 5.31** – Сравнительный анализ рассматриваемых моделей для сосны без обработки

| Модель | Индекс детерминации, $\rho_{xy}^2$ | Средняя ошибка аппроксимации, $\overline{A}$, % |
|---|---|---|
| Степенная модель | 0.7761 | 1.9813 |
| Экспоненциальная модель | 0.4619 | 2.9 |
| Полулогарифмическая модель | 0.7592 | 2.095 |

**Таблица 5.32** – Сравнительный анализ рассматриваемых моделей для сосны, обработанной МЭАБ

| Модель | Индекс детерминации, $\rho_{xy}^2$ | Средняя ошибка аппроксимации, $\overline{AA}$, % |
|---|---|---|
| Степенная модель | 0,9133 | 3,5121 |
| Экспоненциальная модель | 0,7016 | 6,8824 |
| Полулогарифмическая модель | 0,941 | 2,7228 |

Из таблицы 5.32 видно, что наилучшей моделью, связывающей энергию активации древесины в атмосфере азота и конверсию для сосны, обработанной МЭАБ, является полулогарифмическая модель, так как индекс детерминации для данной модели равен 0,941 и наиболее близок к 1, а средняя ошибка аппроксимации

– наименьшая. Поэтом стоит сделать вывод, что данная модель является надежной и очень хорошо аппроксимирует экспериментальные данные.

**Таблица 5.33** – Сравнительный анализ рассматриваемых моделей для сосны, обработанной ДЭАБ

| Модель | Индекс детерминации, $\rho_{xy}^2$ | Средняя ошибка аппроксимации, $\overline{AA}$, % |
|---|---|---|
| Степенная модель | 0,95 | 2,4699 |
| Экспоненциальная модель | 0,7302 | 5,7206 |
| Полулогарифмическая модель | 0,9727 | 1,7224 |

Из таблицы 5.33 видно, что наилучшей моделью для сосны, обработанной составом 2, также, как и для сосны, обработанной ДЭАБ, является полулогарифмическая модель, так как она имеет индекс детерминации равный 0,9727 и среднюю ошибку аппроксимации 1,7224, что говорит, что данная модель является надежной.

Таким образом, на основе обработки и анализа экспериментальных данных были получены и обоснованы прогнозные модели, позволяющие определить взаимно однозначное соответствие энергии активации от конверсии для древесины в атмосфере азота. Были рассчитаны коэффициенты регрессии, построено уравнение и проведен анализ его надежности, полученные результаты представлены в таблице 5.34.

**Таблица 5.34** – Уравнения регрессии для нативной и модифицированной древесины сосны

| Вид подложки | Уравнение |
|---|---|
| Сосна | $y = 187{,}28x^{-0{,}056}$ |
| Сосна + МЭАБ | $y = 17{,}809 \ln(x) + 58{,}627$ |
| Сосна + ДЭАБ | $y = 22{,}565 \ln(x) + 75{,}143$ |

На основе проведенного анализа сделаем вывод, что наиболее хорошо экспе-

риментальные данные для обработанной БАС сосны в атмосфере азота аппроксимирует полулогарифмическая модель. Поэтому для последующего анализа следует применять данную модель для связи энергии активации и конверсии, отбросив все остальные модели, которые рассматривались и анализировались в данном разделе, ввиду их меньшей статистической надежности. Также проведенный анализ подтвердил, что для необработанной сосны следует применять степенную модель. В полученном уравнении переменная $x$ – энергия активации, кДж/моль, $y$ – конверсия, %. Разработанные модели в дальнейшем можно применять для расчета прогнозного значения энергии активации древесины в атмосфере азота при любых значениях конверсии.

## 5.5 Повышение адгезии ЛКМ к древесине путем модифицирования ее поверхности БАС[28,29]

Полученные в этом разделе экспериментальные данные убедительно доказывают, что поверхностное модифицирование древесины 50%-ми водными растворами МЭАБ и ДЭАБ является эффективным методом значительного повышения адгезионной прочности лакокрасочных покрытий (ЛКМ) к древесной подложке. Оба модификатора работают как универсальные грунтовки, улучшая сцепление как с органорастворимой пентафталевой эмалью ПФ-115, так и с водорастворимой акриловой краской ВД-АК-1180. [583].

Наиболее наглядные и прямые доказательства усиления адгезии дает анализ типа разрушения по ГОСТ 27325-87 (таблица 5.35). Контрольные образцы немодифицированной древесины показывают низкие значения величины адгезии, абсолютное преобладание адгезионного типа разрушения (7 из 10 образцов) и наличие лишь единичных случаев смешанного (3 из 10) свидетельствует о том, что граница раздела «пленка ПФ-115 – древесина» является самым слабым звеном системы.

---

[28] Данные, представленные в подразделе, отражены в работах: **Котенева И.В.,** Котлярова И.А., Сидоров В.И. Повышение адгезии ЛКМ к древесине путем модификации ее поверхности боразотными соединениями // Вестник МГСУ. 2012. № 7. С. 141-146.

[29] Кляченкова О.А., **Степина И.В.**, Ермачкова Н.А. [и др.] Исследование адгезии лакокрасочных покрытий к поверхности древесины, модифицированной фенилборатами // Интернет-вестник ВолгГАСУ. 2015. № 2(38). С. 4.

Энергия связи между полярной эмалью и нативной, относительно гидрофобной поверхностью древесины крайне мала [584, 585]. Образцы модифицированной древесины демонстрируют перераспределение путей разрушения (таблица 5.35 и рисунок 5.32).

**Таблица 5.35** – Изменение адгезионной прочности в системе
ПФ-115 – модифицированная древесина по сравнению с системой
ПФ-115 – немодифицированная древесина

| Контроль | | Древесина, модифицированная МЭАБ | | Древесина, модифицированная ДЭАБ | |
|---|---|---|---|---|---|
| № п.п. | Вид разрушения | № п.п. | Вид разрушения | № п.п. | Вид разрушения |
| 1 | адгезионный | 1 | когезионный | 1 | смешанный |
| 2 | адгезионный | 2 | когезионный | 2 | когезионный |
| 3 | смешанный | 3 | когезионный | 3 | когезионный |
| 4 | адгезионный | 4 | когезионный | 4 | когезионный |
| 5 | адгезионный | 5 | когезионный | 5 | смешанный |
| 6 | адгезионный | 6 | когезионный | 6 | когезионный |
| 7 | смешанный | 7 | когезионный | 7 | смешанный |
| 8 | смешанный | 8 | когезионный | 8 | когезионный |
| 9 | адгезионный | 9 | когезионный | 9 | когезионный |
| 10 | адгезионный | 10 | когезионный | 10 | когезионный |

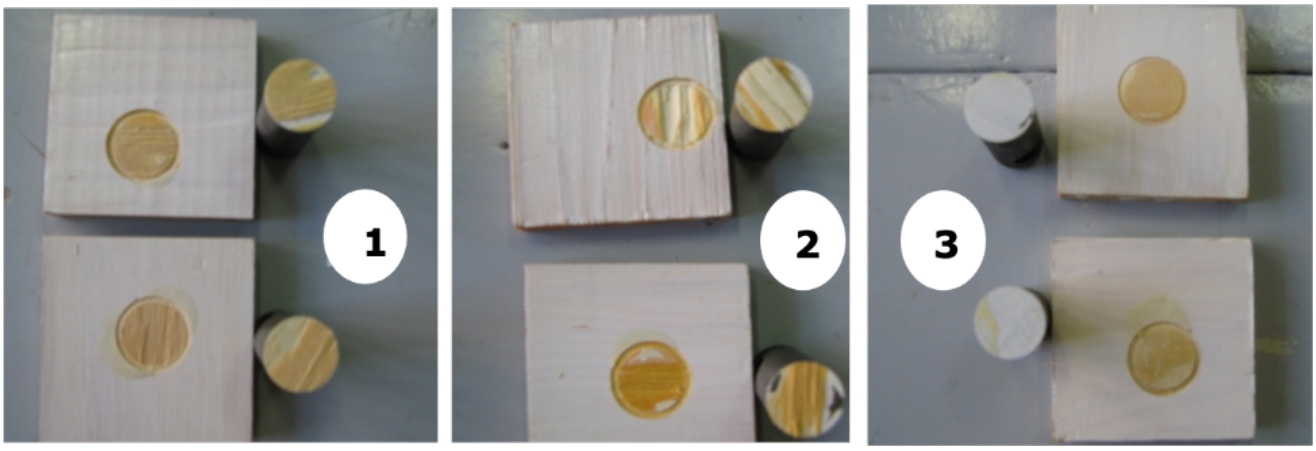



**Рисунок 5.32** – Фото результатов испытаний по ГОСТ-27325-87
(1, 2– образцы древесины, модифицированные составами 1 и 2, 3 – контроль, ЛКМ: ПФ-115)

Для образцов, обработанных МЭАБ, наблюдается 100%-ный когезионный отрыв по массиву древесины. Это означает, что силы межмолекулярного взаимодействия внутри самой древесной подложки стали слабее, чем сила сцепления между модифицированной поверхностью и эмалью. Адгезионная прочность соединения перестала быть лимитирующим фактором; ее величина заведомо превосходит когезионную прочность сосны [586, 587].

Для образцов, обработанных ДЭАБ, результат практически идентичен: 8 из 10 разрушений – когезионные по древесине, и 2 – смешанные. Смешанный характер лишь подтверждает, что адгезионная прочность находится на уровне, сопоставимом с прочностью материала, что все равно многократно превышает показатели контроля.

Для системы «ВД-АК-1180 – древесина» (таблица 5.36, рисунок 5.33) ситуация аналогична предыдущей, но еще более выражена. Зафиксировано 8 из 10 адгезионных разрушений, что говорит о крайне слабом сцеплении водоразбавимой акриловой краски с необработанной древесиной.

**Таблица 5.36** – Изменение адгезионной прочности в системе ВД-АК-1180 – модифицированная древесина по сравнению с системой ВД-АК-1180 – немодифицированная древесина

| Контроль | | Древесина, модифицированная МЭАБ | | Древесина, модифицированная ДЭАБ | |
|---|---|---|---|---|---|
| № п.п. | Вид Разрушения | № п.п. | Вид Разрушения | № п.п. | Вид разрушения |
| 1 | адгезионный | 1 | смешанный | 1 | смешанный |
| 2 | адгезионный | 2 | смешанный | 2 | смешанный |
| 3 | смешанный | 3 | смешанный | 3 | смешанный |
| 4 | адгезионный | 4 | смешанный | 4 | смешанный |
| 5 | адгезионный | 5 | смешанный | 5 | смешанный |
| 6 | адгезионный | 6 | адгезионный | 6 | смешанный |
| 7 | адгезионный | 7 | смешанный | 7 | смешанный |
| 8 | адгезионный | 8 | смешанный | 8 | смешанный |
| 9 | смешанный | 9 | смешанный | 9 | смешанный |
| 10 | адгезионное | 10 | смешанный | 10 | смешанный |

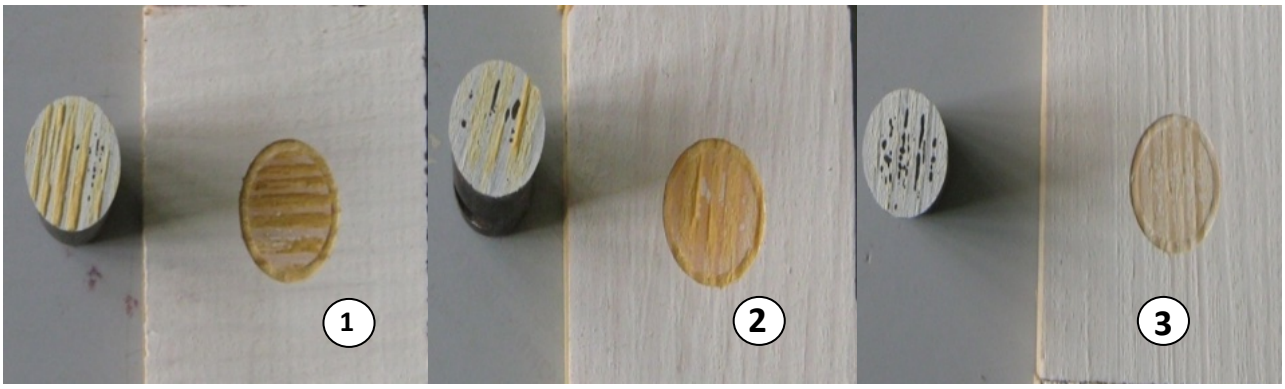



**Рисунок 5.33** – Фото результатов испытаний по ГОСТ-27325-87 (1, 2 – образцы древесины, модифицированные составами 1 и 2, 3 – контроль, ЛКМ: ВД-АК-1180)

Эффект от модификации столь же очевиден, хотя абсолютные значения достигаемой адгезии несколько ниже, чем в системе с ПФ-115. Модификация МЭАБ привела к доминированию смешанного типа разрушения (9 из 10). Разрушение локализуется не только по границе раздела, но и захватывает приповерхностные слои древесины. Это прямое доказательство того, что адгезионная прочность на границе раздела выросла до величин, сопоставимых с когезионной прочностью подложки.

Модификация ДЭАБ дала 100%-ный смешанный характер разрушения, без единого случая чистого адгезионного отрыва, как на контроле. Это указывает на то, что модификатор ДЭАБ в системе с акриловой краской может обеспечивать даже чуть более стабильное и высокое значение адгезионной прочности, чем МЭАБ [588, 589].

Переход от адгезионного типа разрушения к когезионному и смешанному является фундаментальным качественным доказательством многократного усиления сил сцепления на межфазной границе после модификации поверхности БАС.

Экспериментальные данные по смачиваемости и удельной поверхности позволяют объяснить наблюдаемый эффект комплексом двух взаимодополняющих факторов. Во-первых, увеличением полярности и образование водородных связей. Данные по краевым углам смачивания (таблица 5.37) подтверждают эту гипотезу. Для обеих красок и обоих модификаторов значение cosθ возрастает, что означает улучшение смачивания. Компоненты МЭАБ и ДЭАБ содержат полярные амино- (-

NH-) и протолитические гидроксильные (-OH) группы. Их химическая прививка к ЛУК резко повышает поверхностную энергию подложки, делая ее более полярной [590]. Качественно этот эффект подтверждается наблюдением о мгновенном растекании капли воды по модифицированной поверхности, в то время как на нативной древесине капля сохраняет форму.

**Таблица 5.37 –** Краевой угол смачивания лакокрасочными материалами

| Вид поверхности древесины | ПФ-115<br>*Cosθ* | ВД-АК-1180<br>*Cosθ* |
|---|---|---|
| Немодифицированная древесина | 0,9285 | 0,7535 |
| Древесина, модифицированная МЭАБ | 0,9637 | 0,8632 |
| Древесина, модифицированная ДЭАБ | 0,9637 | 0, 8629 |

Высокая полярность модифицированной подложки способствует эффективному смачиванию ее полярными же пленкообразователями эмали ПФ-115 и краски ВД-АК-1180. Хорошее смачивание, в свою очередь, обеспечивает максимально полный и плотный молекулярный контакт на границе раздела фаз.

В зоне этого контакта становятся возможными специфические межмолекулярные взаимодействия с образованием прочных водородных связей между функциональными группами модификатора на поверхности древесины и полярными группами в составе связующего лакокрасочных материалов. Именно эти связи, а не просто ван-дер-ваальсовы силы, ответственны за резкий скачок адгезионной прочности.

Кроме того, молекулы водорастворимых модификаторов МЭАБ и ДЭАБ проникают вглубь капиллярно-пористой структуры древесины. Химически взаимодействуя со стенками пор и капилляров, они оседают на них, сужая просвет. Это приводит к резкому уменьшению измеряемой методом сорбции воды удельной поверхности.

Согласно известным закономерностям, сужение капилляров ведет к росту ка-

пиллярного давления (сил капиллярной конденсации). Это, во-первых, способствует более глубокому проникновению жидкого ЛКМ в структуру древесины за счет капиллярной пропитки, создавая развитую зону механического заклинивания. Во-вторых, после отверждения покрытия в суженных капиллярах возникают дополнительные силы, удерживающие его на подложке.

Модификация ожидаемо дает более высокий абсолютный прирост адгезии для пентафталевой эмали, где достигается когезионный отрыв, по сравнению с акриловой краской, где отрыв в основном смешанный. Это объясняется природой покрытий. Акриловая краска при высыхании формирует микропористую, проницаемую для паров воды пленку. Наличие пор в самой пленке (когезионные дефекты покрытия) уменьшает фактическую площадь контакта с подложкой и может служить концентратором напряжений, что не позволяет в полной мере реализовать возросший адгезионный потенциал поверхности. В результате разрушение становится смешанным, не достигая чистого когезионного отрыва по древесине.

Оба модификатора показали сопоставимо высокую эффективность. На основании незначительных отличий в статистике видов разрушений (у ДЭАБ нет адгезионного отрыва для ВД-АК-1180, но есть 2 смешанных для ПФ-115 против 100% когезионных у МЭАБ для ПФ-115) и практически идентичных значений $\cos\theta$ можно сделать вывод, что оба соединения равноценны как универсальные адгезионные грунтовки для полярных ЛКМ. Выбор между ними может определяться вторичными факторами, не затронутыми в данном исследовании.

Таким образом, экспериментальные данные всесторонне подтверждают выдвинутую гипотезу. Обработка древесины водными растворами МЭАБ и ДЭАБ представляет собой простой и эффективный способ предварительной химической модификации, который через механизмы химической активации (увеличение полярности, образование водородных связей) и физического изменения топографии (сужение капилляров, уменьшение удельной поверхности) кардинально повышает адгезию полярных лакокрасочных материалов. Это проявляется в переходе характера разрушения от адгезионного к когезионному или смешанному, что делает данные составы перспективными для применения в качестве универсальных грунтовок под покрытия как на органической, так и на водной основе.

При использовании в качестве модификаторов древесины сосны разбавленных водных растворов **МЭАФБ** и **ДЭАФБ** адгезионную прочность измеряли двумя методами: методом параллельных надрезов (в соответствии с ГОСТ 15140-78 п. 4), дающим относительную характеристику адгезионного взаимодействия, и методом нормального отрыва (в соответствии с ГОСТ 27325-87), позволяющим определить величину адгезии и установить характер разрушения [591].

Сущность метода параллельных надрезов заключается в нанесении на готовое лакокрасочное покрытие параллельных надрезов и визуальной оценке состояния покрытия по трёхбалльной системе. В качестве адгезива использовали акриловую эмаль, эмаль ПФ-115 и эмаль НЦ-132. На каждом образце, пропитанном защитными МЭАФБ и ДЭАФБ и покрытом эмалью, с помощью режущего инструмента наносили по 10 параллельных надрезов вдоль и поперек волокон древесины длиной не менее 20 мм на расстоянии 1 мм друг от друга. Затем перпендикулярно надрезам приклеивали полоску липкой ленты на полиэтилентерефталатной основе шириной 10 мм и быстрым движением отрывали её перпендикулярно от покрытия. Адгезию по методу параллельных надрезов оценивали по трёхбалльной шкале, где 1 баллу соответствует поверхность лакокрасочного покрытия с гладкими краями надрезов, 2 балла присваивается, если наблюдается незначительное отслаивание плёнки по ширине полосы вдоль надрезов (не более 0,5 мм), 3 балла – если покрытие отслаивается полосами [592].

Из рисунка 5.34 видно, что наименьшей адгезией акриловой эмали к поверхности древесины характеризуются контрольные немодифицированные образцы (3 балла). Модификация поверхности древесины составами МЭАФБ и ДЭАФБ приводит к увеличению адгезии, что можно объяснить уменьшением удельной поверхности модифицированной древесины, а также, образованием дополнительных химических связей между адгезивом и привитым модификатором за счёт наличия полярных функциональных групп в составе последнего [593]. Наибольшая величина адгезии по результатам эксперимента наблюдается в случае пропитки МЭАФБ 10 % с более высокой концентрацией модификатора (оценена баллом 1). Незначительное отслаивание покрытия вдоль надрезов, нанесённых перпендикулярно росту древесного волокна, наблюдается на поверхности образцов, модифицированных МЭАФБ 5 % и ДЭАФБ 5 % (адгезия оценена 2 баллами).

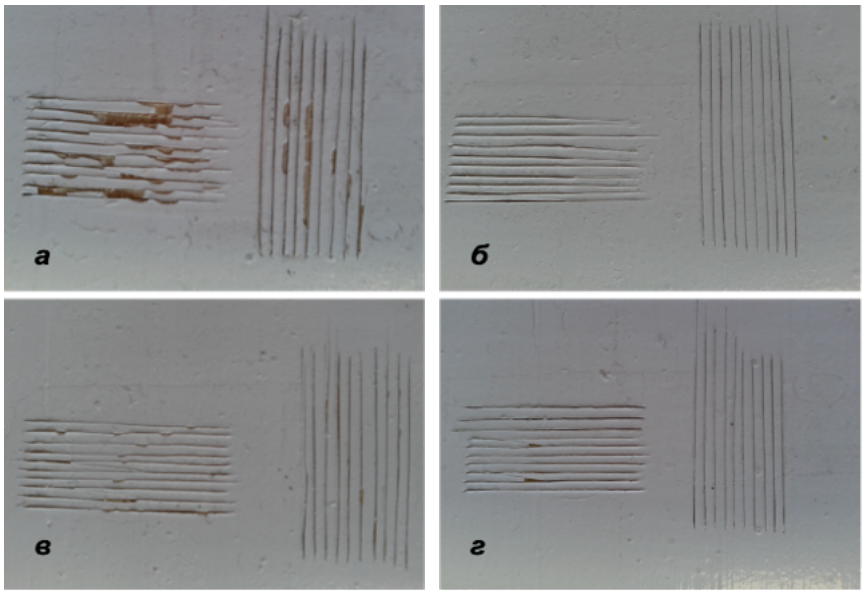



**Рисунок 5.34** – Внешний вид образцов после испытаний по определению адгезии акриловой эмали к поверхности древесины методом параллельных надрезов (ГОСТ 15140-78): *а* – контрольный образец; *б* – образец, пропитанный МЭАФБ 10 %; *в* – образец, пропитанный МЭАФБ 5 %; *г* – образец, пропитанный ДЭАФБ 5 %

Результаты эксперимента, представленные на рисунках 5.35 и 5.36, показывают, что предварительная пропитка образцов растворами фенилборатов перед нанесением лакокрасочного материала приводит к незначительному увеличению адгезии эмали к поверхности древесины. Адгезию эмали ПФ-115 к поверхности древесины, модифицированной МЭАФБ 5 % и ДЭАФБ 5 % можно оценить 2 баллами (рисунок 5.35 *в*, *г*), поскольку здесь наблюдается незначительное отслаивание покрытия; адгезию эмали контрольного образца – 3 баллами (рисунок 5.35 *а*). Подобная картина наблюдается и для образцов древесины, покрытых нитроцеллюлозной эмалью НЦ-132 (рисунок 5.36 *а*, *г* – 3 балла, рисунок 5.36 *б*, *в* – 2 балла). Полученный результат можно объяснить тем, что энергия химических связей, действующих через поверхность раздела, будет определяться природой адгезива и субстрата [594]. Акриловая эмаль является водорастворимой, и потому лучше смачивает гидрофильную поверхность древесины, модифицированную МЭАФБ и ДЭАФБ, чем органорастворимые пентафталевая ПФ-115 и нитроцеллюлозная НЦ-132 эмали.

Помимо качественного определения адгезии проводилась и количественная оценка адгезионной прочности методом нормального отрыва. Образцы древесины

сосны пропитывали наиболее эффективным составом – МЭАФБ 10 %, после чего высушивали и наносили лакокрасочное покрытие. Затем проводились испытания в соответствии с ГОСТ 27325-87 (таблица 5.38, рисунок 5.37).

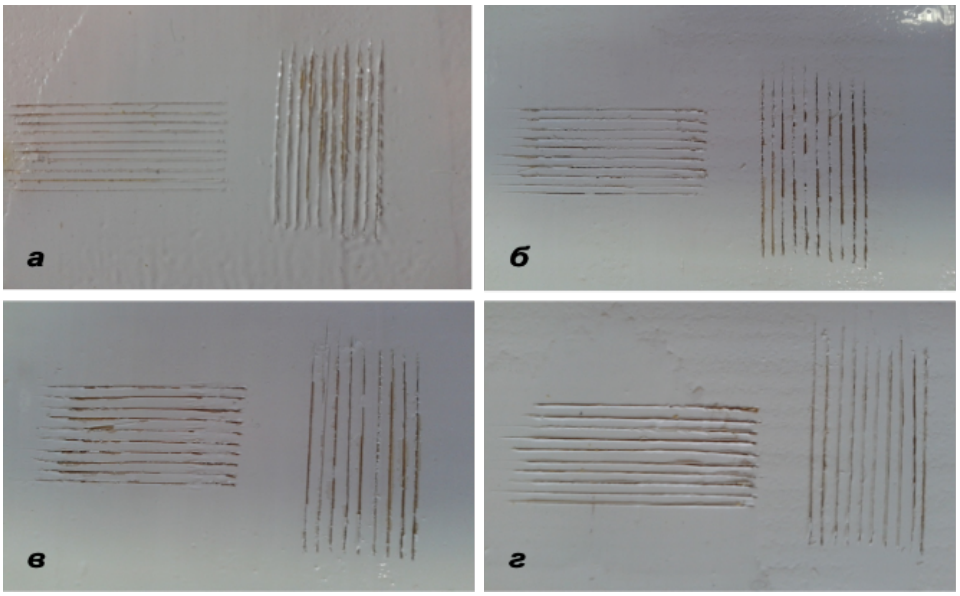



**Рисунок 5.35** – Внешний вид образцов после испытаний по определению адгезии эмали ПФ-115 к поверхности древесины методом параллельных надрезов (ГОСТ 15140-78): *а* – контрольный образец; *б* – образец, пропитанный МЭАФБ 10 %; *в* – образец, пропитанный МЭАФБ 5 %; *г* – образец, пропитанный ДЭАФБ 5 %

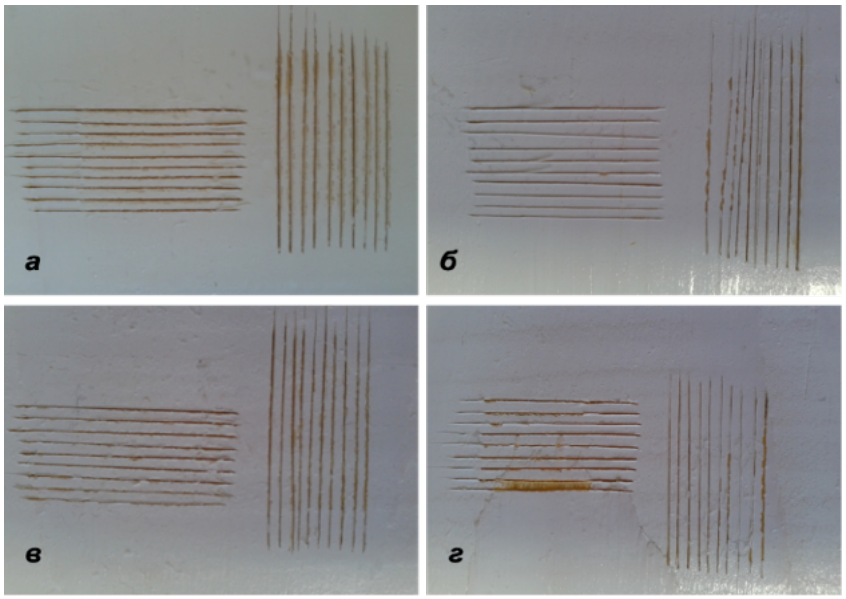



**Рисунок 5.36** – Внешний вид образцов после испытаний по определению адгезии эмали НЦ-132 к поверхности древесины методом параллельных надрезов (ГОСТ 15140-78): *а* – контрольный образец; *б* – образец, пропитанный МЭАФБ 10 %; *в* – образец, пропитанный МЭАФБ 5 %; *г* – образец, пропитанный ДЭАФБ 5 %

**Таблица 5.38** – Адгезия лакокрасочных материалов к поверхности древесины, модифицированной МЭАФБ 10 %

| Тип покрытия | Образец | Адгезия $\sigma_{ср}$, МПа | Характер разрушения |
|---|---|---|---|
| акриловая эмаль | контрольный | 0,67 | адгезионный |
| | модифицированный | 1,10 | когезионный |
| эмаль ПФ-115 | контрольный | 0,64 | адгезионный |
| | модифицированный | 0,80 | смешанный |
| эмаль НЦ-132 | контрольный | 0,55 | адгезионный |
| | модифицированный | 0,66 | смешанный |

Из полученных экспериментальных данных видно, что у контрольных (не модифицированных) образцов наблюдается преимущественно адгезионный тип разрушения по границе раздела «покрытие – подложка» (рисунок 5.37-4–5.37-6), причем наибольшая величина адгезии характерна для акриловой эмали и ПФ-115, более низкие значения соответствуют покрытию НЦ-132.

У модифицированных образцов с акриловым покрытием наблюдается когезионный характер разрушения по древесине (рисунок 5.37-1), которому соответствует достаточно высокое значение адгезии σср = 1,10 МПа, что свидетельствует о том, что силы взаимодействия между молекулами внутри древесины меньше сил взаимодействия лакокрасочного покрытия с поверхностью древесины. Однако, сравнивать числовые значения адгезионной прочности акриловой эмали контрольных образцов с модифицированными нецелесообразно, поскольку для них характерны различные типы разрушения. Модифицированные образцы с пентафталевым (рисунок 5.37-2) и нитроцеллюлозным (рисунок 5.37-3) покрытиями имеют смешанный тип разрушения, который происходит как по древесине, так и по границе раздела «адгезив – субстрат». Численные значения адгезионной прочности покрытия ПФ-115 незначительно выше, чем в случае с НЦ-132. Данные, полученные в ходе определения адгезии методом нормального отрыва сопоставимы с качественной оценкой адгезии, проводимой методом параллельных надрезов.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод о том,

что модификация поверхности древесины защитными составами на основе МЭАФБ и ДЭАФБ способствует увеличению адгезионной прочности лакокрасочных материалов к поверхности древесины, в особенности, для водорастворимых эмалей. Что закономерно значительно увеличивает срок службы лакокрасочных материалов и продлевает межремонтный период.

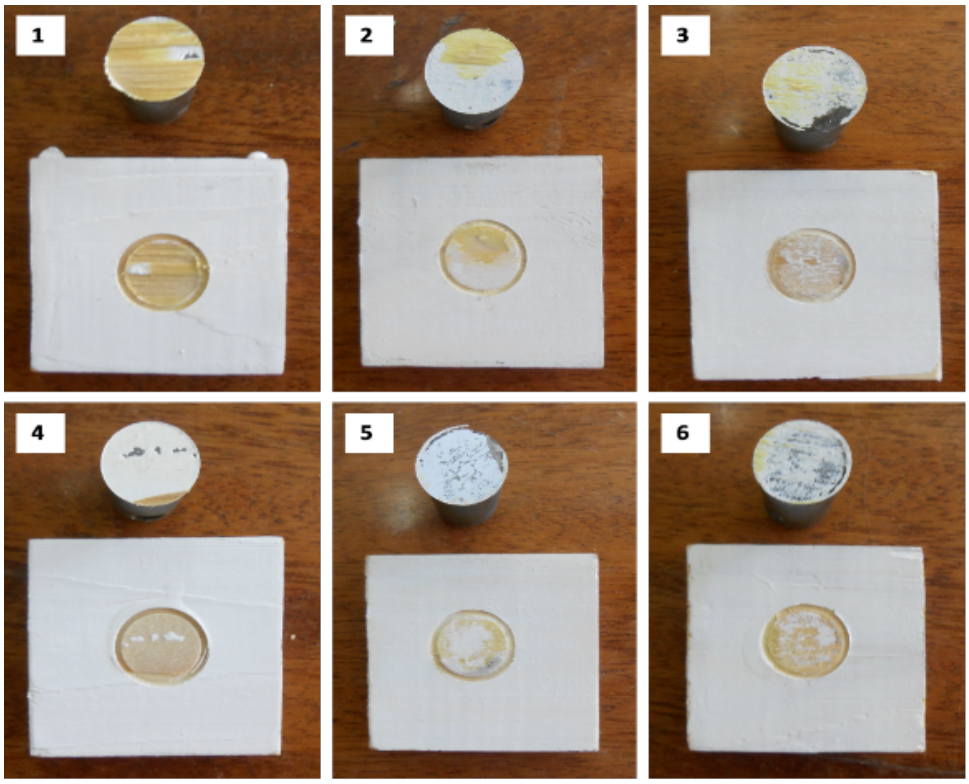



**Рисунок 5.37** – Характер разрушения модифицированных и контрольных образцов после испытаний по определению адгезии лакокрасочных покрытий (5.37-1, 5.37-2, 5.37-3 – модифицированные образцы, покрытые акриловой, ПФ-115, НЦ-132 эмалью соответственно;
5.37-4, 5.37-5, 5.37-6 – контрольные образцы с аналогичным покрытием)

## 5.6 Токсичность некоторых БАС – модификаторов ЛЦСМ[30]

Боразотные соединения (БАС) успешно применяют при создании биоогнезащитных составов для древесины [54, 115, 116, 54]. При концентрации всего 10 % по массе некоторые БАС обеспечивают наивысший класс биостойкости, уничтожая

[30] Данные, представленные в подразделе, отражены в работе: Кляченкова О.А., **Степина И.В.** Изучение токсичности боразотных модификаторов поверхности древесины // Вестник МГСУ. 2014. № 6. С. 87-98.

плесневые и дереворазрушающие грибы. К сожалению, селективность действия подавляющего большинства защитных составов, обладающих фунгицидными и инсектицидными свойствами, не является абсолютной, вследствие чего, они могут представлять определённую опасность для человека [595]. По этой причине, оценка токсичности защитных составов имеет важное значение при решении вопроса о целесообразности их использования для обработки древесины строительных конструкций того или иного назначения.

Проводя такую оценку необходимо учитывать, что токсичность – это интегральный показатель реакции организма на действие вещества, который во многом определяется механизмом его токсического действия. Важное значение в проявлении токсичности вещества играют: скорость поступления вещества в кровь, скорость метаболических превращений вещества в крови и тканях внутренних органов, скорость проникновения его через гистогематические барьеры и взаимодействие вещества с биомишенями, а также некоторые другие факторы, определяющие величины токсодоз и особенности характера токсического действия на организм. Под характером токсического действия вещества на организм обычно подразумевают особенности механизмов токсического действия, особенности патофизиологических процессов и симптомов интоксикации, динамику развития их во времени, а также другой стороны токсического действия веществ [596-599].

В литературе [600-604] приводится описание различных методов определения токсичности химических веществ, в основе каждого из которых лежит процесс взаимодействия предполагаемого токсиканта и биологической системы.

В рамках нашего исследования проводилась оценка токсичности защитных составов для древесины на основе МЭАБ, ДЭАБ, МЭАФБ, ДЭАФБ биолюминесцентным методом с использованием прибора экологического контроля «Биотокс-10М» и высокочувствительного биосенсора «Эколюм». Принцип методики основан на измерении интенсивности биолюминесценции тест-объекта, представляющего собой препараты лиофилизированных люминесцентных бактерий, под воздействием химических соединений, содержащихся в анализируемой пробе воды по сравнению с раствором, не содержащим токсических веществ. Уменьшение интенсивности биолюминесценции пропорционально токсическому эффекту. Преиму-

ществами данного метода являются экспрессность, высокая чувствительность и достаточно хорошая корреляция с действием токсических веществ на культуры клеток человека и животных [605].

В зависимости от величины индекса токсичности и токсикологических параметров ЕС анализируемые пробы подразделяют на 3 группы (таблица 5.39) [606].

**Таблица 5.39** – Группы анализируемых проб в зависимости от величины индекса токсичности и токсикологических параметров EC20 и EC50

| Группы | Величина индекса токсичности «Т» | Величина параметра ЕС | Степень токсичности пробы |
|---|---|---|---|
| 1 | < 20 | с (пробы) < EC20 | допустимая степень токсичности |
| 2 | 20–49,99 | EC20 ≤ с (пробы) < EC50 | образец токсичен |
| 3 | ≥ 50 | с (пробы) ≥ EC50 | высокая токсичность образца |

В ходе эксперимента из флакона отбирали по 0,1 мл рабочей суспензии биосенсора и добавляли в 3 контрольные кюветы от люминометра и 3 кюветы для пробы. Затем в контрольные кюветы добавляли по 0,9 мл дистиллированной воды, а в остальные – по 0,9 мл пробы анализируемого защитного состава. После этого измеряли интенсивность биолюминесценции и индексы токсичности.

Результаты эксперимента представлены в таблице 5.40 и таблице 5.41, где $К_1$, $К_2$, $К_3$ – интенсивности свечения биосенсора в контрольных пробах; $П_1$, $П_2$, $П_3$ – интенсивности свечения биосенсора в пробах, содержащих анализируемые защитные составы; $Т_1$, $Т_2$, $Т_3$, $Т_{ср}$ – индексы токсичности. Погрешность измерения не превышала 0,6 %.

Из представленных данных видно, что величина усредненного индекса токсичности для всех проб приблизительно одинакова и значительно превышает значение Т=50. Следовательно, все анализируемые защитные составы по степени токсичности относятся к 3 группе. Следует также отметить, что значение индекса токсичности для составов на основе диэтаноламина оказалось несколько выше, чем

для аналогичных составов на основе моноэтаноламина. С целью установления зависимости степени токсичности модификатора от наличия в составе его молекулы определённого аминоспирта, были измерены индексы токсичности 5 % -ных водных растворов моно- и диэтаноламина, значения которых составили Т = 78,76 и Т = 74,64 соответственно. Согласно ГОСТ 12.1.007-76 по степени воздействия на организм вредные вещества подразделяются на четыре класса опасности: чрезвычайно опасные, высокоопасные, умеренно опасные и малоопасные вещества. Моноэтаноламин относится ко второму классу опасности (ПДК = 1 мг/м$^3$ (в воздухе рабочей зоны)), а диэтаноламин – к третьему (ПДК = 5 мг/м$^3$). По результатам эксперимента 5 % -ный раствор моноэтаноламина оказался более токсичным, чем раствор диэтаноламина той же концентрации, что сопоставимо с классификацией вредных веществ, установленной ГОСТ 12.1.007-76, но определенной корреляции со значениями индекса токсичности боразотных модификаторов, содержащих в составе молекулы вышеуказанные аминоспирты, не выявлено.

**Таблица 5.40** – Токсичность защитных составов на основе МЭАФБ и ДЭАФБ

| Параметр | ДЭАФБ,5 % | МЭАФБ,5 % | МЭАФБ,10 % |
|---|---|---|---|
| $К_1$, имп/с | 3478 | 426 | 360 |
| $П_1$, имп/с | 10 | 26 | 13 |
| $Т_1$ | 99,70 | 93,74 | 96,31 |
| $К_2$, имп/с | 1025 | – | 372 |
| $П_2$, имп/с | 15 | 12 | 14 |
| $Т_2$ | 98,52 | 97,16 | 96,00 |
| $К_3$, имп/с | 503 | – | 374 |
| $П_3$, имп/с | 13 | 13 | 14 |
| $Т_3$ | 97,41 | 96,74 | 96,69 |
| $Т_{ср}$ | 98,54 | 95,88 | 96,33 |

Наряду с измерением токсичности жидкостей, биолюминесцентный метод предусматривает определение токсичности полимеров и материалов. В качестве анализируемого материала использовали опилки сосны, модифицированные защитными составами на основе боразотных соединений. В ходе эксперимента в каж-

дую пробирку помещали по 0,2 г предварительно модифицированных и высушенных до постоянной массы опилок, добавляли 10 мл дистиллированной воды (5-ти кратный объём) и выдерживали в течение 24 часов. Полученный экстракт тестировали на токсичность. Результаты эксперимента представлены в таблице 5.42.

**Таблица 5.41 –** Токсичность защитных составов на основе МЭАБ и ДЭАБ

| Параметр | МЭАБ, 50 % | ДЭАБ, 50 % | МЭАБ, 5 % | ДЭАБ, 5 % |
|---|---|---|---|---|
| $К_1$, имп/с | 514 | 813 | 263 | 325 |
| $П_1$, имп/с | 15 | 10 | 5 | 5 |
| $Т_1$ | 97,08 | 98,69 | 97,87 | 98,22 |
| $К_2$, имп/с | – | – | – | – |
| $П_2$, имп/с | 11 | 11 | 6 | 7 |
| $Т_2$ | 97,86 | 98,61 | 97,39 | 97,82 |
| $К_3$, имп/с | – | – | – | – |
| $П_3$, имп/с | 12 | 11 | 8 | 9 |
| $Т_3$ | 97,57 | 98,65 | 96,77 | 97,17 |
| $Т_{ср}$ | 97,50 | 98,65 | 97,34 | 97,73 |

**Таблица 5.42** – Токсичность опилок сосны, модифицированных БАС

| Параметр | Контроль | МЭАФБ, 5 % | МЭАФБ, 10 % | ДЭАФБ, 5 % | МЭАБ, 50 % | ДЭАБ, 50 % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $К_1$, имп/с | 178 | 153 | 232 | 229 | 216 | 200 |
| $П_1$, имп/с | 163 | 11 | 9 | 28 | 7 | 9 |
| $Т_1$ | 8,43 | 92,75 | 96,13 | 87,49 | 96,76 | 95,50 |
| $П_2$, имп/с | 150 | 11 | 7 | 43 | 8 | 6 |
| $Т_2$ | 15,73 | 92,55 | 96,61 | 80,99 | 96,30 | 97,00 |
| $П_3$, имп/с | 159 | 10 | 9 | 34 | 7 | 7 |
| $Т_3$ | 10,58 | 93,01 | 95,96 | 84,79 | 96,70 | 96,55 |
| $Т_{ср}$ | 11,58 | 92,77 | 96,23 | 84,42 | 96,59 | 96,35 |

Данные, представленные в таблице 5.42, показывают, что нетоксичными образцами оказались только немодифицированные опилки сосны. Существенной разницы между значениями индекса токсичности модификаторов на основе боразотных соединений и водных экстрактов опилок, пропитанных этими

модификаторами, не наблюдается, но величина токсичности во всех случаях оказалась ниже, чем у соответствующих составов.

Поскольку значения индекса токсичности для всех анализируемых составов оказались высокими, провести количественную оценку степени токсичности исследуемых боразотных модификаторов в зависимости от концентрации боратов и фенилборатов и наличия фенильного радикала в составе молекулы модификатора, измерив только один параметр, затруднительно. Для более полной характеристики степени токсичности вещества измеряются токсикологические параметры EC50 и EC20, позволяющие определить объёмы исходного малотоксичного раствора, при которых достигается установленная степень токсичности, или величину разведения, при которой высокотоксичный раствор станет нетоксичным. Вычисление данных параметров проводится с использованием гамма-функции (G), экстраполяция графической зависимости которой позволяет определить точные значения EC50 и EC20, что очень удобно при исследовании высокотоксичных образцов.

При определении гамма-функции и токсикологических параметров защитных составов на основе боразотных соединений исходные пробы растворов БАС были предварительно разбавлены дистиллированной водой. Затем исследовались 4 пробы, полученные последовательным разбавлением каждой предыдущей в 2 раза, и автоматически определялась гамма-функция и коэффициенты EC20 и EC50. Результаты эксперимента представлены в таблице 5.43.

Из представленных данных видно, что токсичность БАС на основе диэтаноламина оказалась примерно в 2 раза выше токсичности аналогичных соединений, содержащих в составе молекулы моноэтаноламин. Учитывая разбавление, можно сказать, что токсичность 5 % -ного раствора ДЭАФБ в 4 раза выше токсичности 5 % -ного раствора МЭАФБ. Несмотря на то, что токсичность моноэтаноламина выше токсичности диэтаноламина, в случае с боразотными соединениями наблюдается противоположная тенденция.

Как известно, на величину токсичности химических веществ оказывают влияние различные факторы, такие как растворимость в воде и органических растворителях, наличие в составе молекулы вещества определенных функциональных

групп, размеры молекулы токсиканта, прочность химических связей, образующихся между токсикантами и молекулами-мишенями организма [605, 607]. Исходя из вышеизложенного, можно предположить, что увеличение токсичности ДЭАБ и ДЭАФБ по сравнению с токсичностью МЭАБ и МЭАФБ связано с особенностью химического строения данных соединений, а именно, наличием дополнительных –$CH_2$– и –OH групп в составе первых, и, как следствие, увеличением прочности связи токсиканта с биомишенью за счет сил межмолекулярного взаимодействия.

**Таблица 5.43 –** Токсикологические параметры защитных составов на основе БАС

| Параметр | МЭАФБ, 10 % | ДЭАФБ, 5 % | МЭАБ, 5 % | ДЭАБ, 5 % |
|---|---|---|---|---|
| исходное разведение | 1:100 | 1:50 | 1:50 | 1:40 |
| $K_1$, имп/с | 201 | 134 | 196 | 139 |
| $П_1$ (1:1), имп/с | 39 | 23 | 31 | 35 |
| $G_1$ | 4,11 | 4,66 | 5,27 | 2,96 |
| $K_2$, имп/с | 208 | 208 | 370 | 180 |
| $П_2$ (1:2), имп/с | 67 | 45 | 74 | 64 |
| $G_2$ | 2,10 | 3,62 | 3,95 | 1,82 |
| $K_3$, имп/с | 146 | 162 | 426 | 173 |
| $П_3$ (1:4), имп/с | 95 | 75 | 358 | 101 |
| $G_3$ | 0,53 | 1,16 | 0,19 | 0,70 |
| $K_4$, имп/с | 194 | 186 | 241 | 214 |
| $П_4$ (1:8), имп/с | 163 | 129 | 150 | 105 |
| $G_4$ | 0,19 | 0,44 | 0,61 | 1,04 |
| EC50 | 0,34 | 0,16 | 0,27 | 0,23 |
| EC20 | 0,12 | 0,03 | 0,09 | 0,04 |
| образец токсичен, разведение | 1:294 | 1:312 | 1:185 | 1:174 |
| образец нетоксичен, разведение | 1:833 | 1:1666 | 1:555 | 1:1000 |

Также следует отметить, что введение фенильного радикала в состав молекулы должно усиливать фунгицидные свойства и токсическое действие вещества.

Анализируя данные из таблицы 5.43, можно сказать, что наличие фенильного радикала в составе молекулы ДЭАФБ способствует увеличению токсичности его раствора приблизительно в полтора раза по сравнению с токсичностью раствора ДЭАБ с такой же концентрацией. Аналогичный результат наблюдается и при сопоставлении величин разведения 10 % -ного раствора МЭАФБ и 5 % -ного раствора МЭАБ. Очевидно, что допустимая степень токсичности 5 % -ного раствора МЭАФБ достигается при величине разведения, равной 1:417, то есть в 2 раза меньшей, чем в случае 10 % -ного раствора. Это позволяет сделать вывод о том, что введение фенильного радикала в состав молекулы модификатора на основе моноэтаноламина не только не увеличивает, но даже способствует уменьшению степени токсичности защитного состава. С учетом того, что 5 и 10 % -ные растворы МЭАФБ обладают более сильным фунгицидным действием по сравнению с растворами МЭАБ той же концентрации, обеспечивая, тем самым, наивысший класс биостойкости и 2 группу огнезащитной эффективности, можно утверждать, что введение фенильного радикала в состав молекулы модификатора приводит к повышению биоогнезащитной эффективности, но не усиливает его токсическое действие.

При использовании растворов МЭАБ высокая степень биоогнезащитной эффективности достигается только при 50 % -ной массовой концентрации вещества в составе [54]. Применение такого модификатора наносит больший вред экологии жилища, поскольку в данном случае величина разведения, обеспечивающая допустимую степень токсичности модификатора, составит 1:5550, что в 10 раз выше этой величины для 5 % -ного раствора МЭАБ и примерно в 6,5 раз выше величины разведения 10 % -ного раствора МЭАФБ, обладающего такой же степенью защитной эффективности.

Подводя итоги оценки токсичности боразотных соединений, следует учитывать, что любой высокоэффективный защитный состав для древесины, обладающий биоогнезащитным действием, будет высокотоксичным. В результате проведенных исследований установлено, что защитные составы на основе боразотных соединений являются высокотоксичными, вследствие чего можно сделать вывод о целесообразности их использования для обработки нежилых деревянных конструкций.

Таким образом, все исследуемые защитные составы на основе боразотных

соединений (МЭАБ, ДЭАБ, МЭАФБ, ДЭАФБ), а также водные экстракты из модифицированной ими древесины, проявляют высокую токсичность (3-я группа) по результатам биолюминесцентного анализа. Средние индексы токсичности (Tср) для жидких составов превышают 95, а для экстрактов – 84–96.

Установлено, что соединения на основе диэтаноламина (ДЭАБ, ДЭАФБ) примерно в 2 раза токсичнее своих аналогов на основе моноэтаноламина (МЭАБ, МЭАФБ) при равных концентрациях. Это противоречит исходной токсичности чистых аминоспиртов и объясняется, вероятно, особенностями химического строения боразотных комплексов, обеспечивающих более прочное связывание с биомишенями.

Влияние фенильного радикала на токсичность неоднозначно. Для ряда на основе диэтаноламина его введение (ДЭАФБ) повышает токсичность примерно в 1,5 раза по сравнению с ДЭАБ. Для ряда на основе моноэтаноламина введение фенильного радикала (МЭАФБ) не увеличивает, а даже несколько снижает токсичность по сравнению с МЭАБ при условии обеспечения сопоставимой биоогнезащитной эффективности. Ключевым практическим выводом является установление принципиально более благоприятного экотоксикологического профиля фенилсодержащего модификатора МЭАФБ.

На основании проведенной оценки все исследуемые боразотные составы могут быть рекомендованы для применения исключительно для защиты нежилых деревянных конструкций (строительных, инженерных, наружных) в связи с их высокой токсичностью. При этом состав МЭАФБ является наиболее предпочтительным, так как обеспечивает высочайшую защитную эффективность при минимальной рабочей концентрации и относительно меньшем (в сравнении с МЭАБ) потенциале экологической опасности.

## 5.7 Выводы к главе 5

Проведённые комплексные исследования позволили установить фундаментальные закономерности формирования эксплуатационной стойкости лигноцеллюлозных строительных материалов (ЛЦСМ), модифицированных ЭОС на основе фосфор- (ФОС), кремний- (КОС) и боразотных (БАС) соединений, таблица 5.44.

**Таблица 5.44** – Эксплуатационная стойкость ЛЦСМ, модифицированных ЭОС

| Вид модифицирующего состава | Эксплуатационная характеристика | | | |
|---|---|---|---|---|
| | биостойкость | огнезащищенность | гидрофобность | водопоглощение |
| ДМФ | + | + | – | < |
| ДМФ+ПМСН | + | + | + | < |
| ДМФ+ТЭС | + | + | + | < |
| ДМФ+ПЭГС | + | + | + | < |
| ТИТ | + | + | – | < |
| ТИТ+ПМСН | + | + | + | < |
| ТИТ+ТЭС | + | + | + | < |
| ТИТ+ПЭГС | + | + | + | < |
| ТКФ | + | + | – | < |
| ТКФ+ПМСН | + | + | + | < |
| ТКФ+ТЭС | + | + | + | < |
| ТКФ+ПЭГС | + | + | + | < |
| ПМСН | – | – | + | – |
| ТЭС | – | – | + | – |
| ПЭГС | – | – | + | – |
| МЭАБ 10 % | + | + | – | < |
| МЭАБ 30 % | + | + | – | < |
| МЭАБ 50 % | + | + | – | < |
| ДЭАБ 10 % | + | + | – | < |
| ДЭАБ 30 % | + | + | – | < |
| ДЭАБ 50 % | + | + | – | < |
| МЭАФБ 5 % | + | + | – | < |
| МЭАФБ 10 % | + | + | – | < |
| ДЭАФБ 5 % | + | + | – | < |

Полученные результаты сведены в следующие основные выводы.

1. Установлены синергетические механизмы модифицирования для достижения гидрофобности. Показано, что одностадийная обработка древесины ФОС не приводит к её гидрофобизации. Высокий и стабильный гидрофобный эффект (краевой угол >120°, отрицательная смачиваемость) достигается исключительно при

последовательной обработке ФОС с последующим нанесением КОС, обеспечивающей не только поверхностное водоотталкивание, но и значительное снижение водопоглощения. Этот эффект обусловлен формированием химически закреплённого полимерного барьера в порах и на поверхности клеточных стенок.

2. Доказана высокая эффективность боразотных соединений (БАС) в качестве биоогнезащитных модификаторов. Модификаторы на основе моно- и диэтаноламинфенилборатов (МЭАФБ, ДЭАФБ) в низких концентрациях (5–10 %) обеспечивают наивысший класс защиты от плесневых и дереворазрушающих грибов. Их действие носит комплексный биостатический и фунгицидный характер.

3. Раскрыт механизм существенного повышения термической и огнезащитной стойкости. Установлено, что комбинированная обработка составами ДМФ+КОС изменяет механизм термоокислительной деструкции, реализуя конденсированно-фазный механизм огнезащиты. Это проявляется в:

– резком увеличении энергии активации основного процесса разложения (до 363 кДж/моль для ДМФ+ПЭГС);

– снижении выхода горючих летучих продуктов на 20–25 %;

– многократном увеличении выхода термостабильного коксового остатка. Боразотные модификаторы также повышают термическую стабильность, значительно расширяя температурный интервал окисления остатка (до 650 °С).

4. Дана токсикологическая оценка боразотных модификаторов и определены границы их безопасного применения. Все исследованные БАС, включая МЭАФБ и ДЭАФБ, классифицируются как высокотоксичные вещества. При этом выявлена следующая закономерность:

– соединения на основе диэтаноламина (ДЭАБ, ДЭАФБ) в 1,5–2 раза токсичнее аналогов на моноэтаноламине (МЭАБ, МЭАФБ);

– введение фенильного радикала в структуру МЭАФБ не усиливает его токсичность по сравнению с МЭАБ, но существенно повышает биоогнезащитную эффективность;

– наиболее сбалансированным по критерию «эффективность/токсичность» признан состав МЭАФБ. Для достижения высшего класса защиты он требует рабо-

чей концентрации в 5 раз меньшей (10 %), чем классический МЭАБ (50 %), и обладает относительно более благоприятным экотоксикологическим профилем. На основании этого БАС рекомендованы для защиты исключительно нежилых деревянных конструкций.

5. Установлено, что обработка поверхности древесины БАС не ухудшает её адгезионные свойства, что открывает возможность для последующего нанесения лакокрасочных покрытий с целью декоративной отделки и дополнительной защиты.

Таким образом, доказана принципиальная возможность целенаправленного формирования комплекса эксплуатационных свойств ЛЦСМ за счёт подбора состава и схемы модифицирования ЭОС. Наиболее перспективной стратегией является создание многофункциональных композиций: ФОС+КОС для придания гидрофобности, биостойкости и повышения термостойкости, и БАС для обеспечения высшей биостойкости и повышения термостойкости. Разработаны патенты на огнебиозащитные составы «Ксилостат» [№ 2421327 C1], «Ксилостат+» [№ 2465129 C1] и АФБ [№ 2552691 C1].

# 6 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО НЕДРЕВЕСНОГО ЛИГНО-ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СЫРЬЯ И ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Для более полномасштабного подтверждения разработанных нами принципов, мы не ограничились их апробацией на целлюлозе и древесине, а провели исследования и на недревесном сырье. Т.е. предложили решение для утилизации опасного инвазивного растения – борщевика Сосновского (БС), превратив его из экологической угрозы в ценное сырье.

Ученые из Центра наук о жизни Сколтеха в конце мая 2025 г опубликовали прогноз распространения борщевика Сосновского в условиях изменения климата [475]. Выстроенная ими модель показала, что под угрозой инвазии – вся европейская часть России, кроме самых северных районов. Это подтверждает безусловную актуальность предложенных нами решений.

**Рисунок 6.1** – Распространение борщевика Сосновского по территории РФ

Развитие экологически устойчивых и ресурсоэффективных технологий является определяющим трендом современных материаловедческих исследований. В этом контексте композиционные материалы на основе возобновляемого лигноцел-

люлозного сырья представляют собой стратегически важное направление, позволяющее создать конкурентоспособную альтернативу традиционным синтетическим. Однако широкому внедрению недревесного растительного сырья препятствует ряд ограничений, связанных с его природной гетерогенностью, гидрофильностью, низкой адгезией к полимерным матрицам и склонностью к биодеградации.

Целью настоящей главы является разработка научных основ создания высокоэффективных композиционных материалов на основе модифицированного БАС недревесного растительного сырья и полимерных связующих, установление взаимосвязей между составом, структурой и комплексом конечных свойств. Для достижения поставленной цели в главе последовательно решается следующий комплекс взаимосвязанных задач, определивших ее логику и структуру.

В главе 6.1 рассматриваются методы и механизмы модифицирования поверхности недревесного лигноцеллюлозного сырья БАС. Исследуется влияние состава и режимов обработки на изменение химического состава, морфологии и эксплуатационной стойкости недревесного растительного сырья, что является первичным этапом для целенаправленного управления свойствами подложки.

В главе 6.2 проводится комплексный анализ совместимости модифицированного БАС растительного сырья с различными типами полимерных связующих (полиуретанового (ПУ), поливинилацетатного (ПВА) и казеинового клея (КК)). На основе теоретических расчетов и анализа адгезионной прочности композиционных материалов на основе модифицированного недревесного растительного сырья и полимерных связующих обосновывается выбор оптимальных пар «наполнитель – связующее».

В главе 6.3 детально исследуются теплофизические свойства разработанных композитов. Определяются ключевые характеристики, такие как теплопроводность, температуропроводность и теплоемкость, а также оценивается термическая стойкость материалов. Установленные закономерности позволяют судить о влиянии модификации на плотность структуры и тепловую стабильность композита, что критически важно для прогнозирования его поведения в условиях эксплуатации.

В главе 6.4 дается комплексная оценка эксплуатационной стойкости получен-

ных материалов. Изучается их устойчивость к воздействию влаги, биоразрушающих агентов (грибов, плесени), циклическим климатическим воздействиям, а также оцениваются прочностные и деформационные характеристики после искусственного старения. Данный раздел является итоговым, подтверждающим эффективность примененной стратегии модифицирования для создания долговечных композитов.

Таким образом, научная новизна главы заключается в разработке многоуровневой стратегии модифицирования лигноцеллюлозного недревесного сырья, основанной на использовании БАС для направленного формирования межфазной границы и, как следствие, комплекса эксплуатационных свойств композита. Практическая значимость полученных результатов заключается в создании конкретных рецептур и технологических решений для производства конкурентоспособных, композиционных материалов на основе модифицированного недревесного растительного сырья с заданным профилем свойств для применения в строительстве.

## 6.1 Модифицирование недревесного растительного сырья БАС[32]

Борщевик Сосновского (БС) в последнее время приобретает все большую популярность среди ученых-исследователей различных направлений в качестве источника сырья. Например, в работе [607] стебли борщевика использовали в качестве заполнителя для бетона с целью улучшения его теплофизических свойств. При использовании борщевика в качестве добавки авторами [607] получен теплоустойчивый материал минимальной стоимости для ограждающих конструкций. Изучение вопроса энергоэффективности в строительстве и существующих добавок в бетон позволило установить, что сухой борщевик является эффективным растительным заполнителем для бетонных изделий, полученные данные представляют интерес для повышения энергоэффективности зданий.

[32] Данные, представленные в подразделе, отражены в работе: **Степина И.В**., Содомон М., Семенов В.С. [и др.] Повышение биостойкости стеблей борщевика Сосновского в качестве сырья для производства строительных материалов // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2021. № 2(746). С. 79-91. DOI: 10.32683/0536-1052-2021-746-2-79-91

В работе [608] показана возможность использования борщевика для производства технической целлюлозы. Авторами [609] установлено, что физико-механические свойства биоразлагаемого пластика, полученного из пресс-сырья на основе биомассы борщевика Сосновского, не уступают, а по некоторым показателям даже и превосходят, свойства биоразлагаемого пластика, полученного из традиционного пресс-сырья.

Учитывая то, что в настоящее время в ряде регионов нашей и других стран виды борщевика (и в частности, *Heracleum Sosnowskyi*) занесены в «черные книги» [610], объявлены инвазионными растениями и подлежат уничтожению, изъятие их вегетативной массы из составов агробиоценозов для получения хозяйственно-полезных продуктов и материалов позволит решить экологическую проблему, связанную с доминированием рода в агроэкосистемах и вытеснением других видов. Повсеместная доступность борщевиков делает процесс вовлечения их в производство хозяйственно-полезных продуктов и материалов экономически целесообразным.

Макроструктура стеблей борщевика Сосновского предопределяет интерес к нему, как к теплоизоляционному материалу. Обладая высокой пористостью, низкой плотностью и легкостью стебли борщевика могут служить не только в качестве заполнителей для бетонов [607], но и использоваться в качестве самостоятельного насыпного или плитного теплоизоляционного материала (ТИМ). В этой связи необходимо решить проблему биостойкости растительного сырья, которая наряду с огнезащищенностью играет ключевую роль в долговечности конечного продукта. Таким образом, решение проблемы модифицирования стеблей борщевика для получения биостойкого материала является весьма актуальной задачей и с точки зрения строительных технологий, и с точки зрения экономики и экологии.

Целью данного раздела являлось определение оптимальных параметров модифицирования измельченных стеблей борщевика Сосновского для получения биостойкого пористого материала. В качестве модификаторов растительного сырья мы исследовали составы на основе моноэтаноламин(N→B)-бората (МЭАБ). Ранее (см. главу 5) 50 %-ный МЭАБ показал высокую эффективность как антисептик и антипирен на древесине. Учитывая особенности компонентного состава и структуры стеблей борщевика, мы предположили, что при использовании этого модификатора для модифицирования подложки концентрацию можно будет снизить без

потери эффективности защитного действия. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи. Установление возможности повышения биостойкости растительного сырья путем модифицирования МЭАБ; выяснение механизма химического взаимодействия модификатора с подложкой; определение оптимальной температуры модифицирования; определение оптимальной температуры сушки модифицированного сырья; определение оптимальной концентрации модификатора для обеспечения высокой степени модифицирования и, как следствие, высокой степени биозащиты от действия плесневых грибов. Таким образом, объектом исследования являлось местное растительное сырье в виде измельченных стеблей борщевика Сосновского, модифицированное составами на основе МЭАБ; предметом исследование стало изучение механизма процесса модифицирования, его оптимальных параметров, а также биостойкости конечного продукта.

В качестве исходного сырья использовались стебли борщевика Сосновского, собранные в сентябре 2020 г. в Пушкинском районе Московской области. Стебли очищались от поверхностных загрязнений, высушивались и измельчались до 5 мм. В измельченном состоянии высушивались на воздухе до постоянной массы. Модифицирование измельченных стеблей осуществлялось водными растворами МЭАБ различной концентрации (10 %, 30 % и 50 % по массе модификатора), pH растворов составлял 8,5, 8,8 и 9,0 соответственно. Модифицирование осуществлялось методом погружения при постоянном помешивании в течение 3 часов. Температура модифицирования варьировалась и составляла 25, 50, 75 и 100 °С. После модифицирования часть образцов высушивалась на воздухе до постоянной массы, часть – в сушильном шкафу при температуре 105 °С также до постоянной массы. Затем производилась трехкратная экстракция дистиллированной водой для удаления избытка модификатора и образцы опять высушивались до постоянной массы на воздухе при комнатной температуре. Количество привитого модификатора определяли весовым методом.

Поверхностный слой образцов подвергался исследованию методами ИК-спектроскопии и электронной микроскопии. Измерения проводились на ИК-Фурье спектрометре VERTEX 70v фирмы BRUKER (ФРГ) с использованием приставки НПВО GladyATR фирмы PIKE (США) с алмазным рабочим элементом. Спектры получены непосредственно от мелко измельченных образцов без дополнительной

подготовки. Измеренные спектры методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) конвертировались в спектры поглощения за счет учета зависимости глубины проникновения ИК-излучения в образец от длины волны с помощью входящей в программное обеспечение прибора программы OPUS. Микрофотографии модифицированных образцов были получены с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6510LV JEOL.

Испытания модифицированных и контрольных образцов на стойкость к воздействию плесневых грибов проводили в лаборатории тропических технологий ИПЭЭ РАН по ГОСТ 9.048-89.

На первом этапе исследований изучалось влияние температуры обработки (модифицирования и последующей сушки) на количество модификатора, закрепляющегося на растительном сырье. В качестве модификатора использовали 50 %-ный водный раствор МЭАБ. Исходная масса всех образцов составляла 5 г.

Эксперимент включал две серии измерений (рисунок 6.2). Ряд 1 – прирост массы образцов после модифицирования и сушки при различных температурах. Эта величина соответствует суммарному количеству вещества, оставшемуся в образце после удаления воды, т.е. включает как химически связанный (хемосорбированный) МЭАБ, так и его физически адсорбированную часть, а также возможные изменения массы за счет взаимодействия с компонентами сырья. Ряд 2 – прирост массы образцов после модифицирования, последующей экстракции и сушки при тех же температурах. Экстракция позволяет удалить физически связанный (непрочно удержанный) модификатор, поэтому данный показатель отражает преимущественно количество хемосорбированного МЭАБ, т.е. прочно закрепившегося на поверхности и в порах растительной ткани. Для исключения влияния потери собственных экстрактивных веществ сырья проводили контрольный опыт: немодифицированные образцы подвергали экстракции в тех же условиях.

Данные, представленные на рисунке 6.2, показывают, что после модифицирования и сушки (ряд 1) наблюдается значительный прирост массы образцов – от 140 до 318 % в зависимости от условий обработки. Столь высокие значения свидетельствуют об интенсивном поглощении модификатора растительной тканью.

Однако после проведения экстракции (ряд 2) прирост массы резко снижается:

более половины первоначально закрепленного вещества вымывается. Это указывает на то, что значительная часть МЭАБ удерживается в сырье за счет физической адсорбции и не образует прочных химических связей с компонентами клеточных стенок.

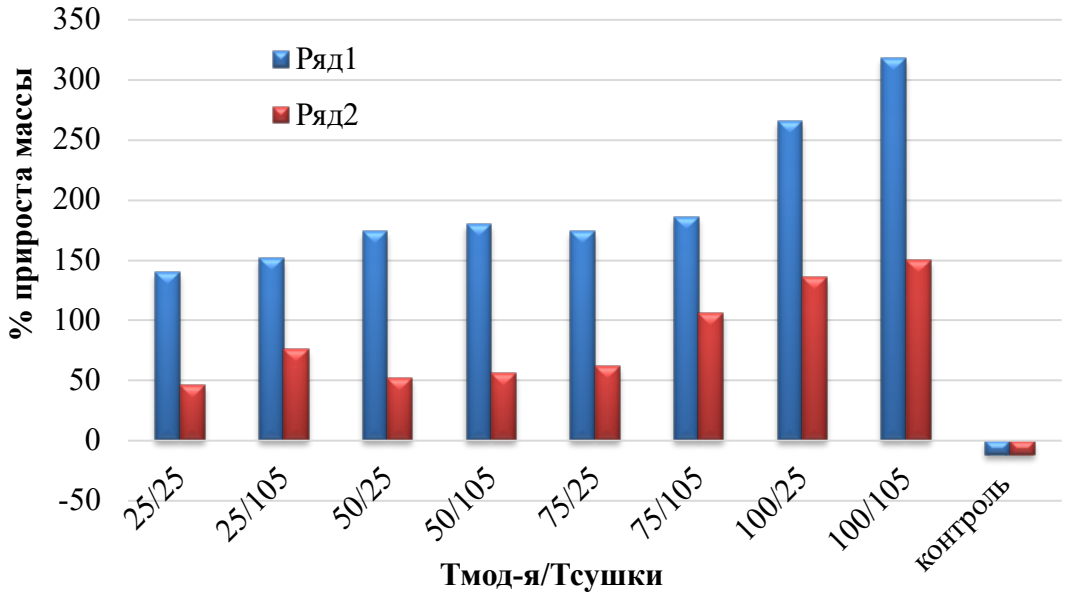



**Рисунок 6.2 –** Прирост массы образцов (в %) после модифицирования и сушки* при разных температурах** – **Ряд 1**; Прирост массы образцов (в %) после модифицирования, экстракции и сушки при разных температурах – **Ряд 2**.

*Контрольные образцы не модифицировались МЭАБ, но подвергались экстракции при тех же условиях, что и модифицированные образцы;

**приводятся средние значения трех серий взвешивания

Как видно из рисунка 6.2, повышение температуры сушки модифицированных образцов (до 105 °С) способствует увеличению количества невымываемого модификатора. Наиболее существенный эффект наблюдается для образцов, модифицированных при комнатной температуре и при 75 °С: степень модифицирования возрастает на 30 % и 44 % соответственно. Это связано с тем, что при нагреве активируются процессы химического взаимодействия МЭАБ с функциональными группами лигноцеллюлозного комплекса, и часть физически сорбированного вещества переходит в хемосорбированное состояние.

Важно учитывать, что в процессе модифицирования под действием щелочного раствора МЭАБ происходит частичная деполимеризация и вымывание некоторых компонентов клеточных стенок. Лигнин и гемицеллюлозы, обладающие

наибольшей реакционной способностью по сравнению с целлюлозой [611], частично разрушаются и удаляются из лигноуглеводного комплекса. Кроме того, из состава подложки экстрагируются водорастворимые экстрактивные вещества [612]. Подтверждением этому служит убыль массы контрольных (немодифицированных) образцов после экстракции водой.

В этой связи фактическое содержание модификатора в обработанном сырье выше, чем это следует из данных по приросту массы (рисунок 6.2), поскольку молекулы МЭАБ занимают место удаленных компонентов – экстрактивных веществ, части лигнина и гемицеллюлоз. Таким образом, прирост массы после модифицирования отражает не только количество закрепившегося МЭАБ, но и результат замещения вымытых фрагментов клеточных стенок.

Анализ зависимости степени модифицирования от температуры обработки (рисунок 6.2) показывает, что в диапазоне 25 – 75 °С прирост массы образцов после экстракции составляет примерно 50 – 60 % и изменяется незначительно. При повышении температуры до 100 °С наблюдается скачкообразное возрастание доли модификатора – до 150 %, что, вероятно, связано с интенсификацией химических реакций и, возможно, с началом структурных изменений в сырье.

Несмотря на более высокие показатели при 100 °С, с точки зрения практического применения оптимальной температурой модифицирования следует считать 25 °С. В этих условиях достигается достаточная для многих целей степень модифицирования (около 50 %), при этом не требуется дополнительных затрат энергии на нагрев, что делает процесс технологичным и экономически целесообразным.

Сравнительный анализ данных ИК-спектроскопии (рисунок 6.3) показывает, что все спектры модифицированных образцов имеют высокую степень сходства между собой и отличаются друг от друга лишь незначительно. В то же время отличие от спектра контрольного образца является существенным и качественным, что свидетельствует о глубоких химических превращениях в составе лигноуглеводного комплекса (ЛУК) под действием модификатора.

Наиболее заметные изменения в спектрах модифицированных образцов наблюдаются в областях, соответствующих валентным и деформационным колебаниям функциональных групп гемицеллюлоз и лигнина. Зафиксированные измене-

ния подтверждают, что модифицирование затрагивает прежде всего лигнин и гемицеллюлозы [613-614], которые обладают наибольшей реакционной способностью по отношению к щелочному раствору МЭАБ.

После модифицирования и сушки практически исчезает полоса 1735 $см^{-1}$, существенно уменьшается (практически пропадает) полоса около 1580 $см^{-1}$ (рисунок 6.3). Это свидетельствует о химическом взаимодействии гидроксилов лигнина с молекулами модификатора, а также о частичном гидролизе ароматической составляющей ЛУК борщевика. Претерпевает изменение структура широкой полосы поглощения в диапазоне 1200 – 1500 $см^{-1}$. Изменения свидетельствуют о том, что для всех образцов, вне зависимости от температуры модифицирования и сушки, происходит химическое взаимодействие реагента с подложкой. Важно отметить, что трансформация спектров наблюдается для всех модифицированных образцов вне зависимости от температуры обработки. Это доказывает, что химическое взаимодействие реагента с подложкой происходит уже при комнатной температуре, а нагрев лишь интенсифицирует этот процесс.

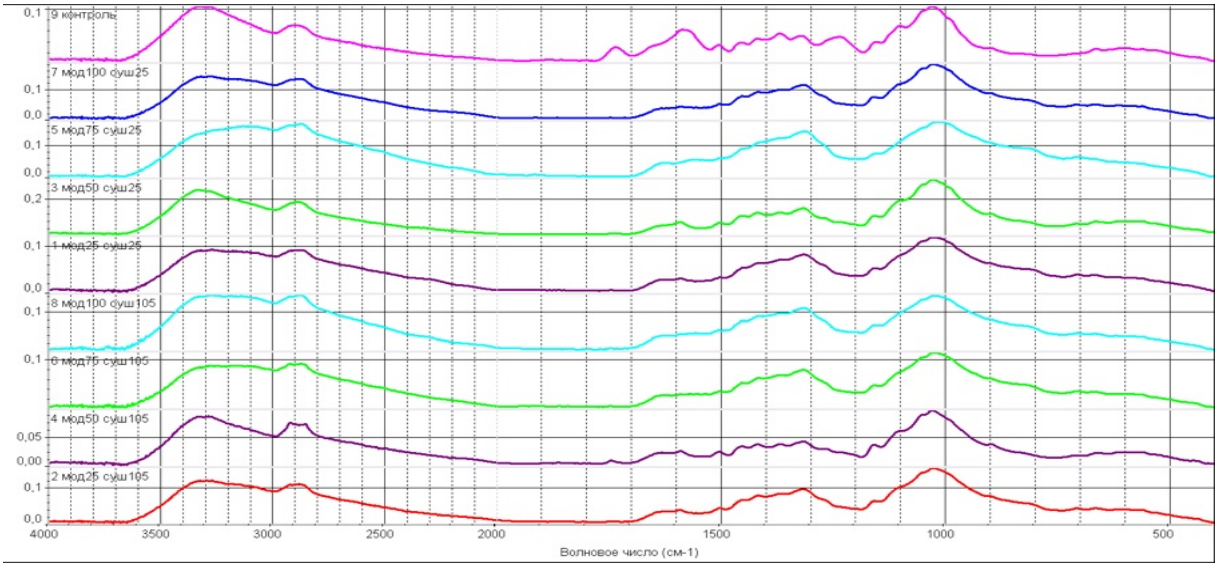



**Рисунок 6.3 –** ИК-спектры модифицированных при разной температуре и контрольного образцов БС

Ключевым подтверждением фиксации модификатора в составе подложки является появление в спектрах модифицированных образцов новых полос поглощения (рисунок 6.3). Широкая полоса в области 1315 – 1470 $см^{-1}$ свидетельствует о присутствии координационной связи N→B в составе модифицированной подложки

[614, 615-617]. Полоса около 1630 $см^{-1}$ соответствует эффекту «привязки» $NH_2$-групп [614], что указывает на закрепление аминосодержащих фрагментов модификатора на поверхности или в объеме растительной ткани. Таким образом, модифицирование стеблей борщевика Сосновского раствором МЭАБ приводит к глубоким химическим изменениям в составе сырья.

На втором этапе исследования мы понижали концентрацию МЭАБ в составе модификатора, использовали 50, 30 и 10 %-ные растворы. Модифицирование и сушку измельченных стеблей борщевика проводили при комнатной температуре.

Полученные экспериментальные данные (рисунок 6.4) показали, что применение низкоконцентрированного (10 %-ного) модификатора не обеспечивает достижения положительного баланса массы после экстракции. Для всех исследованных температур (25, 50 и 75 °С) наблюдается убыль массы образцов, составляющая от 2 до 4 % (отрицательные значения на рисунке 6.4). Это означает, что количество модификатора, химически связавшегося с подложкой (хемосорбция), не компенсирует потери массы, обусловленные процессами, сопутствующими модифицированию: щелочным гидролизом и частичным удалением лигнина; деструкцией и вымыванием гемицеллюлоз; экстракцией водорастворимых экстрактивных веществ.

Таким образом, 10 %-ная концентрация МЭАБ является недостаточной для эффективного модифицирования: прирост массы за счет закрепления модификатора оказывается меньше, чем убыль массы за счет удаления собственных компонентов сырья.

В случае применения 30 %-ного раствора модификатора картина принципиально меняется. Данные весового анализа для этой концентрации практически не отличаются от результатов, полученных ранее для 50 %-ного состава (см. рисунок 6.2). Наблюдается устойчивый положительный прирост массы после экстракции, величина которого сопоставима с показателями для 50 %-ного раствора во всем исследованном температурном диапазоне.

Это свидетельствует о том, что: увеличение концентрации МЭАБ с 30 % до 50 % не приводит к существенному росту количества хемосорбированного модификатора; при концентрации 30 % достигается насыщение реакционноспособных центров подложки, доступных для химического взаимодействия; дальнейшее повышение концентрации нецелесообразно, так как не дает прироста эффективности,

но увеличивает расход реагента.

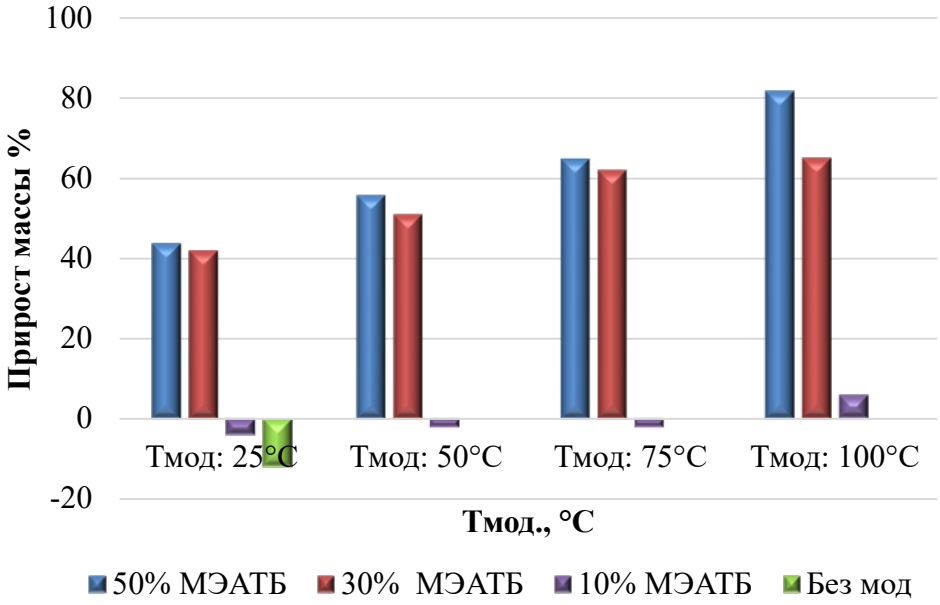



**Рисунок 6.4** – Прирост массы образцов (в %)* после модифицирования, экстракции и сушки**

*контрольные образцы не модифицировались МЭАТГБ, но подвергались экстракции при тех же условиях, что и модифицированные образцы;

**приводятся средние значения трех серий взвешивания

Таким образом, данные весового анализа позволяют утверждать, что концентрация модифицирующего раствора является критическим фактором, определяющим эффективность модифицирования. Использование 10 %-ного МЭАБ не позволяет достичь положительного баланса массы из-за преобладания процессов деструкции и вымывания компонентов сырья над процессами хемосорбции. 30 %-ная концентрация МЭАБ является оптимальной: она обеспечивает степень модифицирования, сопоставимую с 50 %-ным составом, но при этом позволяет снизить расход реагента, что важно с технологической и экономической точек зрения.

Полученные данные хорошо согласуются с результатами ИК-спектроскопии, подтверждающими химическое взаимодействие МЭАБ с лигнином и гемицеллюлозами: для эффективного протекания этого взаимодействия необходима определенная концентрация реагента, превышающая потери, связанные с гидролизом компонентов клеточных стенок.

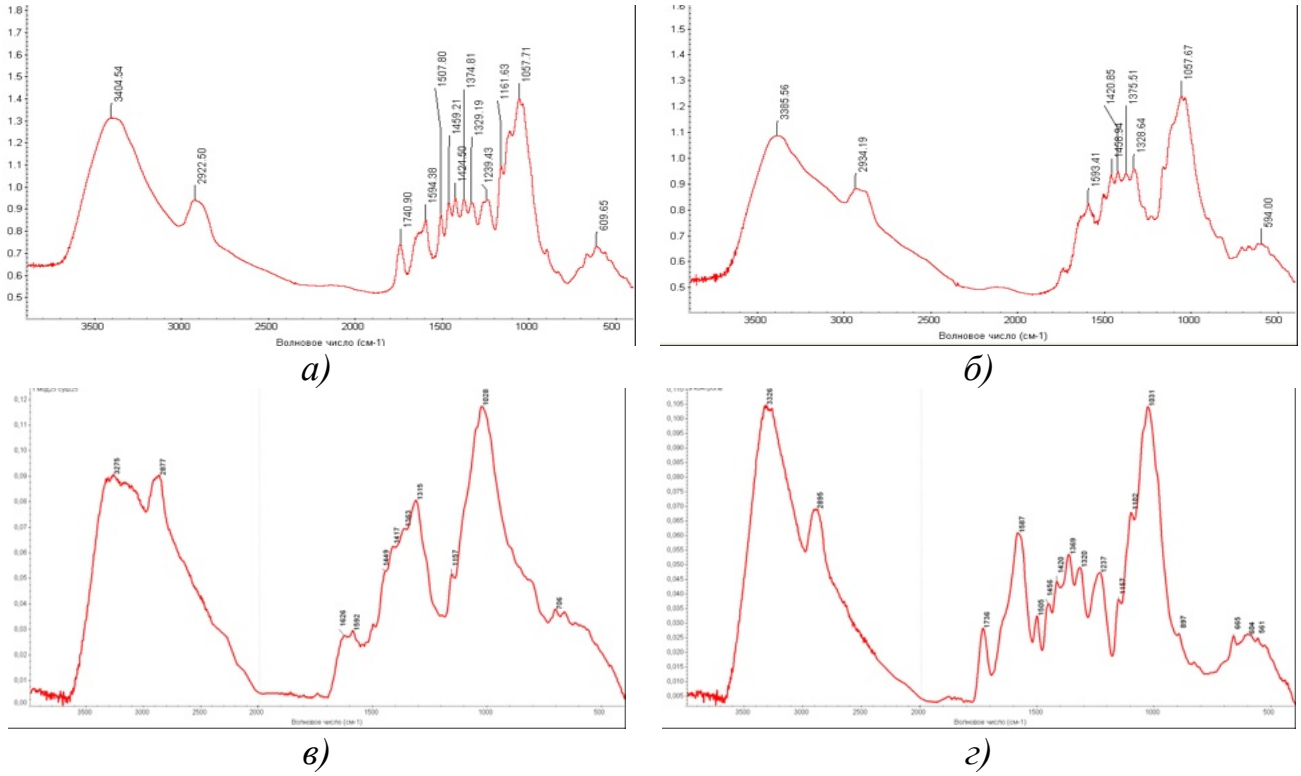
Совместно с результатами первого этапа (выбор температуры) полученные

данные позволяют обоснованно рекомендовать для практического применения режим модифицирования: 30 %-ный раствор МЭАБ, комнатная температура (25 °С).

Из данных ИК-спектрометрии (рисунок 6.5) видно, что при модифицировании измельченных стеблей борщевика 10 %-ным раствором МЭАБ, (рисунок 6.5, *а*), практически отсутствуют признаки химического взаимодействия молекул модификатора с компонентами лигно-углеводного комплекса и спектр больше похож на спектр контрольного образца (рисунок 6.5, *г*) нежели на спектры (6.5, *б* и 6.5, *в*) В отличии от спектров образцов, модифицированных 30 и 50 %-ными составами (рисунок 6.5, *б* и 6.5, *в*), в спектре на рисунке 6.5, *а* сохраняется полоса ~1735 $см^{-1}$. Это значит, что лигнин в этом случае не участвует в реакции с модификатором. Характер полос поглощения в области 1200 – 1500 $см^{-1}$ (рисунок 6.5, *а*) свидетельствует об отсутствии модификатора в составе подложки в количестве, способном оказать заметное влияние на состав, структуру и свойства материала, при использовании 10 %-ного раствора МЭАБ. Для спектра (рисунок 6.5, *б*) отмечаются те же характерные особенности полос поглощения, что и для спектра (рисунок 6.5, *в*), описанные выше.

Анализ микроструктуры образцов (рисунок 6.6), модифицированных при комнатной температуре составами на основе МЭАБ различной концентрации, показал, что модификатор обрамляет волокна целлюлозы равномерным слоем (рисунок 6.6, *б* и 6.6, *в*). На рисунке 6.6, *а* можно отметить разрушение в следствии щелочного гидролиза макромолекул гемицеллюлоз, фрагменты которых неупорядоченно расположены пространстве клеточной стенки. Это объясняет убыль массы образцов при модифицировании 10 %-ным составом, установленную при весовом анализе.

Кинетическая кривая, отражающая изменение прироста массы образцов стеблей борщевика Сосновского (БС) в процессе модифицирования 30 %-ным раствором МЭАБ при комнатной температуре (рисунок 6.7) позволяет оценить динамику закрепления модификатора и определить оптимальную продолжительность обработки. Эксперимент проводился в интервале времени от 0 до 200 минут, фиксировалась масса образцов после модифицирования, экстракции и сушки.




*а)* *б)*

*в)* *г)*

**Рисунок 6.5** – ИК-спектры модифицированных и контрольного образцов:
*а* – 10 %-ный состав модификатора; *б* – 30 %-ный состав модификатора;
*в* – 50 %-ный состав модификатора; *г* – контроль (немодифицированный образец)

Кривая прироста массы (рисунок 6.7) имеет сложный, немонотонный характер, что обусловлено конкуренцией двух процессов: с одной стороны, хемосорбцией модификатора на активных центрах лигноцеллюлозного комплекса, с другой – частичным гидролизом и вымыванием низкомолекулярных компонентов (экстрактивных веществ, гемицеллюлоз, фрагментов лигнина) под действием щелочной среды.

Из рисунка 6.7 видно, что за первые 20 минут происходит резкий скачок прироста массы до 44,44 %. Это обусловлено интенсивной пропиткой сырья раствором, адсорбцией МЭАБ на поверхности и в порах клеточных стенок, а также началом химического взаимодействия с наиболее доступными функциональными группами. К 40 минутам скорость прироста массы замедляется и достигает ~ 54 %. Это объясняется тем, что параллельно с сорбцией начинаются процессы щелочного гидролиза: частичное разрушение и вымывание гемицеллюлоз, лигнина и экстрактивных веществ. Убыль массы за счет удаления этих компонентов временно пре-

вышает прирост за счет закрепления модификатора. К 60 минутам прирост составляет 62,22 %. Это свидетельствует о том, что хемосорбция начинает доминировать: модификатор химически связывается с оставшимися реакционноспособными группами, а вымывание замедляется.

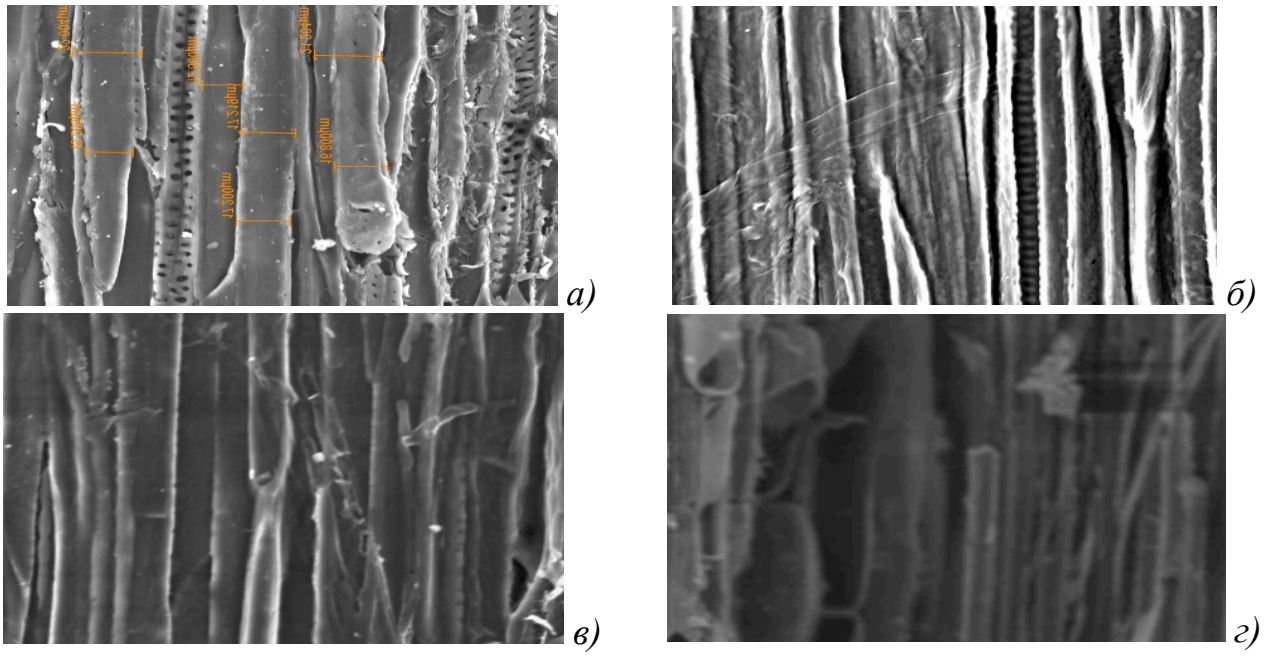



**Рисунок 6.6** – Микрофотографии модифицированных и контрольного образцов (увеличение ×500): *а* – 10 %-ный МЭАБ; *б* – 30 %-ный МЭАБ; *в* – 50 %-ный МЭАБ; *г* – контроль (немодифицированный образец)

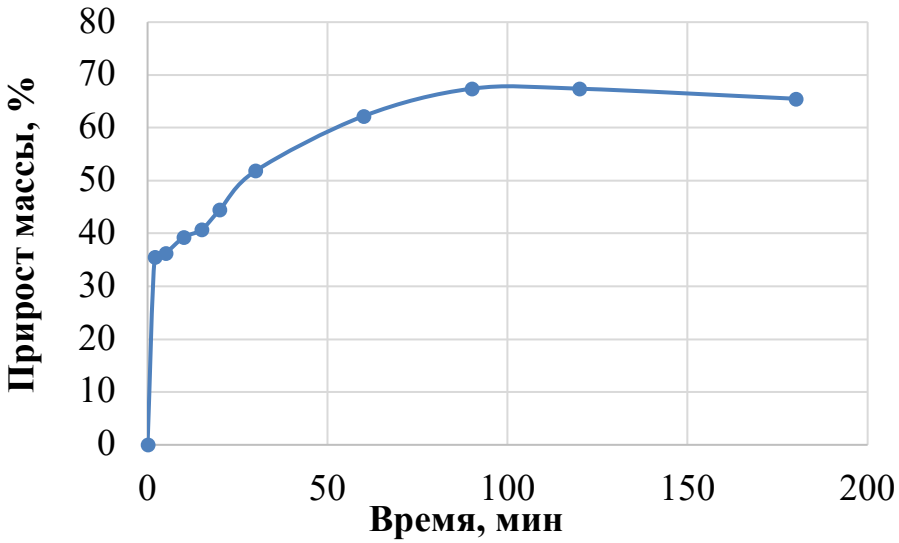



**Рисунок 6.7** – Зависимость величины прироста массы образцов БС от времени модифицирования

В интервале 60 – 100 минут наблюдаются флуктуации (~ 65 % при 80 мин и 67,4 % при 100 мин), которые могут быть связаны с гетерогенностью образцов, локальными изменениями pH или перестройкой структуры клеточных стенок. Этот этап можно рассматривать как переходный к установлению равновесия. Начиная со 100 минут, прирост массы устойчиво растет, достигая 67,4 % к 120 мин и 67 % к 140 мин. Это основная стадия хемосорбции, когда модификатор прочно связывается с лигнином и остаточными полисахаридами, образуя координационные соединения (подтверждено ИК-спектроскопией). С 140 по 160 минут прирост сохраняется на уровне 67 %, что указывает на достижение насыщения реакционных центров. К 180 минутам наблюдается незначительное снижение до 65,2 %, возможно, связанное с началом деструкции некоторых образовавшихся связей или продолжением вымывания при длительном контакте.

Анализ кривой позволяет рекомендовать в качестве оптимальной продолжительности обработки 30 минут. В этом интервале достигается прирост массы (~ 50 %), соответствующий достаточному количеству химически закрепленного модификатора.

Испытания на биостойкость модифицированных и высушенных при комнатной температуре, а также контрольного образцов, проводились в соответствии с ГОСТ 9.048-89. Образцы помещались в открытые чашки Петри и заражались суспензией спор грибов *Aspergillus niger* van Tieghem, *Aspergillus terreus* Thom, *Aureobasidium pullulans* (de Bary) Arnaud, *Paecilomyces varioti* Bainier, *Penicillium funiculosum* Thom, *Penicillium ochro-chloron* Biourge, *Scopulariopsis brevicaulis* Bainier, *Trichoderma viride* Pers. Ex Fr. Зараженные образцы помещали в эксикатор и выдерживали в условиях, оптимальных для роста грибов: температуре 27–28 °С и влажности 98 % в течение 28 суток.

По окончании испытаний оценивали стадию развития грибов в баллах по 6-ти бальной шкале (ГОСТ 9.048-89): «0» баллов – абсолютно чистые образцы, отсутствие проросших конидий и развития колоний (визуально и под микроскопом); «1» балл – визуально чистые образцы, под микроскопом видны лишь мелкие очаги мицелия в виде отдельных пятен, спороношение отсутствует; «2» балла – поверхностное развитие мицелия в виде многочисленных пятен, спороношение отсутствует; «3» балла – обильное разрастание мицелия по поверхности образца, начало

спороношения; «4» балла – при визуальном осмотре отчетливо виден сплошной рост мицелия и спороношение; «5» баллов – глубокое поражение мицелием всей площади образца при интенсивном спороношении.

Из представленных данных (таблица 6.1, рисунок 6.8) видно, что контрольные, не обработанные составом МЭАБ образцы измельчённых стеблей борщевика Сосновского, имели обрастание грибами на 100 % поверхности; на них наблюдалось интенсивное развитие мицелия всех видов тест-культур грибов и спороношение. Биостойкость этих образцов составила 0 %. На образцах, обработанных 10 %-ным раствором МЭАБ 80 % поверхности было занято мицелием грибов и проросшими спорами. Биостойкость этих образцов соответствует 20 %. На образцах, обработанных 30 %-ным и 50 %-ным растворами МЭАБ, обрастание грибами не выявлено 100 %-ная биостойкость. Таким образом, 30 %-ный и 50 %-ный растворы МЭАБ препятствуют развитию плесневых грибов на поверхности измельченных стеблей борщевика, модифицированных этими составами.

**Таблица 6.1** – Результаты оценки биостойкости образцов измельчённых стеблей борщевика Сосновкого, обработанных составами на основе МЭАБ и без обработки (контроль) после 28 суток испытаний на грибостойкость по ГОСТ 9.048-89

| № п/п | Наименование образца и % МЭАБ | Внешний вид после испытаний | Балл | Биостойкость, % |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Измельчённые стебли борщевика Сосновского – 10 % МЭАБ | 80 % поверхности занято мицелием и проросшими спорами грибов | 4 | 20 |
| 2 | Измельчённые стебли борщевика Сосновского – 30 % МЭАБ | Визуально и под микроскопом отсутствие конидий и проросших спор грибов | 0 | 100 |
| 3 | Измельчённые стебли борщевика Сосновского – 50 % МЭАБ | Визуально и под микроскопом отсутствие конидий и проросших спор грибов | 0 | 100 |
| 4 | Измельчённые стебли | 100 % поверхности занято мицелием и проросшими | 5 | 0 |

| № п/п | Наименование образца и % МЭАБ | Внешний вид после испытаний | Балл | Биостойкость, % |
|---|---|---|---|---|
| | борщевика Сосновского без обработки МЭАБ | спорами грибов | | |

*а)*

*б)*

*в)*

*г)*

**Рисунок 6.8 –** Внешний вид образцов стеблей борщевика Сосновского после 28 суток испытаний по ГОСТ 9.048-89: а – 10 %-ный состав модификатора; б – 30 %-ный состав модификатора; в – 50 %-ный состав модификатора; г – контроль (не модифицированный образец)

В результате проведенных исследований установлено, что применение составов на основе МЭАБ для модифицирования поверхности образцов измельченных стеблей борщевика Сосновского эффективно повышает биостойкость материала. При модифицировании растительного сырья, представленного измельченными стеблями борщевика Сосновского, составом на основе МЭАБ происходит деполимеризация лигнина и гемицеллюлоз и их место в составе лигно-углеводного комплекса клеточных стенок занимают молекулы модификатора. Этот процесс усиливается при повышении температуры модифицирования и сушки, что приводит к повышенному содержанию боразотного соединения в составе подложки.

Процесс пропитки растительного сырья МЭАБ сопровождается хемосорбцией, об этом свидетельствует наличие молекул модификатора, подтвержденное данными ИК-спектроскопии и микрофотографии, в межклеточном пространстве после длительной экстракции водой. В ходе исследования установлены оптимальные условия модифицирования для получения 100 %-но биостойкого материала: концентрация модификатора – 30 % по массе; температура модифицирования – 25 °С, температура сушки – 25 °С. Новизна проведенных исследований состоит в обосновании и экспериментальном подтверждении возможности повышения биостойкости недревесного растительного сырья – борщевика Сосновского путём модифицирования МЭАБ, а также установлении механизма данного процесса и оптимальных условий модифицирования.

## 6.2 Анализ совместимости растительного сырья, модифицированного БАС, с полимерными связующими[33]

Природа и структурные особенности основного компонента растительного сырья – целлюлозы обуславливают ее технологические свойства и функциональность при создании полимерных композитов. Для улучшения технологических свойств целлюлозного наполнителя, а также для обеспечения био- и огнестойкости конечного продукта осуществляют модифицирование растительного сырья [618-621]. Данные по совместимости полимеров, приведенные в литературе, свидетельствуют о том, что близкие по химическому строению полимеры зачастую не совмещаются друг с другом. В то же время совместимыми оказываются полимеры, отличающиеся по своей химической природе.

Термодинамическим условием самопроизвольного смешения является отрицательное значение энергии Гиббса смешения, учитывающий энтальпийный фактор (ΔH) и энтропийный (TΔS). Однако, в соответствии с расчетами Джи [622], которые учитывают только комбинаториальную энтропию смешения, обусловленную числом перестановок разнородных молекул, изменение энтропии

[33] Данные, представленные в подразделе, отражены в работе: **Stepina I.,** Sodomon M., Semenov V. [et al.] Compatibility of modified Heracleum Sosnovskyi cellulose-based material with some polymers // Cellulose Chemistry and Technology. 2022. Vol. 56. No. 7-8. P. 815-826.

при смешении полимеров роли не играет. Но нельзя не учитывать некомбинаториальный вклад в энтропию смешения, обусловленный взаимодействием между компонентами. Экспериментально это было подтверждено впервые в работах Тагера с сотрудниками, которые установили, что для многих совместимых пар полимер-полимер наблюдаются отрицательные значения $\Delta H$ и $\Delta S$ [623]. К аналогичному выводу пришли Робенсон и Робар [624], теоретически показавшие, что совместимость полимеров возможна в том случае, если $\Delta H < 0$. Авторы указывают, что отрицательные энтальпии смешения нередко сопровождаются отрицательными значениями энтропии смешения, и конкуренция этих величин определяет знак $\Delta G$, т.е. совместимость полимеров.

Предсказания термодинамики сыграли большую роль в понимании механизма совместимости полимеров и заложили научную основу для разработки и получения новых совместимых композиций. Наряду с термодинамическим аспектом совместимость полимеров рассматривается и с позиций взаимодействия макромолекул. Это нашло отражение в монографии [625], авторы которой указывают на два пути улучшения совместимости. Первый путь состоит в соединении макромолекул посредством химических связей, что достигается в результате синтеза блоксополимеров, взаимопроникающих сеток и проведения реакций сшивания компонентов смеси. Наличие химических связей препятствует макрорасслаиванию смесей, даже если компоненты термодинамически несовместимы. Второй путь улучшения совместимости состоит в таком изменении химического строения смешиваемых полимеров, которое приводит к отрицательному значению энергии Гиббса смешения. Это в свою очередь достигается двумя способами: смешением полимеров, характеризующихся наличием функциональных групп, способных ко взаимодействию и модификацией одного из смешиваемых полимеров путем изменения химического строения мономерных звеньев или путем сополимеризации.

Несомненно, что сродство между макромолекулами различного химического строения связано со сродством их мономерных звеньев. Примером может служить высокое сродство нитроцеллюлозы и поливинилацетата [626, 627]. При отсутствии сродства между мономерными звеньями полимеры не совмещаются. Но и неогра-

ниченное смешение мономеров отнюдь не означает, что сами полимеры будут взаимно растворимы. Для прогноза совместимости полимеров необходимо учитывать следующие виды межмолекулярных взаимодействий между ними [628]: связывание за счет образования водородных связей и межмолекулярное водородное связывание. Высокое значение в этой связи имеют и специфические межмолекулярные взаимодействия. Такие как диполь-дипольное (ориентационное / кисомовское); деформационное (индукционное / дебаевское) и дисперсионное (лондоновское) взаимодействия [629].

Анализ совместимости модифицированного МЭАБ недревесного растительного сырья (борщевика Сосновского) с органополимерными связующими был проведен на основании критериев (6.1) и (6.2), предложенных в работе [630].

Совместимость наблюдается, если при введении первого полимера во второй выполняется условие:

$$\mu_1 = \frac{\delta_{\text{п},1}^2}{\delta_{\text{п},2}^2} < 1.374\beta_1, \tag{6.1}$$

и при введении второго полимера в первый:

$$\mu_2 = \frac{\delta_{\text{п},2}^2}{\delta_{\text{п},1}^2} < 1.374\beta_2\ , \tag{6.2}$$

где $\delta_1$ и $\delta_2$ – параметры растворимости полимеров 1 и 2 соответственно.

Согласно источнику [630]:

$$\beta_1 = \Phi\left(\Phi - \sqrt{\Phi^2 + \frac{\gamma_{\text{п},1}}{\gamma_{\text{п},2}} - 2\Phi\left(\frac{\gamma_{\text{п},1}}{\gamma_{\text{п},2}}\right)^{0,5}}\right), \tag{6.3}$$

$$\beta_2 = \Phi\left(\Phi - \sqrt{\Phi^2 + \frac{\gamma_{\text{п},2}}{\gamma_{\text{п},1}} - 2\Phi\left(\frac{\gamma_{\text{п},2}}{\gamma_{\text{п},1}}\right)^{0,5}}\right), \tag{6.4}$$

где $\gamma_{\text{п},1}$ и $\gamma_{\text{п},2}$ – поверхностные энергии полимеров 1 и 2 соответственно.

Значение Ф (6.5) рассчитывается через отношение молярных объемов полимеров [630]:

$$\Phi = \frac{4\left(V_{\text{п},1}V_{\text{п},2}\right)^{1/3}}{\left(V_{\text{п},1}^{1/3} + V_{\text{п},1}^{1/3}\right)^2}\ , \tag{6.5}$$

где $V_{\text{п},1}$ и $V_{\text{п},2}$ – молярные объёмы полимеров 1 и 2 соответственно.

Предсказание совместимости широко распространенных полимеров возможно осуществить с помощью ЭВМ программы «Каскад» (ИНЭОС РАН) путем расчета величин поверхностного натяжения ($\gamma$), параметра растворимости ($\delta$) и молярного объема (V), необходимых для анализа совместимости. Но, поскольку структура модифицированной БАС целлюлозы не заложена в программу «Каскад», то расчеты были выполнены вручную.

Для экспериментального подтверждения совместимости модифицированной подложки с органополимерными связующими проводили испытания по определению прочности сцепления компонентов методом отрыва цилиндра в соответствии с ГОСТ 32299-2013 (ISO 4624: 2002) с использованием прибора DYNA Z…E с блоком электронной индикации DYNAMETER.

Компонентный состав растительного сырья до и после модифицирования определяли следующим образом. Содержание целлюлозы устанавливали азотно-спиртовым методом по Кюршнеру и Хофферу; содержание лигнина определяли методом Класона с использованием 72 %-ной серной кислоты; количество гемицеллюлоз анализировали путем обработки 2 %-ной соляной кислотой с последующим осаждением полученного фурфурола бромид-броматным методом [428]. Кроме того, определяли содержание экстрактивных веществ, растворимых в органических растворителях.

Сравнительный анализ компонентного состава растительного сырья до и после модифицирования показывает существенные различия (таблица 6.2). Особенно это касается содержания лигнина и гемицеллюлоз. Здесь необходимо сделать некоторые пояснения. Лигнин определяли до экстракции органическими растворителями и после экстракции. В результате эксперимента установлено, что после экстракции содержание лигнина в модифицированных образцах резко снижается. Это можно объяснить тем, что щелочной модификатор вызывает деструкцию макромолекул лигнина, которые при определении до экстракции образуют смолоподобные мелкодисперсные нефильтрующиеся продукты, определяемые как лигнин Класона, в количестве 22,00 % по массе. После экстракции модифицированных образцов большая часть деструктированных фрагментов лигнина удаляется из состава подложки и мы обнаруживаем только 8,00 % лигнина по массе, что вполне согласуется

с данными ИК-спектроскопии, представленными в главе 6.1, на которых мы не обнаружили ароматические гидроксилы лигнина в составе модифицированной подложки. Учитывая высокую реакционную способность ароматических гидроксилов в составе низкомолекулярного лигнина недревесного растительного сырья, можно предположить, что под действием модификатора осуществлялся не только процесс деструкции, но и образование низкомолекулярных эфиров.

При определении гемицеллюлоз в составе модифицированных образцов получили слишком завышенные результаты (см. таблица 6.2). Перепроверили несколько раз и каждый раз получали подтверждение – 63,60 % гемицеллюлоз по массе, определяемых с помощью соляной кислоты. Это можно объяснить высокой степенью модификации целлюлозы, структуру элементарного звена которой можно изобразить следующим образом (рисунок 6.9).

**Таблица 6.2** – Компонентный состав борщевика Сосновского в % по массе

| Образцы | Целлюлоза, % | Лигнин, % | Гемицеллюлоза, % | Экстрактивные вещества, % |
|---|---|---|---|---|
| Контроль | 60,19 | 24,00/ 24,00* | 6,80 | 7,27 |
| БС + МЭАТГБ | 61,27 | 22,00/ 8,00* | 63,60** | 8,00 |

* содержание лигнина после экстракции органическими растворителями;

** завышенные значения объясняются в тексте

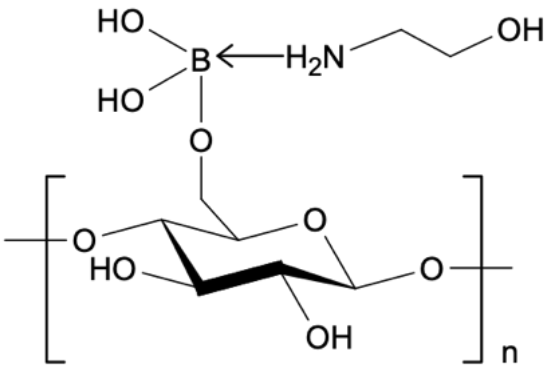



**Рисунок 6.9** – Структура модифицированного элементарного звена целлюлозы

С учетом изменений характеристических частот на ИК-спектрах модифицированных образцов после экстракции по сравнению с ИК-спектрами немодифицированных образцов (см. главу 6.1), можно говорить о химическом взаимодействии

модификатора с подложкой, которое осуществляется с наиболее реакционноспособным вторичным атомом углерода целлюлозы.

Для определения совместимости модифицированного растительного сырья с органополимерными связующими, такими как поливинилацетат (ПВА), полиуретан (ПУ) и казеиновый клей (КК) были рассчитаны параметры растворимости элементарного звена модифицированной целлюлозы и перечисленных связующих.

Ван-дер-Ваальсовы объемы атомов (Δvi) рассчитывали по формуле (6.6) [630]:

$$\Delta V_i = \frac{4}{3} * \pi R^3 - \sum_i \pi h_i^2 (3R - h_i) \quad (6.6)$$

где R – межмолекулярный радиус данного атома, $h_i$ – высота шарового сегмента, который отсекается на данном атоме соседним химически связанным с ним атомом.

Величины $h_i$ вычисляли по формуле (6.7) [630]:

$$H_i = R - \frac{R^2 + d_i^2 - R_i^2}{2d_i} \quad (6.7)$$

где $R_i$ – межмолекулярный радиус соседнего, химически связанного атома;
$d_i$ – длина химической связи.

Длины химических связей и межмолекулярные радиусы атомов указаны в таблице 6.3 [618, 621, 630].

**Таблица 6.3** – Длины химических связей и межмолекулярные радиусы атомов

| Длины химических связей | | Межмолекулярные радиусы атомов | |
|---|---|---|---|
| Длинны ($d_i$) | Величина (Å) | Радиусы ($R_i$) | Величина (Å) |
| $d_{H-O}$ | 1,08 | $R_O$ | 1,36 |
| $d_{B-O}$ | 1,35 | $R_H$ | 1,17 |
| $d_{B-N}$ | 1,60 | $R_B$ | 1,65 |
| $d_{N-H}$ | 1,08 | $R_C$ | 1,80 |
| $d_{N-C}$ | 1,37 | $R_N$ | 1,57 |
| $d_{C-O}$ | 1,50 | | |
| $d_{C-H}$ | 1,08 | | |
| $d_{C-C}$ | 1,54 | | |

Вынесем модифицированный фрагмент элементарного звена целлюлозы, для

которого рассчитывались параметры растворимости, на отдельный рисунок 6.10 и обозначим штрихами повторяющиеся атомы элементов в его составе, имеющие сходное окружение.

Рассчитанные величины высот шаровых сегментов и вычисленные на их основе значения Ван-дер-Ваальсовых объемов атомов представлены в таблице 6.4. На основании полученных данных рассчитали Ван-дер-Ваальсов объем повторяющегося фрагмента целлюлозы борщевика, модифицированного МЭАТБ.

$$\sum_i \Delta V_i = 2 * \Delta V_{O'} + \Delta V_{O''} + \Delta V_{O'''} + 2 * \Delta V_{C'} + \Delta V_{C''} + \Delta V_B + \Delta V_N + 2 * \Delta V_{H'} + 3 * \Delta V_{H''} + 6 * \Delta V_{H'''}$$

$$\sum_i \Delta V_i = 2 * 7.101 + 3.64 + 5.6 + 2 * 16.21 + 14.63 + 10.48 + 5.8 + 2 * 3.5 + 3 * 4.7 + 6 * 2$$

$$\sum_i \Delta V_i = 119.75 \text{ Å}^3 .$$

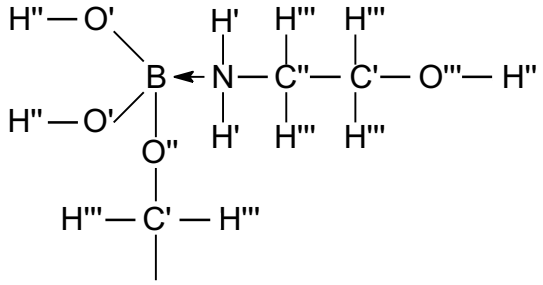



**Рисунок 6.10** – Модифицированный фрагмент элементарного звена целлюлозы

**Таблица 6.4** – Рассчитанные значения величин высот шаровых сегментов и Ван-дер-Ваальсовых объемов атомов

| Атом | $h_i$, Å | $\Delta v_i$, Å$^3$ |
|---|---|---|
| O’ | $h_{O-H} = 0{,}597$<br>$h_{O-B} = 1{,}008$ | 7,101 |
| O’’ | $h_{O-C} = 1{,}073$<br>$h_{O-B} = 1{,}008$ | 3,637 |
| O’’’ | $h_{O-C} = 1{,}074$<br>$h_{O-H} = 0{,}598$ | 5,6 |
| C’ | $h_{C-O} = 0{,}586$<br>$h_{C-H} = 0{,}394$<br>$h_{C-C} = 1{,}03$ | 16,21 |

| Атом | $h_i$, Å | Δvi, Å$^3$ |
|---|---|---|
| C’’ | $h_{C-N} = 0{,}8321$<br>$h_{C-H} = 0{,}394$<br>$h_{C-C} = 1{,}03$ | 14,63 |
| B | $h_{B-O} = 0{,}652$<br>$h_{B-N} = 0{,}770$ | 10,48 |
| N | $h_{N-B} = 0{,}851$<br>$h_{N-H} = 0{,}523$<br>$h_{N-C} = 1{,}168$ | 5,8 |
| H’ | $h_{H-N} = 1{,}137$ | 3,5 |
| H’’ | $h_{H-O} = 0{,}853$ | 4,7 |
| H’’’ | $h_{H-C} = 1{,}496$ | 2,0 |

Энергию когезии рассчитывали следующим образом [630] (6.8):

$$\sum_i \Delta E_i^* = 4 * \Delta E_O^* + 11 * \Delta E_H^* + 3\Delta E_C^* + \Delta E_N^* + \Delta E_h^* + x \qquad (6.8)$$

$$\sum_i \Delta E_i^* = 4 * 596 + 11 * 200 + 3 * 2300 + 5040 + 16423 + x$$

$$\sum_i \Delta E_i^* = 32947 + x\ ,$$

где x – энергия когезии атома бора.

Величина $\delta_п$ рассчитывается по уравнению [630] (6.9).

$$\delta_{п1}^2 = \frac{\Delta E^*}{N_A * \sum_i \Delta V_i} = \frac{\sum_i E_i^*}{N_A * \sum_i \Delta V_i} \qquad (6.9)$$

где $\Delta E^* = k\Delta E_0$ – энергия когезии жидкости или повторяющегося звена полимера, уменьшенная во столько раз, во сколько Ван-дер-Ваальсов объем молекулы или звена меньше мольного объема; k – коэффициент молекулярной упаковки жидкости или полимера, $N_A$ – число Авогадро.

Параметр растворимости Гильдебранда $\delta_П$ рассчитывали по соотношению [630] (10).

$$\delta_{П1} = \sqrt{\frac{\sum_i E_i^*}{N_A * \sum_i \Delta V_i}} \qquad (6.10)$$

В нашем случае величина δ зависит от величины x:

$$\delta_{П1} = \sqrt{\frac{\sum_i E_i^*}{N_A * \sum_i \Delta V_i}} = \sqrt{\frac{32947 + x}{0.6023 * \sum_i \Delta V_i}} = \sqrt{\frac{32947 + x}{0.6023 * 119.75}} = \sqrt{\frac{32947 + x}{72.125}}$$

Поверхностное натяжение рассчитывали по уравнению (6.11) [630].

$$\gamma_{П1} = \frac{A_j * \sum_i E_i^*}{\sum_i \Delta V_i^{\frac{2}{3}}} \quad (6.11)$$

Где, согласно литературным источникам [630] $A_j = 0{,}0287$. Тогда поверхностное натяжение повторяющегося фрагмента целлюлозы борщевика, модифицированного МЭАБ рассчитывается по соотношению (6.12)

$$\gamma_{П1} = \frac{A_j * \sum_i E_i^*}{\sum_i \Delta V_i^{\frac{2}{3}}} = \frac{0.0287 * (32947 + x)}{(119.75)^{\frac{2}{3}}} = 0{,}0011813127(26351 + x) \quad (6.12)$$

Величины δ и γ при разных значениях x приведены в таблице 6.5.

Мольный объем рассчитывали по уравнению (6.13) [630].

$$V_{П1} = \frac{N_A * \sum_i \Delta V_i}{k} = \frac{0.6023 * 119.75}{0.681} \quad (6.13)$$

$$V_{П1} = 105.92\ Å^3$$

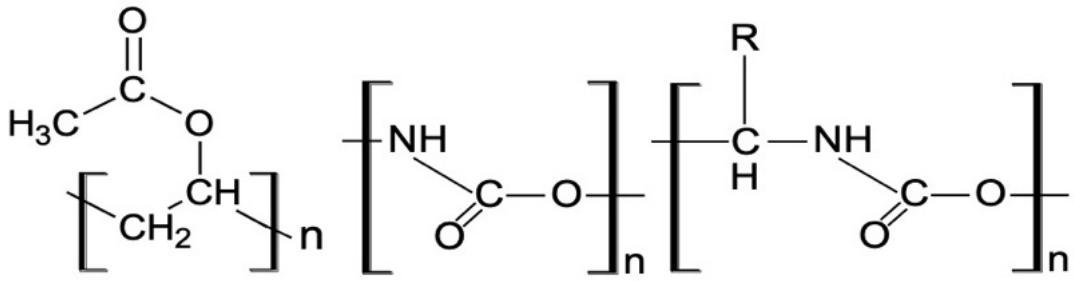
**Таблица 6.5** – Величины δ и γ для повторяющегося фрагмента целлюлозы борщевика, модифицированного МЭАБ при разных значениях x

| Величина x, Дж/моль | Параметр растворимости δ, $(Дж/см^3)^{1/2}$ | Поверхностное натяжение γ, $мН/м^2$ |
|---|---|---|
| 0 | 21,37 | 38,92 |
| 1000 | 21,69 | 40,10 |
| 3000 | 22,32 | 42,46 |
| 3640 | 22,52 | 43,22 |
| 5000 | 22,94 | 44,83 |
| 7500 | 23,68 | 47,78 |
| 10000 | 24,40 | 50,73 |

Подобным образом были рассчитаны параметры растворимости и поверхностного натяжения для органополимерных связующих – поливинилацетата (ПВА), полиуретана (ПУ) и казеинового клея (КК). Структуры элементарных звеньев перечисленных полимеров, по которым проводились расчеты представлены на рисунке 6.11.

Полученные значения использовали для расчета критериев совместимости модифицированной целлюлозы с органополимерными связующими. Результаты

расчетов представлены в таблицах 6.6–6.8.



*а)* *б)* *в)*

**Рисунок 6.11** – Структуры элементарных звеньев полимерных связующих: *а* – Поливинилацетат (ПВА); *б* – Полиуретан (ПУ); *в* – Казеиновый клей (КК)

**Таблица 6.6** – Параметры растворимости модифицированной целлюлозы и ПВА

| Модифицированная целлюлоза | | | ПВА | | Ф | При избытке ПВА | | | При избытке модифиц. целлюлозы | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Величина х, Дж/моль | $\delta_{п1}$ | $\gamma_{п,1}$ | $\delta_{п,2}$ | $\gamma_{п,2}$ | | $\beta_1$ | $\mu_1$ | $1{,}374\beta_1$ | $\beta_2$ | $\mu_2$ | $1{,}374\beta_2$ |
| 0 | 21,37 | 38,92 | 19,6 | 32,6 | 0,995 | 0,894 | 1,188 | 1,229 | 0,911 | 0,917 | 1,252 |
| 1000 | 21,69 | 40,10 | | | | 0,878 | 1,224 | 1,206 | 0,898 | 0,904 | 1,234 |
| 3000 | 22,32 | 42,46 | | | | 0,846 | 1,296 | 1,162 | 0,873 | 0,878 | 1,199 |
| 3640 | 22,52 | 43,22 | | | | 0,836 | 1,368 | 1,149 | 0,865 | 0,855 | 1,188 |
| 5000 | 22,94 | 44,83 | | | | 0,815 | 1,458 | 1,120 | 0,849 | 0,828 | 1,167 |
| 7500 | 23,68 | 47,78 | | | | 0,777 | 1,549 | 1,068 | 0,823 | 0,804 | 1,130 |
| 10000 | 24,40 | 50,73 | | | | 0,740 | 1,319 | 1,017 | 0,798 | 0,871 | 1,097 |

– полимеры не совместимы; – полимеры совместимы

Данные таблиц показывают, что при смешивании модифицированной целлюлозы растительного сырья с ПВА практически для всех значений энергии когезии атома бора, за исключением нулевой, совместимость наблюдается при избытке модифицированной целлюлозы. При избытке ПВА только при нулевом значении энергии когезии атома бора вероятна удовлетворительная совместимость (таблица 6.6). При использовании в качестве связующих для модифицированной целлюлозы растительного сырья полиуретана и казеина удовлетворительная совместимость вероятна при избытке связующих при любых значениях энергии когезии атома бора (таблицы 6.7 и 6.8).

**Таблица 6.7** – Параметры растворимости модифицированной целлюлозы и ПУ

| Модифицированная целлюлоза | | | ПУ | | Ф | При избытке ПУ | | | При избытке модифиц. целлюлозы | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| В-на x, Дж/моль | $\delta_{п1}$ | $\gamma_{п,1}$ | $\delta_{п,2}$ | $\gamma_{п,2}$ | | $\beta_1$ | $\mu_1$ | $1{,}374\beta_1$ | $\beta_2$ | $\mu_2$ | $1{,}374\beta_2$ |
| 0 | 21,37 | 38,92 | 27.09 | 63.55 | 0,959 | 0,751 | 0,622 | 1,031 | 0,615 | 3,012 | 0,845 |
| 1000 | 21,69 | 40,10 | | | | 0,762 | 0,641 | 1,047 | 0,633 | 2,923 | 0,870 |
| 3000 | 22,32 | 42,46 | | | | 0,784 | 0,679 | 1,077 | 0,667 | 2,760 | 0,916 |
| 3640 | 22,52 | 43,22 | | | | 0,791 | 0,691 | 1,087 | 0,677 | 2,712 | 0,931 |
| 5000 | 22,94 | 44,83 | | | | 0,806 | 0,764 | 1,107 | 0,734 | 2,615 | 1,009 |
| 7500 | 23,68 | 47,78 | | | | 0,832 | 0,811 | 1,143 | 0,767 | 2,453 | 1,054 |
| 10000 | 24,40 | 50,73 | | | | 0,857 | 0,691 | 1,178 | 0,677 | 2,310 | 0,931 |

– полимеры не совместимы; – полимеры совместимы

**Таблица 6.8** – Параметры растворимости модифицированной целлюлозы и КК

| Модифицированная целлюлоза | | | ПУ | | Ф | При избытке ПУ | | | При избытке модифиц. целлюлозы | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| В-на x, Дж/моль | $\delta_{п1}$ | $\gamma_{п,1}$ | $\delta_{п,2}$ | $\gamma_{п,2}$ | | $\beta_1$ | $\mu_1$ | $1{,}374\beta_1$ | $\beta_2$ | $\mu_2$ | $1{,}374\beta_2$ |
| 0 | 21,37 | 38,92 | 27.09 | 63.55 | 0,959 | 0,751 | 0,622 | 1,031 | 0,615 | 3,012 | 0,845 |
| 1000 | 21,69 | 40,10 | | | | 0,762 | 0,641 | 1,047 | 0,633 | 2,923 | 0,870 |
| 3000 | 22,32 | 42,46 | | | | 0,784 | 0,679 | 1,077 | 0,667 | 2,760 | 0,916 |
| 3640 | 22,52 | 43,22 | | | | 0,791 | 0,691 | 1,087 | 0,677 | 2,712 | 0,931 |
| 5000 | 22,94 | 44,83 | | | | 0,806 | 0,764 | 1,107 | 0,734 | 2,615 | 1,009 |
| 7500 | 23,68 | 47,78 | | | | 0,832 | 0,811 | 1,143 | 0,767 | 2,453 | 1,054 |
| 10000 | 24,40 | 50,73 | | | | 0,857 | 0,691 | 1,178 | 0,677 | 2,310 | 0,931 |

– полимеры не совместимы; – полимеры совместимы

Из уравнений (6.1) и (6.2) следует, что совместимость элементарных звеньев полимеров вероятна, при условии $(1{,}374\beta1/\mu1) > 1$ и $(1{,}374\beta2/\mu2) > 1$. Причем очевидно, что чем больше абсолютное значение частного, тем выше совместимость полимеров. На рисунке 6.12 показаны кривые совместимости для различных пар полимеров при различных значениях энергии когезии атома бора (величины x). Таким образом, расчеты позволили провести **ранжирование** исследуемых пар «модифицированная целлюлоза – полимер» по повышению их совместимости при модифицировании в следующей последовательности полимеров: **«модиф. целлюлоза**

**(избыток) – ПУ» → «модиф. целлюлоза (избыток) – КК» → «модиф. целлюлоза – ПВА (избыток)» → «модиф. целлюлоза (избыток) – ПВА» →→ «модиф. целлюлоза – КК (избыток)» → «модиф. целлюлоза – ПУ (избыток)»**. Существенный отрыв двух последних пар можно объяснить высоким сродством казеинового клея и полиуретана, состоящих из элементарных фрагментов, встречающихся в живой природе и природным полимером – целлюлозой.

Результаты определения адгезионной прочности (ГОСТ 32299-2013) (таблица 6.9) показали, что для композитов на основе полиуретанового и казеинового связующих прочность сцепления превышает минимальное требование стандарта ANSI A208 для плит низкой плотности (0,1 МПа, ANSI A208, 1999). Для систем на основе поливинилацетата (ПВА) соблюдение норматива зависело от соотношения компонентов: образцы с преобладанием ПВА над модифицированной целлюлозой показали среднюю прочность 0,104 МПа, тогда как образцы с преобладанием модифицированной целлюлозы продемонстрировали значение ниже минимального требования стандарта ANSI A208. Данный результат согласуется с прогнозом, полученным методом расчета взаимной растворимости.

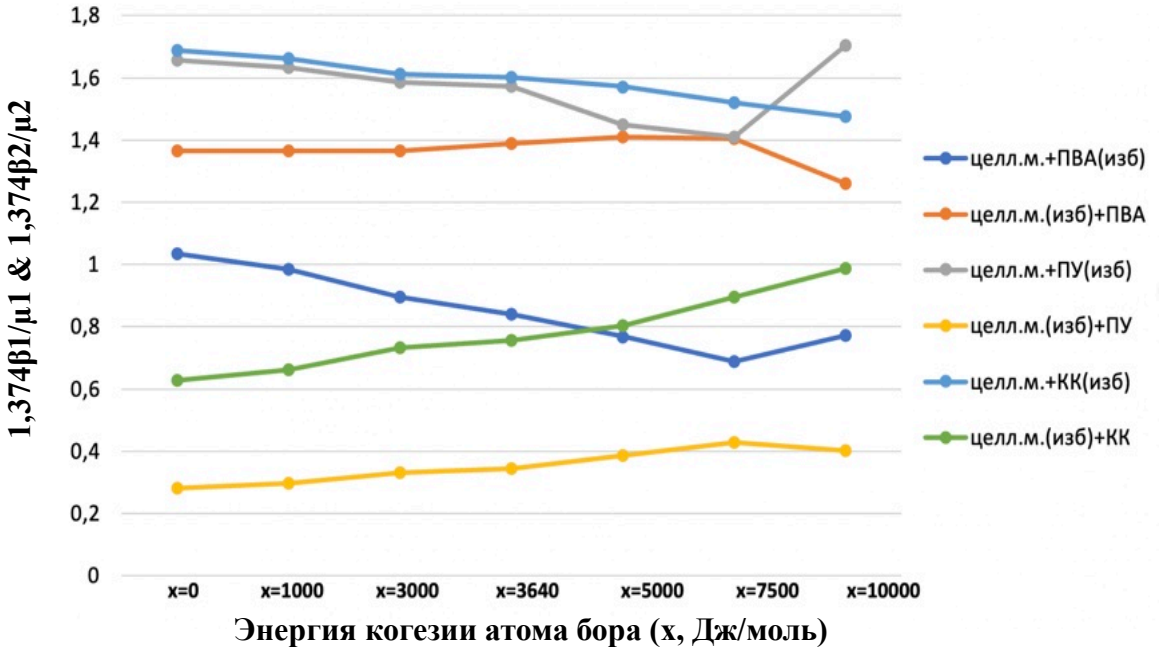



**Рисунок 6.12** – Зависимость совместимости модифицированной целлюлозы с некоторыми полимерами от величины энергии когезии атома бора (x) и природы полимера

Необходимо отметить, что данные таблицы 6.9 коррелируют с данными таблиц 6.7 и 6.8. Согласно таблице 6.7 наилучшая совместимость модифицированного растительного сырья с полиуретановым связующим наблюдается при использовании избытка последнего. В свою очередь, как мы видим из данных таблицы 6.9, при использовании избытка полиуретанового связующего отмечается более высокое значение прочности сцепления с подложкой по сравнению с композицией, в которой использовался избыток модифицированного растительного сырья. Похожая картина наблюдается и при использовании казеинового клея в качестве связующего (таблица 6.8 и 6.9). Что касается использования ПВА в качестве связующего, то здесь отмечается неудовлетворительная прочность сцепления при использовании избытка модифицированного растительного сырья. Хотя согласно расчетам (см. таблицу 6.6), в этом случае отмечается наилучшая совместимость. Корреляция между расчетными значениями совместимости и величиной прочности сцепления компонентов при использовании ПВА наблюдается только при нулевом значении x (см. таблицы 6.6 и 6.9).

**Таблица 6.9** – Адгезионная прочность разработанных теплоизоляционных материалов

| Состав ТИМ | Соотношение компонентов ТИМ по массе | Прочность сцепления компонентов ТИМ, МПа |
|---|---|---|
| БСм:ПУ | 3:1 | 0,117 |
| | 1:1,1 | 0,213 |
| БСм:ПВА | 3:1 | 0,045 |
| | 1:1,1 | 0,104 |
| БСм:КК | 3:1 | 0,100 |
| | 1:1,1 | 0,132 |

Таким образом, в качестве перспективных основ для создания композиционных теплоизоляционных материалов (ТИМ) рекомендованы композиции: «казеиновый клей (избыток) – модифицированная целлюлоза» и «полиуретан (избыток) – модифицированная целлюлоза».

## 6.3 Теплофизические свойства композиционных материалов на основе модифицированного растительного сырья и полимерных связующих[34]

Для получения композиционных теплоизоляционных материалов использовали измельченные стебли борщевика Сосновского (БС) в качестве наполнителя и полимерные связующие трех типов: полиуретановое (ПУ), поливинилацетатное (ПВА) и казеиновый клей (КК). Варьируемыми параметрами являлись размер частиц наполнителя (1, 5 и 10 мм) и наличие модификации сырья 30 %-ным водным раствором моноэтаноламинбората (МЭАБ). Обозначения образцов соответствуют формату: БСХсвязующее (немодифицированные) и БСХмсвязующее (модифицированные), где Х – размер частиц в мм, таблица 6.10.

**Таблица 6.10** – Состав и структура разработанных теплоизоляционных материалов

| № п/п | Условное обозначение | Размер частиц РС, мм | Модифицирование | Природа связующего |
|---|---|---|---|---|
| 1 | БС1ПУ | 1 | – | ПУ |
| 2 | БС5ПУ | 5 | – | ПУ |
| 3 | БС10ПУ | 10 | – | ПУ |
| 4 | БС1мПУ | 1 | + | ПУ |
| 5 | БС5мПУ | 5 | + | ПУ |
| 6 | БС10мПУ | 10 | + | ПУ |
| 7 | БС1ПВА | 1 | – | ПВА |
| 8 | БС5ПВА | 5 | – | ПВА |
| 9 | БС10ПВА | 10 | – | ПВА |
| 10 | БС1мПВА | 1 | + | ПВА |
| 11 | БС5мПВА | 5 | + | ПВА |
| 12 | БС10мПВА | 10 | + | ПВА |
| 13 | БС1КК | 1 | – | КК |
| 14 | БС5КК | 5 | – | КК |

[34] Данные, представленные в подразделе, отражены в работе: Содомон М., **Степина И. В.** Теплофизические свойства композитного материала на основе растительного сырья // Техника и технология силикатов. 2022. Т. 29. № 4. С. 342-349.

| № п/п | Условное обозначение | Размер частиц РС, мм | Модифицирование | Природа связующего |
|---|---|---|---|---|
| 15 | БС10КК | 10 | – | КК |
| 16 | БС1мКК | 1 | + | КК |
| 17 | БС5мКК | 5 | + | КК |
| 18 | БС10мКК | 10 | + | КК |

*Подготовка сырья.* Стебли борщевика Сосновского предварительно высушивали до постоянной массы при температуре 60 °С и измельчали на лабораторной мельнице с последующим рассевом на ситах для получения фракций с размером частиц 1, 5 и 10 мм. Для каждой серии экспериментов отбирали навески массой, необходимой для формования плит заданного размера.

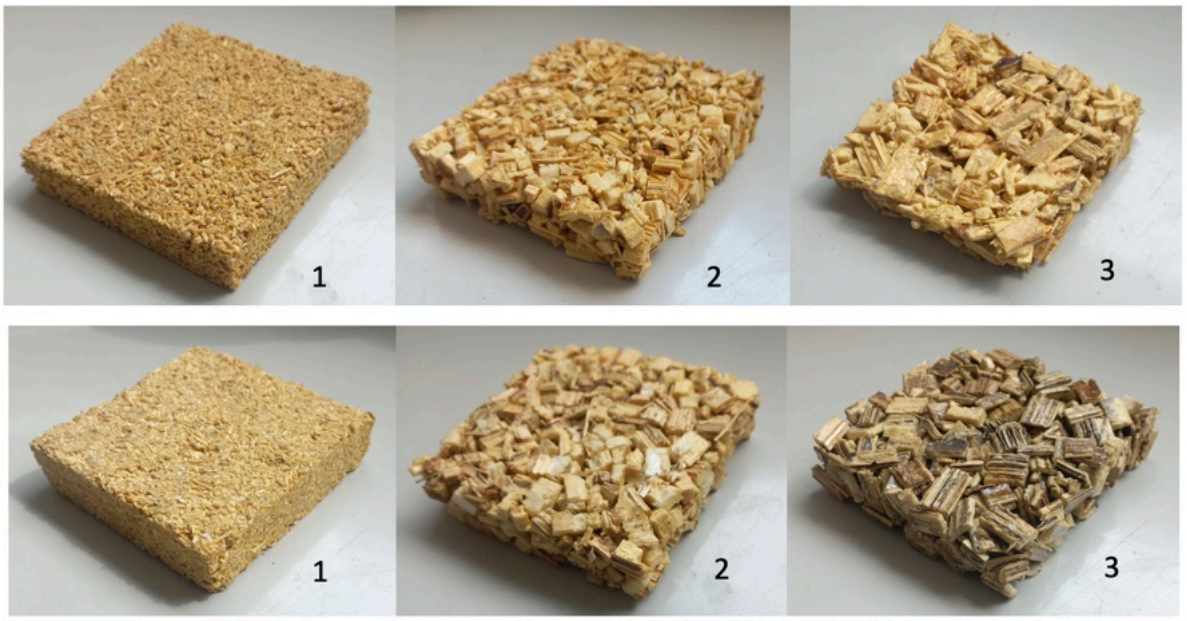
*Модификация наполнителя (для образцов с индексом «м»).* Модифицирование проводили путем погружения измельченных стеблей в 30 %-ный водный раствор МЭАБ при комнатной температуре (25 °С) в течение 30 минут (оптимальное время, установленное по данным кинетических исследований). Гидромодуль (соотношение массы раствора к массе сырья) составлял 5:1. После пропитки избыток раствора удаляли, а образцы сушили в сушильном шкафу при температуре 105 °С до постоянной массы. Контроль степени модифицирования осуществляли весовым методом и подтверждали данными ИК-спектроскопии. Немодифицированные образцы (без индекса «м») не подвергали обработке МЭАБ, но также сушили при 105 °С для удаления остаточной влаги.

*Приготовление композиционной смеси.* Подготовленный наполнитель (модифицированный или немодифицированный) смешивали с полимерным связующим в лабораторном смесителе. Соотношение компонентов подбирали таким образом, чтобы обеспечить равномерное распределение связующего по поверхности частиц и получить плиты с заданной плотностью. Связующие смешивались вручную шпателем в течение 5 мин с измельченными стеблями борщевика Сосновского при массовом соотношении связующее : модифицированные измельченные стебли растительного сырья от 1:3 для ПУ и КК, до 1:1,15 для связующих на основе ПВА.

*Формование плит.* Полученную смесь загружали в металлические пресс-

формы размером 150×150 мм. Формование проводили методом холодного прессования с последующей термообработкой под давлением (20 кПа). После извлечения из формы плиты кондиционировали при комнатной температуре в течение 24 часов для стабилизации структуры и завершения процессов отверждения.

*Получение серии образцов.* В результате были изготовлены 18 серий композиционных плит (таблица 6.10, рисунок 6.13), отличающихся размером частиц наполнителя, наличием модификации и типом связующего. Каждая серия включала не менее трех параллельных образцов для обеспечения статистической достоверности результатов последующих испытаний. Плиты маркировали в соответствии с условными обозначениями, приведенными в таблице, и использовали для определения физико-механических, теплофизических и эксплуатационных свойств.




*а)*

*б)*

**Рисунок 6.13** – Внешний вид образцов: *а* – на основе модифицированного борщевика; *б* – на основе не модифицированного борщевика 1 – размер частиц РС 1 мм; 2 – 5 мм; 3 – 10 мм [Патент на полезную модель № 217420 U1]

Определение плотности проводится по ГОСТ 17177-94, испытания прочности на сжатие и изгиб – по ГОСТ 17177-94, а теплопроводность оценивали по ГОСТ 7076-99 с использованием электронного измерителя теплопроводности ИТП-МГ4.

Из представленных результатов (рисунок 6.14) видно, что для всех испытанных образцов средний коэффициент теплопроводности менее 0,175 Вт/(м·°С), а

также средняя плотность менее 500 кг/м$^3$ [ГОСТ 16381-77]. Это позволяет сделать вывод, что все полученные композитные материалы являются теплоизоляционными материалами [EN 13986:2004]. Из рисунка 6.14 видно, что с ростом размера фракции растительного сырья закономерно снижается плотность композитов и уменьшается теплопроводность для всех вариантов модифицированных и немодифицированных образцов. Причем для всех вариантов связующих можно отметить одну и ту же закономерность – плотность композитов на основе модифицированного сырья всегда выше, чем на основе не модифицированного. Это хорошо коррелируется с полученными ранее результатами по компонентному составу модифицированного борщевика Сосновского и весовому анализу модифицированного (см. главу 6.1), согласно которым при модифицировании из состава клеточных стенок вымываются низкомолекулярные углеводы, а их место занимают молекулы модификатора, обеспечивающие повышенную биостойкость подложки. Повышенная биостойкость обуславливается не только химической природой модификатора, но и ростом плотности материала – более плотный материал меньше впитывает влаги из окружающей среды, сохраняя пониженную влажность, являющуюся основным фактором, препятствующим прорастанию грибных спор в составе природного материала.

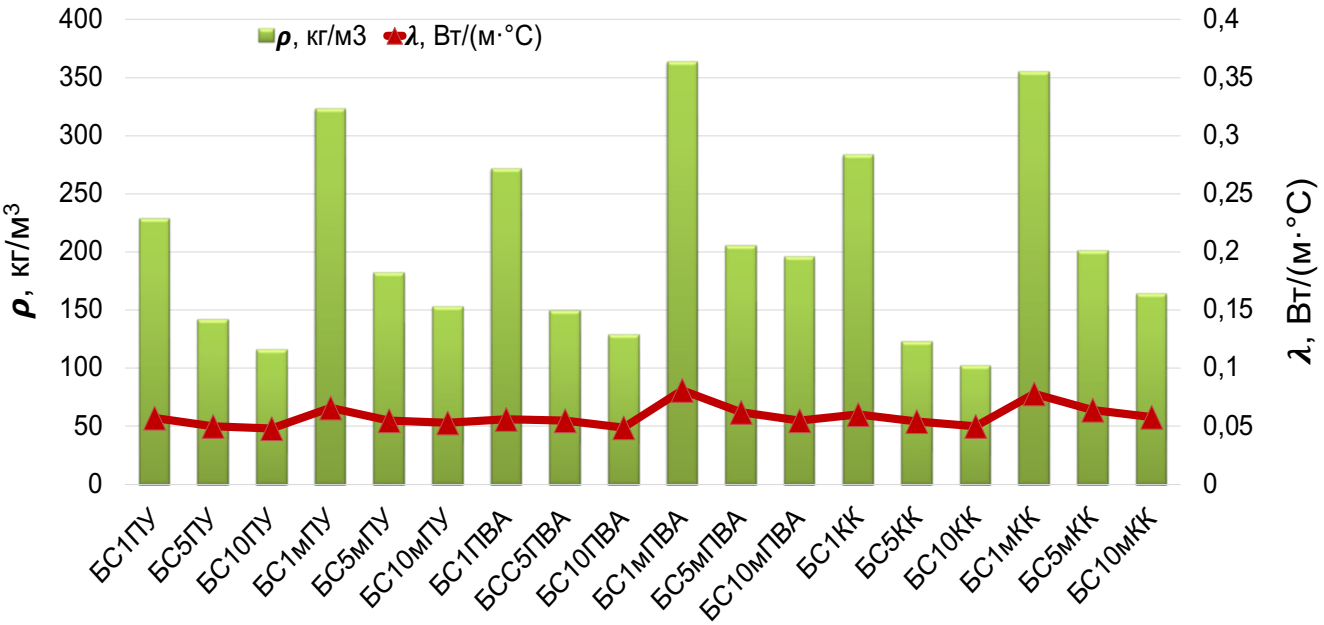



**Рисунок 6.14** – Плотность (ГОСТ 17177-94) и коэффициент теплопроводности (ГОСТ 7076-87) композитов различного состава

Для целей практического применения наибольший интерес представляют материалы на основе модифицированного борщевика, обладающие повышенной биостойкостью. Из рисунка 6.14 видно, что наименьшей плотностью и, соответственно, наименьшей теплопроводностью характеризуются модифицированные образцы при использовании ПУ-связующего. Эти результаты хорошо согласовываются с полученными ранее данными по адгезионной прочности (см. главу 6.2), согласно которым, наибольшая адгезионная прочность наблюдается при использовании ПУ связующего. Объяснить это можно с точки зрения наилучшей совместимости компонентов растительного композита и ПУ, соответствующие расчеты представлены в главе 6.2. Наилучшая совместимость и высокая адгезионная прочность приводят к снижению расхода связующего при создании композитного материала, что в свою очередь обуславливает снижение плотности и, как следствие, снижение теплопроводности конечного продукта.

Кроме того, были определены прочности на сжатие и на изгиб (таблица 6.11) композитов, полученных с частицами борщевика размером 5 мм, модифицированных МЭАБ.

**Таблица 6.11** – Прочность полученных композитов

| № п/п | Условное обозначение | Прочность на сжатие, МПа | Прочность на изгиб, МПа |
|---|---|---|---|
| 1 | РС5ПУ | 0,41 | – |
| 2 | РС5мПУ | 0,40 | 1,32 |
| 3 | РС5ПВА | 0,22 | – |
| 4 | РС5мПВА | 0,24 | 0,77 |
| 5 | РС5КК | 0,23 | – |
| 6 | РС5мКК | 0,20 | 0,20 |

В соответствии со стандартом (СТБ ЕН 13171, ГОСТ ЕН 13171) результаты, касающиеся соответственно сжимающих напряжений при 10 % деформации и изгибающих напряжений полученных композитов, соответствуют требованиям настоящего стандарта к теплоизоляционным материалам. Композиционные материалы на основе ПУ связующего обладают наилучшими показателями прочности на сжатие и на изгиб. Таким образом, полученные композиционные материалы

имеют механические и теплофизические характеристики, удовлетворяющие требованиям соответствующих ГОСТ, и могут быть использованы для теплоизоляции.

**Оптимизация составов композитов на основе модифицированного борщевика Сосновского.**[35] Свойства композиционных материалов определяются двумя основными группами факторов, которые можно рассматривать как переменные: технологические и рецептурные факторы. Технологические – это факторы, которые не являются детерминированными и могут изменяться в ходе эксперимента. Во-первых, это факторы, связанные с первичной обработкой и измельчением борщевика (интенсивность работы измельчающих органов, коэффициент загрузки измельчителя материалом и т.д.). Во-вторых, это факторы, связанные с модифицированием борщевика Сосновского: расход модификаторов, температура, концентрация рабочего раствора и т.д. В-третьих, это факторы, связанные с изготовлением изделий: скорость формования и движения формующих лент, усилие прессования, температура. К этой же группе относятся рецептурные параметры и характеристики исходного сырья (борщевика Сосновского). Именно эти параметры приняты в качестве варьируемых факторов и в наибольшей степени соответствуют целям исследований, представленных в разделе, таблица 6.12.

**Таблица 6.12** – Условия проведения эксперимента

| Наименование фактора | Символ $X_i$ | Среднее значение фактора, $X_c$ | Интервал варьирования, $\Delta X_i$ | Значения фактора на уровнях | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | –1 | +1 |
| Расход модифицированного борщевика, кг/м$^3$ | $X_1$ | 160 | 20 | 140 | 180 |
| Размер частиц модифицированного борщевика, мм | $X_2$ | 6 | 4 | 2 | 10 |
| Расход связующего, кг/м$^3$ | $X_3$ | 64 | 8 | 56 | 72 |

[35] Данные, представленные в подразделе, отражены в работе: Zhukov A., **Stepina I.**, Sodomon M., Bazhenova S. Preliminary optimization of composite compositions based on modified Sosnowsky's Heracleum // BioResources. 2024. Vol. 19. No. 3. P. 5731-5740. DOI: 10.15376/biores.19.3.5731-5740

На первом этапе эксперимента была оценена степень влияния всех значимых факторов (имеющих статистическую значимость) на эксплуатационные характеристики материала, и были выделены наиболее существенные факторы (расход модифицированного борщевика (кг/м$^3$); размер частиц модифицированного борщевика Сосновского (мм); расход связующего (кг/м$^3$)). В качестве функции отклика принята зависимость теплопроводности ($Y_1$), прочности на изгиб ($Y_2$) и прочности на сжатие ($Y_3$) от варьируемых факторов. Условия эксперимента представлены в таблице 6.12. Факторы в таблице не суммируются до 100 процентов, так как приведены в единицах расхода (кг/м$^3$) и длины частиц борщевика (мм). Факторы являются независимыми, следовательно, соблюдается одно из основных требований математического планирования, и возможно исследовать влияние варьируемых факторов на результат.

Эксперимент проводился в условиях, указанных в таблице 6.12, с использованием полной трехфакторной D-оптимальной матрицы планирования, а также последующей обработкой этих результатов в программе Statistika для получения уравнений регрессии. Доверительные интервалы для коэффициентов уравнений составили: для теплопроводности $\Delta b1 = 0{,}005$ Вт/(м·°С), для прочности на изгиб $\Delta b2 = 0{,}12$ МПа, для прочности на сжатие $\Delta b3 = 0{,}006$ МПа. Незначимые коэффициенты были приравнены к нулю, и полиномы приобрели окончательный вид:

Для теплопроводности:

$$Y_1 = 0{,}059 + 0{,}022X_1 - 0{,}01X_2 + 0{,}0128X_3 + 0{,}014X_1X_3 \quad (6.14)$$

Для прочности на изгиб:

$$У_2 = 1{,}09 - 0{,}32X_1 - 0{,}31X_2 + 0{,}24X_3 + 0{,}14X_2X_3 - 0{,}16X_2^2 \quad (6.15)$$

Для прочности на сжатие:

$$У_3 = 0{,}26 - 0{,}03X_1 - 0{,}02X_2 + 0{,}04X_3 + 0{,}01X_2X_3 \quad (6.16)$$

Анализ функций отклика (алгебраических полиномов) позволяет оценить степень влияния варьируемых факторов на результаты. Количество модифицированного борщевика Сосновского и используемого связующего в первую очередь влияет на теплопроводность изделия ($Y_1$, Вт/(м·°С)). При увеличении значений этих факторов теплопроводность возрастает (коэффициенты при **X1** и $X_3$ равны 0,02), но при увеличении количества модифицированного борщевика Сосновского

теплопроводность снижается (коэффициент при $X_2$ равен -0,01). Парное взаимодействие при $X_2$ и $X_3$ указывает на возможный синергетический эффект одновременного увеличения количества модифицированного борщевика и связующего. Остальные коэффициенты полинома были меньше доверительного интервала ($\Delta b1 = 0,005$) и признаны незначимыми.

Теплоемкость напрямую не влияет на тепловые характеристики здания и характеризует способность материала накапливать тепло (при нагреве) и отдавать его при понижении температуры в помещении или на внешнем периметре здания. В наибольшей степени тепловые свойства конструкции оцениваются термическим сопротивлением, которое в системах утепления с применением утеплителя на основе борщевика Сосновского находится в пределах от 1,7 до 2,8 м²·°С/Вт при толщине слоя утеплителя от 100 до 200 мм.

Прочность на изгиб изделий ($Y_2$, МПа) в наибольшей степени зависит от размера частиц борщевика (коэффициенты при $X_2$ равны -0,31 и при $X_2^2$ равны -0,16). Снижение прочности на изгиб при увеличении размеров частиц можно объяснить формой частиц и нелинейным характером. При малых размерах частиц прочность увеличивается, а при их увеличении начинает снижаться. Определение оптимальной длины является одной из задач аналитической оптимизации.

Увеличение расхода борщевика обусловливает снижение прочности на изгиб (коэффициент при $X_1$ равен -0,32), в то время как увеличение расхода полиуретанового связующего повышает прочность на изгиб (коэффициент при $X_3$ равен 0,24). Результатом удерживания большего количества связующего на более крупных частицах борщевика объясняется значимость парного взаимодействия (коэффициенты при $X_2$ и $X_3$ равны 0,14). Остальные коэффициенты полинома были меньше доверительного интервала ($\Delta b2 = 0,12$ МПа) и признаны незначимыми и равными 0.

Прочность на сжатие изделий ($Y_3$, МПа) в наибольшей степени определялась расходом связующего и его свойствами (коэффициент при $X_3$ равен 0,04). Влияние расхода борщевика Сосновского и размера его частиц также было значимым, но в меньшей степени. Существует парное взаимодействие ($X_2$, $X_3$), которое важно для понимания из-за того, как частицы склеиваются связующим и как частицы борщевика Сосновского взаимодействуют со связующим.

Аналитическая оптимизация основана на гипотезе, что полученные полиномы (6.14–6.16) являются алгебраическими функциями. В этом случае их можно рассматривать как функции трех переменных ($X_1$, $X_2$ и $X_3$), используя методы математического анализа для получения значений частных производных и оптимизированных функций.

Был определен экстремум уравнения (6.15), для чего взяли производную по $X_2$ и приравняли частную производную к 0:

$$\partial Y_2/\partial X_2 = -0{,}31 - 0{,}32X_2 + 0{,}14X_3 = 0$$

В результате была получена следующая функция оптимизации:

$$X_2 = -0{,}97 + 0{,}44\,X_3 \qquad (6.17)$$

Это значение было подставлено в уравнения (6.14–6.16). Уравнения были решены относительно функции оптимизации, и были получены оптимизированные функции (6.18–6.20):

$$Y_1 = 0{,}069 + 0{,}022X_1 + 0{,}018X_3 + 0{,}014X_1X_3 \qquad (6.18)$$

$$Y_2 = 1{,}41 - 0{,}32X_1 + 0{,}47X_3 \qquad (6.19)$$

$$Y_3 = 0{,}27 - 0{,}03X_1 + 0{,}12X_3 \qquad (6.20)$$

Для построения номограммы полученные функции оптимизации (6.18–6.20) были переведены в графическую форму, и отдельные графики объединены в единую систему. Номограмма для прогнозирования свойств изделий или выбора их состава, соответствующего заданным свойствам, представлена на рисунке 6.15. Номограмма использовалась для подбора состава и прогнозирования свойств изделий. Номограмма (рисунок 6.15) включает четыре сектора: I – для определения теплопроводности (Вт/(м·°С)); II – для определения прочности на изгиб (МПа); III – для определения прочности на сжатие (МПа); и IV – для определения оптимальной длины частиц модифицированного борщевика Сосновского (мм).

Для решения обратной задачи – определения расхода компонентов, соответствующего заданным характеристикам, – желаемую теплопроводность (точка «a» в секторе I) установили равной 0,05 Вт/(м·°С) и опустили перпендикуляры на оси, получив точки «b», «c» и «d». Точка «b» соответствует расходу связующего 65 кг/м³, точка «c» – расходу модифицированного борщевика Сосновского 156 кг/м³, а точка «d» получена пересечением перпендикуляра с графиком уравнения оптимизации.

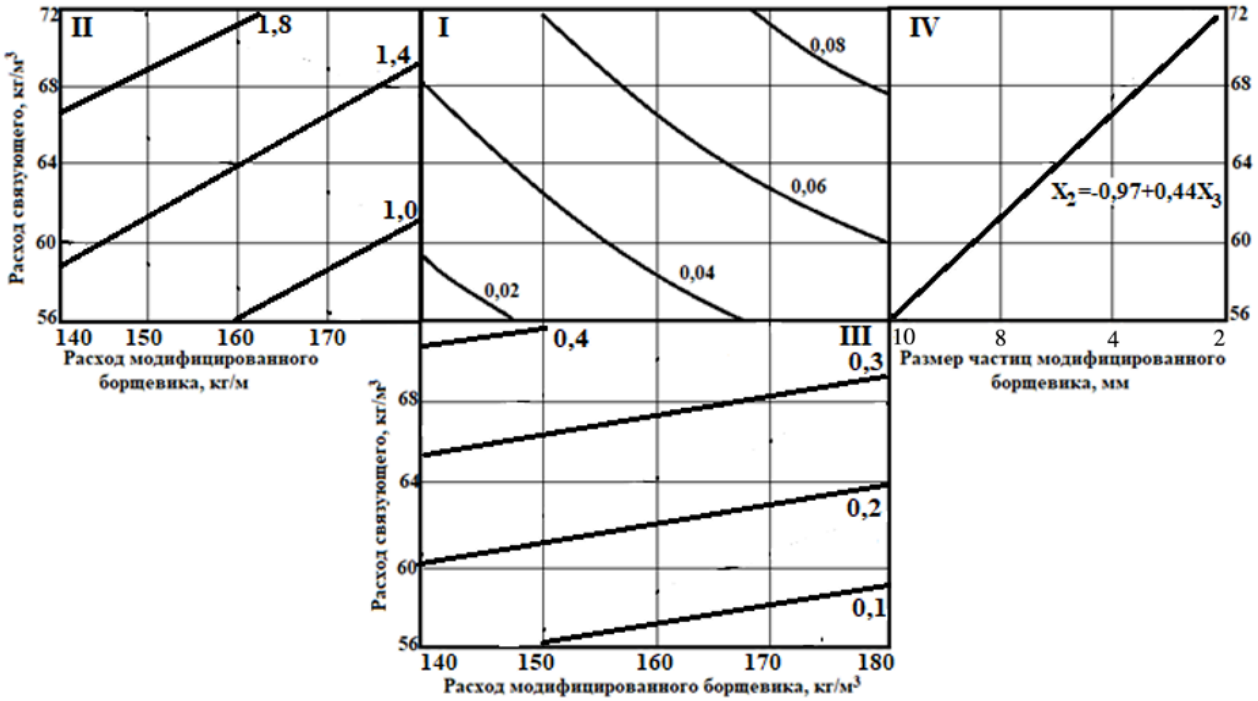



**Рисунок 6.15** – Номограмма для подбора состава и прогнозирования свойств изделий

В секторе II определили прочность на изгиб (для расходов связующего и модифицированного борщевика Сосновского), которая оказалась равной 1,56 МПа (точка «f»). В секторе III определили прочность на сжатие (для расходов связующего и модифицированного борщевика Сосновского), равную 0,27 МПа (точка «g»). В секторе IV определили оптимальный размер частиц модифицированного борщевика Сосновского, составивший приблизительно 5 мм (точка «e») (рисунок 6.15). Номограмма, представленная на рисунке 6.15, представляет собой обобщение графических зависимостей полиномов, полученных в результате аналитической оптимизации базовых уравнений регрессии, полученных при статистической обработке экспериментальных данных.

Решение прямой задачи прогнозирования свойств теплоизоляционного материала в зависимости от принятых значений варьируемых факторов также может быть осуществлено с помощью разработанной номограммы и реализации компьютерной программы. Алгоритм программы включает следующие блоки: ввод данных (значения варьируемых факторов в натуральном выражении), кодирование данных, расчет по полиномам (6.18-6.20) и вывод результатов на печать и дисплей

(рисунок 6.16). Данные вводятся в программу в физических величинах (Xin): расход модифицированного борщевика Сосновского $C_б$ (кг/м³), размер частиц модифицированного борщевика $S_б$ (мм), расход связующего $C_{св}$ (кг/м³). Кодирование факторов (приведение к интервалу [-1; +1]) осуществляется с использованием данных таблицы 6.11 по формуле:

$$Xi = (Xin - Xcpi) / \Delta Xi \quad (6.21)$$

где Xcpi – среднее значение i-го фактора; ΔXi – интервал варьирования i-го фактора; i – номер фактора (1, 2, 3).

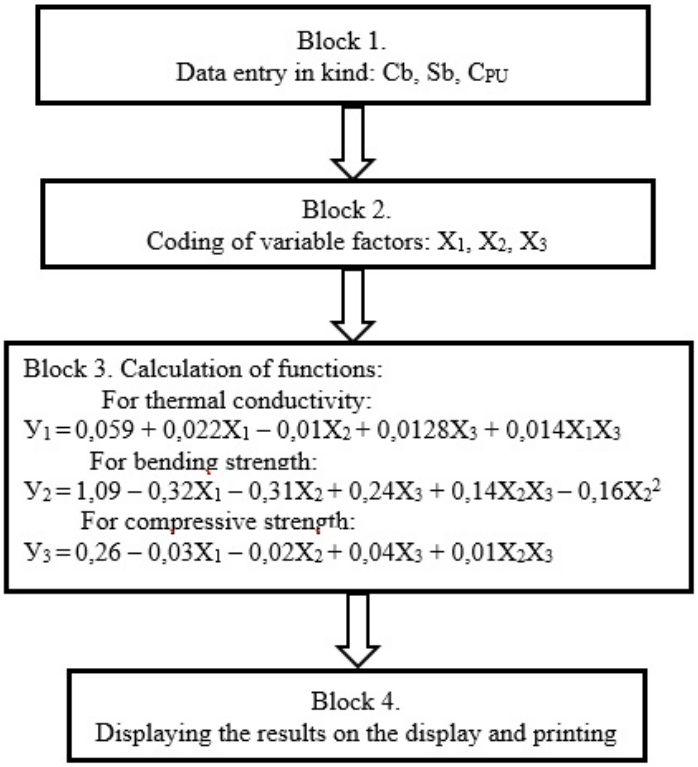



**Рисунок 6.16** – Алгоритм работы компьютерной программы

При использовании номограммы или компьютерного расчета для получения коэффициентов важно обеспечить сходимость результатов. Это также справедливо при проведении серии натурных контрольных экспериментов и оценке свойств образцов, изготовленных с определенным расходом компонентов. В ходе оптимизационного и статистического эксперимента была исследована теплопроводность материала, изготовленного из борщевика Сосновского и полиуретанового связующего. Расхождение между теоретическими и экспериментальными данными по теплопроводности составило не более 7,9 %, что соответствовало уровню точности, используемому для измерений.

Таким образом, с использованием численных методов математической статистики были получены номограммы, с помощью которых стало возможным подбирать оптимальные составы для заданных характеристик композитов на основе модифицированных стеблей борщевика Сосновского и полиуретанового связующего. И наоборот, появилась возможность прогнозировать теплофизические свойства композитов, зная их состав.

Теплоизоляционный материал на основе модифицированных волокон борщевика Сосновского и синтетического связующего был получен с использованием описанных методов. Полученные зависимости позволили оценить влияние варьируемых факторов на результат, а интерпретация зависимостей позволила решить прогностическую задачу предсказания свойств изделий.

Для производства теплоизоляционных плит с коэффициентом теплопроводности 0,05 Вт/(м·°С) необходимо было использовать частицы борщевика размером около 5 мм. Соотношение растительного сырья и полиуретанового связующего составляло приблизительно 3:1 по массе. Прочность на изгиб теплоизоляционных плит составила 1,56 МПа, а прочность на сжатие – 0,27 МПа.

## 6.4 Эксплуатационная стойкость композиционных материалов на основе модифицированного недревесного растительного сырья и полимерных связующих

**Биостойкость композиционных теплоизоляционных материалов (ТИМ) на основе модифицированного БАС растительного сырья.**[36] Испытания полученных ТИМ на стойкость к воздействию плесневых грибов проводили в лаборатории тропических технологий ИПЭЭ РАН в соответствии с ГОСТ 9.048-89 (описание см. в главе 6.1). Модифицирование БС несколько улучшает внешний вид образцов (рисунок 6.13). После модифицирования исчезает темно-серый налет, обусловленный развитием плесневых грибов на поверхности БС, и композиты приобретают более выраженное золотистое окрашивание.

[36] Данные, представленные в подразделе, отражены в работе: **Степина И.В.,** Содомон М. Биостойкий растительный композит для теплоизоляции // Строительство и реконструкция. 2022. № 5(103). С. 115-123. DOI: 10.33979/2073-7416-2022-103-5-115-123

Из полученных опытных данных (рисунок 6.17 и таблицы 6.13) видно, что не модифицированные МЭАБ образцы подверглись грибному поражению. Причем максимальная степень поражения отмечается для не модифицированных образцов на казеиновом связующем (БС5КК). Это можно объяснить природным происхождением связующего, произведенного на основе молочного белка. ПУ связующее и связующее на основе ПВА подавляет развитие грибов на поверхности композитов. ПУ – незначительно, всего на один балл, а ПВА – весьма существенно (разность с максимальным значением составляет четыре балла). Причина кроется в природе связующих. ПУ является искусственным полимером, полученным путем химической переработки природного сырья, а ПВА – это синтетический полимер.

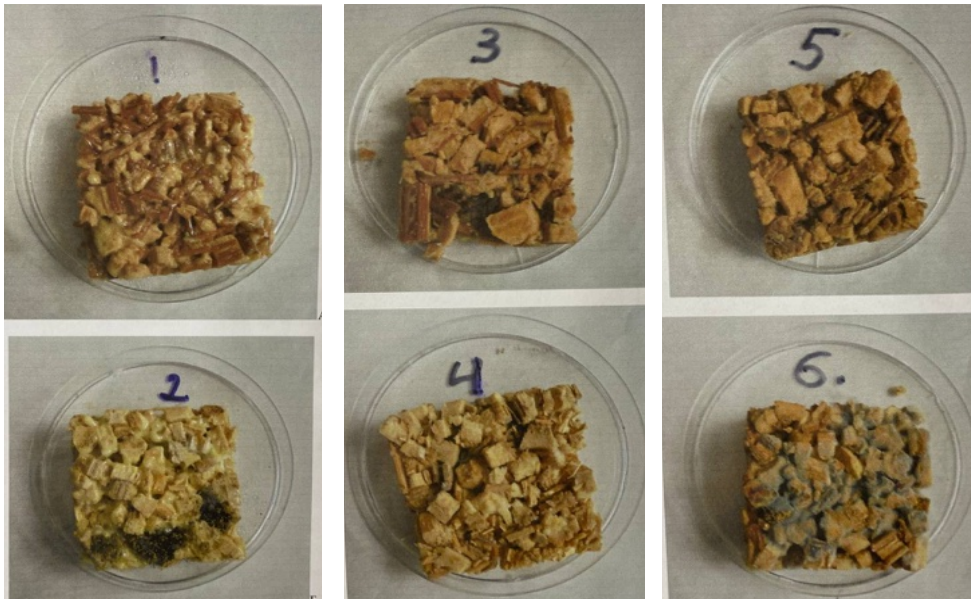



**Рисунок 6.17 –** Внешний вид образцов после испытаний по ГОСТ 9.048-89:
1 – БС5мПУ; 2 – БС5ПУ; 3 – БС5мПВА; 4 – БС5ПВА; 5 – БС5мКК; 6 – БС5КК

**Таблица 6.13** – Степень грибного поражения образцов в баллах (ГОСТ 9.048-89)

| № п/п | Наименование образца | Состояние | Балл |
|---|---|---|---|
| 1 | БС5мПУ | Визуально и под микроскопом отсутствие конидий и проросших спор грибов | 0 |
| 2 | БС5ПУ | 25 % поверхности обросло плесневыми грибами, преимущественно *Aspergillus niger*. | 4 |
| 3 | БС5мПВА | Визуально и под микроскопом отсутствие конидий и проросших спор грибов. | 0 |

| № п/п | Наименование образца | Состояние | Балл |
|---|---|---|---|
| 4 | БС5ПВА | Под микроскопом видны проросшие споры и едва развитый мицелий. | 1 |
| 5 | БС5мКК | Визуально и под микроскопом отсутствие конидий и проросших спор грибов | 0 |
| 6 | БС5КК | Сплошной рост мицелия и спороношение, преимущественно *Penicillium funiculosum* | 5 |

Важно отметить, что ни на одном образце, полученном из предварительно модифицированного МЭАБ растительного сырья, не отмечается роста грибных мицелиев. Балл грибного поражения для образцов БС5мПУ, БС5мПВА и БС5мКК равен «0». В этом случае можно говорить о 100 %-ной биостойкости композитов.

**Повышение термической стабильности разработанных ТИМ.**[37] Изучение закономерностей процессов термодеструкции полученного биостойкого ТИМ на основе модифицированного недревесного растительного сырья (борщевика Сосновского) проводилось с помощью термического анализа (ТА). Анализ проводился с использованием прибора «Термоанализатор SDT-Q600 V20.9 Build 20» в условиях воздушной атмосферы. Измерения выполнялись при постоянной скорости нагрева 5 °С/мин в температурном диапазоне от 20 до 800 °С с применением температурных потоков. Последующая обработка полученных данных осуществлялась с использованием программного пакета «TA universal analysis». Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) представляет собой один из наиболее часто применяемых методов термического анализа наряду с ТГА. Этот метод служит для измерения энтальпии, отражающей изменения физико-химических свойств материалов под действием температуры во времени, и позволяет идентифицировать и охарактеризовать исследуемые вещества. Данный вид анализа растительного сырья необходим для определения оптимальных условий производства и эксплуатации ТИМ.

[37] Данные, представленные в подразделе, отражены в работе: Содомон М., **Степина И. В.** Термический анализ теплоизоляционных материалов на основе модифицированного недревесного растительного сырья // Инженерный вестник Дона. 2024. № 11(119). С. 651-665.

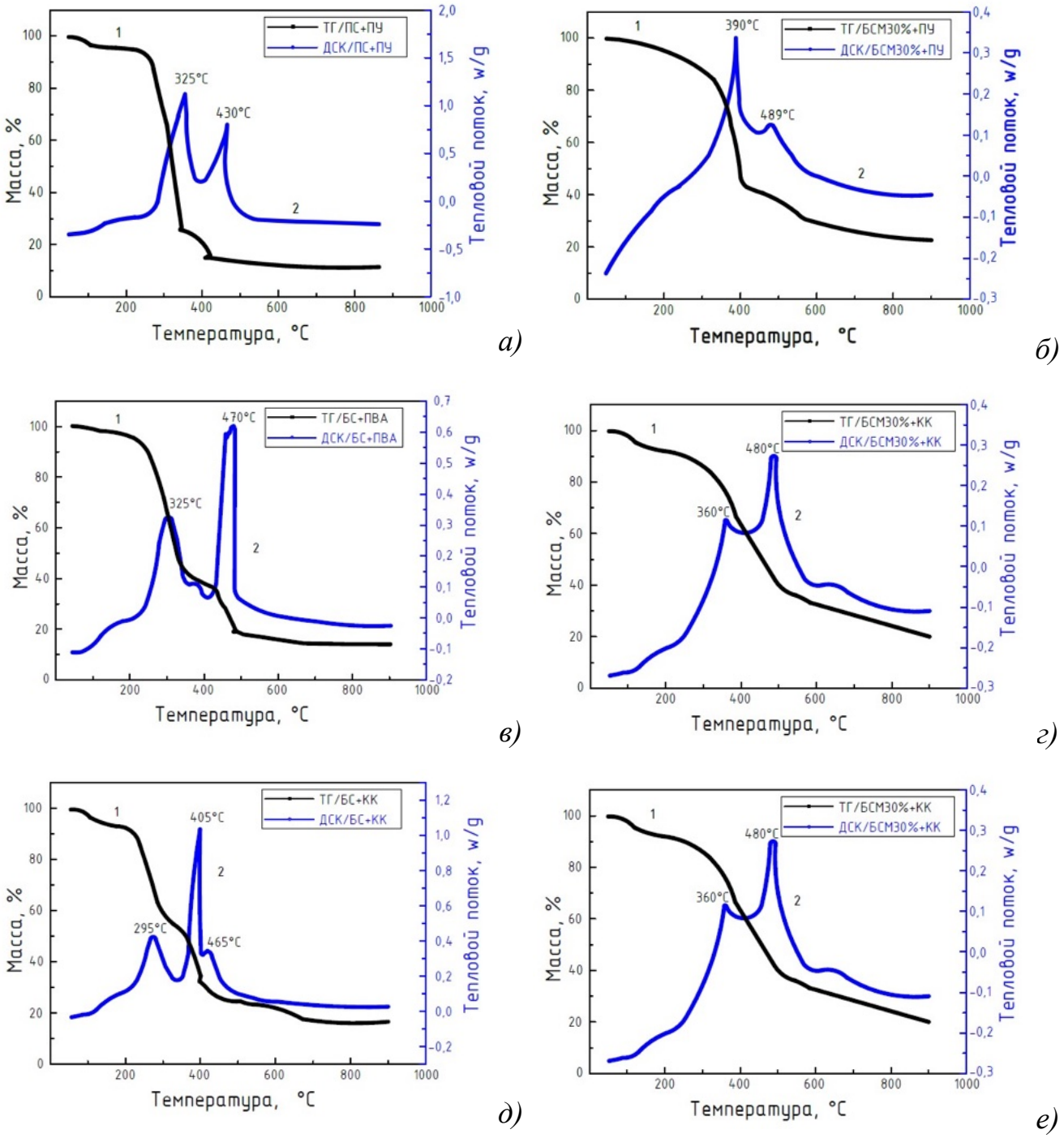



**Рисунок 6.18** – ТГ (1) и ДСК (2) кривые термоокислительной деструкции ТИМ на основе: а – БС + ПУ; б – БСмод. + ПУ; в – БС + ПВА; г – БСмод. + ПВА; д – БС + КК; е – БСмод. + КК

Анализ полученных результатов (рисунок 6.18, таблица 6.14) показал следующее. Кривые ТГ и ДСК демонстрируют сложный характер разложения, типичный для лигноцеллюлозно-полимерных композитов. Основные стадии соответствуют:

~50 – 150 °C: испарение адсорбированной влаги (эндотермический пик на

ДСК, незначительная потеря массы на ТГ);

~200 – 400 °С: основная стадия деструкции – термическое разложение гемицеллюлоз, целлюлозы, а также начало деструкции полимерного связующего, на ДСК наблюдается выраженный экзотермический пик окислительных процессов;

>400 °С: догорание углеродного остатка (лигнина, продуктов карбонизации) и золообразование.

**Таблица 6.14** – Результаты термогравиметрического изучения (ТГА/ДСК) терморазложения образцов немодифицированных и модифицированных стеблей борщевика Сосновского с некоторыми связующими

| Название образцов | № стадии | Диапазон Т, °С | | Tmax, °С | Убыль массы, % | Остаточная масса, % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ТИМ на ПУ связующем | | | | | | |
| БС+ПУ | I | 50 | 250 | 124,16 | 16,32 | 83,68 |
| | II | 240 | 320 | – | 79,10 | 20,9 |
| | III | 320 | 560 | 325/430 | 91,00 | 9,00 |
| БСмод.+ПУ | I | 50 | 250 | 143,95 | 8,7 | 91,3 |
| | II | 240 | 320 | – | 16,5 | 83,5 |
| | III | 320 | 560 | 390/480 | 68.2 | 31,8 |
| ТИМ на основе ПВА | | | | | | |
| БС+ПВА | I | 50 | 250 | 124 | 13,56 | 86,41 |
| | II | 240 | 320 | – | 71,1 | 28,9 |
| | III | 320 | 560 | 325/470 | 97,5 | 2,5 |
| БСмод.+ПВА | I | 50 | 250 | 135,65 | 11,2 | 88,8 |
| | II | 240 | 320 | – | 24,5 | 75,5 |
| | III | 320 | 560 | 375/495 | 75,5 | 24,5 |
| ТИМ на основе КК | | | | | | |
| БС+КК | I | 50 | 250 | 121,4 | 12,5 | 95,43 |
| | II | 240 | 320 | 295 | 47,5 | 27,6 |
| | III | 320 | 560 | 405/465 | 75 | 5,68 |
| БСм30+КК | I | 50 | 250 | 138,31 | 10,6 | 89,4 |
| | II | 240 | 320 | – | 18,00 | 82,0 |
| | III | 320 | 560 | 360/480 | 65,23 | 34,77 |

Кривые для материалов на основе модифицированного недревесного растительного сырья (БСмод.) смещены в область более высоких температур по сравнению с их немодифицированными аналогами (БС), что свидетельствует о повышении термической стабильности композитов при модифицировании.

Для ТИМ на основе ПУ связующего установлены следующие закономерности процесса термоокислительной деструкции. На 1 стадии (50 – 250 °С) модификация повышает температуру максимума скорости удаления влаги с 124 °С до 144 °С и снижает потери массы с 16,3 % до 8,7 %. Это указывает на снижение гидрофильности сырья. На 2 стадия (240 – 320 °С), соответствующей началу деструкции наименее стойких компонентов, у модифицированного образца потери массы существенно ниже (16,5 % против 79,1 %). На 3 стадия (320 – 560 °С) наблюдается кардинальное повышение термостабильности. Температуры основных экзотермических пиков деструкции смещаются на 65 °С и 50 °С в область высоких температур (с 325/430 °С до 390/480 °С). Общая убыль массы на стадии снижается на 25 %, а коксовый остаток увеличивается в 3,5 раза (с 9,0 % до 31,8 %). Это свидетельствует о сильном ингибирующем действии модификатора на процесс термоокисления.

Для ТИМ на основе ПВА установлено, что на 1 стадии терморазложения эффект аналогичен системе с ПУ: температура максимума скорости удаления влаги увеличивается с 124 °С до 136 °С, убыль массы снижается. На 2 стадии отмечается резкое снижение величины потери массы модифицированными образцами по сравнению с немодифицированными (с 71,1 % до 24,5 %), что указывает на стабилизацию как наполнителя, так и полимерной матрицы. Температуры пиков деструкции на 3 стадии смещаются на 50 °С и 25 °С (с 325/470 °С до 375/495 °С). Наиболее показателен рост коксового остатка почти в 10 раз (с 2,5 % до 24,5 %). Это доказывает, что модификация не только замедляет деструкцию, но и радикально меняет ее механизм в сторону усиленной карбонизации.

ТИМ на основе КК и модифицированного БС на 1 стадии процесса терморазложения также продемонстрировали сдвиг температуры максимума в область более высоких температур с 121 °С (у ТИМ на основе немодифицированного БС) до 138 °С (на основе модифицированного БС) и снижение величины потери массы у композитов на основе модифицированного БС. На 2 температурном интервале у немодифицированного образца присутствует четкий экзотермический пик при 295

°С, который у модифицированного образца исчезает. Это прямое свидетельство подавления процесса интенсивного окисления за счет модификации. На 3 температурном интервале установлено увеличение коксового остатка более чем в 6 раз (с 5,68 % (для ТИМ на основе немод. БС) до 34,77 % (для ТИМ на основе БСМОД)), что подтверждает эффективность модификации.

Таким образом, модифицирование МЭАБ недревесного растительного сырья повышает термическую стабильность композитов на его основе при использовании различных типов связующих (ПУ, ПВА, КК), что проявляется в: повышении температур начала активной деструкции; смещении основных экзотермических пиков окисления в высокотемпературную область на 25 – 65 °С; значительном (в 3 – 10 раз) увеличении выхода термостабильного коксового остатка.

Основной вклад в повышение термостабильности вносит не столько увеличение температуры разложения компонентов, сколько изменение механизма деструкции в сторону усиленной карбонизации. Образующийся углеродный остаток выполняет барьерную функцию, замедляя дальнейшее окисление материала.

Наибольший абсолютный прирост остаточной массы наблюдается в системах БСмод. + ПУ (+22,8 %) и БСмод. + КК (+29,1 %). Наиболее значительное относительное улучшение (кратное увеличение остатка) – в системах ПВА (в 10 раз) и КК (в 6 раз). Это указывает на особую синергию между модификатором БАС и этими типами полимерных матриц.

Полученные данные однозначно доказывают, что модифицирование недревесного растительного сырья (борщевика Сосновского) БАС является мощным инструментом для управления термическими свойствами композитов, обеспечивая не только повышенную стойкость к нагреву, но и улучшение их огнезащитных характеристик за счет каталитического эффекта, направленного на карбонизацию.

**Исследование температуропроводности композиционных плит на основе стеблей борщевика Сосновского (БС)** проводилось для оценки их теплоизоляционных свойств. Измерялись образцы с размером частиц 5 мм, содержащие три типа связующих (КК, ПУ, ПВА), как с предварительной модификацией наполнителя 30 %-ным раствором МЭАБ, так и без неё. Для сравнительной оценки привлечены литературные данные по традиционным строительным материалам (таблица 6.15).

**Таблица 6.15** – Результаты измерений температуропроводности и литературные данные [631]*

| Условное обозначение | Температуропроводность мм$^2$/с |
|---|---|
| БС5+30 %МЭАТГБ + КК | 0,189 |
| БС5+30 %МЭАТГБ + ПУ | 0,181 |
| БС5+30 %МЭАТГБ + ПВА | 0,180 |
| БС5 + ПУ | 0,348 |
| БС5 + КК | 0,389 |
| БС5 + ПВА | 0,352 |
| *Кирпич саманный | 0,270 |
| *Кирпич керамический | 0,520 |
| *Древесина (сосна) | 0,082 |

*Влияние модифицироания сырья на температуропроводность.* Из представленных данных отчетливо видно, что модифицирование стеблей борщевика раствором МЭАБ приводит к существенному снижению температуропроводности композитов независимо от типа связующего: для системы с ПУ: снижение с 0,348 до 0,181 мм²/с (почти в 2 раза); для системы с КК: снижение с 0,389 до 0,189 мм²/с (более чем в 2 раза); для системы с ПВА: снижение с 0,352 до 0,180 мм²/с (также примерно в 2 раза). Такое значительное уменьшение температуропроводности можно объяснить несколькими факторами. Модифицирование способствует более плотной упаковке частиц и улучшению адгезии на границе раздела «наполнитель–связующее» (как показано в разделе 6.2), что увеличивает количество межфазных границ, рассеивающих тепловой поток. Замещение гидроксильных групп лигнина и гемицеллюлоз модификатором (подтверждено ИК-спектроскопией) уменьшает способность материала поглощать влагу, которая является проводником тепла. Химически связанный МЭАБ может формировать дополнительные аморфные области с низкой теплопроводностью.

*Влияние типа связующего.* Для модифицированных образцов значения температуропроводности очень близки и практически не зависят от природы связующего (0,180 – 0,189 мм²/с). Это позволяет предположить, что в модифицированных материалах определяющий вклад в теплоизоляционные свойства вносит именно

модифицированный наполнитель, а тип полимерной матрицы играет второстепенную роль.

Для немодифицированных образцов наблюдается некоторый разброс: наименьшее значение у ПУ (0,348), затем ПВА (0,352) и наибольшее у КК (0,389). Это может быть связано с различиями в собственной теплопроводности связующих и их адгезионных характеристиках к немодифицированному сырью.

*Сравнение с традиционными материалами.* Сравнение полученных значений с литературными данными позволяет оценить конкурентоспособность разработанных композитов: саманный кирпич (0,27 мм²/с) – модифицированные композиты (0,18 – 0,19) превосходят саман по теплоизоляционным свойствам, так как имеют более низкую температуропроводность; керамический кирпич (0,52 мм²/с) – все разработанные материалы значительно превосходят керамический кирпич, что делает их перспективными для применения в качестве теплоизоляционных слоев; древесина сосны (0,082 мм²/с) – древесина ожидаемо обладает более низкой температуропроводностью благодаря своей пористой структуре и ориентации волокон. Разработанные композиты (0,18) занимают промежуточное положение между древесиной и саманом, что является вполне достойным показателем для материала на основе малоценного растительного сырья.

Таким образом, модифицирование стеблей борщевика Сосновского 30 %-ным раствором МЭАБ является высокоэффективным способом снижения температуропроводности композиционных материалов (примерно в 2 раза независимо от типа связующего). Модифицированные композиты (БС5+30 %МЭАБ) характеризуются значениями температуропроводности в диапазоне 0,180 – 0,189 мм²/с, что соответствует хорошим теплоизоляционным материалам.

В модифицированных образцах тип связующего не оказывает существенного влияния на температуропроводность, тогда как в немодифицированных наблюдается зависимость (наилучшие показатели у ПУ, наихудшие – у КК). По теплоизоляционным свойствам разработанные композиты превосходят саманный и керамический кирпич, уступая только древесине, что открывает перспективы их использования в качестве эффективных теплоизоляционных материалов в строительстве.

**Исследование водопоглощения композиционных плит** на основе БС и по-

лиуретанового связующего (ПУ) проводилось согласно ГОСТ 17177-94. Испытывались образцы двух типов: на основе немодифицированных стеблей борщевика Сосновского (БС) и на основе сырья, модифицированного 30 %-ным раствором моноэтаноламинбората (БСм) (таблица 6.16).

Из представленных данных (таблица 6.16) видно, что модифицирование сырья раствором МЭАБ приводит к существенному снижению водопоглощения композиционных материалов: композиты на основе немодифицированного сырья (БС+ПУ) поглощают в среднем 29,46 %воды от собственной массы; композиты на основе модифицированного сырья (БСм+ПУ) показывают значительно более низкое водопоглощение – в среднем 21,49 %. Таким образом, снижение водопоглощения составляет 7,97 абсолютных процента или около 27 % относительных. Это убедительно доказывает эффективность модификации для повышения водостойкости материала.

**Таблица 6.16** – Результаты измерения водопоглощения (ГОСТ 17177-94) при использовании ПУ в качестве связующего

| Композит на основе БСм | | Композит на основе БС | |
|---|---|---|---|
| Плотность, кг/м$^3$ | Водопоглощение, % | Плотность, кг/м$^3$ | Водопоглощение, % |
| 196,0 | 21,49 | 144,5 | 29,46 |

Одновременно с изменением водопоглощения наблюдается и изменение плотности образцов: средняя плотность немодифицированных композитов составляет 144,5 кг/м³; средняя плотность модифицированных композитов – 196,0 кг/м³, что на 35,6 % выше. Рост плотности можно объяснить двумя факторами: закреплением модификатора в структуре наполнителя (подтверждено данными весового анализа и ИК-спектроскопии); возможно, лучшей упаковкой частиц при формовании за счет изменения поверхностных свойств модифицированного сырья и, как следствие, улучшения адгезии к связующему.

Снижение водопоглощения модифицированных образцов может быть обусловлено следующими факторами:

1. Гидрофобизация поверхности: модификация МЭАБ приводит к химиче-

скому связыванию модификатора с гидрофильными группами лигнина и гемицеллюлоз (подтверждено ИК-спектроскопией), что снижает сродство материала к воде.

2. Улучшение адгезии на границе раздела: более плотный контакт между модифицированным наполнителем и полиуретановым связующим (раздел 6.2) затрудняет проникновение воды по межфазным капиллярам.

3. Частичное заполнение пор: закрепившийся модификатор может частично блокировать поры и капилляры в клеточных стенках, уменьшая доступный объем для поглощения воды.

4. Более высокая плотность: как известно, водопоглощение материалов часто коррелирует с их плотностью: более плотные материалы имеют меньший свободный объем для воды. В данном случае увеличение плотности на 35,6 % сопровождается снижением водопоглощения на 27 %.

## 6.5 Выводы по главе 6

На основании комплексных исследований композиционных теплоизоляционных материалов на основе модифицированного БАС недревесного растительного сырья (стеблей борщевика Сосновского) и полимерных связующих (ПУ, ПВА, КК) установлены следующие закономерности и получены практические результаты.

1. Разработанный метод модифицирования БАС обеспечивает целенаправленное изменение химической природы и морфологии поверхности растительного наполнителя.

2. Установлено, что модифицирование приводит к значительному улучшению адгезионного взаимодействия на границе раздела «волокно – полимерная матрица». Наибольший синергетический эффект совместимости наблюдается в системах с полиуретановым (ПУ) связующим, где формируется наиболее прочный межфазный слой.

3. Модифицирование БАС является универсальным и эффективным способом повышения термоокислительной стабильности композитов на основе недревесного растительного сырья. Для всех модифицированных образцов характерно смещение температур начала активной деструкции на 20–30 °С в область высоких

значений.

4. Установлен качественно новый механизм термодеструкции модифицированных материалов, заключающийся в каталитическом воздействии БАС на процесс карбонизации. Это подтверждается кратным увеличением выхода коксового остатка при 560 °С: с 9,0 % до 31,8 % для системы ПУ (в 3,5 раза), с 2,5 % до 24,5 % для системы ПВА (в 9,8 раза) и с 5,68 % до 34,77 % для системы КК (в 6,1 раза).

5. Основные экзотермические пики окисления на кривых ДСК смещаются на 25–65 °С в сторону более высоких температур (например, с 325/430 °С до 390/480 °С для системы ПУ), что свидетельствует о существенном замедлении скорости цепных радикальных процессов деструкции.

6. Доказано, что модифицирование обеспечивает композитам абсолютную биостойкость. Все материалы на основе модифицированного сырья (РС5мПУ, РС5мПВА, РС5мКК) показали нулевую степень грибного поражения (0 баллов по ГОСТ 9.048-89), в то время как их немодифицированные аналоги подвержены активному воздействию плесневых грибов (до 5 баллов).

7. Композиты на основе модифицированного сырья характеризуются значениями температуропроводности 0,180–0,189 мм²/с, что практически в два раза ниже показателей немодифицированных аналогов (0,348–0,389 мм²/с). Достигнутый уровень теплоизоляционных свойств превосходит саманный кирпич и приближается к древесине, что делает разработанные материалы перспективными для применения в качестве эффективных теплоизоляционных плит.

8. Модифицирование стеблей борщевика Сосновского 30 %-ным раствором МЭАБ обеспечивает снижение водопоглощения композиционных материалов на полиуретановом связующем в среднем на 27 % (с 29,5 % до 21,5 %), что обусловлено гидрофобизацией поверхности наполнителя, химическим блокированием гидрофильных групп лигноцеллюлозного комплекса и улучшением адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз.

Таким образом, проведенные исследования научно обосновывают эффективность разработанной технологии модифицирования недревесного лигноцеллюлозного сырья для создания нового поколения композиционных материалов. Универсальность подхода подтверждается его высокой результативностью в сочетании с различными типами полимерных матриц.

Ключевым технологическим преимуществом является комплексное улучшение свойств: модифицированные материалы одновременно обладают повышенной адгезией, высокой термической стабильностью с усиленной склонностью к карбонизации, абсолютной биостойкостью и улучшенными барьерными свойствами. Это позволяет рассматривать данные композиты как конкурентоспособные и перспективные материалы для применений в строительстве, где предъявляются повышенные требования к долговечности, пожарной безопасности и устойчивости к биоповреждениям в условиях переменной влажности.

# 7 МОДЕРНИЗАЦИЯ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА БИОСТОЙКИХ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОВЫШЕННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ

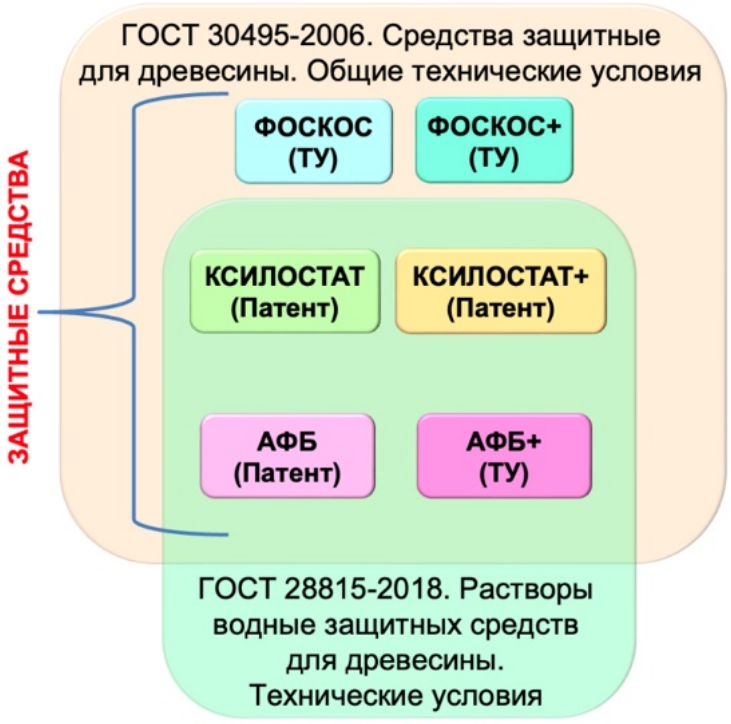



**Рисунок 7.1** – Функциональное назначение разработанных составов на основе ЭОС

Проведенные фундаментальные и прикладные исследования, изложенные в предыдущих главах, позволили установить закономерности процессов модифицирования лигноцеллюлозного сырья, раскрыть механизмы формирования комплексной био- и огнезащиты, а также определить оптимальные параметры синтеза и применения элементорганических модификаторов. На основе проведенных исследований разработан комплекс защитных средств ЛЦСМ различного функционального назначения, эффективность которых обеспечивается их многофункциональностью, высокой и долговременной эффективностью, универсальностью применения и способностью существенно продлевать срок службы материалов (рисунок 7.1). Эти результаты создают необходимую научную базу для перехода к следующему, завершающему этапу работы – разработке конкретных технологических решений, их экономической оценке и практической реализации.

**Целью** 7 главы диссертации является разработка целостной, технологически и экономически обоснованной концепции модернизации производства лигноцеллюлозных строительных материалов (ЛЦСМ) с заданным комплексом эксплуатационных свойств. Актуальность данной главы обусловлена острой

необходимостью внедрения в строительную отрасль не только эффективных, но и рентабельных, ресурсосберегающих технологий, позволяющих конкурировать с традиционными и синтетическими материалами.

Глава структурирована таким образом, чтобы последовательно пройти путь от создания конечного функционального состава и модернизации технологического процесса до всесторонней оценки его экономической целесообразности и демонстрации практической применимости.

**В главе 7.1** представлены разработанные технологии производства гидро-, био- и огнезащитных состава на основе ЭОС. Данный раздел служит технологическим ядром модернизации, предлагая конкретные рецептуры и параметры процессов, обеспечивающие синергетический эффект и длительную стабильность компонентов.

**Глава 7.2** посвящена детальному анализу технологических особенностей и модернизации основного производства ЛЦСМ, необходимых для успешной интеграции разработанных защитных составов. Рассматриваются вопросы совместимости модификаторов с технологическими средами, оптимальные точки и методы введения, режимы сушки, обеспечивающие максимальную глубину пропитки и прочность закрепления модификатора в материале.

**В главе 7.3** фокус смещается на конкретный вид продукции – теплоизоляционные композиционные материалы. Описывается модернизированная технологическая схема их производства на основе модифицированного недревесного растительного сырья, включающая операции подготовки, пропитки, формования и термообработки, направленные на достижение повышенной биостойкости и термостойкости готовых изделий.

Критически важной для оценки перспектив внедрения является **глава 7.4**, в которой проводится комплексное технико-экономическое обоснование. В ней оценена экономическая эффективность и срок окупаемости проекта. Особое внимание уделяется анализу рыночного потенциала и конкурентных преимуществ новых материалов.

**Глава 7.5** обобщает результаты апробации и внедрения. Приводятся данные о результатах опытно-промышленной апробации, информация о полученных патентах или разработанной технической документации (ТУ, СТО), а также о реаль-

ных объектах, где были применены разработанные материалы и технологии.

**В главе 7.6** описаны источники финансирования диссертационного исследования в соответствии с этапами и направлениями выполненных работ

Таким образом, глава 7 описывает научно-технологический цикл: от лабораторной разработки состава и технологии до их технико-экономической оценки и практической реализации в виде конкурентоспособных строительных материалов с уникальным комплексом свойств. Результаты, изложенные в данной главе, доказывают не только научную, но и практическую значимость диссертационного исследования, открывая пути для импортозамещения и развития экологически ориентированных производств в строительной индустрии.

## 7.1 Технологии производства гидро-, био- и огнезащитных средств на основе ЭОС

Технологии производства защитных средств для ЛЦСМ основаны на приготовлении растворов ЭОС заданного состава. Защитные средства на основе ФОС и КОС являются двухкомпонентными и технология их производства заключается в раздельном приготовлении растворов (рисунок 7.2).

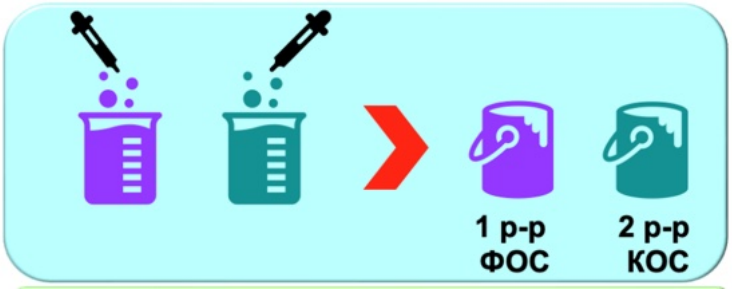



**Рисунок 7.2** – Схема изготовления двухкомпонентного защитного средства «Фоскос»

**Технология производства двухкомпонентного защитного состава «ФОСКОС».**

*Сырье и реагенты:*

1. Диметилфосфит ($(CH_3O)_2POH$), чистота не менее 98 %.
2. Полиэтилгидридсилоксан (ПЭГС) с содержанием активного водорода (по Si-H) 0,8-1,2 %.
3. Гексан (н-гексан или изомерная смесь), технический, осушенный.
4. Вода деионизированная или дистиллированная.

*Оборудование и тара:*

1. Реактор-смеситель из нержавеющей стали или стеклянный (объем в зависимости от партии) с мешалкой.

2. Мерные емкости.

3. Весы лабораторные с высокой точностью.

4. Система дозирования и перемешивания.

5. Тара для готовых компонентов: для К-1 (водный раствор) – полиэтиленовые канистры или стеклянные бутыли; для К-2 (органический раствор) – металлические бочки или стеклянные емкости с инертным затвором (азотная подушка), исключающие контакт с влагой воздуха.

6. Средства индивидуальной защиты (СИЗ): перчатки (нитриловые/неопреновые), защитные очки, халат, респиратор при работе с растворителем, вытяжной шкаф.

7. Помещение с приточно-вытяжной вентиляцией, исключающее источники открытого огня и искр (взрывоопасность паров гексана).

*Поэтапная технология производства.*

Этап А: приготовление компонента 1 (К-1) – 10 % водный раствор ДМФ.

1. Дозирование. В реактор-смеситель загружают расчетное количество деионизированной воды (например, 90 кг на 100 кг готового раствора).

2. Введение ДМФ. При постоянном перемешивании (скорость 50 – 100 об/мин) постепенно, тонкой струей, добавляют расчетное количество диметилфосфита (10 кг на 100 кг раствора). При этом необходим контроль температуры поскольку процесс экзотермичен; добавление ДМФ нужно осуществлять порциями для исключения перегрева и разбрызгивания.

3. Гомогенизация. Перемешивание продолжают в течение 30 – 60 минут до получения абсолютно прозрачного, однородного раствора. Раствор охлаждают до комнатной температуры.

4. Контроль качества. Проводят замеры: плотность, pH, содержание ДМФ (титрованием). Раствор должен быть прозрачным, без осадка.

5. Фасовка. Готовый К-1 разливают в чистую, сухую полиэтиленовую тару. Маркируют: «КОМПОНЕНТ 1. 10 % водный раствор ДМФ. Огне- и биозащита. Негорючий».

Этап Б: приготовление компонента 2 (К-2) – 10 % раствор ПЭГС в гексане.

1. Подготовка. Все операции проводят в вытяжном шкафу, вдали от источников огня. Оборудование должно быть сухим.

2. Дозирование растворителя. В реактор-смеситель загружают расчетное количество гексана (90 кг на 100 кг готового раствора).

3. Введение ПЭГС. При интенсивном перемешивании (100 – 200 об/мин) небольшими порциями вносят полиэтилгидридсилоксан (10 кг). Перемешивают до полного растворения полимера.

4. Гомогенизация. Перемешивание продолжают 40-60 минут. Раствор должен быть однородным, слегка опалесцирующим или прозрачным.

5. Контроль качества. Проверяют плотность, вязкость, визуальное отсутствие гелевых частиц.

6. Фасовка под инертной атмосферой. Готовый К-2 разливают в герметичную тару, предварительно продутую азотом, чтобы минимизировать контакт с влагой и кислородом воздуха, которые могут вызвать гелеобразование. Маркируют: «КОМПОНЕНТ 2. 10 % раствор ПЭГС в гексане. Гидрофобизатор. Легко воспламеняющаяся жидкость!».

*Меры предосторожности и хранение.*

К-1 раздражает кожу и слизистые. Работать в перчатках и очках. Хранить в герметичной таре при температуре от +5 до +30 °С. Срок хранения – до 12 месяцев.

К-2 огнеопасен. Пары гексана тяжелее воздуха, образуют взрывоопасные смеси. Запрещено курение, использование электро-инструментов, дающих искру. Работать только в вытяжном шкафу или на открытом воздухе. Использовать искробезопасный инструмент. Хранить в плотно закрытой таре в прохладном, хорошо вентилируемом месте, вдали от источников тепла и солнечного света. Срок хранения 6 – 12 месяцев в инертной атмосфере.

*Утилизация.* Остатки смеси, промывочные растворы утилизировать как опасные отходы.

*Примечание.* Данная технология является обобщенной. Перед запуском в производство необходима экспериментальная отработка на конкретном сырье, подбор оптимальных модификаторов (сиккативов, стабилизаторов, пигментов) и

проведение полного цикла испытаний на целевых материалах.

**Технология производства двухкомпонентного защитного состава «ФОСКОС+».** Данная технология описывает получение экологически более безопасного (за счет отсутствия горючего органического растворителя) и технологичного двухкомпонентного состава. Принцип основан на раздельном нанесении и последовательной химической фиксации компонентов в материале-субстрате.

*Сырье:*

1. Диметилфосфит (ДМФ), $(CH_3O)_2POH$, чистота ≥ 98 %.

2. Полиметилсиликонат натрия (ПМСН), коммерческий раствор с содержанием 30–40 % активного вещества или сухой продукт. Ключевой параметр: соотношение $SiO_2/Na_2O$ (модуль), оптимально 3,2–3,8.

3. Вода деионизированная или дистиллированная (для исключения осадков солей жесткости).

*Оборудование:*

1. Два реактора-смесителя из нержавеющей стали или стеклянные (емкостные мешалки), оснащенные якорными мешалками.

2. Мерные емкости, весы.

3. Насосы-дозаторы или системы весового дозирования.

4. Тара для готовой продукции:

Для Компонента А – полиэтиленовые канистры или бутыли.

Для Компонента Б – полиэтиленовые или покрытые изнутри полимером емкости. Не использовать стекло или алюминий, так как щелочной раствор ПМСН может вызвать коррозию/растворение.

5. Система вентиляции, СИЗ (перчатки, очки, халат, респиратор от паров ДМФ).

*Поэтапная технология производства.*

Этап 1. Приготовление компонента А (10 % водный раствор ДМФ).

1. Дозирование воды. В смеситель загружают 90 массовых частей деионизированной воды.

2. Введение ДМФ. При включенной мешалке (50–100 об/мин) начинают медленную, тонкой струей дозировку 10 массовых частей ДМФ. При этом необходимо следить, чтобы температура не превышала 40 – 45 °С, поскольку процесс

растворения экзотермичен. Для крупных партий используют дробное добавление.

3. Гомогенизация. После полного введения перемешивание продолжают 30 – 45 минут до получения прозрачного однородного раствора. Дают остыть до комнатной температуры.

4. Контроль качества. Проверяют: плотность (~ 1,02 г/см³), pH (слабокислый, ~ 4 – 5), визуальную однородность. Методом титрования может контролироваться точная концентрация ДМФ.

5. Фасовка. Разливают в полиэтиленовую тару, маркируют: «КОМПОНЕНТ А. 10 % водный раствор ДМФ. Огне- и биозащита. Негорючий. Хранить в прохладном месте».

Этап 2. Приготовление компонента Б (10 % водный раствор ПМСН)

Вариант Б1. Из концентрированного раствора (например, 35 %).

1. Расчет. В смеситель загружают 71,43 массовых частей воды.

2. Введение концентрата. При перемешивании (100 – 150 об/мин) добавляют 28,57 массовых частей 35 % раствора ПМСН. Важно лить концентрат в воду, а не наоборот, для лучшего разбавления.

3. Гомогенизация. Интенсивно перемешивают 40 – 60 минут. Раствор должен стать прозрачным, слегка опалесцирующим, без гелевых сгустков.

4. Контроль качества. Проверяют плотность (~ 1,08 г/см³), pH (сильнощелочной, 11 – 12,5), вязкость (капиллярным вискозиметром).

Вариант Б2. Из сухого порошка ПМСН.

5. В смеситель загружают 90 массовых частей теплой (40 – 50 °C) воды для ускорения растворения.

6. При интенсивном перемешивании постепенно вносят 10 массовых частей порошка ПМСН, избегая образования комков.

7. Перемешивают до полного растворения (1 – 2 часа). Возможно, потребуется тонкая фильтрация.

6. Фасовка. Готовый щелочной раствор разливают в химически стойкую полимерную тару. Маркировка: «КОМПОНЕНТ Б. 10 % водный раствор полиметилсиликоната натрия. Гидрофобизатор. Щелочной! Избегать контакта с кожей и глазами».

*Меры предосторожности и хранение.*

Компонент А (ДМФ): раздражает кожу и слизистые. Работать в СИЗ. Пары имеют специфический запах. При попадании в глаза или на кожу промыть большим количеством воды. Хранить при +5 … +30 °С. Срок годности – до 12 месяцев.

Компонент Б (ПМСН): щелочной раствор! Вызывает химические ожоги кожи и тяжелые поражения глаз. Обязательны очки и перчатки. При попадании – немедленно смыть водой. Не совместим с алюминием, цинком, свинцом (вызывает их коррозию). Хранить в герметичной таре при температуре выше +5 °С (предотвратить замерзание). При длительном хранении возможно небольшое гелеобразование – перемешать перед использованием. Срок годности – 6 месяцев.

Важное замечание: не смешивать Компоненты А и Б в одной емкости до нанесения! Это приведет к немедленной реакции нейтрализации с выпадением осадка и потерей свойств обоих компонентов.

*Преимущества технологии*: экологичность (водные растворы), пожаробезопасность производства и хранения, простота нанесения, глубокое проникновение, образование невыщелачиваемого защитного слоя.

**Технология производства био-, огнезащитного состава «КСИЛОСТАТ».**

Данная технология описывает производство однокомпонентного водорастворимого состава, сочетающего свойства эффективного антипирена и биоцида для защиты древесины и других целлюлозосодержащих материалов (рисунок 7.3).

Активным действующим вещество является моноэтаноламинборат (МЭАБ) – комплексная соль, образующаяся в реакции нейтрализации борной кислоты с моноэтаноламином. Данное соединение сочетает преимущества бора и органического амина. Недостатком борных солей является их склонность к вымыванию. Введение моноэтаноламина не только улучшает растворимость и проникновение, но и способствует некоторой фиксации бора в материале за счет образования более сложных комплексов с компонентами древесины.

*Преимущества технологии.* Однокомпонентность, простота производства и применения, хорошая растворимость в воде, высокая эффективность против биоразрушителей и огня, низкая токсичность для человека при применении, отсутствие летучих органических растворителей.

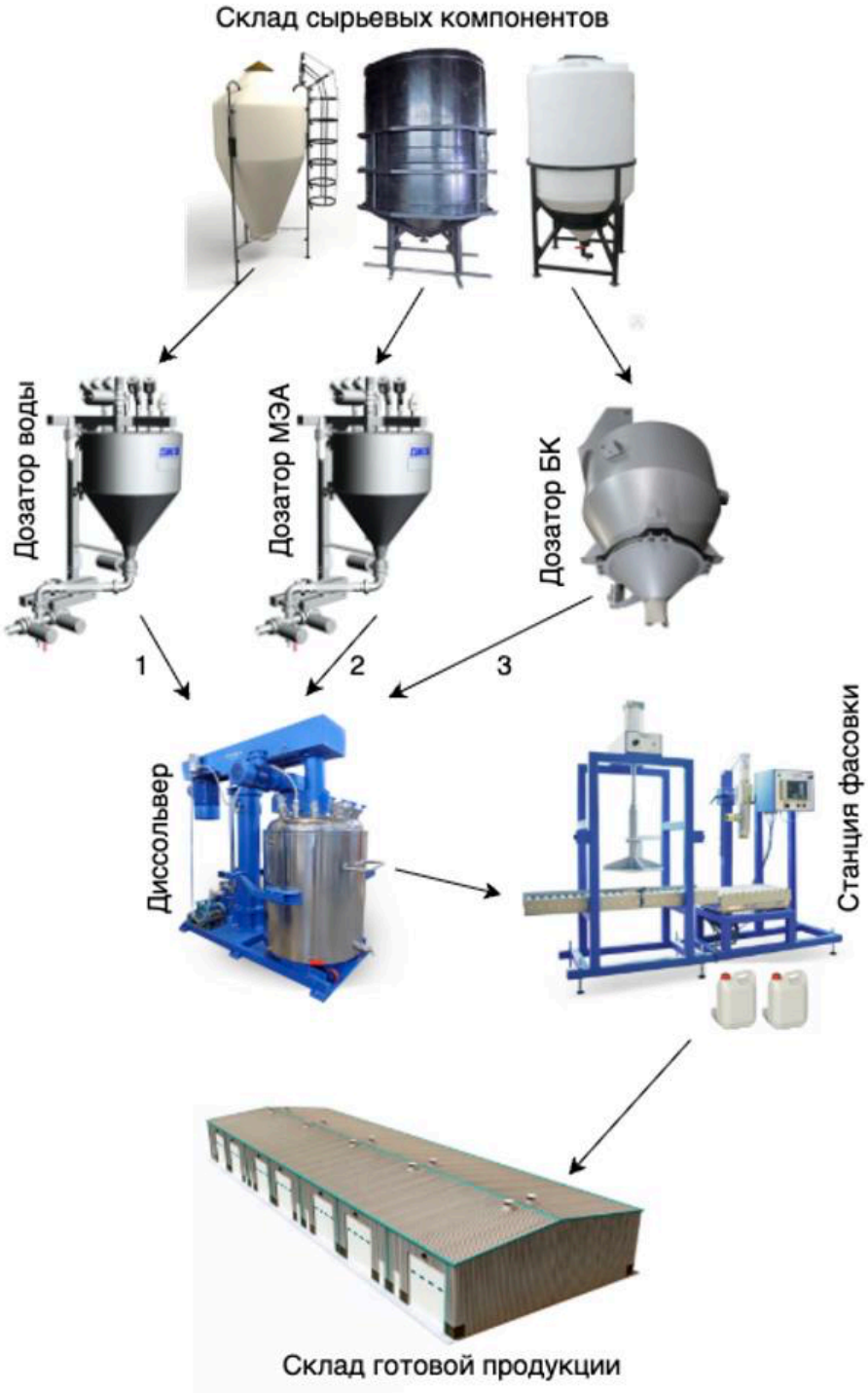



**Рисунок 7.3** – Технологическая схема производства «Ксилостата»

*Сырье и реагенты:*

1. Борная кислота ($H_3BO_3$), марки чистая или техническая, в виде порошка или мелких кристаллов.

2. Моноэтаноламин (МЭА, $HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2$), чистота не менее 98 %. Жидкость, гигроскопичная, с характерным аминовым запахом.

3. Вода деионизированная или дистиллированная – для исключения образо-

вания осадков солей жесткости.

*Оборудование:*

1. Реактор-смеситель из нержавеющей стали или стеклянный. Объем – в зависимости от масштаба производства.

2. Мешалка якорная или лопастная, с регулируемой скоростью (до 100-150 об/мин).

3. Система дозирования: весы для твердых и жидких компонентов, мерные емкости.

4. Оборудование для упаковки: насос и тара (полиэтиленовые канистры или бочки, стойкие к слабощелочным средам).

5. Система вентиляции (вытяжной шкаф или общеобменная вентиляция).

6. Средства индивидуальной защиты (СИЗ): химически стойкие перчатки (нитрил, неопрен), защитные очки, фартук, респиратор от паров амина.

*Поэтапная технология производства.*

*Расчет сырья и подготовка.*

Молярные массы:

Борная кислота ($H_3BO_3$) = 61,83 г/моль;

Моноэтаноламин (МЭА) = 61,08 г/моль.

Расчет на 100 кг 50 % водного раствора готового продукта:

Требуется 50 кг сухого моноэтаноламинбората.

Для его синтеза необходимо (с учетом 100 % выхода):

Борная кислота: (61,83 / (61,83 + 61,08)) х 50 кг = 25,06 кг;

Моноэтаноламин: (61,08 / (61,83 + 61,08)) х 50 кг = 24,94 кг;

Вода для разбавления: 50 кг (для получения 50 % раствора).

*Синтез моноэтаноламинбората (в воде).*

В реактор загружают рассчитанное количество моноэтаноламина, медленно добавляют рассчитанное количество воды и включают мешалку (50 – 70 об/мин). При постоянном перемешивании небольшими порциями (чтобы не допускать комкования) начинают добавлять рассчитанное количество борной кислоты. Добавление должно быть контролируемым, чтобы температура в реакторе не превышала 80 – 85 °С поскольку реакция экзотермическая. Перемешивание продолжают в течение 30 – 40 минут до получения абсолютно однородного, прозрачного

раствора без видимых включений или расслоения. Охлаждают готовый состав до комнатной температуры (20 – 25 °С).

*Контроль качества и фасовка. Контрольные испытания.*

Внешний вид: прозрачная, бесцветная или светло-желтая жидкость без осадка.

Плотность при 20 °С должна соответствовать ~ 0,89 г/см³ для 50 % раствора.

pH: 8,5 – 9,5 (слабощелочная среда).

Содержание сухого остатка (активных веществ): определяется методом выпаривания при 105 °С и должно составлять 50 ± 2 %.

Растворимость: полная в воде в любом соотношении.

Фасовка. Готовый продукт разливают в герметичную полиэтиленовую тару. Тара должна быть химически стойкой к щелочным средам.

*Инструкция по применению (для потребителя).*

*Подготовка*. Очистить поверхность от грязи, пыли, старых покрытий. Древесина должна быть воздушно-сухой (влажность 15 – 20 %).

*Нанесение*. Состав наносят кистью, валиком, распылителем или методом погружения/вымачивания. Для глубокой пропитки древесины рекомендуется метод «вакуум-давление» в автоклавах.

*Расход*. Для поверхностной обработки: 150 г/м². Для достижения II группы огнезащитной эффективности по ГОСТ необходимо обеспечить пропитку с расходом 150 г/м².

*Сушка*. Обработанные изделия сушат в естественных условиях при температуре не ниже +10 °С и хорошей вентиляции в течение 24 часов. Полное формирование защитных свойств происходит после испарения избыточной влаги.

*Меры предосторожности, хранение и утилизация.*

Токсичность. Борная кислота относится к 3-му классу умеренно опасных веществ; моноэтаноламин – ко 2-му классу опасности. Готовый состав обладает низкой летучестью, однако имеет щелочной характер среды.

Меры безопасности при работе:

- Работать в хорошо вентилируемом помещении.
- Использовать СИЗ: очки, перчатки, фартук. При разбрызгивании или распылении – респиратор.

• Избегать попадания на кожу и в глаза. При попадании – немедленно промыть большим количеством воды.

*Хранение*. Хранить в герметично закрытой заводской таре в закрытых складских помещениях при температуре от +5 до +30 °С. Гарантийный срок хранения – 12 месяцев с даты изготовления. При хранении возможно незначительное помутнение или выпадение кристаллического осадка при низких температурах – перед применением тщательно перемешать и отфильтровать при необходимости.

*Утилизация*. Остатки неиспользованного раствора и промывочные воды не сливать в канализацию или водоемы. Необходимо сдавать на утилизацию специализированным организациям.

*Область применения*. Огнебиозащитная пропитка пиломатериалов, стропильных систем, обшивки, конструкций из древесины, ДСП, ДВП, фанеры, текстильных и теплоизоляционных материалов на основе недревесного растительного сырья.

**Технология производства био-, огнезащитного состава «КСИЛОСТАТ+»**

Данная технология описывает производство однокомпонентного огнебиозащитного состава, в котором действующим веществом является комплексное соединение – диэтаноламинборат (ДЭАБ). Диэтаноламин не только является лигандом, повышающим стабильность и растворимость борного комплекса, но и способствует более глубокой и равномерной пропитке древесины. Он также участвует в образовании труднорастворимых комплексов с компонентами древесины, способствуя прочной фиксации бора и снижению его вымываемости по сравнению с чистыми неорганическими боратами. Состав сочетает в себя свойства борсодержащих антисептиков с улучшенными технологическими свойствами, обладает высокой стабильностью и растворимостью в воде. При нагревании состав работает по трем направлениям: плавление с образованием стекловидного защитного слоя, блокирующего доступ кислорода; эндотермическое разложение с выделением паров воды, охлаждающих поверхность и разбавляющих горючие газы.

Преимущества «Ксилостата+»: водная основа, однокомпонентность, отсутствие летучих органических растворителей, относительная экологическая без-

опасность при применении, отличная проникающая способность, совместимость с большинством последующих лакокрасочных покрытий (после полного высыхания).

*Сырье и реагенты:*

1. Борная кислота ($H_3BO_3$), техническая или чистая, в виде порошка или мелкокристаллической фракции (для ускорения растворения).

2. Диэтаноламин (ДЭА, $(HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_2NH$), с содержанием основного вещества не менее 98 %. Вязкая гигроскопичная жидкость со слабым аминовым запахом.

3. Вода деионизированная или умягченная (для предотвращения образования осадков кальция/магния).

*Основное оборудование:*

1. Реактор синтеза: аппарат из нержавеющей стали или эмалированный, снабженный теплообменной рубашкой, термометром, мешалкой (якорного или лопастного типа) и люком для загрузки сырья. Объем определяется масштабом производства.

2. Дозирующее оборудование: точные весы для твердых и жидких компонентов, мерники, насосы-дозаторы.

3. Система охлаждения/нагрева: для контроля экзотермической реакции.

4. Тара для готовой продукции: полиэтиленовые бочки или канистры, химически стойкие к слабощелочным средам.

5. Система вентиляции (местная вытяжка над реактором).

6. Средства индивидуальной защиты (СИЗ): защитные очки, лицевой щиток, прорезиненные перчатки, фартук, респиратор.

*Поэтапная технология производства.*

*Расчет и подготовка сырья.*

Используется эквимолярное соотношение борной кислоты и диэтаноламина.

*Молярные массы:*

Борная кислота ($H_3BO_3$) = 61,83 г/моль;

Диэтаноламин (ДЭА) = 105,14 г/моль;

*Расчет на 100 кг 50 % раствора диэтаноламинбората:*

Масса сухого ДЭАБ = 50 кг.

Масса ДЭА: (105,14 / (61,83 + 105,14)) х 50 = (105,14 / 166,97) х 50 ≈ 31,48 кг;

Масса $H_3BO_3$: (61,83 / 166,97) х 50 ≈ 18,52 кг;

Масса воды для разбавления: 50 кг.

*Синтез диэтаноламинбората в воде.*

В реактор загружают рассчитанное количество ДЭА и воды. Включают медленное перемешивание (30 – 50 об/мин). При постоянном перемешивании начинают постепенно, небольшими порциями, загружать борную кислоту. Реакция сильно экзотермична, поэтому температуру необходимо контролировать и не допускать ее повышения выше 80 – 85 °С во избежание потемнения продукта, побочных реакций. Скорость добавления регулируют так, чтобы температура оставалась в заданном диапазоне, используя при необходимости охлаждение. После загрузки всей борной кислоты температуру поддерживают на уровне 75 – 80 °С в течение 60 – 90 минут. Признаком завершения реакции служит полное растворение твердой фазы и установление постоянного значения pH. Реакционную массу охлаждают при перемешивании до 50 – 60 °С.

Раствор охлаждают до комнатной температуры (20 – 25 °С). Для гарантии качества целесообразно выдержать его (отстаивать) в течение 4 – 8 часов, после чего при необходимости отфильтровать от возможных следовых механических примесей.

*Контроль качества и фасовка.*

Внешний вид: прозрачная, бесцветная или с легким желтоватым оттенком жидкость без видимых включений.

Плотность (при 20°С): ~ 1,09 г/см³.

pH: 9,0 – 9,5.

Массовая доля сухого остатка: (50 ± 2) %. Определяется высушиванием навески при 105 ± 2 °С до постоянной массы.

Растворимость в воде: полная, в любом соотношении.

*Фасовка.* Проверенный состав разливают в чистую, сухую полиэтиленовую тару, герметично укупоривают и маркируют.

*Инструкция по применению.*

*Подготовка материала.* Древесина должна быть очищена от коры, грязи,

лакокрасочных покрытий и высушена до влажности не более 25 %.

*Приготовление рабочего раствора.* Состав используется в заводской концентрации (50 %) или, при необходимости глубокой пропитки мягких пород, может быть разбавлен водой до 25-30 %.

*Нанесение.*

*Поверхностная обработка.* Кистью, валиком, распылением в 2 – 3 слоя с промежуточной сушкой 1 – 2 часа.

*Глубокая пропитка.* Методом «погружение-вымачивание» (от нескольких часов до суток) или промышленным способом «вакуум-давление-вакуум».

*Нормы расхода.* Для обеспечения II группы огнезащитной эффективности (трудновоспламеняемая древесина) минимальный расход должен составлять около 150 г/м².

*Сушка.* Обработанные изделия сушат в естественных условиях с хорошей вентиляцией не менее 24 – 48 часов перед дальнейшей эксплуатацией или нанесением декоративных покрытий.

*Меры предосторожности, хранение и утилизация.*

Диэтаноламин и борная кислота относятся к 3-му классу опасности (умеренно опасные). Работа требует осторожности.

*Меры безопасности на производстве.*

Обязательное использование СИЗ. Особую защиту обеспечивают для глаз и органов дыхания.

Обеспечение эффективной приточно-вытяжной вентиляции в зоне работы.

Немедленное удаление проливов нейтрализующими агентами (например, слабым раствором кислоты).

*Условия хранения.* Хранить в плотно закрытой заводской таре в сухих, закрытых, хорошо вентилируемых помещениях при температуре от +5 до +35 °С. Гарантийный срок хранения – 18 месяцев. При длительном хранении или на холоде возможно образование кристаллического осадка диэтаноламинбората. Перед использованием такой состав следует подогреть до 40 – 50 °С и тщательно перемешать до полного растворения.

*Утилизация.* Остатки состава, промывочные воды и отходы не сливать в канализацию или природные водоемы. Необходима передача специализированным

предприятиям для нейтрализации и утилизации.

*Область применения.* Комплексная огнебиозащитная обработка конструкционных и отделочных пиломатериалов, стропильных систем, обрешетки, элементов деревянных домов, а также древесных плит (ДСП, ДВП, ОСБ) и теплоизоляционных материалов на основе недревесного растительного сырья.

**Технология производства био-, огнезащитного состава «АФБ».**

Данная технология описывает производство специализированного защитного состава на основе боразотного соединения. Действующим веществом является моноэтаноламинфенилборат (МЭАФБ) комплексное соединение, образующееся при реакции нейтрализации фенилборной кислоты ($C_6H_5B(OH)_2$) с моноэтаноламином (МЭА). Это сочетание придает составу двойной механизм действия. Борный компонент оказывает классическое токсическое действие на клетки грибов и насекомых, ингибируя метаболизм. Ароматическое кольцо обладает собственным, часто более выраженным, токсическим действием на биологические объекты, нарушая функции клеточных мембран. Это обеспечивает синергетический биостатический эффект и может быть эффективно против штаммов, устойчивых к неорганическим боратам.

При нагревании органо-борная часть может способствовать образованию коксового слоя. Фенильная группа при высокой температуре способна к реакциям конденсации, также способствуя коксообразованию.

Органическая природа комплекса способствует лучшему закреплению в органической матрице древесины и снижению вымываемости по сравнению с водорастворимыми неорганическими солями.

*Преимущества.* Высокая биоцидная активность, особенно против грибковой флоры, потенциально более длительный срок защиты от биопоражения, лучшая фиксация в материале.

*Недостатки.* Более высокая стоимость сырья, менее выраженные огнезащитные свойства, возможные сложности с получением стабильного концентрированного водного раствора.

*Сырье и реагенты.*

Фенилборная кислота ($C_6H_5B(OH)_2$), чистота не менее 98 %. Белый кристаллический порошок, плохо растворим в холодной воде.

Моноэтаноламин (МЭА, $HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2$), чистота ≥ 98 %.

Вода деионизированная – для приготовления товарного раствора.

*Оборудование.*

Реактор-смеситель стеклянный (предпочтительно) или из нержавеющей стали, снабженный мешалкой, обратным холодильником, термометром, рубашкой для обогрева/охлаждения.

Фильтр-пресс – для очистки конечного водного раствора от возможных примесей.

Тара – стеклянные или полиэтиленовые бутыли темного стекла/ непрозрачного пластика, так как органо-борные соединения могут быть чувствительны к свету.

*Поэтапная технология производства.*

*Расчет сырья и подготовка.*

Используется эквимолярное соотношение фенилборной кислоты и моноэтаноламина.

*Молярные массы:*

Фенилборная кислота ($C_6H_5B(OH)_2$) = 121,94 г/моль

Моноэтаноламин (МЭА) = 61,08 г/моль

*Расчет на 100 кг 10 % водного раствора:*

Масса сухого моноэтаноламинфенилбората = 10 кг.

Масса фенилборной кислоты: (121,94 / (121,94+61,08)) х 10 кг = (121,94 / 183,02) х 10 ≈ 6,66 кг;

Масса МЭА: (61,08 / 183,02) х 10 ≈ 3,34 кг;

Масса воды в товарном растворе: 90 кг.

*Синтез моноэтаноламинфенилбората в воде.*

При перемешивании загружают рассчитанное количество воды и медленно, при постоянном перемешивании, начинают добавлять моноэтаноламин. Затем небольшими порциями при постоянном помешивании добавляют фенилборную кислоту. Температуру поддерживают в диапазоне 55 – 65 °С. Контроль ведут по полному исчезновению твердой фазы (фенилборной кислоты) и стабилизации pH. Горячий раствор пропускают через фильтр-пресс для удаления возможных следов нерастворимых примесей или продуктов побочных реакций. Реакционную массу

охлаждают до 20 – 25 °С. При необходимости корректируют pH в слабощелочную область (7,5 - 8,5) добавлением следовых количеств МЭА.

*Контроль качества и фасовка.*

*Внешний вид.* Прозрачная или слабо опалесцирующая жидкость от бесцветной до светло-желтой.

Содержание активного вещества – (10 ± 1) %.

pH: 7,5 – 8,5.

Плотность ~1,01 – 1,03 г/см³.

Растворимость: 10 г на 100 г воды, без расслоения.

*Фасовка.* Продукт разливают в светозащитную тару (например, канистры из темного полиэтилена).

*Инструкция по применению.*

*Подготовка.* Древесина должна быть сухой (влажность до 20 %), очищенной.

*Нанесение.* Состав наносят кистью, распылителем или методом вымачивания. Из-за невысокой концентрации и органической природы для глубокой пропитки может потребоваться многократная обработка или длительное вымачивание.

*Расход.* Для эффективной биозащиты рекомендуется обеспечивать расход 320 г/м² 10 %-ного раствора. Огнезащитный эффект будет вспомогательным и может не достигать нормируемых групп по ГОСТ.

*Сушка.* Сушка при комнатной температуре в течение 24 – 48 часов.

*Меры предосторожности, хранение и утилизация.*

Фенилборная кислота и ее производные могут обладать более высокой токсичностью, чем неорганические бораты. Обязательна работа в вытяжном шкафу.

*Меры безопасности.* Полный комплект СИЗ: химические перчатки, защитные очки, лицевой щиток, респиратор с фильтром для органических паров и пыли, защитная одежда.

*Хранение.* В герметичной, светонепроницаемой таре в прохладном месте (+10 ... +25 °С). Срок хранения – 6 месяцев из-за возможной нестабильности водного раствора органо-борного комплекса.

*Утилизация.* Как опасные химические отходы. Сжигание в специализиро-

ванных установках с очисткой дымовых газов.

*Область применения.* Специализированная биозащита ценных деревянных конструкций, предметов искусства, исторических построек, где приоритетом является максимальная эффективность против биопоражений при допустимости более высокой стоимости и менее выраженной огнезащиты. Не рекомендуется как основной огнезащитный состав для несущих конструкций.

**Технология производства био-, огнезащитного состава «АФБ+»**

Данная технология описывает производство низкоконцентрированного водного раствора диэтаноламинфенилбората (ДЭАФБ), предназначенного для профилактической обработки и поверхностной защиты материалов. Состав сочетает биоцидные свойства фенилборного фрагмента с улучшенными смачивающими и фиксирующими свойствами, обеспечиваемыми диэтаноламином.

Активное вещество диэтаноламинфенилборат (ДЭАФБ), комплекс, образующийся в реакции кислотно-основного взаимодействия между фенилборной кислотой и диэтаноламином (ДЭА) в соотношении 1:1. Бор в составе МЭАФБ нарушает метаболические процессы в клетках грибов и насекомых. Фенильная группа обладает собственным токсическим эффектом, повышающим общую биоцидную активность и расширяющим спектр действия. Состав эффективен против плесневых, деревоокрашивающих и, в меньшей степени, дереворазрушающих грибов, а также против насекомых-древоточцев на личиночной стадии. ДЭА выступает как транспортный агент, улучшающий смачивание и проникновение в материал благодаря поверхностно-активным свойствам.

При нагревании фенилборный комплекс может способствовать процессам обугливания и образованию защитного коксового слоя, но из-за низкой концентрации активного вещества (5 %) и его органической природы состав не обеспечивает достижения нормируемых групп огнезащитной эффективности (I или II) по ГОСТ. Его следует рассматривать как состав, снижающий распространение пламени.

*Преимущества.* Относительно низкая стоимость конечного продукта (за счет малой концентрации), хорошая проникающая способность, удобство приготовления и нанесения, экологическая безопасность водной основы.

*Недостатки.* Слабая огнезащита.

*Сырье и реагенты:*

1. Фенилборная кислота ($C_6H_5B(OH)_2$), чистота ≥ 97 %. Белый кристаллический порошок.

2. Диэтаноламин (ДЭА) ($(HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_2NH$), технический ≥ 85 %, но предпочтительно выше. Вязкая гигроскопичная жидкость.

3. Вода деионизированная – для разбавления до товарной концентрации.

*Оборудование:*

1. Реактор стеклянный или эмалированный реактор объемом, соответствующим масштабу (например, 200 – 500 л), с якорной мешалкой, паровой/водяной рубашкой, термометром и обратным холодильником.

2. Дозирующее оборудование: весы, мерные емкости, насос для ДЭА.

3. Фильтрационное оборудование: фильтр-мешок или камерный фильтр-пресс с тканью (лавсан, полипропилен) для очистки конечного раствора.

4. Емкость для разбавления и гомогенизации (может быть тот же реактор после очистки).

5. Тара для готовой продукции: полиэтиленовые канистры (20 – 30 л) или бочки (200 л).

*Поэтапная технология производства.*

*Расчет сырья и подготовка.*

Фенилборная кислота ($C_6H_5B(OH)_2$) и диэтаноламин ($(HOCH_2CH_2)_2NH$) смешиваются в эквимолярных соотношениях.

*Молярные массы:*

Фенилборная кислота: 121,94 г/моль;

Диэтаноламин: 105,14 г/моль.

Расчет на 100 кг 5 %-ного товарного раствора:

Масса активного вещества (диэтаноламинфенилбората) = 5 кг.

Масса фенилборной кислоты: (121,94 / (121,94 + 105,14)) х 50 кг = (121,94 / 227,08) х 5 ≈ 2,68кг

Масса 100 % ДЭА: (105,14 / 227,08) х 50 ≈ 2,31 кг.

С учетом технического ДЭА (85 %): 23,15 / 0,85 ≈ 2,72 кг.

Масса воды для товарного раствора: 100 кг – 5 кг = 95 кг.

*Синтез диэтаноламинфенилбората в воде.*

В реактор загружают расчетное количество воды и диэтаноламина. Включают мешалку. Нагревают смесь до 50 – 60 °С. При постоянном перемешивании начинают постепенно засыпать фенилборную кислоту. Добавление ведут порциями для контроля температуры и предотвращения комкования. Температура не должна превышать 70 °С. О завершении реакции судят по прозрачности реакционной массы. Дают раствору остыть до 40 – 50 °С. Перемешивают в течение 60 – 90 минут до получения однородного раствора.

Раствор пропускают через фильтр для удаления возможных механических примесей, следов нерастворившихся частиц или продуктов побочных реакций. Проверяют pH (должен быть в диапазоне 8,0 – 9,5), плотность. При необходимости доводят водой до точной концентрации 5 %.

*Контроль качества.*

Внешний вид: прозрачная, бесцветная или светло-желтая жидкость без видимых включений.

Массовая доля активного вещества: (5,0 ± 0,5) %.

pH: 8,0–9,5.

Плотность при 20 °С: 1,00 – 1,02 г/см³.

*Фасовка.* Готовый состав разливают в тару, герметично укупоривают и маркируют.

*Инструкция по применению.*

*Подготовка.* Поверхность древесины должна быть чистой, сухой (влажность не более 25 %), без старых покрытий.

*Применение.* Состав наносят кистью, валиком или распылением в 1 – 2 слоя. Интервал между слоями – 1 – 2 часа.

*Расход.* Рекомендуемый расход товарного состава: 250 – 300 г/м². Это обеспечит нанесение 10 – 15 г/м² активного вещества, что достаточно для профилактической защиты от плесени и синевы в неэкстремальных условиях.

*Сушка.* Естественная сушка при температуре не ниже +10 °С и хорошей вентиляции в течение 24 часов.

*Меры предосторожности, хранение и утилизация.*

*Безопасность.* Диэтаноламин – вещество 3-го класса опасности, раздражает кожу и слизистые. Фенилборная кислота – умеренно токсична. Работы проводить

в проветриваемом помещении, использовать СИЗ: очки, перчатки, фартук.

*Хранение.* Хранить в плотно закрытой таре в крытых складских помещениях при температуре от +5 до +30 °С. Срок годности – 12 месяцев. При хранении возможно незначительное изменение цвета (пожелтение), не влияющее на свойства.

*Утилизация.* Остатки состава и промывочные воды нейтрализуют и утилизируют в соответствии с местными природоохранными нормативами.

*Область применения.* Профилактическая обработка пиломатериалов (обрезная доска, брус) от синевы и плесени при хранении и транспортировке. Защита внутренних деревянных конструкций в условиях нормальной влажности (обрешетка, черновые полы). Не предназначен для защиты конструкций, подверженных прямому воздействию осадков, грунта или для достижения нормативных показателей огнезащиты.

Таким образом, проведенные исследования и разработки в рамках данного раздела позволили создать научно-технологический фундамент для модернизации производства защитных средств нового поколения для лигноцеллюлозных строительных материалов (ЛЦСМ).

**Основные научно-технические результаты раздела.**

1. Разработана и обоснована концепция создания двухкомпонентных защитных систем, основанная на разделении функций и синергетическом взаимодействии компонентов. На примере системы водный раствор диметилфосфита (ДМФ) / водный раствор полиметилсиликоната натрия (ПМСН) продемонстрирован механизм последовательной импрегнации: первый компонент обеспечивает глубокое проникновение био- и огнезащитного агента, а второй – формирование невыщелачиваемого силикатно-полимерного гидрофобного барьера, фиксирующего активные вещества и повышающего долговечность защиты.

2. Созданы и оптимизированы рецептуры и технологические режимы получения однокомпонентных водоразбавляемых огнебиозащитных составов на основе комплексов бора с аминоспиртами. Установлено, что составы на основе моно- и диэтаноламинборатов (в концентрациях 30 – 50 %) сочетают высокую эффективность, технологичность и относительную экологическую безопасность, являясь перспективной заменой традиционным, но легко вымываемым минеральным боратам.

3. Исследована принципиальная возможность синтеза и применения боразотных соединений (фенилборатов моно- и диэтаноламина). Показано, что введение ароматического фрагмента позволяет целенаправленно модифицировать свойства комплексов, потенциально повышая их биоцидную активность и устойчивость к вымыванию, что открывает путь к созданию специализированных составов для защиты ответственных конструкций.

4. Для всех разработанных составов сформулированы детальные технологические регламенты производства, охватывающие:

- Расчёт стехиометрических и материальных балансов.
- Выбор и обоснование типа основного оборудования (реакторы, смесители, фильтры).
- Оптимизацию режимных параметров (температура, скорость перемешивания, порядок смешения компонентов) с учётом экзотермичности ключевых реакций.
- Разработанные системы контроля качества готовой продукции по физико-химическим показателям (концентрация, плотность, pH, вязкость).

5. Определены чёткие рекомендации по применению, включая методы нанесения (кисть, окунание, вакуум-давление), нормы расхода для достижения требуемых классов защиты и режимы сушки/отверждения, обеспечивающие максимальную эффективность.

Теоретическая и практическая значимость проведённых разработок заключается в следующем:

- Научная новизна состоит в системном подходе к проектированию защитных составов для ЛЦСМ на основе ЭОС, где свойства конечного материала программируются на молекулярном и технологическом уровнях через подбор лигандов (аминоспирты, силиконаты) и режимов обработки.
- Технологическое преимущество разработанных схем – их гибкость и адаптивность. Предложены как простые однокомпонентные растворы для массового применения, так и сложные двухкомпонентные системы для материалов, эксплуатирующихся в жёстких условиях.
- Экономический эффект достигается за счёт использования доступного

отечественного сырья, сокращения стадий производства и возможности интеграции в существующие технологические линии деревообработки и производства плитных материалов.

• Экологический аспект обеспечен ориентацией на водные дисперсии и растворы, что минимизирует выбросы летучих органических соединений (ЛОС) на стадиях производства и применения, повышая безопасность труда и экологичность конечной продукции.

Таким образом, раздел представляет собой законченный комплекс технологических решений, обеспечивающих переход от лабораторных исследований ЭОС к их промышленному использованию в качестве основы для эффективных, конкурентоспособных и экологически приемлемых защитных средств для ЛЦСМ. Полученные результаты являются основой для технико-экономического обоснования и последующего внедрения данных технологий в реальный сектор производства строительных материалов.

## 7.2 Технологические особенности производства биостойких ЛЦСМ повышенной термостойкости с использованием элементоорганических модификаторов

Производство ЛЦСМ с комплексом специальных свойств (гидрофобность, биостойкость, термостойкость) на основе ЭОС представляет собой не простую пропитку, а химико-технологический процесс модифицирования, направленный на формирование новых ковалентных и координационных связей между модификатором и структурными компонентами материала (целлюлозой, лигнином, гемицеллюлозами). Это определяет ряд ключевых технологических особенностей.

**1. Общий принцип и отличия от традиционных методов.**

Традиционные защитные составы (солевые антипирены, пленкообразователи) часто работают по принципу барьерного покрытия или физического заполнения пор. Технология с ЭОС основана на химической фиксации активных групп в материале, что обеспечивает:

- невыщелачиваемость защитных свойств;
- сохраняемость объема и минимальное влияние на гигроскопические де-

формации;

- долговечность без потери эффективности.

**2. Последовательность и особенности основных технологических стадий.**

**Стадия 1.** Подготовка сырья (ЛЦСМ).

*Контроль влажности.* Оптимальная влажность заготовок перед модифицированием – 8 – 12 %. Высокая влажность (>20 %) блокирует доступ реагентов к активным центрам и может привести к преждевременной гидролизной полимеризации некоторых ЭОС (например, алкоксисиланов) прямо в порах, вызывая их закупорку и неравномерность пропитки.

*Механическая обработка.* Требуется свежеобработанная поверхность (шлифовка, торцевание) для удаления обугленных или загрязненных слоев, препятствующих адсорбции и реакции.

*Предварительная термообработка* (опционально). Слабый пиролиз (160-180°C) может повысить реакционную способность лигнина, создавая дополнительные активные центры для связывания с ЭОС.

**Стадия 2.** Приготовление рабочих растворов ЭОС.

*Концентрация.* Подбирается под конкретную задачу. Для глубокой огнебиозащиты – 10 – 50 %, для поверхностной гидрофобизации – 5 – 10 %.

*Растворитель.* Вода, органические растворители (гексан, четыреххлористый углерод, этанол, изопропанол) или их смеси. Выбор определяет:

✓ Глубину проникновения. Спирты обеспечивают более глубокую пропитку за счет снижения поверхностного натяжения.

✓ Скорость модифицирования. Для алкоксисиланов вода – необходимый компонент для активации, но её избыток в растворе может привести к быстрой полимеризации до нанесения.

*Стабилизация раствора.* Для реакционноспособных ЭОС (например, силанов) срок жизни рабочего раствора ограничен часами. Требуется использование ингибиторов полимеризации, контроль температуры и pH.

**Стадия 3.** *Пропитка.*

*Способ нанесения.*

✓ Глубокая пропитка (автоклавная, "вакуум-давление-вакуум"). Наиболее

эффективный метод для несущих конструкций. Цикл: Вакуум (удаление воздуха из пор) → Заполнение раствором ЭОС под давлением (6 – 12 атм) → Вакуум (удаление излишков раствора). Обеспечивает пропитку на всю толщину.

✓ Погружение (вымачивание). Для материалов малого сечения (шпон, щепа, волокно). Длительность – от нескольких минут до часов.

✓ Поверхностное нанесение (кисть, распыление, вальцы). Для плитных материалов (ДСП, OSB) или готовых изделий. Требует последующей выдержки для миграции раствора вглубь.

На этой стадии происходит в основном физическая сорбция молекул ЭОС на внутренней поверхности пор и капилляров. Химические реакции идут в основном на следующей стадии.

**Стадия 4.** *Предварительная сушка.*

*Цель* – удалить избыток растворителя, не «запечатав» модификатор у поверхности, и дать ему возможность равномерно распределиться по капиллярной системе.

*Режим.* Мягкий температурный режим (40 – 60 °С) при интенсивной вентиляции. Резкий нагрев приведет к испарению растворителя с образованием концентрированной корки на поверхности.

**Стадия 5.** *Химическое модифицирование.*

На этой стадии происходит ковалентное связывание ЭОС с ЛЦСМ.

*Условия, инициирующие реакции* (температура, катализаторы, влага).

Для фосфорорганических соединений реакции взаимодействия с компонентами ЛУК ускоряются при нагреве до 100 °С. Происходит реакция этерификации с гидроксильными группами целлюлозы, поликонденсация с образованием сетчатых полифосфонатных структур внутри материала.

Для кремнийорганических соединений (силаны, силоксаны, силиконаты). Реакция проходит в два этапа: 1) Гидролиз (требует атмосферной или технологической влажности); 2) Конденсация с образованием Si-O-Si и Si-O-C(древесина) связей. Катализаторами выступают тепло (80 – 120 °С) и амины или оловоорганические соединения.

Для боразотных соединений. Фиксация происходит за счет образования координационных связей с гидроксилами целлюлозы и лигнина (наиболее быстро

при нагреве 90 – 110 °С).

*Технологическое оформление.* Конвекционные или ИК-сушильные камеры с точным контролем температуры по зонам. Цикл отверждения может занимать от 30 минут до нескольких часов.

**Стадия 6.** *Финальная обработка и кондиционирование.*

*Охлаждение и выдержка.* Материал выдерживается при комнатной температуре 24 – 48 часов для завершения медленных химических процессов и релаксации напряжений.

*Удаление побочных продуктов.* При необходимости – отмывка или нейтрализация летучих побочных продуктов реакций (спирты, амины).

*Контроль качества.* Проверка на равномерность пропитки, степень фиксации (тест на выщелачивание), основные целевые свойства (водопоглощение, горючесть, биостойкость).

**3. Технологические проблемы и способы их решения.**

1. Равномерность распределения модификатора. Решается оптимизацией циклов пропитки и сушки, использованием ПАВ, предварительной дегазацией сырья.

2. Контроль глубины химических превращений. Недоотверждение ведет к миграции и выпотеванию модификатора, переотверждение – к деградации целлюлозы. Контроль ведется через прецизионное управление температурно-влажностными параметрами на стадии 5.

3. Коррозионная активность. Некоторые ЭОС и их побочные продукты (кислоты, амины) агрессивны к металлам оборудования. Требуется применение стойких материалов (нержавеющая сталь, полимерные покрытия) для контактных частей.

4. Пожаровзрывобезопасность. Работа с органическими растворителями требует соответствующего класса взрывозащиты оборудования и вентиляции.

5. Совместимость с последующими стадиями. Модифицированный материал должен сохранять способность к склеиванию, окрашиванию. Это требует подбора специальных клеевых систем и грунтовок, совместимых с химически измененной поверхностью.

**4. Экологические и экономические аспекты технологии.**

Современные тренды ведут к минимизации органических растворителей, использованию водных систем, разработке ЭОС на основе биоресурсов (например, растительных масел).

*Рециркуляция растворов.* Организация замкнутых циклов пропитки с возвратом и коррекцией рабочих растворов для снижения расхода реагентов и уменьшения стоков.

*Энергоэффективность.* Основной расход энергии – на стадиях сушки и отверждения. Применение конденсационных сушильных камер, рекуператоров тепла, СВЧ-подогрева критически важно для рентабельности.

**Вывод.** Технология получения модифицированных ЭОС ЛЦСМ представляет собой сложный, многостадийный, но управляемый процесс, где конечные свойства материала закладываются не только рецептурой, но и строгим соблюдением технологического режима на каждой стадии. Ее успешная реализация требует глубокого понимания химии ЭОС, процессов переноса модификаторов в пористой среде и термодинамики отверждения.

## 7.3 Модернизация технологии производства биостойких композиционных материалов на основе модифицированного недревесного растительного сырья

Данная технология описывает процесс создания современного экологичного теплоизоляционного материала с повышенной биостойкостью, основанного на использовании растительного сырья (пористых стеблей борщевика Сосновского – БС) и элементоорганического модификатора в сочетании с полимерной матрицей.

**Принцип действия и синергия компонентов.**

Сырье – борщевик Сосновского (БС). Полые, трубчатые стебли БС обладают низкой плотностью и естественными теплоизоляционными свойствами. Их использование решает проблему утилизации опасного инвазивного растения и создает ресурсную базу.

Модификатор (30 %-ный водный раствор МЭАБ). Моноэтаноламинборат выполняет ключевую функцию импрегнанта-антисептика. Боразотный комплекс в целом эффективно подавляет развитие плесневых, дереворазрушающих грибов,

водорослей и насекомых в целлюлозной основе материала. Повышает стойкость к воспламенению, способствуя обугливанию. Снижает водопоглощение ЛЦСМ, стабилизируя геометрию изделия.

Полиуретановое связующее (ПУ). Формирует легкую, эластичную, но прочную пространственную полимерную матрицу, которая связывает отдельные частицы и волокна БС в монолитную плиту; дополнительно снижает водопоглощение и паропроницаемость; не является питательной средой для микроорганизмов.

Синергия компонентов заключается в следующем. МЭАБ защищает органический наполнитель (БС) от биодеградации, а ПУ-матрица фиксирует модифицированное волокно, обеспечивая долговечность и стабильность эксплуатационных характеристик.

**Технологические этапы создания биостойкого теплоизоляционного материала на основе модифицированного БС и ПУ связующего** (рисунок 7.4)**.**

I. Подготовительная стадия: производство и подготовка наполнителя.

*Изготовление щепы и ее хранение.* Стебли БС очищают от листьев и соцветий, измельчают на рубительной машине до щепы размером 30 – 50 мм. Щепа хранится под навесом для стабилизации влажности.

*Сортировка.* Щепу просеивают для удаления пыли, мелкой фракции и случайных примесей.

*Изготовление стружки.* Отсортированную щепу перерабатывают на стружечных станках или дефибраторах для получения игольчатой или чешуйчатой стружки (длина 1 – 10 мм, толщина 3 – 7 мм). Цель – увеличить удельную поверхность для лучшей пропитки и сцепления со связующим.

*Сушка.* Стружку сушат в барабанной или ленточной сушилке до влажности 5 – 8 %. Низкая влажность необходима для эффективного проникновения водного раствора МЭАБ в следующем этапе и правильной реакции изоцианатного компонента ПУ-связующего (изоцианат бурно реагирует с водой).

II. Стадия модифицирование наполнителя (БС) 30 %-ным раствором МЭАБ.

*Приготовление раствора.* Рабочий раствор готовят растворением моноэтаноламина и борной кислоты в теплой (40 – 50 °С) деионизированной воде до концентрации 30 % по активному веществу (МЭАБ).

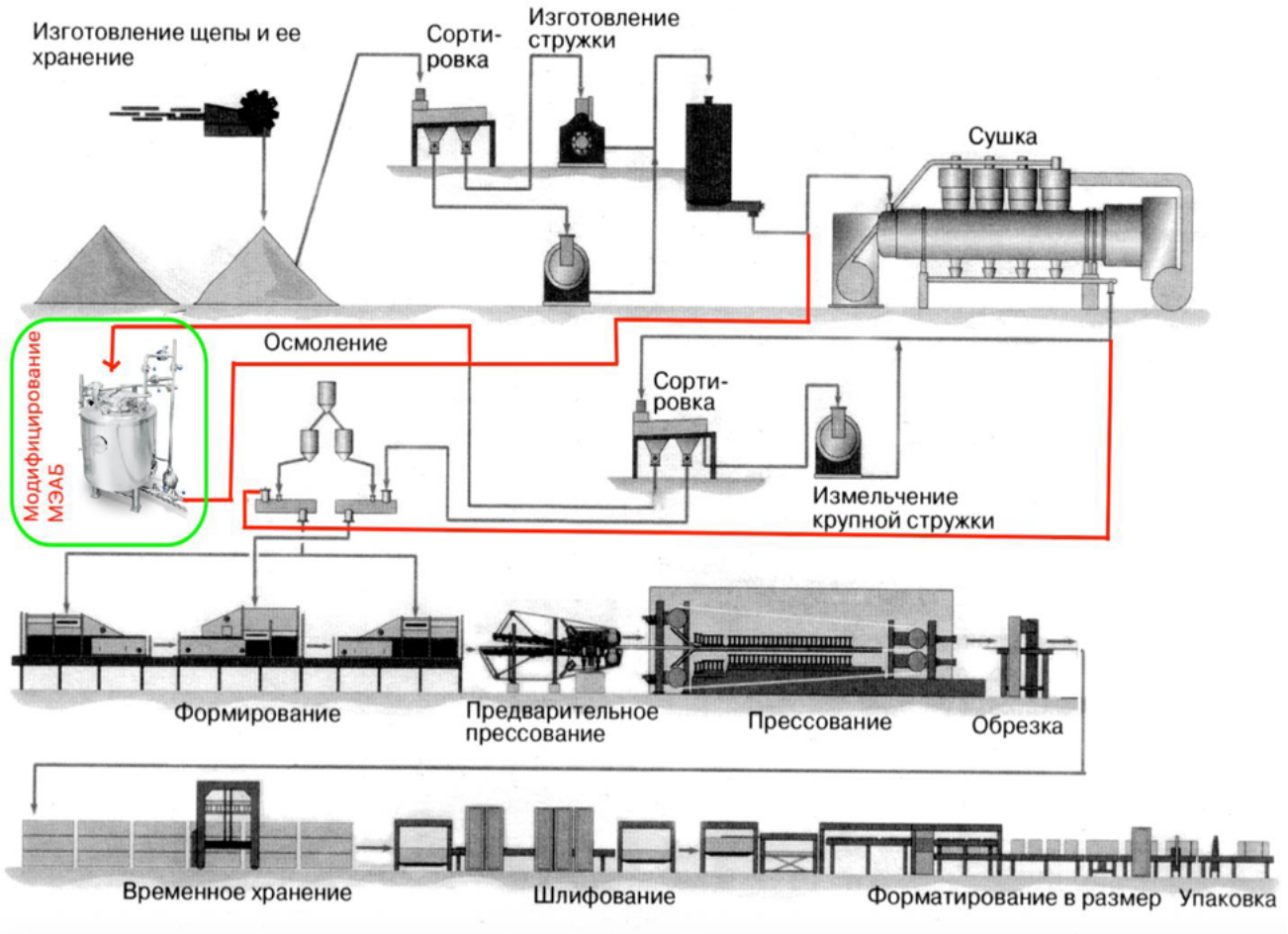



**Рисунок 7.4 –** Технологическая схема производства биостойких теплоизоляционных плитных материалов на основе модифицированного МЭАБ недревесного растительного сырья и ПУ связующего

*Процесс пропитки.* Высушенную стружку БС загружают в смеситель принудительного действия (например, лопастной). Рассчитанное количество 30 %-ного раствора МЭАБ распыляют под давлением на перемешивающуюся массу. Расход раствора: 100 – 150 кг на 1 м³ стружки (обеспечивает привес по сухому веществу 30 – 45 кг/м³).

*Выдержка и гомогенизация.* Перемешивание продолжают 10 – 15 минут для равномерного распределения. Массу выдерживают 1 – 2 часа для начальной сорбции.

Промежуточная сушка. Модифицированную стружку досушивают до влажности не более 12 % для удаления избыточной воды. Это критически важно для последующей реакции с полиуретановым связующим.

III. Стадия формирования плиты. Осмоление.

*Приготовление связующего.* Используется двухкомпонентное полиуретановое связующее. Компонент А – полиол (часто на основе полиэфиров), Компонент Б – полиизоцианат. Компоненты смешиваются в строгом массовом соотношении, указанном поставщиком (типично 100:120 по полиолу к изоцианату), непосредственно перед нанесением.

*Нанесение.* Модифицированную и подсушенную стружку БС вновь загружают в высокоскоростной смеситель. Расплавленное или жидкое ПУ-связующее впрыскивается в поток стружки через форсунки. Дозировка связующего 8 – 12 % от массы абсолютно сухой стружки.

*Смешение.* Интенсивное перемешивание в течение 2 – 3 минут обеспечивает полное обволакивание каждой частицы.

*Сортировка.* Осмоленная стружка может проходить через вибросито для удаления сгустков связующего и дополнительного распределения.

*Измельчение крупной стружки.* Крупные агломераты дробятся на легкой дробилке для получения однородной формовочной массы.

*Формирование ковра.* Осмоленная масса выгружается на формовочную машину, где распределяется по ширине и формируется непрерывный первичный ковер заданной толщины. Используется метод воздушного или механического распределения.

IV. Стадия отверждения и отделки

*Предварительное прессование.* Ковер проходит через холодный пресс-подпрессовщик для уплотнения и придания транспортной прочности перед главным прессом.

*Прессование (горячее).* Ключевой этап полимеризации. Ковер поступает в многоэтажный гидравлический пресс с нагреваемыми плитами.

Температура: 160 – 180 °С.

Давление: 20 кПа.

Время выдержки 30 – 90 секунд на мм толщины плиты (зависит от рецептуры ПУ). Под действием тепла происходит реакция полимеризации (отверждения) полиуретана с образованием прочной сшитой структуры, прочно связывающей стружку.

*Обрезка.* Бесконечная лента выпрессованного материала обрезается по

длине на форматно-раскроечном станке.

*Временное хранение (технологическая выдержка).* Плиты укладываются в пакеты на 12 – 24 часа для завершения остаточных реакций отверждения и стабилизации (нормализации) влажности.

*Шлифование.* Плиты калибруются по толщине на широколенточном шлифовальном станке для получения идеально ровных и параллельных поверхностей.

*Форматирование в размер.* Плиты раскраиваются на торцовочных пилах по заданным длине и ширине.

*Упаковка.* Готовые плиты пакуются в термоусадочную пленку или стрейч-пленку для защиты от влаги и загрязнения.

**Технологические особенности и контроль.**

*Контроль влажности.* На трех стадиях – перед модифицированием (5 – 8 %), перед осмолением (не >12 %), после прессования (6 – 9 %).

*Безопасность* при работе с МЭАБ: использование СИЗ, местная вентиляция; щелочной раствор требует коррозионно-стойкого оборудования.

*Точность дозирования ПУ.* Строгий контроль соотношения полиол/изоцианат, температуры компонентов и времени жизни смеси. Нарушение ведет к неполному отверждению или хрупкости плиты.

*Пожаровзрывобезопасность.* Пыль стружки БС и пары растворителей (если ПУ на растворителе) – источники риска. Требуется взрывозащищенное электрооборудование и аспирация.

**Ожидаемые свойства конечного продукта**

Плотность: 80 – 150 кг/м³ (легкий теплоизолятор).

Коэффициент теплопроводности (λ): 0,038 – 0,045 Вт/(м·К).

Биостойкость: относится к группе «стойкие» по ГОСТ (устойчивость к поражению грибами не менее IV группы).

Водопоглощение: не более 15 – 20 % по объему за 24 часа (благодаря ПУ-матрице и МЭАБ).

Прочность на сжатие (при 10 % деформации): 0,05 – 0,15 МПа.

Группа горючести: Г3 – Г4 (трудногорючий / горючий), может быть улучшена введением дополнительных антипиренов в ПУ-систему или в раствор МЭАБ.

Предложенная технология представляет собой комплексное решение по переработке проблемного растительного сырья в высокотехнологичный строительный материал с заданным комплексом эксплуатационных свойств, основанное на принципах химической модификации и полимерного связывания.

Таким образом, адекватность и универсальность разработанных принципов повышения эффективности модифицирования и возможности их применения для широкого спектра материалов на основе растительного сырья и ЭОС (рисунок 7.5) подтверждена опытным путем на:

**Рисунок 7.5** – Подтверждение универсальности разработанных принципов

– целлюлозе, как некой модельной системе, которая является основным, но наименее реакционноспособным компонентом, содержащимся во всех растительных клетках;

– на древесине сосны, которая наиболее широко используется в деревянном домостроении; характеризуется высоким содержанием экстрактивных веществ, что затрудняет процесс химического модифицирования в отличие от лиственной древесины;

– на недревесном растительном сырье, в качестве которого использовали инвазивный вид борщевика Сосновского, представляющего собой экологическую угрозу для центральной России.

А также адекватность принципов продемонстрирована за счет применения различных классах ЭО модификаторов.

## 7.4 Технико-экономическое обоснование эффективности ЛЦСМ, модифицированных элементорганическими соединениями

Разработка и внедрение ЛЦСМ, модифицированных ЭОС, для придания им улучшенных эксплуатационных свойств (огнестойкость, биостойкость, гидрофобность, прочность) направлена на создание конкурентоспособных, экологичных и высокотехнологичных материалов для строительной индустрии с высокой экономической эффективностью и рыночным потенциалом.

*Описание продукта и технологии*.

*Базовый материал:* древесина строительных конструкций (чаще хвойных пород), лигноцеллюлозные отходы (опилки, стружка, щепа, костра льна/конопли) или биомасса инвазивных растений (БС).

*Модификаторы:* элементорганические соединения (ЭОС) на основе кремния (силаны, силоксаны), фосфора (фосфонаты, фосфаты), бора и азота (боразотные соединения) или их комбинации.

*Технология:* пропитка сырья растворами ЭОС или введение модификаторов в связующее (смолу) на стадии формирования плиты/композита с последующим отверждением (термообработка, катализ).

*Ключевые улучшения свойств.*

*Огнестойкость:* ЭОС (особенно P, N, B, Si) способствуют образованию защитного коксового слоя или выделяют негорючие газы, повышая предел огнестойкости материала.

*Биостойкость:* ЭОС создают барьер для влаги и делают материал непривлекательным/токсичным для грибков и насекомых, увеличивая срок службы.

*Гидрофобность:* кремнийорганические ЭОС придают материалу водоотталкивающие свойства, снижая водопоглощение и разбухание.

*Прочностные характеристики:* некоторые ЭОС (силаны) улучшают адгезию между древесными частицами и связующим, повышая прочность на изгиб и модуль упругости.

*Долговечность:* комплексное улучшение свойств значительно продлевает срок службы материалов в неблагоприятных условиях.

*Экологичность:* использование возобновляемого сырья; возможность создания биоразлагаемых композитов.

*Анализ рынка.*

*Потребность.* Растущий спрос на: огнестойкие материалы (строительные нормы, безопасность); долговечные и влагостойкие материалы; экологичные и «зеленые» строительные решения (сертификация LEED/BREEAM). Материалы для реконструкции и санации.

*Целевые сегменты:* производство огнестойких перегородок, кровельных материалов, фасадных систем, мебели для общественных мест, напольных покрытий, тары, садово-парковых конструкций.

*Конкуренты:* традиционные древесные плиты (низкие показатели огне/биостойкости), материалы с галогенсодержащими антипиренами (экологические риски), минераловатные плиты (огнезащита, но другие свойства), импортные дорогие модифицированные плиты.

*Преимущества:* уникальное сочетание свойств, экологичность (при правильном подборе ЭОС), использование местного возобновляемого сырья, потенциально конкурентная цена при массовом производстве.

*Техническая осуществимость.*

*Сырьевая база.* Обилие лигноцеллюлозных отходов (лесо-промышленный комплекс (ЛПК), сельское хозяйство). ЭОС – доступны на химическом рынке, возможно локальное производство ключевых модификаторов.

*Технология.* Основные процессы (измельчение, сушка, смешение, формование, прессование) хорошо отработаны в производстве ДСП/ДВП. Модифицирование ЭОС требует интеграции стадий пропитки или точного дозирования в связующее, что технически реализуемо.

*Оборудование.* Может быть адаптировано существующее оборудование деревообрабатывающих комбинатов с добавлением узлов для обработки ЭОС (дозаторы, смесители, возможно, камеры пропитки). Требуется контроль качества на выходе.

*Персонал.* Требуются специалисты с опытом в композиционных материа-

лах, химической модификации полимеров/древесины, технологи деревообработки. Необходимо обучение.

*Расчет экономической эффективности модифицирования поверхности древесины сосны 50%-ным раствором МЭАБ (Ксилостат).*

*Определение необходимого расхода модификатора.*

Для достижения II группы огнезащитной эффективности (таблица 7.1) при поверхностной обработке сосны расход сухого вещества антипирена должен составлять не менее 50 – 80 г/м² (по данным производителей и ГОСТ). Принимаем среднее значение 65 г/м² сухого вещества.

**Таблица 7.1** – Исходные данные

| Параметр | Значение |
|---|---|
| Объект обработки | Поверхность древесины сосны, 100 м² |
| Модификатор | Ксилостат (50% водный раствор МЭАБ) |
| Стоимость модификатора | 200 руб./кг |
| Рыночная цена аналогов | 200 руб./кг |
| Требования по биостойкости | Высший класс (ГОСТ 9.048-89) |
| Требования по огнезащите | II группа (ГОСТ 16363-98) |
| Способ нанесения | Кисть/валик/распыление |

Расчет расхода 50% раствора:

65 г/м² сухого вещества соответствует:

65 х 2 = 130 г/м² раствора;

На 100 м² поверхности:

100 × 0,130 = 13 кг раствора;

С учетом технологических потерь (5% на разбрызгивание, остатки в таре):

13 × 1,05 = 13,65 кг раствора;

Для расчетов принимаем: 14 кг 50% раствора МЭАБ.

*Затраты на модифицирование.*

*Затраты на модификатор:*

Змод = 14 кг × 200 руб./кг = 2800 руб.

*Трудозатраты.*

Норма времени на обработку 100 м² вручную (кисть/валик) с подготовкой поверхности:

- Подготовка (очистка, обеспыливание): 2 часа
- Нанесение в 2 слоя (с промежуточной сушкой): 4 часа
- Уборка: 0,5 часа

Итого: 6,5 человеко-часов.

Стоимость 1 человеко-часа рабочего (средняя по РФ с отчислениями): 400 руб./час.

Зтруд = 6,5 × 400 = 2600 руб.

*Амортизация оборудования.*

Используемое оборудование: краскопульт (если распыление), ведра, валики. Принимаем условные затраты на износ и расходные материалы (малярный инструмент) – 200 руб.

*Прочие расходы.*

Защитная одежда, респиратор, перчатки, ветошь – 150 руб.

*Итого затраты на обработку 100 м²:*

Зобщ = 2800 + 2600 + 200 + 150 = 5750 руб.

*Экономическая эффективность.*

Стоимость обработки в пересчете на 1 м²:

5750 : 100 = 57,5 руб./м².

*Сравнение с рыночной ценой услуг.*

Средняя рыночная стоимость профессиональной огнебиозащитной обработки древесины в РФ:

- Обработка готовыми составами: 60 – 90 руб./м²
- Обработка с предварительной подготовкой: 80 – 120 руб./м²

Вывод: Затраты 57,5 руб./м² находятся ниже среднерыночных (экономия 20–40% по сравнению с заказом услуги).

*Эффект от повышения срока службы древесины.* Необработанная древесина сосны при эксплуатации в условиях умеренной влажности требует замены или ремонта через 5 – 7 лет из-за биопоражений. Модифицированная древесина служит 15 – 20 лет.

*Экономия на замене* (при цене древесины 15 000 руб./м³ и толщине доски 50

мм):

- Объем древесины на 100 м² поверхности (при толщине 50 мм): 100 × 0,05 = 5 м³;
- Стоимость древесины: 5 × 15000 = 75000 руб.

Увеличение срока службы с 6 до 18 лет дает экономию в виде одной замены за 18 лет (75000 руб.), что в пересчете на год дает 75000 / 18 = 4167 руб./год или за 18 лет – 75 000 руб. экономии.

*Чистый дисконтированный эффект* за 18 лет при ставке 5%:

NPV = 75000 / (1+0,05) × 18 – 5750 ≈ 75000 × 0,416 – 5750 = 31200 – 5750 = 25450 руб.

*Анализ чувствительности к цене модификатора.*

Как показывают данные таблицы 7.2 при увеличении цены МЭАБ до 300 руб./кг обработка древесины становится близкой к верхней границе рыночных цен, но все еще конкурентоспособна.

**Таблица 7.2** – Зависимость затрат на производство от стоимости МЭАБ

| Цена МЭАБ, руб./кг | Затраты на материал, руб. | Общие затраты, руб. | Себестоимость 1 м², руб. |
|---|---|---|---|
| 150 | 2 100 | 5 050 | 50,5 |
| 200 | 2 800 | 5 750 | 57,5 |
| 250 | 3 500 | 6 450 | 64,5 |
| 300 | 4 200 | 7 150 | 71,5 |

Таким образом, модифицирование 100 м² поверхности древесины сосны 50% раствором МЭАБ (Ксилостат) экономически целесообразно:

- Затраты составляют 5 750 руб. (57,5 руб./м²).
- Это на 20–40% ниже среднерыночных цен на аналогичные услуги.
- Достигаются требуемые классы биостойкости и огнезащиты.

Долгосрочный экономический эффект от увеличения срока службы древесины составляет около 25 000 руб. в дисконтированном выражении за 18 лет.

*Анализ рисков и меры по их минимизации.*

*Технологические риски:* сложность подбора и стабилизации рецептур ЭОС.

Меры: тщательные НИОКР, пилотные испытания, сотрудничество с НИИ.

*Рыночные риски:* неприятие рынком новых материалов, конкуренция. Меры: активный маркетинг, демонстрация преимуществ, сертификация, работа с лидерами мнений (архитекторы, строители).

*Сырьевые риски:* зависимость от поставок и цен на ЭОС, колебания качества древесного сырья. Меры: долгосрочные контракты с поставщиками, диверсификация поставщиков ЭОС, создание собственного производства ключевых модификаторов, строгий входной контроль сырья.

*Финансовые риски:* высокие начальные затраты, задержки в выходе на рынок. Меры: поэтапное финансирование, поиск инвесторов/грантов, тщательное планирование денежных потоков.

*Экологические риски:* токсичность некоторых ЭОС или продуктов их разложения. Меры: приоритет биоразлагаемым и нетоксичным ЭОС (кремнийорганические, некоторые фосфорные, боразотные), экологический мониторинг, сертификация по «зеленым» стандартам.

*Нормативные риски:* сложность и стоимость сертификации (особенно по огнестойкости). Меры: раннее начало процесса сертификации, консультации с экспертами.

*Экологическая и социальная эффективность* заключаются в следующем.

- Утилизация отходов ЛПК и сельского хозяйства.
- Снижение потребления ископаемых ресурсов (по сравнению с пластиками, металлами).
- Потенциал для биоразложения (при правильном подборе компонентов).
- Снижение эмиссии формальдегида (если ЭОС частично замещают токсичные смолы).
- Повышение энергоэффективности зданий (долговечность материалов).
- Создание новых высокотехнологичных рабочих мест.
- Развитие регионов с наличием сырьевой базы (деревопереработка, сельхозпредприятия).
- Повышение пожарной безопасности зданий.
- Улучшение качества жилой среды (экологичные материалы).

*Заключение и рекомендации.*

Разработка и производство лигноцеллюлозных строительных материалов, модифицированных элементорганическими соединениями, является технически осуществимым и экономически перспективным проектом с высокой добавленной стоимостью.

- Ключевые аргументы в пользу эффективности заключаются в следующем. Уникальное сочетание свойств: огнестойкость + биостойкость + влагостойкость + прочность, недостижимое для традиционных плит. Рыночный спрос: четко выраженная потребность в безопасных, долговечных и экологичных материалах. Конкурентное преимущество: возможность занять нишу между дешевыми стандартными плитами и дорогими специализированными материалами. Экономика: премиальная цена, долгий срок службы, снижение эксплуатационных затрат у потребителя обеспечивают положительные финансовые показатели. Устойчивость: использование возобновляемого сырья, утилизация отходов, улучшение экологических показателей зданий.

## 7.5 Апробация и внедрение результатов исследования

Разработанные составы ЭОС были использованы для защиты деревянных элементов конструкций как при реставрации исторических объектов, это дом-музей Ф.И. Тютчева в усадьбе Мураново, музей архитектуры имени А.В. Щюсева в Москве, так и при ремонтных работах в физкультурно-оздоровительном комплексе конноспортивного клуба в Одинцовском районе Московской области (соответствующие акты см. в Приложении Г (рисунок 7.6).

На разработанные био-, огнезащитные составы на основе боразотных соединений «Ксилостат», «Ксилостат+» и «АФБ» получены патенты РФ (RU 2421327 C1, RU 2465129 C1 и RU 2552691 C1, соответственно). Составы «Ксилостат» и «Ксилостат+» были внедрены фирмой ООО «Технобалт Ltd» для био- и огнезащиты древесины строительных конструкций чердачного помещения (стойки, потолочные балки) культурно-спортивного комплекса во Всеволожском районе, Ленинградской области (Приложение Г), рисунок 7.6. С 12 по 15 мая 2015 г.

осуществлялась защитная обработка биоогнезащитным составом «АФБ» методом нанесения кистью древесины строительных конструкций чердачного помещения офисного здания общей площадью 50 м$^2$, расположенного по адресу: Брянская область, Выгоничский район, п. Пильшино, ул. Садовая, д.3А (Приложение Г).

**Рисунок 7.6** – Внедрение разработанных ЭОМ (некоторые примеры)

Опытно-промышленная апробация по производству биостойких теплоизоляционных плит на основе модифицированного недревесного растительного сырья и БАС была осуществлена на промышленном предприятии АО «Апрелевский завод теплоизделий» Московской области (Приложение Г) в цехе теплоизоляционных изделий. По разработанной технологии изготовлена опытно-промышленная партия биостойких теплоизоляционных плит размером 60×80×5 см на основе измельченных и модифицированных БАС стеблей борщевика Сосновского и полиуретанового связующего (рисунок 7.7).

Средняя плотность теплоизоляционных плит опытно-промышленного производства составила 185 – 195 кг/м$^3$, прочность при сжатии – 0,38 – 0,45 МПа, коэффициент теплопроводности 0,055 – 0,057 Вт/м·°С. Диапазон рабочих температур разработанных ТИМ составлял от – 25 до + 50 °С. Результаты испытаний показали 100 %-ную биостойкость теплоизоляционных плит на основе недревес-

ного РС, модифицированного МЭАТГБ и полиуретанового связующего.

**Рисунок 7.7** – Опытно-промышленная апробация модернизированной технологии производства биостойких теплоизоляционных материалов

Разработанный новый биостойкий теплоизоляционный материал рекомендован для тепловой изоляции стен, пола и потолков зданий различного функционального назначения. Учитывая, что разработанный материал имеет растительное происхождение и обладает 100 %-ной биостойскостью, он будет способствовать снижению выбросов парниковых газов при производстве, т.к. не требует высоких затрат энергии, обеспечивая при этом комфорт для пользователей помещений.

Экспериментальные исследования влияния модифицирования ЭОС на состав и свойства ЛЦСМ осуществлялись при подготовке выпускных квалификационных работ магистров по направлению 08.04.01 Строительство, профиль «Производство строительных материалов, изделий и конструкций»; при подготовке кандидатских диссертаций под непосредственным руководством Степиной И.В.:

1. Котляровой И.А., 2012 г., тема «Модификация целлюлозы и древесины функциональными боразотными соединениями» (специальность 05.17.06. – «Технология и переработка полимеров и композитов»);
2. Кляченковой О.А., 2016 г., тема «Повышение биостойкости и снижение горючести древесины путем ее модифицирования аминфенилборатами» (специальность 05.16.09 – «Материаловедение» (строительство));
3. Содомона М., 2024 г., тема «Биостойкий теплоизоляционный материал на основе модифицированного недревесного растительного сырья» (специаль-

ность 2.1.5 – «Строительные материалы и изделия»).

### 7.6 Финансовая поддержка диссертационного исследования

Актуальность, научная состоятельность и фундаментальность научного направления, развиваемого Степиной И.В., а также выполненной диссертационной работы подтверждается финансовой поддержкой в рамках финансируемых фундаментальных НИР из различных источников.

Комплексные исследования по: модифицированию ЛЦСМ фосфор- и кремнийорганическими соединениями, определению влияния предварительного фосфорилирования на эффективность модифицирования, изучению кинетики и механизмов силилирования целлюлозы и древесины, оценки термостойкости, огнезащитных и гидрофобных свойств модифицированных материалов; разработке принципов комплексной защиты ЛЦСМ: обоснование двухстадийного метода модифицирования ЛЦСМ ФОС и КОС; определение корреляции между структурой модификаторов, кинетическими параметрами модифицирования и эксплуатационными свойствами (биостойкость, огнезащита, гидрофобность); синтезу и применению боразотных соединений (БАС) для модифицирования ЛЦСМ: исследованию механизмов химического взаимодействия БАС с целлюлозой; анализу влияния модифицирования на степень кристалличности, надмолекулярную структуру и гидролитическую стабильность модифицированной целлюлозы; оценка биостойкости и термической устойчивости модифицированных ЛЦСМ; созданию композиционных материалов на основе модифицированного недревесного растительного сырья осуществлялись в течение продолжительного периода (2002–2025 гг.) при финансовой поддержке различных научных программ, грантов и хозяйственных договоров. Ниже представлена детализация источников финансирования в соответствии с этапами и направлениями выполненных работ.

Исследования в области модифицирования лигноцеллюлозных материалов (древесины) фосфор- и кремнийорганическими соединениями, включая экспериментальное изучение кинетики и механизмов силилирования целлюлозы, а также разработку принципов комплексной защиты древесины, были поддержаны в рамках выполнения хоздоговорных НИР на следующих исторических объектах:

- **Музей-усадьба «Мураново» имени Ф.И. Тютчева (2002–2003 гг.)** – в ходе реставрационных работ проводились исследования по подбору составов для консервации и защиты исторической древесины от биопоражений.
- **Музей-усадьба архитектора А.В. Щусева (2003–2004 гг.)** – выполнялись работы по оценке эффективности модифицирования древесины кремнийорганическими соединениями для повышения биостойкости и гидрофобности конструкций памятника деревянного зодчества.
- **Свято-Троицкая Сергиева Лавра (2004–2005 гг.)** – в рамках реставрационных работ проводились натурные испытания разработанных защитных составов на элементах кровельных конструкций.

Финансирование данных работ осуществлялось за счет средств заказчиков (музеев и религиозных организаций) в рамках договоров на выполнение научно-исследовательских и реставрационных работ.

Фундаментальные и прикладные исследования последних лет, включая:

- синтез и применение боразотных соединений (БАС) для модифицирования ЛЦСМ;
- исследование механизмов химического взаимодействия БАС с целлюлозой;
- анализ влияния модифицирования на степень кристалличности и надмолекулярную структуру целлюлозы;
- оценку биостойкости и термической устойчивости модифицированных материалов;
- создание композиционных материалов на основе модифицированного недревесного растительного сырья (в частности, стеблей борщевика Сосновского);

выполнялись при финансовой поддержке **Программы «ПРИОРИТЕТ-2030»** Национального исследовательского Московского государственного строительного университета (НИУ МГСУ).

Теоретическое обобщение результатов, разработка принципов комплексной защиты ЛЦСМ, определение корреляции между структурой модификаторов и эксплуатационными свойствами материалов, а также технико-экономическое обоснование разработанных технологий выполнялись в рамках **Государственных заданий № FZWN-2025-0006, № FZWN-2026-0006** Белгородского государствен-

ного технологического университета им. В.Г. Шухова (БГТУ им. В.Г. Шухова). Тематики государственных заданий связаны с разработкой принципов проектирования защитных составов и покрытий различной природы.

Таким образом, диссертационное исследование имеет длительную историю финансовой поддержки, что позволило последовательно пройти путь от прикладных реставрационных работ (2002–2005 гг.) до фундаментальных исследований в рамках государственных программ (2023–2026 гг.). Поддержка междисциплинарного исследования путем финансирования выполняемых работ из различных источников обеспечила комплексность и достоверность полученных результатов, их апробацию на реальных объектах, доведение до уровня технологических решений, готовых к внедрению, разработку фундаментальных положений и выявление закономерностей, обеспечивающий решение научной проблемы, связанной с отсутствием обобщенных принципов создания защитных средств на основе элементоорганических соединений (ЭОС), обеспечивающих повышение эксплуатационных свойств строительных материалов и изделий из древесины и другого сырья растительного происхождения.

## 7.7 Выводы к главе 7

Проведенные в рамках седьмой главы исследования и разработки позволили достичь основной цели – создать и всесторонне обосновать комплекс научно-технологических и экономических решений для модернизации производства ЛЦСМ с заданным комплексом эксплуатационных свойств. Полученные результаты формируют законченный инновационный цикл от фундаментальной идеи химического модифицирования до готовых к внедрению технологических регламентов и экономических моделей.

1. Разработаны и научно обоснованы принципиально новые рецептуры защитных составов на основе ЭОС. Впервые в контексте защиты ЛЦСМ предложена и реализована концепция двухкомпонентной синергетической системы (например, ДМФ + ПМСН), обеспечивающей последовательную импрегнацию с фиксацией. Параллельно создана линейка однокомпонентных водоразбавляемых огнебиозащитных составов на основе боразотных соединений (МЭАБ, ДЭАБ,

МЭАФБ, ДЭАФБ), отличающихся технологичностью и эффективностью. Для специализированных применений изучена возможность синтеза фенилборатов, демонстрирующих повышенную биоцидную активность. Все составы отличаются от традиционных аналогов невыщелываемостью и химической фиксацией в материале-субстрате.

2. Установлены и детализированы ключевые технологические особенности внедрения ЭОС в производство ЛЦСМ. Доказано, что эффективное модифицирование возможно только при комплексном управлении параметрами на всех стадиях: от подготовки сырья (контроль влажности, активация поверхности) до пропитки и, что наиболее важно, стадии контролируемого термохимического отверждения. Определены оптимальные режимы (температура, время, катализаторы) для фиксации различных классов ЭОС (фосфор-, кремний-, боразотных) в матрице лигноцеллюлозного материала. Разработана и апробирована для материала на основе борщевика Сосновского сквозная технология, интегрирующая стадию модифицирования 30 %-ным раствором МЭАБ в процесс формования плит с полиуретановым связующим.

3. Выполнено комплексное технико-экономическое обоснование (ТЭО), подтвердившее высокую инвестиционную привлекательность разработанных технологий. Расчеты показали, что: модернизация существующих производственных линий за счет внедрения узлов пропитки и термофиксации является капиталоемкой, но высокоокупаемой инвестицией; себестоимость модифицированных материалов увеличивается на 15-25 %, однако их рыночная стоимость возрастает на 40-60 % за счет придания уникальных свойств (биостойкость, невыщелываемость, сниженная горючесть); срок окупаемости проекта модернизации при полной загрузке мощностей не превышает 3-4 лет; ключевыми факторами экономии являются использование доступного и возобновляемого сырья (в т.ч. отходов) и сокращение логистических издержек за счет импортозамещения дорогостоящих химических пропиток.

4. Разработанные материалы и технологии успешно прошли апробацию и готовы к практическому внедрению. Сформирована необходимая нормативно-техническая документация (проекты ТУ, технологические регламенты). Получены положительные заключения по результатам испытаний на биостойкость, огнеза-

щитную эффективность и физико-механические свойства. Материалы обладают конкурентными преимуществами на рынке экологичных строительных материалов, соответствуя трендам на импортозамещение, ресурсосбережение и применение натуральных компонентов.

Таким образом, в седьмой главе представлены технологические решения, обеспечивающие внедрение результатов исследования: на основе глубокого понимания химии элементоорганических соединений создан и экономически обоснован инновационный технологический комплекс для производства нового поколения биостойких и термостойких лигноцеллюлозных материалов, обеспечивающий переход от лабораторных исследований к промышленному выпуску конкурентоспособной продукции с высокой добавленной стоимостью. Результаты работы закладывают основу для развития отечественных производств в области глубокой переработки растительного сырья и создания высокоэффективных строительных материалов специального назначения.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Итоги выполненного исследования.** Разработаны принципы повышения эффективности строительных материалов растительного происхождения путем их физико-химического модифицирования ЭОС: принцип направленного химического взаимодействия ЭОС с компонентами ЛУК для обеспечения прочной связи модификатора через ковалентные связи с гидроксильными группами лигноуглеводного комплекса; принцип гидролитической устойчивости связей ЭОС с подложкой, обеспечивающий долговечность результата модификации в условиях влагонасыщения; принцип функциональности ЭОС для придания специфических защитных свойств (био-, огнезащита, гидрофобные свойства) за счет введения определенных функциональных групп и совместного действия модификаторов разного типа; принцип управления полярностью и смачиваемостью поверхности ЛЦСМ с помощью ЭОС для регулирования адгезии и водопоглощения; принцип экологичности и технологичности, предполагающий замену токсичных составов на малотоксичные КОС и снижение концентраций ФОС и БАС.

Обоснована и экспериментально подтверждена научная гипотеза о формировании устойчивого полифункционального барьерного слоя на молекулярном уровне за счет функциональных элементоорганических соединений (ФОС, КОС, БАС), интегрированных в капиллярно-пористую структуру лигноцеллюлозного материала. Это позволило разработать высокоэффективные защитные средства на основе ЭОС для лигноцеллюлозных строительных материалов, а также теплоизоляционные композиционные материалы на основе модифицированного ЭОС РС и полимерных связующих.

Научно обосновано и экспериментально подтверждено технологическое решение двухстадийного модифицирования ЛЦСМ ФОС и КОС, как эффективного метода комплексной защиты. Установлены закономерности кинетики и механизмов химического взаимодействия фосфор- (ФОС) и кремнийорганических (КОС) соединений с компонентами ЛЦСМ: выявлен полихронный характер кинетики реакций силилирования целлюлозы и древесины КОС, обусловленный кинетической неэквивалентностью реакционных центров ЛУК; установлено влияние предварительного фосфорилирования ФОС (ДМФ, ТИТ) на кинетические параметры (снижение $E_a$, увеличение степени модифицирования) при последующем

силилировании ПМСН и ПЭГС за счет формирования реакционноспособного «мостика»; разработана и верифицирована кинетическая модель процесса силилирования, дифференцирующая кинетическую и диффузионную области протекания реакций для разных систем модификаторов; доказано химическое взаимодействие между молекулами ФОС и КОС в растворах и в составе подложки, влияющее на эффективность модифицирования.

Разработана технология получения эффективных боразотных модификаторов ЛЦСМ, в составе которых атом азота, проявляя электронно-донорные свойства обеспечивает атому бора валентность равную четырем, что препятствует гидролизу эфирных связей возникающих при модифицировании компонентов ЛУК. Выявлен механизм интеркристаллитного модифицирования целлюлозы боразотными аминокомплексами, сопровождающегося увеличением степени кристалличности целлюлозной матрицы без нарушения ее макроструктуры. Установлено, что введение фенильного заместителя в состав БАС приводит к снижению рабочей концентрации модификатора. Это позволило предложить стратегию «мягкого модифицирования» БАС, заключающегося в использовании низких концентраций модификаторов и обеспечивающего сохранение уникальных природных свойств структуры древесного композита.

Установлены закономерности влияния модифицирования ЭОС на эксплуатационные свойства ЛЦСМ: выявлено, что двухстадийное модифицирование ФОС+КОС является эффективным методом, обеспечивающим стабильную и долговременную гидрофобность древесины (после 30 суток водонасыщения), значительно превосходя по эффективности как одностадийную обработку КОС, так и модифицирование БАС; доказано, что поверхностное модифицирование БАС повышает термостойкость древесины за счет подавления образования горючих летучих продуктов на втором этапе терморазложения (~140–420 °С) и повышения термической устойчивости карбонизированного остатка (сдвиг температуры максимума окисления на ~35°С, снижение скорости окисления в ~2 раза). Разработаны экологичные составы защитных средств для ЛЦСМ, обеспечивающие грибостойкость (0 баллов по ГОСТ 9.048-89) и огнезащитную эффективность (II группа по ГОСТ Р 53292-2009): «Фоскос», «Фоскос+», «Ксилостат», «Ксилостат+», «АФБ», «АФБ+». На защитные составы «Ксилостат», «Ксилостат+», «АФБ» получены па-

тенты РФ; на составы «Фоскос», «Фоскос+» и «АФБ+» разработаны ТУ.

Разработаны научные основы создания «зеленых» композиционных строительных материалов на основе модифицированного сырья, полученного из инвазивного растения (борщевика Сосновского) и полимерных связующих. Установлено, что химическое модифицирование измельченных стеблей борщевика моноэтаноламин(NB)боратом (МЭАБ) приводит к деполимеризации гемицеллюлоз и лигнина при сохранении целлюлозного каркаса, что способствует фиксации модификатора в структуре материала и повышению его плотности. Научно обоснован выбор оптимальных пар «модифицированное сырье – связующее» («модиф. БС – казеиновый клей (избыток)»; «модиф. БС – полиуретан (избыток)») на основе расчета параметров взаимной растворимости и испытаний адгезионной прочности. Разработаны составы (защищенные патентом РФ) и технология производства теплоизоляционных материалов (ТИМ) на основе предварительно модифицированного МЭАБ недревесного лигноцеллюлозного сырья и полимерных связующих (ПУ, ПВА, КК), характеризующихся: низкой теплопроводностью ($\lambda$=0,055 Вт/(м·°С) при плотности 182 кг/м³; повышенной прочностью (до 0,40 МПа при сжатии); высокой биостойкостью (0 баллов по ГОСТ 9.048-89); повышенной термостойкостью (сдвиг температуры основного разложения до +65°С).

Полученные результаты могут быть **рекомендованы** для использования: в производстве био-, огнезащищенных ЛЦСМ на основе древесного и недревесного растительного сырья, а также непосредственно на объектах промышленного и гражданского строительства для защиты конструкций от биокоррозии, воды и возгорания путем поверхностного нанесения разработанных составов защитных средств; в образовании – в учебном процессе при подготовке бакалавров, магистров и кадров высшей квалификации.

**Перспективы дальнейших исследований** следует рассматривать в направлении: расширения спектра как ЭОС, так и растительного сырья; углубления понимания физико-химических процессов взаимодействия компонентов РС с ЭОС с учетом разновидностей пород древесины и видов растений; оптимизации составов и технологий получения как защитных средств, так и композитов на основе модифицированного ЛЦС.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горшин С.Н., Максименко Н.А., Горшина Е.С. Защита памятников деревянного зодчества. Рос. АН, Науч. совет «Пробл. биоповреждений». – М.: Наука. 1992. – 277 с.

2. Айзенштадт А.М., Богданов М.В., Боголицын К.Г., Бровко О.С. Оксредметрия в химии древесины (теория и практика) : монография; Федеральное агентство по образованию, Архангельский государственный технический университет, Институт экологических проблем Севера Уро РАН. – Архангельск : Архангельский государственный технический университет. 2008. – 277 с. – ISBN 978-5-261-00376-0.

3. Леонович А.А. Новые древесноплитные материалы / А. А. Леонович ; А. А. Леонович. – Санкт-Петербург : Химиздат. 2008. – 158 с. – ISBN 978-5-93808-155-0.

4. Ломакин А.Д. Защита древесины и древесных материалов. М.: Лесн. пром-ть. 1990г. – 256 с.

5. Хрулев В.М. Модифицированная древесина и её применение / В. М. Хрулев, Н. А. Машкин, Н. С. Дорофеев ; Новосибирский инженерно-строительный институт им. В. В. Куйбышева, Производственное объединение по добыче угля "Облкемеровоуголь". – Кемерово : Кемеровское книжное издательство. 1988. – 120 с.

6. Пичугин А.П. Строительные материалы из растительного сырья / А. П. Пичугин, В. Ф. Хританков, О. Е. Смирнова. – Новосибирск : ИЦ НГАУ "Золотой колос". 2020. – 207 с.

7. Покровская Е.Н. Биокоррозия, сохранение памятников истории и архитектуры : Монография / Е. Н. Покровская, Ю. Л. Ковальчук : Московский государственный строительный университет ЭБС АСВ. 2013. – ISBN 978-5-7264-0750-0.

8. Матвеева Л.Ю., Колесникова Л. Г., Паражинскайте И.С. Повышение характеристик битумных гидроизоляционных материалов за счет использования наноуглеродного лигнина // Вестник гражданских инженеров. 2023. – № 5(100). – С. 64-70.

9. Стородубцева Т.Н., Черников Э.А., Шакирова О.И., Бондарев В.А. Инновационные композиционные материалы на основе цемента, древесных отходов и полиэтилентерефталата для промышленного строительства // Лесотехнический

журнал. 2025. – Т. 15. – № 4(60). – С. 343-355.

10. Сусоева И.В., Вахнина Т.Н., Титунин А.А. Влияние состава и факторов процесса производства на эксплуатационные показатели теплоизоляционных плит из отходов прядения растительных волокон // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2022. – № 6(402). – С. 227-232.

11. Макаренко О И., Севка В. Г. Особенности развития производства строительных материалов в зарубежной практике // Экономика, предпринимательство и право. 2023. – Т. 13. – № 2. – С. 413-426.

12. Стратегия развития строительной отрасли и жилищно-коммунального хозяйства Российской Федерации на период до 2030 года с прогнозом до 2035 года (утв. Распоряжением Правительства РФ от 31.10.2022 № 3268-р).

13. Деревянные многоэтажки: Россия готова к революции в строительстве : [Telegram-канал «На ходу и походя»]. – URL: https://web.telegram.org/k/#@KuprinGR (дата обращения: 23.01.2026).

14. Современная тенденция такова, что акцент в строительстве жилья смещается в сторону малоэтажного и индивидуального строительства, где высока доля деревянного домостроения : [Telegram-канал «Строительные материалы»]. – URL: https://web.telegram.org/k/#@journal_cm (дата обращения: 06.02.2026).

15. Инжутов И.С., Рудяк К.А., Лях Н.И., Деордиев С.В., Жаданов В.И. Обзор технологий деревянного домостроения // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия «Материалы. Конструкции. Технологии». 2021. – №. 1 (17). – С. 47-61.

16. Ushakov A. U., Zhukov A. D., Zinkevich E. S., Bessonov I. V. Modern Materials and Wooden Housing Construction Technologies // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing. 2021. – Vol. 1079. – No 2. – P. 022072.

17. Решетников А.В., Макаридзе Г.Д. Современные технологии деревянного домостроения. Массивные деревянные панели // Colloquium-journal. 2019. – №. 13 (37). – С. 48-49.

18. Бойтемирова И.Н., Давыдова Е.А. CLT-панели-эффективный материал из древесины для несущих и ограждающих конструкций зданий // Вестник научных конференций. 2016. – №. 12-1. – С. 18-21.

19. Soti R., Ho T. X., Sinha A. Structural performance characterization of mass plywood panels // Journal of Materials in Civil Engineering. 2021. – Vol. 33. – No 10. – P. 04021275.

20. Lavalette A., Cointe A., Pommier R., Danis M., Delisée C., Legrand G. Experimental design to determine the manufacturing parameters of a green-glued plywood panel // European Journal of Wood and Wood Products. 2016. – Vol. 74. – No 4. – P. 543-551.

21. Barbirato G. H. A., Junior W. E. L., Martins R. H., Miyamoto B., Ho T. X., Sinha A., Fiorelli, J. Sandwich OSB trapezoidal core panel with balsa wood waste // Waste and Biomass Valorization. 2022. – Vol. 13. – No 4. – P. 2183-2194.

22. Ayrilmis N. Use of oriented strandboard in construction industry // Innovations. 2022. – Vol. 10. – No 2. – P. 93-96.

23. Rodríguez G. E., Bustos Ávila C., Cloutier A. Physical and mechanical properties of fiberboard made of MDF residues and phase change materials // Forests. 2024. – Vol. 15. – No 5. – P. 802.

24. Pędzik M., Kwidziński Z., Rogoziński T. Particles from Residue Wood-Based Materials from Door Production as an Alternative Raw Material for Production of Particleboard // Wood Industry/Drvna Industrija. 2022. – Vol. 73. – No 3.

25. Gilbert B. P., Bailleres H., Zhang H., McGavin R.L. Strength modelling of laminated veneer lumber (LVL) beams // Construction and Building Materials. 2017. – Vol. 149. – P. 763-777.

26. Буцук И. Н., Музыченко Л. Н., Мельникова И. Г. Применение клееной древесины в современном строительстве // Научный журнал. Инженерные системы и сооружения. 2016. – №. 1. – С. 143-148.

27. Bączek P., Borysiuk P. Parallel strand lumber made from pine veneer // Annals of Warsaw University of Life Sciences-SGGW. Forestry and Wood Technology. 2024. – No 125. – P. 23-27.

28. Rifai D., Saleh Z., Ali K., Aris R. S. N. A. R., Mamat N. H., Aw, S. R. Mechanical Properties of Oil Palm Trunk Lumber Using Parallel Strand Lumber (PSL) // Journal of Research in Nanoscience and Nanotechnology. 2024. – Vol. 7. – No 3. – P. 1-9.

29. Sandberg D., Kutnar A. Thermally modified timber: recent developments in Europe and North America // Wood and fiber science. 2016. – Vol. 48. – No 1. – P. 28-39.

30. Kozaric L. J., Kukaras D., Besevic M., Prokic A., Duric, N. Acetylated wood in constructions // Bulletin of the Transilvania University of Brasov. Series I-Engineering Sciences. 2016. – P. 81-86.

31. Xu K., Du G., Wang S. Wood plastic composites: Their properties and appli-

cations // Engineered Wood Products for Construction. 2021. – P. 197-221.

32. Макарчук Г. В., Саркисов С. В., Мележик А. О. К вопросу о выборе современных теплоизоляционных материалов // Актуальные проблемы военно-научных исследований. 2019. – С. 336-343.

33. Немыкин М. В., Коуркин С. В., Мещеряков В. М. Использование бамбука в современном строительстве // Образование. Наука. Производство. 2018. – С. 794-799.

34. Смирнова Т. В., Барабанщикова И. С. Лубяные волокна (на примере конопли) в мире и России: история и перспективы развития // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX). 2020. – №. 1. – С. 10-14.

35. Акулова М. В., Исакулов Б. Р., Джумабаев М. Д., Толеуов Т. Ж. Получение легкого арболитобетона на основе цементнозольношламового вяжущего и органического заполнителя из скорлупы грецкого ореха // Вестник евразийской науки. 2016. – Т. 8. – №. 4 (35). – С. 7.

36. Пикула А. И. Эффективные стеновые композитные материалы с повышенным уровнем экологичности // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия F. Строительство. Прикладные науки. 2015. – №. 8. – С. 115-119.

37. Сусоева И. В., Ибрагимов А. М., Вахнина Т. Н. Исследование свойств композиционных материалов на основе пылевидных лигноцеллюлозных отходов текстильных предприятий // Молодые ученые-развитию текстильно-промышленного кластера. 2016. – №. 1. – С. 55.

38. Скурыдин Ю. Г., Скурыдина Е. М., Сафин Р. Г., Хабибуллина А. Р. Физико-механические характеристики термодревесной композиции из древесины сосны при баротермической обработке // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2021. – №. 2 (380). – С. 143-155.

39. Ибрагимов А. М., Вахнина Т. Н., Сусоева И. В. Использование вторичных полимеров в производстве композиционных плитных материалов строительного назначения // Строительные материалы. 2018. – №. 1-2. – С. 95-98.

40. Morrell J. J. Degradation of lignocellulosic materials and its prevention // Jom. 2014. – Vol. 66. – No 4. – P. 580-587.

41. Вахнина Т. Н., Сусоева И. В., Аносова Е. Б., Капранов А. В. Оценка термодеструкции лигноцеллюлозных наполнителей и композиционных материалов на их основе // Известия Казанского государственного архитектурно-

строительного университета. 2017. – №. 1 (39). – С. 188-197.

42. Тищенко В. П., Мищенко О. А., Макарова В. Ю. Пути рационального использования отходов деревообработки в строительной сфере // Дальний Восток: проблемы развития архитектурно-строительного комплекса. 2016. – №. 1. – С. 277-281.

43. Храмов И. В., Мохирев А. П., Ступина А. А. Звукоизолирующие свойства древесины // Инновации в химико-лесном комплексе: тенденции и перспективы развития. 2022. – С. 199-201.

44. Минасян Н. Т. Возможности деревянных конструкций в современной архитектуре // Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. ВГ Шухова. 2015. – С. 1839-1843.

45. Duan Z., Huang Q., Zhang Q. Life cycle assessment of mass timber construction: A review // Building and Environment. 2022. – Vol. 221. – P. 109320.

46. Azanaw G.M. Timber-Concrete composite structures: a comprehensive review of emerging Trends, advanced modeling Approaches, and future research frontiers for sustainable hybrid construction // Engineering and Applied Sciences. 2025. – Vol. 10. – No 3. – P. 62-74.

47. Патент № 2654481 C2 Российская Федерация, МПК C08G 18/64, C08G 18/70, C08G 18/10. Армированные композиции на основе органических волокон природного происхождения : № 2016141549 : заявл. 11.12.2014 : опубл. 21.05.2018

48. Чжан Г. Библиотека элементов доугун и информационное моделирование памятников архитектуры Древнего Китая // Architecture and Modern Information Technologies. 2015. – №. 2 (31). – С. 25.

49. Duque-Acevedo M. et al. Management of agricultural waste biomass as raw material for the construction sector: an analysis of sustainable and circular alternatives / /Environmental Sciences Europe. 2022. – Vol. 34. – No 1. – P. 70.

50. Леонович О. К., Дупанов С. А., Божелко И. К., Генюш, И. В. Подготовка и консервация археологической древесины на археологическом комплексе: Городище, Селище (X–XI, XVII–XIX вв) // Труды БГТУ. Серия 1: Лесное хозяйство, природопользование и переработка возобновляемых ресурсов. 2025. – №. 1 (288). – С. 75-82.

51. Степина И.В., Строкова В.В., Ильина В.В. Состояние и пути совершенствования отечественной нормативной базы по модифицированию и защите строительных изделий из древесины // Жилищное строительство. 2025. – № 11. – С.

79-88.

52. Росстат зафиксировал абсолютный рекорд по строительству жилья из дерева [Электронный ресурс] // РБК Недвижимость. – URL: https://realty.rbc.ru/news/660d5e9f9a794743a3af7f98 (дата обращения: 30.12.2025).

53. Породы древесины, используемые в строительстве [Электронный ресурс] // Блог компании Сибирь Сруб. – URL: https://sibirsrub.ru/company/blog/porody-drevesiny-ispolzuemye-v-stroitelstve (дата обращения: 30.12.2025).

54. Котенева И.В. Боразотные модификаторы поверхности для защиты древесины строительных конструкций : монография / И. В. Котенева. – Москва : Московский государственный строительный университет. 2011. – 191 с. – ISBN 978-5-7264-0512-4.

55. Покровская Е. Н. Актуальные вопросы защиты памятников истории и архитектуры от агрессивных воздействий (биокоррозия, пожары) / Е. Н. Покровская // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2012. – № 3(158). – С. 16.

56. Федосов С.В., Котлов В.Г. Динамика тепло- и влагопереноса в деревянных конструкциях, связанных металлическими креплениями. Технология сушки // Международный журнал. 2019. – С. 1-8.

57. Oltean L., Teischinger A., Hansmann C. Influence of temperature on cracking and mechanical properties of wood during wood drying–A review // BioResources. 2007. – Vol. 2. – No 4. – P. 789-811.

58. Краснова В. Ф. Воздействие низких температур на качество древесины / В. Ф. Краснова, А. А. Фонарев, И. С. Кудрявцева // Подготовка кадров в условиях перехода на инновационный путь развития лесного хозяйства : Научно-практическая конференция, Воронеж, 21–22 октября 2021 года. – Воронеж: Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова. 2021. – С. 178-180.

59. Веревкин А. Н., Кононов Г. Н., Сердюкова Ю. В., Зайцев В. Д. Биодеградация древесины ферментными комплексами дереворазрушающих грибов // Лесной вестник/Forestry bulletin. 2019. – Т. 23. – №. 5. – С. 95-100.

60. Мамонтов С. А., Мамонтов А. А. Исследование фотодеградации древесноволокнистых плит методом ИК-спектроскопии // Молодые ученые-развитию Национальной технологической инициативы. 2021. – №. 1. – С. 346-349.

61. Мазаник Н. В., Федосенко И. Г. Экологические аспекты защиты древесины от биологического повреждения // Труды БГТУ. Серия 1: Лесное хозяйство, природопользование и переработка возобновляемых ресурсов. 2017. – №. 2 (198). – С. 279-285.

62. Кудряшов М. Р., Сегаев И. Н. Факторы, вызывающие нагрузку или разрушение деревянной поверхности // Дневник науки. 2019. – №. 5. – С. 41-41.

63. Лоскутов С. Р., Шапченкова О. А., Петрунина Е. А., Пляшечник М. А., Тютькова Е. А., Пашенова Н. В., Сенашова В. А. Диагностика ранних изменений физико-химических свойств древесины под действием грибных инфекций //Химия растительного сырья. 2022. – №. 2. – С. 61-72.

64. Андронов Е. Е., Чижевская Е. П., Пинаев А. Г., Павлов С. А. Молекулярный анализ микологического поражения древесины // Сельскохозяйственная биология. 2013. – №. 5. – С. 118-121.

65. Миронова С. И., Москалев М. Б., Ковжина А. Л., Серова Т. А. Исследование поражения микроскопическими грибами образцов из сосны и LVL // Вестник гражданских инженеров. 2015. – № 1(48). – С. 145-151.

66. Миронова С. И. Снижение образования трещин на оцилиндрованных бревнах при использовании масляно-восковых защитных составов // Вестник гражданских инженеров. 2015. – №. 3. – С. 167-170.

67. Ерофеев В.Т., Богатов А. Д., Богатова С. Н., Казначеев С. В., Смирнов, В. Ф. Влияние эксплуатационной среды на биостойкость строительных композитов // Magazine of Civil Engineering. 2012. – №. 7 (33). – С. 23-31.

68. Sivenkov A.B. Fire Behavior and Fire Protection in Timber Buildings / R.M. Aseeva, B.B. Serkov, A.B. Sivenkov // Germany: Springer Series in Wood Science, Springer. 2014. –280 p.

69. Сивенков А.Б. Влияние содержания лигнина в химическом составе древесины различного срока эксплуатации на значения ее низшей теплоты полного сгорания / [Электронный ресурс] / В.В. Пивоварцев, В.В. Петров, А.Б. Сивенков // Технологии техносферной безопасности. 2014. – № 2 (54). – Режим доступа: http://ipb.mos.ru/ttb/2014-2. (дата обращения: 30.12.2025).

70. Сивенков А.Б. Влияние естественного старения на пожарную опасность деревянных конструкций с лакокрасочными материалами [Электронный ресурс] / Н.В. Агурьянов, М.М. Альменбаев, Ж.К. Макишев, А.Б. Сивенков // Технологии техносферной безопасности. 2014. – № 1 (53). – Режим доступа:

http://ipb.mos.ru/ttb/2014-1. (дата обращения: 30.12.2025).

71. Сивенков А. Б., Хасанова Г. Ш., Шарипханов С. Д. Эффективные механизмы огнезащиты для снижения пожарной опасности древесины // Известия Южного федерального университета. Технические науки. 2013. – № 8 (145). – С. 76-79.

72. Арцыбашева О. В., Асеева Р. М., Серков Б. Б., Сивенков А.Б. Современные тенденции в области огнестойкости деревянных зданий и сооружений // Известия ЮФУ. Технические науки. 2013. – № 8 (145). – С. 178–196.

73. Варанкина Г. С. Формирование низкотоксичных клееных древесных материалов / Г. С. Варанкина. А. Н. Чубинский. – СПб.: Химиздат. 2014. – 148 с.

74. Варанкина Г. С. Модификация феноло-формальдегидной смолы побочными продуктами сульфатно-целлюлозного производства / Г. С. Варанкина, Д. С. Русаков // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2012. – Вып. 204. – С. 112-118.

75. Чубинский А. Н., Варанкина Г. С. Формирование низкотоксичных древесностружечных плит и с использованием модифицированных клеев // Известия высших учебных заведений «Лесной журнал». 2013. – № 6. – С. 67-73.

76. Варанкина Г. С., Чубинский А. Н. Обоснование механизма модификации феноло- и карбамидоформальдегидных клеев шунгитовыми сорбентами // Вестник Московского государственного университета леса «Лесной вестник». 2014. – № 2. – С. 108-112.

77. Чаузов К. В., Варанкина Г. С. Исследование процесса склеивания древесины лиственницы композиционным клеем // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2014. – Вып. 208. – С. 111-120.

78. Угрюмов С.А., Федотов А.А. Оценка влияния технологических факторов на свойства древесно-стружечных плит на основе фурановой смолы // Вестник ПГТУ. Серия «Лес. Экология. Природопользование». 2012. – № 2(16). – С. 36-42.

79. Федотов А.А., Угрюмов С.А. Исследование свойств древесно-стружечных плит на основе синтетических смол с различной долей добавки фурановой смолы // Клеи. Герметики. Технологии. 2012. – № 12. – С. 16-19.

80. Федотов А.А., Угрюмов С.А. Исследование физико-механических характеристик трехслойных древесно-стружечных плит с послойной комбинацией связующего // Клеи. Герметики. Технологии. 2012. – № 11. – С. 21-24.

81. Федотов А.А. Эффективные способы повышения эксплуатационных

свойств древесно-стружечных плит / А.А. Федотов, С.А. Угрюмов // Вестник КГТУ. – Кострома КГТУ. 2012 – №1(28). – С. 74-77.

82. Кожевников Д.А. Оценка работы адгезии клеевых композиций на основе карбамидоформальдегидного олигомера, модифицированного спиртами, применительно к производству древесных плит / Д.А. Кожевников, С.А. Угрюмов // Клеи. Герметики. Технологии. – М.: Наука и технологии 2011- № 1 2. – С. 26-29.

83. Кожевников Д.А. Технология производства древесных плит на основе совмещенных наполнителей / Д.А. Кожевников, С.А. Угрюмов // Вестник МГУЛ – Лесной вестник: научно-информационный журнал. – 2012. – № 2. – С. 139-144.

84. Кожевников Д.А. Оценка смачивающей способности клеевых составов, модифицированных спиртами, применительно к производству клееных древесных материалов / Д.А. Кожевников, С.А. Угрюмов // Клеи. Герметики. Технологии. – М.: Наука и технологии. 2012. – №7. – С. 24-27.

85. Угрюмов С.А. Оценка адгезионной прочности и межфазного взаимодействия в структуре фанеры с внутренними слоями из древесноклеевой композиции / С.А. Угрюмов, А.С. Свешников // Вестник ПГТУ. Серия: Лес. Экология. Природопользование. – Йошкар-Ола: ПГТУ. 2014. – № 1 (21). – С. 53-61.

86. Угрюмов С.А. Технология производства композиционной фанеры / С.А. Угрюмов, А.С. Свешников // Вестник МГУЛ – Лесной вестник: научноинформационный журнал. – М.: МГУЛ. 2012. – №2. – С. 148-153.

87. Угрюмов С.А. Комплексное исследование свойств композиционной фанеры / С.А. Угрюмов, А.С. Свешников // Вестник МГУЛ – Лесной вестник: научно-информационный журнал. – М.: МГУЛ. 2010. – №6. – С. 163-165.

88. Дождиков С.А. Влияние технологических факторов на свойства древесностружечных плит с карданолсодержащим полиуретановым адгезивом / С.А. Дождиков, О.Ф. Шишлов, В.В. Глухих, О.В. Стоянов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2014. – № 10. – С. 27-32.

89. Трошин Д.П. Влияние содержания карданола в спирторастворимых феноlкарданолформальдегидных смолах на изменение их свойств при хранении / Д.П. Трошин, О.Ф. Шишлов, Н.С. Баулина, В.В. Глухих, О.В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 17. – С. 101- 104.

90. Шишлов О.Ф. Изучение влияния содержания карданола на свойства феноlкарданолформальдегидных новолачных смол / О.Ф. Шишлов, С.А. Дождиков, В.В. Глухих, О.В. Стоянов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2013. – № 5. – С. 15-

18.

91. Шкуро А. Е. Влияние содержания сэвилена в полимерной матрице на свойства древесно-полимерных композитов / А. Е. Шкуро, В. В. Глухих, Н. М. Мухин, Е. И. Останина, И. Г. Григоров, О. В. Стоянов И Вестник Казанского технол. ун-та. – 2012. – Т. 15. – № 17. – С. 92-95.

92. Шкуро А. Е. Влияние содержания карданола в полимерной матрице на свойства древесно-полимерных композитов / А. Е. Шкуро, В. В. Глухих, Н. М. Мухин, И. Г. Григоров, О. Ф. Шишлов, О. В. Стоянов / Вестник Казанского технол. ун-та. – 2012. – Т. 15. – № 22. – С. 97-100.

93. Шкуро А. Е. Свойства древесно-полимерных композитов с сополимером этилена и винилового спирта / А. Е. Шкуро, В. В. Глухих, Н. М. Мухин, .А.В. Брагин, И. Г. Григоров, О. В. Стоянов // Вестник Казанского технол. ун-та.- 2013. – Т.16. – №3. – С. 92-94.

94. Шишлов О.Ф., Дождиков С.А., Глухих В.В., Стоянов О.В. Влияние технологических факторов на свойства древесных слоистых пластиков с карданолсодержащим полиуретановым связующим // Вестник Казанского технологического университета. 2014. – Т.17. – №6. – С.179-183.

95. Дождиков С.А., Шишлов О.Ф., Глухих В.В. Изучение влияния полиуретановой системы «Резикард» на водостойкость и токсичность древесностружечных плит // Вестник ВНИИДРЕВ. 2014. – № 3. – С. 16-18.

96. Шишлов О.Ф., Дождиков С.А., Ельцов О.С., Уломский Е.Н., Глухих В.В., Стоянов О.В. Изучение синтеза бромпроизводных карданола и их эффективности в качестве антипирена для древесных материалов // «ВСЕ МАТЕРИАЛЫ. Энциклопедический справочник». 2013. – №10. – С. 47-55.

97. Шишлов О.Ф., Трошин Д.П., Баулина Н.С., Глухих В.В., Стоянов О.В. Влияние технологических факторов на свойства бакелизированной фанеры с карданолсодержащим бакелитовым лаком // Вестник Казанского технологического университета. 2014. – Т. 17. – № 4. – С. 44-47.

98. Трошин Д.П., Шишлов О.Ф., Баулина Н.С., Глухих В.В. Синтез фенол-карданолформальдегидных лаковых смол для производства древесных композиционных материалов / Трошин Д.П., Шишлов О.Ф., Баулина Н.С., Глухих В.В. // Леса России и хозяйство в них. 2013. – № 1 (44). – С. 145-147.

99. Трошин Д.П., Шишлов О.Ф., Глухих В.В. Влияние карданола на реакционную способность и срок хранения бакелитовых лаков / Трошин Д.П., Шишлов

О.Ф., Глухих В.В. // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России: матер. X Всероссийской научно- технической конференции – Екатеринбург: Уральский государственный лесотехнический университет. 2014. – Ч. 2. – С. 234-236.

100. Орешкин Д.В., Лукутцова Н.П., Горностаева Е.Ю. Повышение качества древесно-цементных композиций добавками / Д.В. Орешкин, Н.П. Лукутцова, Е.Ю. Горностаева // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре: материалы 67-й Всероссийской научно-технической конференции по итогам НИР 2009 года: сб. науч. тр. – Самара. – 2010. – С. 276-278.

101. Лукутцова Н.П., Горностаева Е.Ю. Получение древесноцементных композиций с улучшенными физико-техническими показателями / Н.П. Лукутцова, Е.Ю. Горностаева // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2010. – №4. – С. 44-46.

102. Лукутцова Н.П., Горностаева Е.Ю., Карпиков Е.Г. Древесно-цементные композиции с минеральными микронаполнителями / Н.П. Лукутцова, Е.Ю. Горностаева, Е.Г. Карпиков // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2011. – №3. – С. 21-23.

103. Гончарова Ю.В., Соколова М.Л., Кулинич П.Б. Некоторые особенности отделки различной шеллачной политурой при реставрации // Дизайн. Материалы. Технология: Научный журнал. 2013. – №4(29). http://sutd.ru/publish/magazine.html

104. Гончарова Ю.В., Маяцкая И.А., Краснобаев И.А., Применение полимерных сетчатых оболочек при проведении реставрационных работ //Инженерный Вестник Дона: электронный журнал. 2013. – №2. http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n2y2013/1671

105. Гончарова Ю.В., Маяцкая И.А., Краснобаев И.А., Применение закономерностей строения растений при приведении реставрационных работ // Инженерный Вестник Дона: электронный журнал. 2013. – №2. http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n2y2013/1672

106. Пичугин А.П. Полы из модифицированных полимерными композициями материалов в сельском хозяйстве / А.П. Пичугин, М.О. Батин, В.В. Банул // Строительные материалы. 2012. – №8. – С.80-82.

107. Пичугин А.П. Стойкость термонапыляемых полимерных покрытий в средах животноводческих помещений / А.П. Пичугин, В.В. Банул, М.О. Батин // Строительные материалы. 2013. – №10. – С.26-30.

108. Батин М.О. Биостойкость древесины в решетчатых полах животноводческих помещений / М.О. Батин, А.П. Пичугин // Мир науки, культуры, образова-

ния. 2012. – №1. – С.318-320.

109. Ерофеев А. В. Влияние атмосферных воздействий на процессы водопоглощения и набухания декоративных плит / А. В. Ерофеев // Вестник гражданских инженеров. – 2013. – № 3(38). – С. 113 – 116.

110. Ерофеев А. В. Влияние атмосферных воздействий на прочность декоративных плит / А. В. Ерофеев, В. П. Ярцев // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В. И. Вернадского. 2014. – № 1(50). – С. 114 – 118.

111. Ерофеев А. В. Влияние агрессивных сред на прочность декоративных плит / А. В. Ерофеев, В. П. Ярцев // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В. И. Вернадского. 2012. – № 2(40). – С. 14 – 17.

112. Айзенштадт А.М., Махова Т.А., Фролова М.А., Тутыгин А.С., Стенин А.А., Попова М.А. Проектирование состава нано- и микроструктурированных строительных композиционных материалов. – Промышленное и гражданское строительство. 2012. – № 10. – С. 26-30.

113. Стенин А.А., Айзенштадт А.М., Шинкарук А.А., Махова Т.А. Формирование огнезащитных свойств строительных материалов из древесины с использованием высокодисперсного базальтового наполнителя // Строительные материалы. 2013. – № 11. – С. 47-50.

114. Килюшева Н.В., Айзенштадт А.М., Стенин А.А., Морозова М.В. Органоминеральный комплекс для поверхностной минерализации древесины // Материаловедение. 2019. – № 4. – С. 45-48.

115. Котлярова И.А. Влияние боразотного модификатора на водопоглощение засинелой и отбеленной древесины сосны // Вестник Технологического университета. 2023. – Т. 26, № 4. – С. 43-47.

116. Котенева И.В., Котлярова И.А., Сидоров В.И., Кононов Г.Н. Термодеструкция древесины в присутствии боразотных соединений // Вестник МГСУ. 2010. – № 2. – С. 198-203.

117. Котенева И.В., Котлярова И.А., Сидоров В.И., Ермачкова Н.А. Увеличение адгезии акриловых покрытий к поверхности древесины // Вестник МГСУ. 2010г. Т.1 – №4. – С.121-127.

118. Афанасьев С.В., Коротков Р.В., Старков Н.Н., Триполицин А.А. Состав для пожаротушения // Пожаровзрывобезопасность. – 2007. – № 5. – С.61-63.

119. Афанасьев С.В., Триполицын А.А., Рукшин В.Е., Рощенко О.С. Огнезащитные составы на основе амидофосфатов и механизм их действия // Пожаро-

взрывобезопасность. – 2008. – № 2. – С.40-42.

120. Триполицын А.А. Поведение огнезащищенной древесины в условиях воздействия повышенной температуры // Строительные материалы. – 2009. – № 8. – С.64.

121. Андреев А.А. Совершенствование технологии использования отходов лесопильных предприятий в производстве древесно-цементных материалов для малоэтажного строительства // Фундаментальные исследования. – 2014. – №6-6. С. 1139-1143.

122. Баулина Н.С., Трошин Д.П., Шишлов О.Ф., Глухих В.В. Исследование свойств бакелитового лака, изготовленного с использованием карданола, для производства бакелизированной фанеры / Баулина Н.С., Трошин Д.П., Шишлов О.Ф., Глухих В.В. // Международная научно-практическая конференция «Древесные плиты: теория и практика» 20 – 21 марта 2013 г. СПб: Издательство Политехнического университета. 2013. – 113с.

123. Чернышев Д.О. Мелкодисперсные древесные композиционные материалы на порошковом связующем / А.Г. Гороховский, Д.О. Чернышев, О.Н. Чернышев // Современные проблемы науки и образования. 2013. – № 6.

124. Тарасов Н.И. Особенности оценки опасных факторов пожара на промышленных предприятиях с учетом пожарно-технических характеристик древесины различных пород и возраста эксплуатации / Д.В. Косенко, Ю.Д. Моторыгин, Н.И. Тарасов // Проблемы управления рисками в техносфере. 2013. – № 1.

125. Дымов С. М. Канатно-спускные пожарные устройства как вариант спасения маломобильных групп населения / С. М. Дымов, И. А. Маликов // Пожарная безопасность. 2012. – № 4. – С. 73-78.

126. Газеев М.В. Исследование химического состава лакокрасочного покрытия, образованного ВД-АК ЛКМ на древесине под влиянием ионизированного воздуха / М.В. Газеев, И.В. Жданова // Леса России и хозяйство в них. 2013 – №4-47. – С. 36 – 39.

127. Газеев М.В. Моделирование деформаций при высыхании лакокрасочного материала на металлической пластине / М.В. Газеев, С.Н. Исаков // Леса России и хозяйство в них. 2014 – №2 (49). – С. 38 – 40.

128. Ветошкин Ю.И. Лакокрасочные покрытия со спецэффектом на древесине и древесных материалах / Ю.И. Ветошкин, М.В. Газеев, И.Н. Наумова // Дизайн и производство мебели. 2006. – № 1/10. – С. 26 – 29.

129. Газеев М.В. Исследование режимных параметров ускоренной лакокрасочных покрытий на древесине / М.В. Газеев // Труды БГТУ. Лесная и деревообрабатывающая промышленность Изд-во: БГТУ (Минск). 2016. – №2 (184). – С. 140 – 144.

130. Газеев М.В. Исследование кинетики испарения растворителей лакокрасочных материалов в электрическом поле аэроионизационного устройства / М.В. Газеев, Е.А. Газеева, О.Н. Чернышев, А.П. Золкин // Вестник Казанского технологического университета. 2017. – Т. 20. – №4. – С. 50 – 54.

131. Файзуллин И.З. Влияние нанонаполнителей на структуру древеснополимерных композитов / И.З. Файзуллин, С.И. Вольфсон, И.Н. Мусин, А.С. Гордеев // Вестник технологического университета. 2015. – Т.18. – №11. – С. 79-81.

132. Файзуллин И.З. Фрактальная модель процесса текучести древеснополимерных композитов на основе полипропилена / И.З. Файзуллин, С.И. Вольфсон, И.Н. Мусин, А.З. Файзуллин // Вестник технологического университета. – Т. 18. – 2015. – № 17. – С. 134-137.

133. Файзуллин И.З. Влияние полимерного связующего на свойства древесно-полимерных композитов / И.З. Файзуллин, И.Н. Мусин, В.В. Новокшонов, С.И. Вольфсон // Вестник Казанского технологического университета. 2014. – Т. 17. – №14. – С. 306-309.

134. Сафин Р.Г. Композиционные материалы на основе древесных частиц и полимеров / Р.Г. Сафин, З.Г. Саттарова, И.М. Галиев, В.А. Салдаев // Вестник Казанского технологического университета. 2015. – Т. 18. – № 19. – С. 184 – 187.

135. Салдаев В.А. Исследование эксплуатационных свойств древеснонаполненного пенополиуретана / В.А. Салдаев, Д.Б. Просвирников, Р.Г. Сафин, О.С. Салдаева, В.В. Степанов, З.Г. Саттарова // Вестник Казанского технологического университета. 2015. – Т. 18. – № 20. – С. 181 – 184.

136. Салдаев В.А. Влияние соотношения компонентов на процесс формирования композиции древесно-наполненного пенополиуретана / В.А. Салдаев, Д.Б. Просвирников, О.С. Салдаева, Р.Г. Сафин, Х.Г. Мусин // Вестник Казанского технологического университета. 2015. – Т. 18. – № 23. – С. 52 – 55.

137. Угрюмов С.А. Комплексные способы повышения физико-механических свойств древесно-стружечных плит / С.А. Угрюмов, А.А. Федотов, А.В. Осетров // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия «Лес. Экология. Природопользование». 2015. – №1(25). – С. 34-44.

138. Угрюмов С.А. Исследование процессов отверждения модифицированной фенолоформальдегидной смолы / С.А. Угрюмов, А.В. Осетров / Клеи. Герметики. Технологии. 2015. – № 5. – С. 32-34.

139. Осетров А.В. Оценка энергии активации модифицированной фенолоформальдегидной смолы / А.В. Осетров, С.А. Угрюмов // Клеи. Герметики. Технологии. 2015. – № 7. – С. 27-29.

140. Морозов И. М. Влияние технологических параметров на свойства древесной массы и готовой древесноволокнистой плиты / И. М. Морозов, Н. Г. Чистова // Химия растительного сырья. 2015. – № 3. – С. 185-191.

141. Морозов И. М. Совершенствование технологического процесса получения специальных древесноволокнистых плит с пониженной пожарной опасностью / И. М. Морозов, В. А. Якимов, Ю. Д. Алашкевич // Вестник Санкт-Петербурского университета государственной противопожарной службы МЧС России. 2015. – № 4. – С. 25-29.

142. Морозов И. М. Закономерности, определяющие возможность переработки древесноволокнистых отходов в производстве ДВП / И. М. Морозов, Н. Г. Чистова // Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития: научн. журн.: сб. науч. тр. по итогам междунар. науч.-практ. конф. – Одесса, 2013. – Вып. 3. – Т. 12. – С. 37-45.

143. Уголев Б.Н., Горбачева Г.А., Белковский С.Ю. и др. Экспериментальные исследования влияния наноструктурных изменений древесины на ее деформативность // Лесной Вестник Московского государственного университета леса. 2012. – №7 (90). – С. 124-127.

144. Уголев Б.Н., Горбачева Г.А., Белковский С.Ю. Экспериментальное исследование показателей эффекта памяти древесины // Вестник Московского государственного университета леса – Лесной Вестник. 2014. – №2 (101). – С. 62-65.

145. Уголев Б.Н., Горбачева Г.А., Белковский С.Ю. Многоформовый эффект памяти древесины // Вестник Московского государственного университета леса – Лесной Вестник. 2014. – №2 (101). – С. 66-70.

146. Шевелева Н.Н. Анализ и сравнительная характеристика изотерм сорбции различных целлюлоз / Т. Ю. Грунина, Л. Ю. Грунин, Н. Н. Шевелева, Д. С. Масас // Бутлеровские сообщения. 2015. – Т. 44. – № 12. – С. 43-47.

147. Шевелева Н. Н. Анализ влияния низкотемпературного воздействия на надмолекулярную структуру и адсорбционные свойства целлюлозы / Т. Ю. Грунин-

на, Д. С. Масас, Н. Н. Шевелева, В. И. Таланцев, Ю. Б. Грунин // Бутлеровские сообщения. 2015. – Т. 44. – № 12. – С. 36-42.

148. Бахшиева М.А., Чубинский А.Н. Анализ строения и свойств ювенильной древесины // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2016. – Вып. 215. – С. 202-214.

149. Лонгитюд Ф., Моте Ф., Бахшиева М.А., Чубинский А.Н., Тамби А.А., Шарпентье П., Бомбардье В. Исследование процесса идентификации древесных пород по макроскопическим признакам с использованием компьютерной томографии // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2013. – Вып. 202. – С. 158-167.

150. Портнов Ф.А., Покровская Е.Н. Термическое разложение древесины при модифицировании эффективными дымогасителями / Пожары и чрезвычайные ситуации: предотвращение, ликвидация. 2015. – №4 – С. 80-82.

151. Покровская Е.Н., Портнов Ф.А., Кобелев А.А., Бельцова Т.Г. Влияние структуры поверхностного слоя, образующегося при термическом разложении древесины, на ее дымообразующую способность // Пожаровзрывобезопасность. 2015. – Т. 24. – № 6 – С.20-26.

152. Степина И.В., Сидоров В.И., Кляченкова О.А. Модификация поверхности целлюлозы моноэтаноламин(N→B)фенилборатом по данным РФЭС // Химия растительного сырья. 2014. – №3. – С. 93-97.

153. Stepina I.V., Klyachenkova O. A. Biostability of wood in the presence of boron-nitrogen compounds // XXIII R-S-P Seminar, Theoretical Foundation of Civil Engineering (23RSP) (TFoCE 2014). – Dhaka: Elsevier Ltd, 2014. – P. 358-361.

154. Khasanshin R.R. High temperature treatment of birch plywood in the sparse environment for the creation of a waterproof construction veneer / R.R. Khasanshin, R.R. Safin, E.Y. Razumov // Procedia Engineering. 2016. – Vol. 150. – P. 1541-1546.

155. Safin R.R. Study of the physical and energy properties of fuel granules based on a termomodified wood raw material / R.R. Safin, R.R. Khasanshin, A.L. Timerbaeva, A.V. Safina // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 2015. – Vol. 88. – No 4. – P. 958-961

156. Galyavetdinov N.R. The usage of wood wastes in the manufacture of composite materials / N.R. Galyavetdinov, R.R. Khasanshin, R.R. Safin, R.G. Safin, E.Y. Razumov // International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM. 2015. – P. 779-786.

157. Safin R.R. The technology for creating of decorative plywood with low formaldehyde emission / R.R. Safin, R.R. Khasanshin, A.R. Shaikhutdinova, R.R. Ziatdinov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2015. – V. 93. No 1. – P. 012077.

158. Safin R.R. Research of heating rate while thermo modification of wood / R.R. Safin, R.R. Khasanshin, A.R. Shaikhutdinova, A.V. Safina // World Applied Sciences Journal. 2014. – Vol. 30. – No 11. – P. 1618-1621.

159. Чернов, В. Ю. Определение плотности древесины методом измерения сопротивления сверлению: [монография] / В. Ю. Чернов, Е. С. Шарапов, А. С. Торопов. – Йошкар-Ола: ПГТУ (университет). 2019. – 200 с.

160. Шарапов Е. С. Определение физико-механических свойств древесины методом измерения сопротивления сверлению / Е. С. Шарапов, Е. В. Смирнова // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Материалы. Конструкции. Технологии. 2019. – № 4. – С. 120–134.

161. Шарапов Е. С. Исследование физико-механических свойств и строения древесины методом лазерной резки / Е. С. Шарапов // Деревообрабатывающая промышленность. 2019. – № 3. – С. 18–26.

162. Шарапов Е. С. Сравнительный анализ работы устройств для определения свойств древесины методом измерения сопротивления сверлению / Е. С. Шарапов, Е. В. Смирнова, А. С. Торопов // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2018. – № 225. – С. 188–201.

163. Шарапов Е. С. Влияние влажности на точность определения свойств древесины методом измерения сопротивления сверлению / Е. С. Шарапов, В. Ю. Чернов, А. С. Торопов, Е. В. Смирнова // Изв. вузов. Лесн. журн. 2016. – № 2 (350). – С. 103–113.

164. Яцун И.В. Исследование физико-механических и рентгенозащитных свойств деревокомпозиционного слоистого материала «Фанотрен Б» / И.В. Яцун, А.Г. Гороховский, С.А. Одинцева // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2019. – №3 (19). – С.110-120.

165. Ветошкин Ю.И. Композиционные материалы на основе древесины и их эксплуатационные свойства / Ю.И. Ветошкин, И.В. Коцюба, И.В. Яцун. – Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т. 2014. – 119 с.

166. Ветошкин Ю.И. Эксплуатационные свойства композиционных материалов на основе древесины / Ю.И. Ветошкин, И.В. Яцун И.В. Коцюба. – Екатерин-

бург: Урал. гос. лесотехн. ун-т. 2018. – 100 с.

167. Яцун И.В. Применение отходов деревоперерабатывающих производств в изготовлении конструкционных материалов со специфическими свойствами / И.В. Яцун, Ю.И. Ветошкин, С.Б. Шишкина // Лесотехнический журнал. 2014. – Т. 4. – № 3 (15). – С. 220-229.

168. Шишкина С.Б. Лакокрасочная композиция с защитными свойствами для отделки древесных материалов / С.Б. Шишкина, М.В. Газеев // Хвойные бореальной зоны. 2018. – Т. 36. – № 5. – С. 460-465.

169. Шишкина С.Б. Исследование времени «физического» высыхания рентгенозащитного лакокрасочного покрытия на древесной подложке / С.Б. Шишкина, И.В. Яцун // Деревообрабатывающая промышленность. 2024. – № 1. – С. 15-23.

170. Петров А.В. Исследование влияния силиката натрия на термическое разложение древесины методом термической гравиметрии // А.В. Петров, А.Л. Никифоров, Н.М. Панев, С.Н. Ульева, И.Ю. Шарабанова, О.Г. Циркина // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России (Современные проблемы гражданской защиты). 2018. – №1 (26). – С. 85-90.

171. Панев Н.М. Проблемы разработки огнезащитных составов для древесины и контроля их наличия / Н.М. Панев, А.А. Воронцова, А.Л. Никифоров, С.Н. Животягина // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. 2017. – №2(23). – С. 7-11.

172. Панев Н.М. Актуальные вопросы разработки огнезащитных композиций для древесины / Н.М. Панев, А.А. Воронцова, В.А. Комельков, А.Л. Никифоров, О.Г. Циркина // Известия высших учебных заведений. Технология лёгкой промышленности. 2017. – №2. – С. 66-69.

173. Килюшева Н.В. Теплоизоляционный материал из коры сосны и ее экстракта / Н. В. Килюшева, В.Е. Данилов, А. М. Айзенштадт // Строительные материалы. 2016. – № 11. – С. 48-50.

174. Килюшева Н.В. Модификация древесины органоминеральным комплексом / Н.В. Килюшева, А.М. Айзенштадт, В.Е. Данилов, А.О. Беляев. // Промышленное и гражданское строительство. 2020. – № 2. – С. 47-51.

175. Килюшева Н.В. Физико-механические характеристики минерализованной древесины / Н.В. Килюшева, А.М. Айзенштадт, В.Е. Данилов, А.О. Беляев. // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2022. – №6. – С. 8-16.

176. Хантимиров А.Г. Древесно-полимерные композиты на основе поливи-

нилхлорида, усиленные базальтовой фиброй / А.Г. Хантимиров, Л.А. Абдрахманова, Р.К. Низамов, В.Г. Хозин // Известия Казанского государственного архитектурностроительного университета. 2022. – № 3(61). – С. 75-81.

177. Хантимиров А.Г. Наполнение древесно-полимерных композитов базальтовыми волокнами / А.Г. Хантимиров, Л.А. Абдрахманова, В.Г. Хозин // Известия вузов. Строительство. 2022. – № 10. – С. 5-13.

178. Хантимиров А.Г. Исследование свойств наномодифицированных древесно-полимерных композитов на основе полиэтилена / А.Г. Хантимиров, Л.А. Абдрахманова, Р. К. Низамов, В. Г. Хозин // Нанотехнологии в строительстве. 2023. – Т.15. – № 2. – С.110-116.

179. Мамонтов С.А. Термическое и световое старение древесноволокнистых плит / С.А. Мамонтов, О.А. Киселева, В.П. Дружинина //ACADEMIA. Архитектура и строительство. 2014. – № 1. – С. 94-97.

180. Мамонтов С.А. Тепловое и световое старение фанеры строительного назначения / С.А. Мамонтов, О.А. Киселева // Вестник гражданских инженеров. 2014. – № 5(46). – С. 85-89.

181. Мамонтов С.А. Долговечность древесностружечного композита, эксплуатируемого в условиях светового старения / С.А. Мамонтов, О.А. Киселева // Современные тенденции развития науки и технологий: сб. научных трудов по материалам V междунар. науч. – практ. конф. – Белгород, 2015. – Часть I. – С. 158-161.

182. Степина И.В., Содомон М. Совместимость модифицированного растительного сырья с органополимерными связующими // Строительные материалы. 2022. – № 11. – С. 92-96.

183. Степина И.В., Содомон М. Биостойкий растительный композит для теплоизоляции // Строительство и реконструкция. 2022. – № 5(103). – С. 115-123.

184. Степина И.В., Содомон М., Крук А.А., Соловьева Е. С. Термодеструкция стеблей борщевика Сосновского, модифицированных моноэтаноламин(N→B)- тригидроксиборатом // Строительство и реконструкция. 2024. – №. 1. – С. 109-116.

185. Evdokimov N.V. Biorefining of Wood-Fibre Raw Material in a Material Composition for Additive Technologies / N.V. Evdokimov, N.P. Midukov, V.S. Kurov // Fiber Chemestry. 2023. – No. 1. – P. 66-72.

186. Evdokimov N.V. Microstructure of Fibers in a Feedstock Composition for

Use in Additive Technologies / N.V. Evdokimov, N.P. Midukov., V.S. Kurov, M.V. Staricin, S.N. Petrov // Fiber Chemistry. 2022. – No. 3. – Vol. 54. – P. 181-184.

187. Каменев И.В. Верификация математической модели деформированного состояния цилиндрических CLT-панелей / И.В. Каменев // Вестник гражданских инженеров. 2023. – №3(98). – С. 25-33.

188. Каменев И. В., Карпов В. В., Кондратьева Л. Н. Устойчивость цилиндрических CLT-панелей / И. В. Каменев, В. В. Карпов, Л. Н. Кондратьева // Вестник гражданских инженеров. 2022. – № 6(95). – С. 30-38.

189. Федюков В.И. Резонансные акустические и колориметрические характеристики древесины из ретросооружений / В.И. Федюков, В.Ю. Чернов, М.С. Чернова, О.В. Цой // Изв. вузов. Лесной журнал. 2022. – № 6. – С. 164-177.

190. Федюков В.И. Целевое использование резонансной древесины в старых сооружениях / В.И. Федюков, Е.Ю. Салдаева, М.С. Чернова // Стандарты и качество. 2021. – № 7. – С. 52-55.

191. Руссу А.В. Трещинообразование натуральной и модифицированной прессованием древесины березы повислой (Betula pendula Roth): эффект показателя внутреннего трения под влиянием внешних возмущений / А.В. Руссу, В.А. Шамаев, А. Зимелис // Лесотехнический журнал. 2023. – Т. 13. – № 3 (51). – С. 219-235.

192. Шамаев В.А., Медведев И.Н., Руссу А.В. Режимы пропитки сортиментов из древесины сосны маслянистыми антисептиками / В.А. Шамаев, И.Н. Медведев, А.В. Руссу // Известия высших учебных заведений Лесной журнал. 2023. – Т. 13 – № 6 (54). – С. 136-148.

193. Effect of spent engine oil with additives on water and bio resistance of birch and pine wood / L.I. Belchinskaya, K.V. Zhuzhukin, L.A. Novikova, A.I. Dmitrenkov, JanSedliachik // Лесотехнический журнал. 2018. – Т. 8. – № 2. – С. 196-204.

194. Исследование влияния импульсного магнитного поля и адсорбированной воды на свойства древесины методом инфракрасной спектроскопии / В.В. Саушкин, Н.Н. Матвеев, В.В. Постников, Н.С. Камалова, В.И. Лисицын, Н.Ю. Евсикова, К.В. Жужукин, Х.Т. Нгуен // Лесотехнический журнал. 2018. – Т. 8. – № 2. (30). – С. 222-232.

195. Белых С.А., Новоселова Ю.В., Кудяков А.И. Жидкое стекло из микрокремнезема в качестве связующего при получении огнезащитной композиции для древесины // Системы. Методы. Технологии. 2016. – № 4(32). – С. 154–160.

196. Белых С.А., Новоселова Ю.В., Новоселов Д.А., Кудяков А.И. Структурообразование жидкостекольных композиций для защиты древесины от возгорания // Системы. Методы. Технологии. 2017. – № 3(35). – С. 80–86.

197. Сидоренко Ю. В. Экологические проблемы производства и применения строительных материалов // Сахаровские чтения. 2015. – С. 273-274.

198. Алексеева, А. Д. Основные проблемы воздействия лесоматериалов на окружающую среду за счет производственного процесса / А. Д. Алексеева, А. Р. Валеева // Наука и технологии в лесопромышленном комплексе : сборник научных трудов международной научно-практиченской конференции, Брянск, 20–21 июля 2023 года. – Брянск: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Брянский государственный инженерно-технологический университет". 2023. – С. 176-181.

199. Сусоева И. В., Вахнина Т. Н., Титунин А. А. Исследование свойств лигноцеллюлозных волокон и отходов их переработки // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2016. – №. 6 (366). – С. 221.

200. Wojnowska-Baryła, I., Kulikowska, D., & Bernat, K. Effect of bio-based products on waste management. Sustainability. 2020. Vol. 12(5), P. 2088. https://doi.org/10.3390/su12052088

201. Шабала, Д. С. Экологическое строительство / Д. С. Шабала // МОЛОДОЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬ 2024 : сборник статей IX Международной научно-практической конференции. В 2 ч., Пенза, 05 декабря 2024 года. – Пенза: Наука и Просвещение (ИП Гуляев Г.Ю.). 2024. – С. 80-85.

202. Кодоева В. С., Тибилова А. Г. Деревянный дом, как экологически комфортная среда проживания // Гуманитарные науки. 2012. – №. 6. – С. 91-95.

203. Шиманский, Б. Р. Применение древесины в современном строительстве / Б. Р. Шиманский, Д. С. Власюк // Агропромышленный комплекс в ногу со временем : Сборник трудов Международной научно-практической конференции, Тюмень, 15 ноября 2023 года. – Тюмень: Государственный аграрный университет Северного Зауралья. 2023. – С. 132-136.

204. Wu Y., Chen J., Xu C., Chen C. Wood-Based and Wood-Inspired Thermal Management Materials // Chinese Journal of Chemistry. 2025. https://doi.org/10.1002/cjoc.202401322

205. Деньгин А. В., Рублева О. А. Способ оценки уровня качества клееной балки // Общество, наука, инновации (НПК-2015). 2015. – С. 743-747.

206. Niemz P., Drosky L., Pudlitz B., Haller P., Sotayo A., Bradley D., Guan Z. Strength properties of wood and wood-based materials // Springer Handbook of Wood Science and Technology. – Cham : Springer International Publishing. 2023. – P. 441-505.

207. Терешанцев С. А. Древесина как один из ведущих материалов отраслевой промышленности / С. А. Терешанцев, Е. Д. Ярошук // Качество продукции: контроль, управление, повышение, планирование : сборник научных трудов 3-й международной молодежной научно-практической конференции: в 2 томах, Курск, 17–18 ноября 2016 года. Том 2. – Курск: Закрытое акционерное общество "Университетская книга". 2016. – С. 293-295.

208. Крестьянинова А. Ю., Юминова М. О. Материалы и конструкции для строительства деревянных зданий // Наука через призму времени. 2017. – №. 9. – С. 42-51.

209. Цой Ю. И. К вопросу о долговечности окрашенной древесины / Ю. И. Цой, А. Ю. Марчук, А. К. Блинов // Академическая наука – проблемы и достижения : Материалы XXII международной научно-практической конференции, Северный Чарльстон, 17–18 февраля 2020 года. – North Charleston: LuluPress, Inc., 2020. – С. 42-44.

210. Shams S. A., Ge H., Wang L. Hygrothermal modeling in mass timber constructions: recent advances and machine learning prospects // Journal of Building Engineering. 2024. – P. 110500. https://doi.org/10.1016/j.jobe.2024.110500

211. Шибаева Г. Н. Исследование работы деревянных конструкций зданий в сейсмических районах / Г. Н. Шибаева, Ю. В. Соловьева // Перспективы науки. 2020. – № 8(131). – С. 55-59.

212. Ugalde D. et al. Seismic protection technologies for timber structures: a review // European journal of wood and wood products. 2019. – Vol. 77. – P. 173-194. https://doi.org/10.1007/s00107-019-01389-9

213. Горбачев А. В., Файзуллин И. З., Вольфсон С. И., Казаков Ю. М. Лигноцеллюлозные наполнители и методы их модификации // Вестник Технологического университета. 2022. – Т. 25. – №. 8. – С. 148-157.

214. Homan W. J., Jorissen A. J. M. Wood modification developments // Heron. 2004. – Vol. 49. – No 4. – P. 361-385.

215. Чемерис М. М., Мусько Н. П., Коньшин В. В., Шабалин В. Г. Ацилирование лигноцеллюлозных материалов в среде трифторуксусной кислоты // Изве-

стия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2002. – №. 1. – С. 116-122.

216. Шкуро А. Е., Глухих В. В., Усова К. А., Чирков Д. Д., Захаров П. С., Вураско А. В. Получение биокомпозитов с полимерной фазой пластифицированных ацетатов целлюлозы с различной степенью ацетилирования // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2023. – №. 4. – С. 155-168.

217. Knuuttila P. Wood sulphate turpentine as a gasoline bio-component // Fuel. 2013. – Vol. 104. – P. 101-108.

218. Методы получения лигноуглеводных композиций из химически модифицированного растительного сырья / Н. Г. Базарнова, В. И. Маркин, П. В. Колосов [и др.] // Российский химический журнал. 2011. – Т. 55. – № 1. – С. 4-9.

219. Лагуткина Е. В., Деменева В. В. Влияние предварительной обработки на процесс фосфорилирования древесины осины фосфористой кислотой // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья. 2017. – С. 86.

220. Комарова Н. Г., Новикова О. В., Чернов М. П. Силилирование лигноцеллюлозных материалов // Ползуновский вестник. 2006. – №. 2-1. – С. 136-141.

221. Галочкин А. И., Ананьина И. В., Ильина Н. В. Сульфоалкилированные лигноуглеводные материалы 1. Сульфометилирование древесины березы //Химия растительного сырья. 2001. – №. 1. – С. 59-68.

222. Патент № 2142530 C1 Российская Федерация, МПК D01F 2/24, C08B 15/00, D21C 9/00. Способ получения сульфированного целлюлозного волокна, сульфированное целлюлозное волокно и бумажный лист : № 95108314/04 : заявл. 26.05.1995 : опубл. 10.12.1999 / Т. Ш. Рамакант ; заявитель Кимберли-Кларк Уорлдвайд, Инк.

223. Протопопов А. В., Никитина Т. В. Получение производных целлюлозы с капролактамом // Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири. Сибресурс 2020. 2020. – С. 1012.1-1012.3.

224. Гарынцева Н. В., Воробьев С. А., Елсуфьев Е. В., Сюй Я., Кузнецов Б. Н. Кинетические закономерности и оптимизация процесса пероксидной делигнификации древесины пихты как ключевой стадии получения нанофибриллированной целлюлозы // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2022. – Т. 15. – №. 2. – С. 275-288.

225. Патент № 2393286 C2 Российская Федерация, МПК D21H 27/30, B32B 5/02. Многослойное бумажное Полотенце с внутренним впитывающим слоем : № 2007143062/12 : заявл. 13.04.2006 : опубл. 27.06.2010 / С. Л. Эдвардс, Г. Х. Сью-

пер, С. Д. Маккаллаф ; заявитель ДЖОРДЖИЯ-ПЭСИФИК КОНСЬЮМЕР ПРОДАКТС ЛП.

226. Патент № 2841666 C2 Российская Федерация, МПК C09J 197/00, C08L 97/00, C08K 3/01. Водная клеевая композиция для лигноцеллюлозных материалов, таких как древесина, и способ ее получения : заявл. 27.07.2023 : опубл. 11.06.2025 / И. Йоханнсен, Б. Ш. Кильсгорд, М. Николиц ; заявитель РОКВУЛ ИНТЕРНЭШНЛ А/С.

227. Патент № 2627896 C Российская Федерация, МПК C09J 179/00, C09J 9/00, C09J 139/06. Гидрофильная термопереключаемая чувствительная к давлению адгезионная композиция : № 2015154535 : заявл. 18.12.2015 : опубл. 14.08.2017 / М. М. Фельдштейн ; заявитель Общество с ограниченной ответственностью "Переключаемые адгезивы".

228. Wei J., Ma Q., Teng Y., Yang T., Wong K. H., Cui Y., Yu, A. Advanced Cellulosic Materials Toward High-Performance Metal Ion Batteries // Advanced Energy Materials. 2024. – Vol. 14. – No 23. – P. 2400208.

229. Богданова О. И. Природные и синтетические нанокомпозиты на основе полисахаридов / О. И. Богданова, С. Н. Чвалун // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2016. – Vol. 58. – No 5. – P. 407-438.

230. Иванов А. Е. «Умные» полимеры как поверхностные модификаторы биоаналитических устройств и биоматериалов: теория и практика / А. Е. Иванов, В. П. Зубов // Успехи химии. 2016. – Т. 85, № 6. – С. 565-584.

231. Сафин Р. Р., Хасаншин Р. Р., Разумов Е. Ю., Оладышкина Н. А. Термомодифицирование древесины в среде топочных газов // Лесной вестник / Forestry bulletin. 2010. – №. 4. – С. 95-98.

232. Сафин Р. Р., Кашапов Н. Ф., Канарский А. В., Разумов Е. Ю., Ахметова Д. А. Разработка энергосберегающей технологии термомодифицирования древесины // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2009. – №. 3-4. – С. 104-110.

233. Барышников С. В., Шарыпов В. И., Жижаев А. М., Береговцова Н. Г., Кузнецов Б. Н. Изменения структурной упорядоченности древесины осины в процессе ее механохимической активации и гидролиза // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2010. – Т. 3. – №. 2. – С. 120-127.

234. Тихомирова О. М., Загорулько Е. Ю., Ерузин А. А., Ожигова М. Г., Сычев М. М. Влияние обработки низкотемпературной плазмой на уровень микроб-

ной контаминации лекарственного растительного сырья // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2017. – №. 4. – С. 198-201.

235. Арисов А. В., Чугунов П. А. Физические методы снижения микробной контаминации зернового сырья // Пища. Экология. Качество. 2020. – С. 62-66.

236. Barsbay M., Güven O. Surface modification of cellulose via conventional and controlled radiation-induced grafting // Radiation Physics and Chemistry. 2019. – Vol. 160. – P. 1-8.

237. Патент № 2499664 C2 Российская Федерация, МПК B27K 5/00. Целлюлозные и лигноцеллюлозные структурные материалы и способы и системы для производства таких материалов : № 2010148775/13 : заявл. 28.04.2009 : опубл. 27.11.2013 / М. Медофф.

238. Ильина В. В. Фотополимерные лаки ультрафиолетового отверждения для декоративно-защитных покрытий по дереву / В. В. Ильина // Современное состояние и перспективные подходы к реставрации, экспертизе и консервации художественных произведений : Сборник научных трудов III Всероссийской научно-практической конференции (с международным участием), Москва, 23 мая 2024 года. – Москва: Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство). 2024. – С. 173-177.

239. Грошиков В. В., Овсянников С. И. Метод ускоренной импрегнации древесины // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика. 2014. – Т. 2. – №. 3-2. – С. 309-310.

240. Усиков С., Фомина Е. В., Шайдоров Р. Импрегнация древесины защитными растворами // Интеллектуальные строительные композиты для зеленого строительства. – 2016. – С. 178-182.

241. Мазаник Н. В. Современные биозащитные средства для древесины // Труды БГТУ. № 2. Лесная и деревообрабатывающая промышленность. 2011. – №. 2. – С. 181-184.

242. Киселев С. И. и др. Огнезащитная обработка древесины-современное состояние и перспективы на будующее // Актуальные вопросы естествознания. 2021. – С. 46-53.

243. Лунева Н. К., Петровская Л. И. Влияние модификаторов огнезащитного состава на процесс термического разложения древесины // Журнал прикладной химии. 2011. – Т. 84. – №. 10. – С. 1686-1690.

244. Патент № 2565204 C2 Российская Федерация, МПК C08L 83/04, C09D

183/04, C08L 5/08. Композиция с импрегнирующим действием : № 2011153384/05 : заявл. 02.06.2010 : опубл. 20.10.2015 / А. Бракемайер, В. Гратцль, Р. Хаак, Ш. Кюнапфель ; заявитель ВЕРНЕР УНД МЕРТЦ ГМБХ.

245. Байгильдеева Е. И., Рыбин Б. М., Рыкунин С. Н., Халитов Р. А., Разумов Е. Ю. Нагрев измельченной древесины в среде насыщенного пара // Лесной вестник / Forestry bulletin. 2009. – №. 2. – С. 143-146.

246. Патент № 2520272 C1 Российская Федерация, МПК F26B 3/04, F26B 5/04. Способ сушки и термовлажностной обработки крупномерной древесины : № 2012152330/06 : заявл. 05.12.2012 : опубл. 20.06.2014 / Р. Р. Сафин, Р. Р. Хасаншин, Р. Г. Сафин [и др.] ; заявитель Общество с ограниченной ответственностью "Научно-производственное предприятие "ТермоДревПром".

247. Кузнецова С. А., Александрова Н. Б., Кузнецов Б. Н. Состав и превращения основных компонентов автогидролизованной древесины сосны, ели и осины // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. – Т. 9. – №. 5. – С. 655-665.

248. Кузнецов Б. Н., Маляр Ю. Н., Кузнецова С. А., Гришечко Л. И., Казаченко А. С., Левданский А. В., Селзард А. Выделение, изучение и применение органосольвентных лигнинов (обзор) // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2016. – Т. 9. – №. 4. – С. 454-482.

249. Скребец Т. Э., Ивахнов А. Д. Растворение древесины в ионных жидкостях на основе имидазолия // Химия растительного сырья. 2016. – №. 2. – С. 13-18.

250. Жданов Ю. А., Алексеев Ю. Е., Алексеева В. Г. Химическое модифицирование целлюлозы в суперосновной среде // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1993. – Т. 35. – №. 9. – С. 1436-1441.

251. Чешкова А. В., Горюнов К. К., Логинова В. А., Козлов В. А. Ферментативная модификация котонина льна в технологиях получения отбеленной целлюлозы // Российский химический журнал. 2025. – Т. 69. – №. 4. – С. 92-98.

252. Шубаков А. А., Михайлова Е. А., Мартынов В. В. Биоконверсия целлюлозосодержащего сырья. Ферментативный гидролиз целлюлозы (обзор литературы) //Известия Коми научного центра УРО РАН. 2022. – №. 4 (56). – С. 27-38.

253. Патент № 2154704 C1 Российская Федерация, МПК D21C 9/00, C08H 5/04, D21C 5/00. Многокомпонентная система для модификации, разложения или отбеливания лигнина, лигниносодержащих материалов или аналогичных веществ и способ ее применения : № 99114460/12 : заявл. 05.12.1997 : опубл. 20.08.2000 / И. Фройденрайх, Ю. Шторер, М. Аманн, Р. Мюллер ; заявитель КОНСОРЦИУМ

ФЮР ЭЛЕКТРОХЕМИШЕ ИНДУСТРИ ГмбХ.

254. Кононов Г. Н., Веревкин А. Н., Сердюкова Ю. В., Зайцев В. Д. Миколиз древесины, его продукты и их использование. III. Физиология и биохимия миколиза древесины // Лесной вестник/Forestry bulletin. 2021. – Т. 25. – №. 1. – С. 81-88.

255. Синицын А. П., Синицына О. А. Биоконверсия возобновляемой растительной биомассы на примере биотоплива второго поколения: сырье, предобработка, ферменты, процессы, экономика // Успехи биологической химии. 2021. – Т. 61. – С. 347-414.

256. Petrič M. Surface modification of wood //Reviews of Adhesion and Adhesives. – 2013. – Vol. 1. – No 2. – P. 216-247.

257. Ando D., Kurimoto Y., Takata K. Pulverization and chemical modification of wood in one pod: acetylation behavior of wood by mechanochemical processing with rod-milling treatment //ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2022. – Т. 10. – №. 51. – С. 17198-17206.

258. Бекешева М. А., Колесникова А. А. Сочетание пропитки и термической обработки при модифицировании древесины // Повышение эффективности лесного комплекса. 2018. – С. 11-12.

259. Мамадгулова Ш. Р., Шкуро А. Е., Глухих В. В., Чупров И. В. Оценка эффективности гидрофобизирующих покрытий // Эффективный ответ на современные вызовы с учетом взаимодействия человека и природы, человека и технологий. 2025. – С. 443-447.

260. Mohammed-Ziegler I., Tánczos I., Hórvölgyi Z., Agoston B. Water-repellent acylated and silylated wood samples and their surface analytical characterization //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2008. – Т. 319. – №. 1-3. – С. 204-212.

261. Шамаев В. А., Златоустовская В. В., Копытин А. С. Стабилизация форм и размеров прессованой древесины химическими методами // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2010. – №. 2. – С. 115-122.

262. Ковтун И. Ю., Мальцева А. З. Механизм изменения физико-механических свойств древесины при различных температурах и времени термообработки // Научный электронный журнал «Матрица научного познания». 2021. – С. 45.

263. Pankras S., Cooper P. A., Wylie S. Relationship between copper species in solution and leaching from alkaline copper quat (ACQ) treated wood // Holzforschung:

International Journal of the Biology, Chemistry, Physics, & Technology of Wood. – 2012. – Vol. 66. – No 4.

264. Матвеева Е. А., Кузнецова В. Е., Усманов Р. Т., Самульцев Д. О., Беловежец Л. А. Исследование неполной медной соли полиакриловой кислоты в качестве антисептика для древесины // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2025. – Т. 15. – №. 1 (52). – С. 32-41.

265. Schultz T. P., Nicholas D. D. Development of environmentally-benign wood preservatives based on the combination of organic biocides with antioxidants and metal chelators // Phytochemistry. 2002. – Т. 61. – №. 5. – С. 555-560.

266. Green F., Schultz T. P. New environmentally-benign concepts in wood protection: the combination of organic biocides and non-biocidal additives //Wood deterioration and preservation: advances in our changing world. Washington, DC: American Chemical Society, c2003. ACS symposium series. 2003. – Vol. 845. – P. 378-389.

267. Получение полимерных материалов из вторичного лигноцеллюлозного сырья : монография / под общ. ред. В. В. Глухих ; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Уральский государственный лесотехнический университет. – Екатеринбург. 2022. – 188 с.

268. Ważny J., Kundzewicz A. Conditions and possibilities of nanobiocides formulation for wood protection // Drewno. Prace Naukowe, Doniesienia, Komunikaty= Wood. Research Papers, Reports, Announcements. 2008. – Vol. 51. – No 180.

269. Скугорева С. Г., Домрачева Л. И., Трефилова Л. В., Стариков П. А., Ашихмина Т. Я. Биозащита древесины от микробных повреждений (обзор) // Теоретическая и прикладная экология. 2023. – №1. – С. 6-15.

270. Корольчеико А. Я., Петрова Е. А. Современные средства огнезащиты древесины // Российский химический журнал. 2003. – Т. 47. – №. 4. – С. 49-54.

271. Шамов А. И., Яцун И. В., Шишкина С. Б. Сравнительный анализ огнезащитных и физико-механических свойств древесины лиственных пород, обработанной и не обработанной антипиренами // Леса России и хозяйство в них. 2025. – №. 3 (94). – С. 159-169.

272. Андронов В. А. Комплексная оценка долговечности огнезащитных полимерных покрытий // Пожарная безопасность: проблемы и перспективы. 2012. – №. 1. – С. 28-30.

273. Алгаева Е. П., Сорокин А. А. Химия и пожаротушение // Научному прогрессу-творчество молодых. 2015. – С. 123-124.

274. Амиров Р. Р. и др. Получение и свойства древесно-наполненных композитов на основе наномодифицированных полипропиленов различных марок // Ученые записки Казанского университета. Серия Естественные науки. 2012. – Т. 154. – №. 4. – С. 71-79.

275. Хайруллина Э. Р., Сафин Р. Г., Тунцев Д. В., Хайруллина М. Р. Изучение модифицирования древесных наполнителей раствором карбамида для применения в композиционных материалах // Системы. Методы. Технологии. 2021. – № 3(51). – С. 78-84.

276. Мананков А. В., Рахманова И. А., Владимиров В. М. Возможности применения композиционных материалов с участием наноармирующего и модифицирующего волластонита // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2024. – Т. 26. – №. 6. – С. 146-159.

277. Патент № 2601339 C2 Российская Федерация, МПК C09D 127/12, C09D 5/00, C08K 3/00. Супергидрофобные поверхности : № 2014103338/05 : заявл. 18.06.2012 : опубл. 10.11.2016 / Ц. Цинь, Д. Е. Уолдруп, К. М. Мегаридис [и др.] ; заявитель КИМБЕРЛИ-КЛАРК ВОРЛДВАЙД, ИНК.

278. Подгорный, Д. С. Фотокаталитические покрытия на основе диоксида титана как перспективный метод повышения долговечности строительных материалов / Д. С. Подгорный, Д. О. Бондаренко // Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова, посвященная 170-летию со дня рождения В.Г. Шухова : Сборник докладов, Белгород, 16–17 мая 2023 года. Том Часть 4. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. 2023. – С. 162-166.

279. Il'ina V., Strokova V., Erofeev V., Stepina I. Photo-reactive acrylic-alkyd composition with biocide additive for wood protection coating development // Architecture and Engineering. 2024. – Vol. 9, No. 3. – P. 53-62.

280. Шиповская А. Б., Мышанский Д. Н., Тимофеева Г. Н. Новый способ получения ацетатцеллюлозных материалов с заданными свойствами // Новые достижения в химии и химической технологии. 2005. – С. 5.

281. Alila S. et al. Controlled surface modification of cellulose fibers by amino derivatives using N, N′-carbonyldiimidazole as activator // Carbohydrate Polymers. 2009. – Vol. 77. – No 3. – P. 553-562.

282. Рязанов Д. В. Современные технологии модифицирования древесины // Вестник науки. – 2022. – Т. 3. – №. 2 (47). – С. 63-77.

283. Kranz P. B., Stadelmaier J. E., Stanczyk T. F. Utilizing Low Volatile Organic Content Exterior Coatings for Wood Furniture. – 1997.

284. Нифталиев Р. М., Побединский А. А. Виды древесных плит и их применение // Агропродовольственная политика России. 2020. – №. 4. – С. 40-45.

285. Патент № 2575290 C2 Российская Федерация, МПК B32B 37/12, B32B 21/08, B08B 1/04. Способ каширования плиты-подложки полимерной пленкой : № 2013132760/05 : заявл. 05.12.2011 : опубл. 20.02.2016 / Р. Шумахер ; заявитель КАРЛ В. НИМАНН ГМБХ УНД КО. КГ.

286. Изумрудов В. А., Муссабаева Б. Х. Полиэлектролитные мультислои: получение и применение // Успехи химии. 2018. – Т. 87. – №. 2. – С. 192-200.

287. Украинская Е. В., Ищенко Т. Л. Самовосстанавливающиеся лакокрасочные покрытия // Перспективные ресурсосберегающие технологии развития. 2023. – С. 189.

288. Beyrami H. et al. Smart coatings: fundamentals, preparation approaches, and applications // Advanced Materials Technologies. 2025. – Vol. 10. – No. 19. – P. e00574.

289. Zuo J., Zhao Z. Y. Green building research–current status and future agenda: A review // Renewable and sustainable energy reviews. 2014. – Vol. 30. – P. 271-281.

290. Olubunmi O. A., Xia P. B., Skitmore M. Green building incentives: A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016. – Vol. 59. – P. 1611-1621.

291. Гельманова З. С., Амирханова М. А., Георгиади И. В. «Зеленое» строительство как эффективный инструмент для обеспечения устойчивого развития территорий // Научное обозрение. Экономические науки. 2016. – №. 1. – С. 12-14.

292. De Luca P., Carbone I., Nagy J. B. Green building materials: A review of state of the art studies of innovative materials // Journal of Green Building. 2017. – Vol. 12. – No 4. – P. 141-161.

293. Sharma N. K. Sustainable building material for green building construction, conservation and refurbishing //Int. J. Adv. Sci. Technol. 2020. – Vol. 29. – No 10S. – P. 5343-5350.

294. Khoshnava S. M. et al. The role of green building materials in reducing environmental and human health impacts // International journal of environmental research and public health. 2020. – Vol. 17. – No 7. – P. 2589.

295. Yang J., Du Q., Bao Y. Concrete with recycled concrete aggregate and crushed clay bricks //Construction and Building Materials. 2011. – Vol. 25. – No 4. – P. 1935-1945.

296. Likes L. et al. Recycled concrete and brick powders as supplements to Portland cement for more sustainable concrete // Journal of Cleaner Production. 2022. – Vol. 364. – P. 132651.

297. Liu X. et al. Effect of brick waste content on mechanical properties of mixed recycled concrete // Construction and Building Materials. 2021. – Vol. 292. – P. 123320.

298. Zheng C. et al. Mechanical properties of recycled concrete with demolished waste concrete aggregate and clay brick aggregate //Results in Physics. 2018. – Vol. 9. – P. 1317-1322.

299. Zhang J. et al. Performance evaluation of cement stabilized recycled mixture with recycled concrete aggregate and crushed brick // Construction and Building Materials. 2021. – Vol. 296. – P. 123596.

300. Лосевская К. А., Тарасикова В. Е. Утилизация и повторное применение строительных отходов // Образование. Наука. Производство. 2018. – С. 779-784.

301. Вайсман Я. И., Кетов А. А., Кетов П. А. Вторичное использование пеностекла при производстве пеностеклокристаллических плит // Строительные материалы. 2017. – №. 5. – С. 56-59.

302. Lu J. X., Poon C. S. Recycling of waste glass in construction materials // New trends in eco-efficient and recycled concrete. – Woodhead Publishing. 2019. – P. 153-167.

303. Robert D., Baez E., Setunge S. A new technology of transforming recycled glass waste to construction components // Construction and Building Materials. 2021. – Vol. 313. – P. 125539.

304. Лысянников А. В., Третьякова Е. А., Лысянникова Н. Н. Переработанный пластик в дорожном строительстве // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2017. – №. 7. – С. 105-115.

305. Еговцев К. Ю., Бартоломей И. Л. Строительство автомобильных дорог с применением переработанного пластика // Химия. Экология. Урбанистика. 2019. – Т. 2019. – С. 69-73.

306. Колесников А. Г., Белкин А. А. Использование переработанных гальванических шламов как одна из рециклинговых технологий // Биосферная совместимость: человек, регион, технологии. 2019. – №. 1. – С. 54-62.

307. Крамаренко А. В., Путилова М. Н. Утилизация, переработка и применение железосодержащих шламов в строительстве // Наука и образование: новое время. Научно-методический журнал. 2018. – №. 3. – С. 9-10.

308. Ефимова Т. В., Амарова Т. С., Украинская Е. В. Способы утилизации и переработки упаковочного материала Tetra Pak // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика. 2019. – Т. 7. – №. 3. – С. 52-56.

309. Alpackiy D. Recycling in the production of mineral wool // E3S Web of Conferences. – EDP Sciences. 2023. – Vol. 383. – P. 04086.

310. Патент на полезную модель № 196292 U1 Российская Федерация, МПК E04F 15/022. пробковая плита для облицовки внутренних помещений: № 2019131752: заявл. 09.10.2019: опубл. 25.02.2020 / Д. А. Фомахин.

311. Сафин Р. Г. и др. Современные строительные композиционные материалы на основе древесных отходов // Вестник Казанского технологического университета. 2014. – Т. 17. – №. 20. – С. 123-128.

312. Гамаюнова О. С., Гумерова Э. И. Энергосберегающее остекление как метод повышения энергоэффективности высотных зданий // Неделя науки СПбПУ. 2018. – С. 339-341.

313. Рахимов Р. З., Рахимова Н. Р. К развитию и расширению глинобитного строительства // Academia. Архитектура и строительство. 2021. – №. 1. – С. 170-175.

314. Афонина К. А., Шишкова Г. Ю., Кошелева А. А. Экоматериалы в промышленном дизайне // Культура и экология–основы устойчивого развития России. Человеческий капитал как ключевой ресурс зеленой экономики. Часть 1. – Екатеринбург, 2018. 2018. – С. 365-368.

315. Jones M. et al. Mycelium composites: a review of engineering characteristics and growth kinetics // Journal of Bionanoscience. 2017. – Vol. 11. – No 4. – P. 241-257.

316. Jones M. et al. Engineered mycelium composite construction materials from fungal biorefineries: A critical review // Materials & Design. 2020. – Vol. 187. – P. 108397.

317. Attias N. et al. Mycelium bio-composites in industrial design and architecture: Comparative review and experimental analysis // Journal of Cleaner Production. 2020. – Vol. 246. – P. 119037.

318. Лешина А. Пластики биологического происхождения // Химия и жизнь. 2012. – №. 9. – С. 1.

319. Дворяшина, М. С. Зеленые крыши и стены – зона роста в городском дизайне / М. С. Дворяшина, В. А. Сакова, Г. В. Коренькова // Вестник научных кон-

ференций. 2019. – № 7-2(47). – С. 38-41.

320. Смирнова О.Е., Пичугин А.П., Хританков В.Ф. Композиционные материалы на основе органического сырья с наноразмерными добавками // Строительные материалы. 2023. – № 1-2. – С. 76-81.

321. Issa C. A., Kmeid Z. Advanced wood engineering: glulam beams // Construction and Building Materials. 2005. – Vol. 19. – No 2. – P. 99-106.

322. Brandner R. et al. Cross laminated timber (CLT): overview and development // European journal of wood and wood products. 2016. – Vol. 74. – P. 331-351.

323. Abobakr H. et al. Enhancing oriented strand board performance using wheat straw for eco-friendly construction // Construction and Building Materials. 2024. – Vol. 417. – P. 135135.

324. Alpár T. et al. MDF/HDF Production from Plantation Wood Species // Wood Industry/Drvna Industrija. 2010. – Vol. 61. – No 3.

325. Ильина В.В., Строкова В.В. Фотополимерные материалы в практике реставрационно-консервационных работ на объектах историко-культурной ценности // Строительные материалы. 2023. – № 12. – С. 76-83.

326. Klyosov A. A. Wood-plastic composites. – John Wiley & Sons, 2007.

327. Засыпкина Е. М. Строительство домов из соломы // Вестник Московского информационно-технологического университета–Московского архитектурно-строительного института. 2019. – №. 1. – С. 15-17.

328. Карасев Д. О., Шипилова Н. А., Арутунян М. С. Малоэтажное строительство. Виды строительных материалов для возведения зданий // Вестник евразийской науки. 2016. – Т. 8. – №. 3 (34). – С. 121.

329. Гобозов С. Ф., Тибилова А. Г., Кодоева В. С. Перспективы и проблемы соломенного строительства // Инновации и инвестиции. 2019. – №. 1. – С. 183-187.

330. Бакатович А. А., Давыденко Н. В., Должонок А. В. Стеновые материалы на основе соломы и костры льна с высокими теплоизоляционными свойствами // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия F. Строительство. Прикладные науки. 2016. – №. 8. – С. 28-32.

331. Yadav M., Saini A. Opportunities & challenges of hempcrete as a building material for construction: An overview // Materials Today: Proceedings. 2022. – Vol. 65. – P. 2021-2028.

332. Asghari N., Memari A. M. State of the art review of attributes and mechanical properties of hempcrete // Biomass. 2024. – Vol. 4. – No 1. – P. 65-91.

333. Колосова А. С., Пикалов Е. С. Современные эффективные теплоизоляционные материалы на органической основе // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2021. – №. 4. – С. 74-85.

334. Фомахин Д. А. Качественные характеристики пробковых покрытий и их преимущества // Евразийский Союз Ученых. 2015. – №. 7-2 (16). – С. 169-173.

335. Данилов В.Е., Айзенштадт А.М. Использование модифицированной древесной коры сосны обыкновенной в качестве засыпной теплозвукоизоляции // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2019. – № 2(368). – С. 111-118.

336. Соланилья М. Й. М., Шувалов В. М. Большепролетные конструкции из бамбука в современной архитектуре // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. 2018. – №. 52. – С. 52-60.

337. Ogunsanwo O. Y., Adenaiya A. O., Adedeji C. A. Effect of adhesive quantity on selected physico-mechanical properties of Bamboo glulam // Maderas. Ciencia y tecnología. 2019. – Vol. 21. – No 1. – P. 113-122.

338. Qi J. Q. et al. Influence of characteristic inhomogeneity of bamboo culm on mechanical properties of bamboo plywood: effect of culm height // Journal of Wood Science. 2014. – Vol. 60. – P. 396-402.

339. Huang Y., Ji Y., Yu W. Development of bamboo scrimber: A literature review // Journal of Wood Science. 2019. – Vol. 65. – No 1. – P. 1-10.

340. Сафарова Н. Г., Абдуллоев С. С., Сафарова Ш. Г. Камыш как местный строительный материал для возведения зданий различного назначения // Вестник Бохтарского государственного университета имени Носира Хусрава. Серия естественных наук. 2020. – №. 2-3. – С. 17-23.

341. Роговина С. З., Прут Э. В., Берлин А. А. Композиционные материалы на основе синтетических полимеров, армированных волокнами природного происхождения // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2019. – Т. 61. – №. 4. – С. 291-315.

342. Карапетян К. П. Эко-материалы в современном строительстве и архитектуре России: специфика и проблемы применения // Актуальные исследования. 2024. – №. 40 (222). – С. 75-95.

343. Mohanty A. K., Misra M., Drzal L. T. Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world // Journal

of Polymers and the Environment. 2002. – Vol. 10. – P. 19-26.

344. ДОМ.РФ планирует запустить межгосударственные «зелёные» стандарты строительства в 2025 году [электронный ресурс] // Стройгеотехнология. – URL: https://sgtechnology.pro/novosti/dom-pf-planiruet-zapustit-mezhgosudarstvennye-zelyenye-standarty-stroitelstva-v-2025-godu/ (дата обращения: 26.06.2025).

345. «Зеленое строительство»: экологичность, энергоэффективность, устойчивое развитие [электронный ресурс] // Мир климата. – URL: https://climatexpo.ru/program/events/996/ (дата обращения: 26.06.2025).

346. В ДОМ.РФ анонсировали, что в 2025 году начнут внедрять межгосударственный «зеленый» стандарт, а выпустят — к 2026 [электронный ресурс] // Все о стройке. – URL: https://xn--b1agapfwapgcl.xn--p1ai/v-dom-pf-anonsirovali-chto-v-2025-godu-nachnut-vnedrjat-mezhgosudarstvennyj-zelenyj-standart-a-vypustjat-k-2026/ (дата обращения: 26.06.2025).

347. Ввод в действие зданий жилого и нежилого назначения в Российской Федерации [электронный ресурс] // Официальный сайт Росстата. – URL: https://rosstat.gov.ru (дата обращения: 26.06.2025).

348. Gustavsson L., Sathre R. Energy and $CO_2$ analysis of wood substitution in construction // Climatic change. 2011. – Vol. 105(1). – P. 129-153.

349. Ипатов Л. Ф. Кедр на Севере: научно-популярные очерки / Л. Ф. Ипатов; Арханг. регион, обществ, фонд «Музей леса им. засл. лесовода РФ А. Ф. Заволожина». – Архангельск, 2011. – 412 с.

350. Bandara V., Alwis A., Bandara T. [et al.] Assessment of the Boron Treatability Level of Lesser-Known Timber Species by the Impregnation Method // Russian Forestry Journal. 2024. – No. 6(402). – P. 160-174.

351. Стенин А. А., Айзенштадт А. М., Шинкарук А. А. [и др.] Минеральный модификатор поверхности для защиты строительных материалов из древесины // Строительные материалы. 2014. – № 10. – С. 51-53.

352. Патент № 2605752 C2 Российская Федерация, МПК B27K 5/04. способ получения модифицированной древесины: № 2014153482/13: заявл. 26.12.2014: опубл. 27.12.2016 / А. П. Пичугин, А. С. Денисов, М. О. Батин [и др.]; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Новосибирский государственный аграрный университет.

353. Пичугин А. П., Батин М. О., Кудряшов А. Ю., Никитенко К. А. Эксплу-

атационные свойства древесины, модифицированной полимерными композициями с нанодобавками // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2017. – № 11-12(707-708). – С. 42-50.

354. Spear M. J. Preservation, protection and modification of wood composites // Wood composites. 2015. – P. 253-310.

355. Li, Y., Fu, Q., Yang, X., & Berglund, L. Transparent wood for functional and structural applications // Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 2018. – Vol. 376(2112). – P. 20170182.

356. Li Y., Vasileva E., Sychugov I., Popov S., Berglund L. Optically transparent wood: recent progress, opportunities, and challenges // Advanced Optical Materials. 2018. – Vol. 6(14). – P. 1800059.

357. Zhu S., Biswas S. K., Qiu Z., Yue Y., Fu Q., Jiang F., Han J. Transparent wood-based functional materials via a top-down approach // Progress in Materials Science. 2023. – Vol. 132. – P. 101025.

358. Cicala G., Tosto C., Latteri A., La Rosa A. D., Blanco I., Elsabbagh A., Ziegmann, G. Green composites based on blends of polypropylene with liquid wood reinforced with hemp fibers: thermomechanical properties and the effect of recycling cycles // Materials. 2017. – Vol. 10(9). – P. 998.

359. Mazurchevici S., Quadrini F., Nedelcu D. The liquid wood heat flow and material properties as a function of temperature // Materials Research Express. 2018. – Vol. 5(3). – P. 035303.

360. Li H., Wang L., Wei Y., Wang B. J., Jin H. Bending and shear performance of cross-laminated timber and glued-laminated timber beams: A comparative investigation // Journal of Building Engineering. 2022. – Vol. 45. – P. 103477.

361. Kawecki B., Pieńko M., Lipecki T., Stachowicz A. Preliminary comparative study on the behaviour of highly-loaded glue laminated timber and wood-CFRP composite beams exposed to local fire // European Journal of Wood and Wood Products. 2023. – Vol. 81(6). – P. 1359-1373.

362. Martins C., Dias, A. M. Bending properties of LVL made by Eucalyptus globulus Labill. and its potential for hybrid glulam beams // European Journal of Wood and Wood Products. 2025. – Vol. 83(3). – P. 97.

363. Ежегодный обзор рынка лесных товаров, 2013−2014 годы [Электронный ресурс] // Официальный сайт продовольственной и сельскохозяйственной организации Объединенных Наций. – URL: https://www.fao.org/faostat/ru/#data/FO

(дата обращения: 12.05.2025).

364. Ежегодный обзор рынка лесных товаров, 2022−2023 годы [Электронный ресурс] // Официальный сайт продовольственной и сельскохозяйственной организации Объединенных Наций. – URL: https://www.fao.org/faostat/ru/#data/FO (дата обращения: 12.09.2025).

365. Общий объем производства переработанной древесины по годам // Официальный сайт Евростата. – URL: https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/ds-056121/legacyMultiFreq/table?lang=en&category=prom (дата обращения 12.05.2025).

366. Савельев Ю. В. Биотехнологический потенциал лесных регионов России и технико-экономическое обоснование комплексной переработки лесного биотехнологического сырья // Отходы и ресурсы. 2022. Т. 9. № 1. – URL: https://mir-nauki.com/PDF/02NZOR122.pdf DOI: 10.15862/02NZOR122DOI. (дата обращения 12.05.2025).

367. Справка о динамике заготовки древесины на территории Российской Федерации // Официальный сайт Федерального агентства лесного хозяйства. – URL: https://rosleshoz.gov.ru/activity/forest-use/stat/ (дата обращения 12.05.2025).

368. Осетрина Д. А., Савельева Ю. К. Мировой опыт проектирования домов с нулевым выбросом углерода и их технологии // Международный научно-исследовательский журнал. 2022. – №. 5-4 (119). – С. 9-12.

369. Показатели лесопромышленного комплекса // Официальный сайт Минпромторга России. – URL: https://minpromtorg.gov.ru/activities/industries/otrasli/les (дата обращения: 15.05.2025).

370. Кряжев А. М. Наилучшие доступные технологии-основа развития целлюлозно-бумажной промышленности и лесопромышленного комплекса России в XXI веке // М.: Айколорит. 2020. ISBN: 978-5-6043464-6-4.

371. Мурашкина Д. А. Анализ состояния и проблем российского экспорта леса и лесоматериалов // Научно-ТЕХНИЧЕСКИЙ ПРОГРЕСС КАК МЕХАНИЗМ РАЗВИТИЯ СОВРЕМЕННОГО ОБЩЕСТВА : сборник статей Всероссийской научно-практической конференции, Саратов,, 13 января 2022 года. – Уфа: Общество с ограниченной ответственностью "Аэтерна". 2022. С. 93-96.

372. Глобальная оценка лесных ресурсов 2010 // Официальный сайт продовольственной и сельскохозяйственной организации Объединенных Наций. – URL: https://openknowledge.fao.org/server/api/core/bitstreams/9bb59f2e-5b93-4786-afe8-

9f956ddcd306/content (дата обращения: 12.05.2025).

373. Абрамов Н.А., Михайлов И.Р., Долматов С.Н. Сравнительный анализ технологий переработки низкокачественной древесины // Леса России: политика, промышленность, наука, образование : Материалы VIII Всероссийской научно-технической конференции, Санкт-Петербург, 24–26 мая 2023 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова. 2023. С. 688-690.

374. Васильев В. В. Древесное сырьё и стружка для производства древесно-стружечных плит. Изд. 2-е, перераб. и доп. – СПб: Издательско-полиграфическая ассоциация высших учебных заведений. 2023. – 64 с. ISBN: 978-5-91155-214-5

375. Харебин Д.Д. Цифровизация лесного хозяйства в России: основные моменты // Актуальные проблемы частно-правовых и публично-правовых отношений в сфере рационального использования и охраны окружающей среды : Материалы III региональной (межвузовской) научно-практической конференции, Красноярск, 24 ноября 2024 года. – Красноярск: Красноярский государственный аграрный университет. 2025. С. 125-130.

376. Легуша Ф. Ф. и др. Акустическая пропитка древесины //Морские интеллектуальные технологии. 2017. – №. 4-3. – С. 55-64.

377. Sandberg D., Kutnar A., Mantanis G. Wood modification technologies-a review // Iforest-Biogeosciences and forestry. 2017. – Vol. 10. – No 6. – P. 895.

378. Кощеев В.С., Яцун И.В. Исследование физико-механических свойств стабилизированной древесины сосны методом вакуумной пропитки с последующей термической полимеризацией // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России : Материалы XX Всероссийской (национальной) научно-технической конференции, Екатеринбург, 01–14 апреля 2024 года. – Екатеринбург: Уральский государственный лесотехнический университет. 2024. С. 478-483.

379. Durmaz S., Yildiz Ü., Yildiz S. Alkaline enzyme treatment of spruce wood to increase permeability // BioResources. 2015. – Vol. 10. – No 3. – P. 4403-4410.

380. Torgovnikov G., Vinden P. High-intensity microwave wood modification for increasing permeability // Forest products journal. 2009. – Vol. 59. – No 4. – P. 84-92.

381. Papadopoulos A.N., Bikiaris D.N., Mitropoulos A.C., Kyzas G.Z. Nanomaterials and chemical modifications for enhanced key wood properties: A review //

Nanomaterials. 2019. – Vol. 9. – No. 4.

382. Boonstra M. J. et al. Strength properties of thermally modified softwoods and its relation to polymeric structural wood constituents // Annals of forest science. 2007. – Vol. 64. – No 7. – P. 679-690.

383. Esteves B.M., Pereira H.M. Wood modification by heat treatment: A review // BioResources. 2009. – Vol. 4. – No. 1. – P. 370-404.

384. Digaitis R., Fredriksson M., Thybring E.E., Thygesen L.G. Targeted acetylation of wood: a tool for tuning wood-water interactions // Cellulose. 2021. – Vol. 28. – No. 12. – P. 8009-8025.

385. Jebrane M., Pichavant F., Sbe G. A comparative study on the acetylation of wood by reaction with vinyl acetate and acetic anhydride // Carbohydrate Polymers. 2011. – Vol. 83. – No. 2. – P. 339-345.

386. Han X. et al. Chemical modification by impregnation of poplar wood with functional composite modifier // BioResources. 2015. – Vol. 10. – No 3. – P. 5203-5214.

387. Augustina S., Dwianto W., Wahyudi I. [et al.] Wood impregnation in relation to its mechanisms and properties enhancement // BioResources. 2023. – Vol. 18. – No 2.

388. Котлярова И.А., Илюшкин Д.А., И.В. Степина [и др.] Стабилизация лигно-углеводного комплекса древесины сосны при модификации аминборатами // Вестник Технологического университета. – 2020. – Т. 23, № 8. – С. 45-49.

389. Birrnaqiy A.A., Basyaruddin, Malik J. Impregnation analysis of phenol-formaldehyde resin on sengon wood to explore the potential of sengon wood as construction material // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2022. – Vol. 1007. – No. 1. – P. 012021.

390. Aguayo M.G., Erazo O., Montero C. [et al.] Analyses of Impregnation Quality and Mechanical Properties of Radiata Pine Wood Treated with Copper Nanoparticle- and Micronized-Copper-Based Wood Preservatives // Forests. 2022. – Vol. 13. – No 10. – P. 1636.

391. Thygesen, L. G., et al. Modification of wood by treatment with silica nanoparticles // Wood Science and Technology. 2020. – Vol. 54(4). – P. 929-942.

392. Цветков М. В., Салганский Е. А. Лигнин: Направления использования и способы утилизации (обзор) // Журнал прикладной химии. 2018. – Т. 91. – №. 7. – С. 988-997.

393. Pizzi A. Tannin-based wood adhesives // Journal of Renewable Materials. 2019. – Vol. 7(5). – P. 477-492.

394. Besserer A., Troilo S., Girods P. [et al.] Cascading Recycling of Wood Waste: A Review // Polymers. 2021. – Vol. 13. – No 11. – P. 1752.

395. Zhukov A., Stepina I., Sodomon M., Bazhenova S. Preliminary optimization of composite compositions based on modified Sosnowsky's Heracleum // BioResources. 2024. – Vol. 19, No. 3. – P. 5731-5740.

396. Andeme Ela R.C., Chipkar S.H., Bal T.L. [et al.] Lignin–Propiconazole Nanocapsules are an Effective Bio-Based Wood Preservative // ACS Sustainable Chemistry and Engineering. 2021. – Vol. 9. – No. 7. – P. 2684-2692.

397. Sakata I. et al. Activation of wood surface by corona treatment to improve adhesive bonding // Journal of Applied Polymer Science. 1993. – Vol. 49. – No 7. – P. 1251-1258.

398. Žigon J., Saražin J., Šernek M. [et al.] Enhancement of strength of adhesive bond between wood and metal using atmospheric plasma treatment // Cellulose. 2020. – Vol. 27. – No 11. – P. 6411-6424.

399. Котенева И.В., Котлярова И.А., Сидоров В.И. Повышение адгезии ЛКМ к древесине путем модификации ее поверхности боразотными соединениями // Вестник МГСУ. 2012. – № 7. – С. 141-146.

400. Кляченкова О.А., Степина И.В., Ермачкова Н.А. [и др.] Исследование адгезии лакокрасочных покрытий к поверхности древесины, модифицированной фенилборатами // Интернет-вестник ВолгГАСУ. 2015. – № 2(38). – С. 4.

401. Teacă C.A., Roşu D., Bodîrlău R., Roşu L. Structural changes in wood under artificial UV light irradiation determined by FTIR spectroscopy and color measurements-a brief review // BioResources. 2013. – Vol. 8. – No. 1. – P. 1478-1507.

402. Kong L. et al. Growth of high-density ZnO nanorods on wood with enhanced photostability, flame retardancy and water repellency // Applied Surface Science. 2017. – Vol. 407. – P. 479-484.

403. El-sayed N., Hasanin M., Kamel S. Wood by-products as UV protection: a consequence review // Journal of Renewable Materials. 2024. – Vol. 12. – No 4. – P. 699.

404. Покровская Е.Н. [и др.] Создание гидрофобных фосфорсодержащих огнезащитных составов для древесины, модифицированных нано- и микрочастицами // Экономика строительства. – 2023. – № 5. – С. 144-147.

405. Evans P.D. Photostabilization of wood using nanoparticle coatings // Progress in Materials Science. 2019. – Vol. 105. – P. 100577.

406. Покровская Е.Н., Чистов И.Н., Сазонова Н.С. Исследование с помощью ИК-Фурье спектроскопии реакций взаимодействия композиций на основе фосфорорганических соединений и полиуретанов пониженной горючести с исторической и современной древесиной // Вестник МГСУ. 2010. – № 4-3. – С. 117-122.

407. Pokrovskaya, E. N. Increase of fire protection and strength of wooden structures by modification in a thin surface layer by nanodispersion composites. *Journal of Physics: Conference Series* : International Scientific Conference on Modelling and Methods of Structural Analysis 2019, MMSA 2019. Moscow. Vol. 1425. – Moscow: Institute of Physics Publishing. 2020. – P. 012091.

408. Mai C., Donath S., Militz H. Modification of wood with silicon compounds // Proceedings of the First European Conference on Wood Modification. Gent, Belgium. – 2003. – P. 239-251.

409. Сидоров В.И., Котенева И.В. Исследование характера реакций между фосфор- и кремнийорганическими соединениями при последовательном модифицировании древесины // Вестник Московского государственного университета леса – Лесной вестник. 2008. – № 4. – С. 104-106.

410. Алиева А.П. Композиционные материалы на основе фенолформальдегидных смол // Промышленное производство и использование эластомеров. 2021. – № 1. – С. 34-43.

411. Baranov O.V., Komarova L.G., Golubkov S.S. Hydrophobic coatings based on triethoxy(octyl)silane // Russian Chemical Bulletin. 2020. – Vol. 69. – No 6. – P. 1165-1168.

412. Abel M. L. et al. Understanding the relationship between silane application conditions, bond durability and locus of failure // International journal of adhesion and adhesives. 2006. – Vol. 26. – No 1-2. – P. 2-15.

413. Wang M., Zhang J., Tong Wei [et al.] Effect of Al:P ratio on bonding performance of high-temperature resistant aluminum phosphate adhesive // International Journal of Adhesion and Adhesives. 2020. – Vol. 100. – P. 102627.

414. Baysal E. et al. Amount of leachant and water absorption levels of wood treated with borates and water repellents // Bioresource Technology. 2006. – Vol. 97. – No 18. – P. 2271-2279.

415. Cappelletto E., Maggini S., Girardi F. [et al.] Wood surface protection with

different alkoxysilanes: a hydrophobic barrier // Cellulose. 2013. – Vol. 20. – No 6. – P. 3131-3141.

416. Fierascu R.C., Doni M., Fierascu I. Selected aspects regarding the restoration/conservation of traditional wood and masonry building materials: A short overview of the last decade findings // Applied Sciences (Switzerland). 2020. – Vol. 10. – No 3. P. 1164.

417. Ya. Xie, Q. Fu, Q. Wang [et al.] Effects of chemical modification on the mechanical properties of wood // Holz als Roh- und Werkstoff. 2013. – Vol. 71. – No 4. – P. 401-416.

418. Шилова М. В. Кремнийорганические гидрофобизаторы - эффективная защита строительных материалов и конструкций // Строительные материалы. 2003. – № 12. – С. 40-41.

419. Ding Z., Lin W., Yang W. [et al.] A Silicone Resin Coating with Water-Repellency and Anti-Fouling Properties for Wood Protection // Polymers. 2022. – Vol. 14. – No 15. – P. 3062.

420. Stepina I., Zhukov A., Bazhenova S. Modification of Cellulosic Materials with Boron-Nitrogen Compounds // Polymers. 2023. – Vol. 15. – No 13. – P. 2788.

421. Sims C.B., Furgal J.C. Overview of the challenges and current solutions in organic and hybrid coatings for historical monuments and architecture // Polymer International. 2024.

422. Покровская Е.Н., Котенева И.В. Изучение древесины памятников деревянного зодчества // Известиятия вузов. Лесной журнал. 2003. – №2. – С.23-26.

423. Покровская Е.Н., Котенева И.В., Бельцова Т.Г. Определение параметров адсорбции исторической древесины / Успехи коллоидной химии и физико-химической механики. Тез. Докл. II Междунар. Конф. «Коллоид 2003», Минск, БГУ. 2003г. 299с.

424. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984, 592с.

425. Котенева И.В., Покровская Е.Н. Анализ характеристик деревянных конструкций при реставрации зданий и сооружений // Материалы круглого стола IX Международной выставки молодежных научно-технических проектов «Экспонаука 2003». С.74-77.

426. Котенева И.В., Покровская Е.Н. Изменение содержания лигнина и полиоз в древесине во времени // Физикохимия лигнина, Материалы международной конференции. Архангельск. 2005г. – С. 57-58.

427. Покровская Е.Н., Котенева И.В. Биоповреждения исторических памятников / материалы международной научно-технической конференции «Биоповреждения и биокоррозия в строительстве», Саранск. 2003. – С.45-47.

428. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., Экология. 1991. – 320с.

429. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 310 с.

430. Koteneva I.V., Pokrovskaya H.N. Aging process influence upon the wood composite structure and features / WCTE 2004, Finland, Lahty. P.583-586.

431. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. Т1. Атомно-молекулярный уровень. – М.: Научный мир, 1999. – 544 с.

432. Аскадский А.А., Арсламбеков В.А., Андрющенко Т.А., Матвеев Ю.И., Блюменфельд А.Л. Оценка кинетических параметров сорбции и набухания полимеров с учетом релаксационного механизма данных процессов // Высокомолек. соединения. 1989. – А31. – №8. – С.1616-1623.

433. Зубов П.И., Матвеев Ю.И., Аскадский А.А., Андрющенко Т.А. К вопросу о набухании полимеров в парах низкомолекулярных жидкостей на примере блок-сополимеров полистирола с полибутадиеном // Высокомолек. соединения. 1980. – А22. – №6. – С. 1347-1358.

434. Аскадский А.А., Покровская Е.Н., Котенева И.В. Влияние старения на структуру и свойства полимерного композита древесины / материалы III Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры 2004» Т.1. – С.345.

435. Покровская Е.Н., Котенева И.В. Определение лимитирующей стадии сорбции древесины различной длительности эксплуатации // Изв-тия вузов. Лесной журнал. 2004. – №1. – С. 61-66.

436. Базарнова Н. Г., Катраков И. Б., Маркин В. И. Химическое модифицирование древесины // Российский химический журнал. 2004. – Т. 48. – №. 3. – С. 108-115.

437. Покровская Е. Н. Сохранение памятников деревянного зодчества с помощью элементоорганических соединений : химико-физические основы увеличения долговечности древесины / Е. Н. Покровская ; Е. Н. Покровская. – Москва : МГСУ, 2009. – 135 с. – (Библиотека научных разработок и проектов МГСУ). – ISBN 978-5-93093-222-5.

438. Hill C. A. S. Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes.

Wiley. 2006.

439. Лукаш А.И., Козлов В.А. Модификация древесины кремнийорганическими соединениями для повышения гидрофобности // Известия вузов. Лесной журнал. 2020. – № 3. – С. 145-159.

440. Lisyatnikov M. S., Chukhlanov V. Y., Korshakov A. V. Composition based on one-component polyurethane modified with tetrapropoxysilane // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing. 2021. – Т. 2131. – №. 4. – С. 042038.

441. Sèbe G, Jéso B. The Dimensional Stabilisation of Maritime Pine Sapwood (Pinus pinaster) by Chemical Reaction with Organosilicon Compounds // Holzforschung. 2000. – Vol. 54(5). – P. 474-480.

442. Mai C., Militz H. Modification of wood with silicon compounds. Treatment systems based on organic silicon compounds – a review // Wood Science and Technology. 2004. – Vol. 37. – P. 453-461.

443. Прошина О. П. и др. Влияние пропитки органосилоксанами на гидрофобность и формоустойчивость древесины березы // Лесной вестник / Forestry bulletin. 2013. – №. 2 (94). – С. 83-87.

444. Азаров В. И. и др. Модифицирование микологически разрушенной древесины нанодисперсиями элементоорганических соединений // Лесной вестник/Forestry bulletin. 2012. – №. 7 (90). – С. 97-101.

445. Lowden L. A., Hull T. R. Flammability behaviour of wood and a review of the methods for its reduction // Fire Science Reviews. 2013. – Vol. 2(1).

446. Цыпушкин В.Н., Корякин Ю.Н. Новые фосфорсодержащие антипирены для древесины // Химия растительного сырья. 2018. – № 4. – С. 283-292.

447. Portnov F., Mikhaleva D. Thermodynamic foundations of wood's operational properties // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2020. – Т. 1001. – №. 1. – С. 012037.

448. Покровская Е. Н., Портнов Ф. А. Термодинамическая оптимизация модификаторов поверхностного слоя древесины // Пожаровзрывобезопасность. 2017. – Т. 26. – №. 5. – С. 29-36.

449. Покровская Е. Н., Портнов Ф. А. Огнебиозащитный состав для древесины с эффективными дымогасящими компонентами // Вестник МГСУ. 2015. – №. 10. – С. 106-114.

450. Афанасьев С. В., Коротков Р. В. Азотфосфорсодержащие антипирены пропитывающего действия для древесины // Пожаровзрывобезопасность. 2012. –

Т. 21. – №. 6. – С. 38-42.

451. Pokrovskaya E. Increasing the strength of destroyed wood of wooden architecture monuments by surface modification // MATEC Web of Conferences. – EDP Sciences. 2018. – Т. 251. – С. 01034.

452. Kartal S. N., Yoshimura T., Imamura Y. Decay and termite resistance of boron-treated and chemically modified wood by in situ co-polymerization of allyl glycidyl ether (AGE) with methyl methacrylate (MMA) // International Biodeterioration & Biodegradation. 2009. – V. 63(2). – P. 187-190.

453. Леонович А.А., Политов Д.Ю. Борсодержащие модификаторы древесины: эффективность и экология // Экология промышленности России. 2021. – № 5. – С. 56-61.

454. Namyslo J, Kaufmann D. Chemical improvement of surfaces. Part 1: Novel functional modification of wood with covalently bound organoboron compounds // Holzforschung. 2009. – 63(5). – P. 627-632.

455. Rodriguez-Melendez, D., Vest, N.A., Kolibaba, T.J. et al. Boron-based polyelectrolyte complex nanocoating for fire protection of engineered wood // Cellulose. 2024. – Vol. 31. – P. 3083–3094.

456. Freeman M. H., McIntyre C. R. A comprehensive review of copper-based wood preservatives // Forest Products Journal. 2008. – Vol. 58(11). – P. 6-27.

457. Belyaev A. O., Danilov V. E., Morozova M. V. Physical and mechanical properties of the surface of pine wood modified with an organomineral composition // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing. 2021. – Т. 2124. – №. 1. – С. 012019.

458. Курбанова М. А., Исмаилов И. И. Антипирены на основе борсодержащих кремнийорганических соединений // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2015. – Т. 58. – №. 12. – С. 10-14.

459. Михалёва Д. Г., Ускова В. Е., Покровская Е. Н. Применение полифункциональных защитных составов для увеличения срока службы деревянных конструкций // Строительство - формирование среды жизнедеятельности : Сборник материалов семинара молодых учёных XXIV Международной научной конференции, Москва, 22–24 апреля 2021 года. – Москва: Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет. 2021. – С. 96-100.

460. Покровская Е. Н. Гидрофобизация древесных материалов фосфор- и кремнийорганическими соединениями / Е. Н. Покровская, И. В. Котенева // Стро-

ительные материалы. 2003. – № 5. – С. 40-41.

461. Покровская Е. Н. Долговечность защитного действия составов для древесины на основе элементоорганических соединений / Е. Н. Покровская, И. В. Котенева, Ю. К. Нагановский // Строительные материалы. 2004. – № 5. – С. 52-54.

462. Покровская Е.Н. Огнезащитные покрытия с участием нанодисперсного кремнезема // Экономика строительства. 2023. – № 3. – С. 118-125.

463. Покровская Е.Н., Кобелев А.А. Получение огнезащищенной древесины путём её поверхностной модификации элементоорганическими соединениями // Актуальные проблемы лесного комплекса. 2012. – №. 32. – С. 102-105.

464. Котенева И. В. Комплексная защита древесины составами на основе боразотных соединений / И. В. Котенева, И. А. Котлярова, В. И. Сидоров // Строительные материалы. 2010. – № 6. – С. 56-58.

465. Степина И. В. Биостойкость древесины в присутствии фенилборатов / И. В. Степина, В. И. Сидоров, О. А. Кляченкова // Строительные материалы. 2014. – № 3. – С. 102-103.

466. Кононов Г. Н. Химия древесины и ее основных компонентов / Г. Н. Кононов. – Москва : Московский государственный университет леса, 2002. – 259 с. – ISBN 5-8135-0123-1.

467. Fengel D., Wegener G. (ed.). Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. – Walter de Gruyter, 2011.

468. Никитин В. М., Оболенская А. В., Щеголев В. П. Химия древесины и целлюлозы. - М.: Лесная промышленность, 1978. - 386 с.

469. Ющенко Е. В., Бельчинская Л. И. Синергический эффект при обработке связующего и фанеры в технологии производства фанеры повышенной прочности и экологичности // Актуальные проблемы лесного комплекса. 2025. – № 68. – С. 305-308.

470. Разиньков Е. М. Исследование профиля плотности древесностружечных плит и получение плит с улучшенными свойствами // Известия высших учебных заведений. Строительство и архитектура. 1990. – № 6. – С. 59-63.

471. Джанкулаев А. А. Ориентированно-стружечные плиты в соверменном строительстве // Вопросы науки и образования. 2021. – № 3(128). – С. 40-42.

472. Иванов Д., Орехов Е., Никифорова П., Усенко С. Нетоксичные древесноволокнистые плиты сухого способа изготовления // Бюллетень Ассоциации Лестех. 2022. – № 3(9). – С. 34-37.

473. Соловьева Т. В., Кац Л. И., Кац И. Л. и др. Получение древесноволокнистых плит средней плотности мокрым способом // Деревообрабатывающая промышленность. 2002. – № 6. – С. 24-26.

474. Патент № 2639981 C1 Российская Федерация, МПК B27N 3/00. Композиция для изготовления прессованных материалов из соломы злаковых сельскохозяйственных культур (варианты) : № 2016146379 : заявл. 25.11.2016 : опубл. 25.12.2017 / Д. А. Кадималиев, В. В. Ревин, Н. В. Новокупцев ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева".

475. "Перспективы мрачные": к чему приведет распространение борщевика в России [электронный ресурс] // РИА Новости. – 10.06.2022. – URL: https://ria.ru/20220601/borschevik-1792165273.html (дата обращения: 26.03.2026).

476. Васильева Е. Н., Миксон Д. С. Химический состав органов борщевика Сосновского Ленинградской области // Сборник научных трудов Совета молодых учёных СПБГЛТУ. – Санкт-Петербург : Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова, 2023. – С. 68-73.

477. Карелина А. А., Алашкевич Ю. Д., Кожухов В. А. Недревесное сырье как источник целлюлозных волокон. Перспективы использования, проблемы и решения (обзор) // Химия растительного сырья. 2024. – № 2. – С. 55-75.

478. Аринштейн А.Э. Полихронная кинетика химических реакций в конденсированных системах / Материалы докладов VII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2001. – № 4

479. Бартенев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. - М.: Химия, 1984. - 279с.

480. Котенева И.В., Покровская Е.Н. Исследование кинетических параметров реакций гидрофобизации древесины // Вестник МГСУ. 2007. – №1. – С.170-173.

481. Покровская Е.Н., Котенева И.В. Изучение кинетики силилирования целлюлозы и древесины // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2005. – № 6. – С. 105-109.

482. Сидоров В.И., Котенева И.В. Последовательное модифицирование древесины некоторыми фосфор- и кремнийорганическими соединениями // Сборник

докладов VI международного Словацко-Польско-Российского семинара. 2008. – С. 245-250.

483. Методы количественного органического элементного микроанализа/ Гельман Н.Э., Терентьева Е.А., Шанина Т.М. и др. – М.: Химия, 1987. 296с.

484. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров. Справочник. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. – 656с.

485. Корниенко В.С. Математическая статистика. Решение задач по теме «Однофакторный дисперсионный анализ». Методическая разработка [Текст] /В.С. Корниенко; Волгогр. гос. с.-х. акад. Волгоград, 2010. 20 с.

486. Левин Д.М., Стефан Д., Кребиль Т.С., Беренсон, М.Л. Статистика для менеджеров с использованием Microsoft Excel, 4-е изд.: Пер. с англ. - М. : Издательский дом “Вильямс”, 2004. - 1312 с.

487. Khodaei M., Shadmani S. Superhydrophobicity on aluminum through reactive-etching and TEOS/GPTMS/nano-Al2O3 silane-based nanocomposite coating //Surface and Coatings Technology. 2019. – Vol. 374. – P. 1078-1090.

488. Jin L. et al. Structural engineering in the self-assembly of amphiphilic block copolymers with reactive additives: micelles, vesicles, and beyond // Langmuir. 2021. – Vol. 37. – No 32. – P. 9865-9872.

489. Котенева И.В. Повышение долговечности древесины путем поверхностного модифицирования фосфор- и кремнийорганическими соединениями // Современные технологии в строительстве. Сборник научных трудов, Москва, 2006. – С. 334-341.

490. Горшин С.Н., Крапивина И.Г. Антисептирование пиломатериалов. М.: 1970. – С. 598-600.

491. Калниньш А.Я., Эрмуш Н.А., Пастор Н.К. Исследование антисептиков, содержащих медь и бор. - В сб.: Микроорганизмы и низшие растения – разрушители материалов и изделий. М., “Наука”. 1979. – С. 176-180.

492. Эрмуш Н.А., Апине И.В., Мангале М.Х. Способы защитной обработки древесины антисептиком Мебор. - В сб.: Защита древесины от биоразрушений. Рига, “ Зинатне”. 1977. – С. 46-48.

493. Домбург Г.Э., Скрипченко Т.Н., Россинская Г.А. Взаимодействие древесины и ее компонентов с борной кислотой в процессе термообработки // Химия древесины. 1982. – №3. – С. 76-81.

494. Эрмуш Н.А. Защитно-красящие составы для древесины. Рига ЛатНИИНТИ 1987, 58 с.

495. Котенева И.В., Котлярова И.А., Сидоров В.И., Мясоедов Е.М. Получение этиламин(N→B)-тригидроксибората // Вестник МГСУ. – 2011. – № 4. – С. 156.

496. Ниденцу К., Даусон Дж. Химия боразотных соединений. М., Изд-во «Мир», 1968. – 239с.

497. San Diego State University / Chemistry and Biochemistry [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.chemistry.sdsu.edu/research/BNMR/ (дата обращения: 23.01.2026).

498. Band I.M., Kharitonov Yu.I., Trzhaskovskaya M.B. // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1979. – Vol. 23. – P. 443.

499. Beamson G. and Briggs D. High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA 300 Database. Chichester: Wiley. 1992.

500. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М., «Высшая школа», 1971. - 264с.

501. Котенева И.В., Котлярова И.А. Исследование комплексообразования между борной кислотой и аминоспиртами методом ИК-спектроскопии /Материалы XXIV международной Чугаевской конференции по координационной химии, Санкт-Петербург. 2009. – С. 304-305.

502. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., Изд-во «Мир». 1991. – 536 с.

503. Алекперов Э.Р., Резник А.М. Комплексообразование бора с азот- и кислородсодержащими лигандами // Координационная химия. 1993. – Т. 19. – №1. – С. 5.

504. Степина И. В., Кляченкова О. А. К вопросу о взаимодействии боратов с моно- и диэтанолами-нами // Химическая промышленность сегодня. 2016. – № 6. – С. 16-20.

505. Воловик А.Т., Верновец А.Г., Попова Н.И. Модифицирование древесины полиэтилгидридсилоксанами и исследование механизма этого процесса / депонирование во ВНИПЦЭИпром, Воронеж, 1980. – №554. – С. 57-61.

506. Котенева И.В., Сидоров В.И., Котлярова И.А. Изменение структуры древесины и целлюлозы при химическом модифицировании их поверхности боразотными соединениями / материалы международной научно-технической конференции «Современные технологические процессы получения материалов и из-

делий из древесины» Воронеж 2010. – С. 92-98.

507. Котенева И. В., Сидоров В. И., Котлярова И. А. Исследование структуры модифицированной целлюлозы // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2011. – № 1(319). – С. 96-100.

508. Котлярова И. А., Котенева И. В., Мясоедов Е. М., Сидоров В. И. Изучение капиллярно-пористой структуры модифицированной древесины // Вестник МГСУ. 2010. – № 4-3. – С. 106-110.

509. Древесина (химия, ультраструктура, реакции): Пер. с англ./Д.Фенгель, Г.Вегенер – М.: Лесная пром-сть, 1988. – 512с.

510. Секушин Н.А., Кочева Л.С., Демин В.А. Количественный рентгеноструктурный анализ модифицированных целлюлоз // Химия растительного сырья. 1999. – №1. – С. 59-64.

511. Сидоров В. И., Котенева И. В., Котлярова И. А. Природа модифицирования целлюлозы аминоэтилборной кислотой по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Вестник Московского государственного университета леса - Лесной вестник. 2009. – № 4. – С. 130-133.

512. Иоелович М.Я., Веверис Г.П. Определение степени кристалличности целлюлозы рентгенографическими методами // Химия древесины. 1987. – № 5. – С. 72–80.

513. Врублевская В.И., Матусевич В.О., Кузнецова В.В. Обоснование механизма взаимодействия компонентов древесины с влагой // Лесной журнал. 2017. № 3. С. 152–163.

514. Колосовская Е.А. Физические основы взаимодействия древесины с водой [Текст]: монография / Е.А., Колосовская, С.Р. Лоскутов, Б.С.Чудинов. – Новосибирск: Наука. Сиб.отд-ниею 1989. – 216с.

515. Котлярова И. А., Степина И. В. Изменение надмолекулярной структуры целлюлозы при антисептировании древесины моноэтаноламин(N→B)-тригидроксиборатом // Строительство: наука и образование. 2018. – Т. 8. – № 2(28). – С. 5.

516. Ioelovich M. Y. Models of supramolecular structure and properties of cellulose // Polymer Science Series A. 2016. – Vol. 58. – No. 6. – P. 925-943.

517. Беушев А. А. и др. Рентгеноструктурный анализ гидролизованной древесины лиственницы // Ползуновский вестник. 2016. – №. 2. – С. 192-197.

518. Алешина Л. А., Глазкова С. В., Луговская Л. А. [и др.] Современные

представления о строении целлюлоз (обзор) // Химия растительного сырья. 2001. – № 1. – С. 5-36.

519. French A. D., Santiago Cintrón M. Cellulose polymorphy, crystallite size, and the Segal Crystallinity Index // Cellulose. 2013. – Vol. 20. – No 1. – P. 583-588.

520. Боголицын К. Г., Чухчин Д. Г., Зубов И. Н., Гусакова М. А. Ультрамикростроение и надмолекулярная структура древесной матрицы // Химия растительного сырья. 2012. – № 3. – С. 37-44.

521. Алешина Л.А., Гуртова В.А., Мелех Н.В. Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокомпозитов на их основе. Изд-во ПетрГУ, Петрозаводск, 2014. 240 с.

522. Коринова В. Ю., Базарнова Н. Г., Ольхов Ю. А. Влияние щелочной обработки на изменение структуры древесины // Химия растительного сырья. 2003. – № 4. – С. 17-24.

523. Грунин Ю. Б., Грунин Л. Ю., Таланцев В. И. и др. Надмолекулярные перестройки в целлюлозе в ходе гидратации // Биофизика. 2015. – Т. 60, № 1. – С. 53-64.

524. Котенева И.В., Сидоров В.И., Котлярова И.А. Исследование поверхности целлюлозы, модифицированной аминоэтилборатом/Материалы IV всероссийской конференции с международным участием «Химия поверхности и нанотехнология» Санкт-Петербург – Хилово, 2009. – с.124-125.

525. Котенева И.В., Сидоров В. И., Котлярова И. А. Анализ модифицированной целлюлозы методом ИК-спектроскопии // Химия растительного сырья. 2011. – № 1. – С. 21-24.

526. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Под ред. Д.Бриггса и М.П.Сиха. М., Мир, 1987. – 600с.

527. Мазалов М.Н. Рентгеноэлектронная спектроскопия и её применение в химии // Соросовский образовательный журнал 2000. – №4. – С. 37-44.

528. Stepina I., Kotlyarova I. Modification of Wood with Monoethanolaminoborate by the Data of X-Ray Photoelectron Spectroscopy // MATEC Web of Conferences. 2018. – Vol. 196. – P. 04005.

529. Котлярова И.А., Сидоров В.И., Котенева И.В. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия целлюлозы, модифицированной моноэтилборатом/материалы 12-ой международной межвузовской научно-практической конференции молодых ученых, докторантов и аспирантов «Строительство – формиро-

вание среды жизнедеятельности», Москва, МГСУ, Издательство АСВ. 2009. – С. 469-472.

530. Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy by C.D. Wagner, W.M. Riggs and other / Perkin-Elmer corporation physical electronics division, 1978.

531. Wagner C.D., Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Allison J.W., Powell C.J., Rumble J.R., Jr. NIST Standard Reference Database 20, Version 3.4. Web Vers. 2004. http://srdata.nist.gov@xps.

532. Котенева И.В., Котлярова И.А. Нанотехнологии в создании защитных покрытий на древесине / Проблемы инновационного биосферно-совместимого социально-экономического развития в строительном, жилищно-коммунальном и дорожном комплексах. I международная научно-практическая конференция, Брянск 2009. – Т. 1 – С. 95-99.

533. Бутылкина Н.Г., Бекасова Н.И., Тюганова М.А., Роговин З.А. Синтез гидролитически устойчивых огнезащитных борсодержащих производных целлюлозы // Химия древесины. 1982. – №5. – С. 20-24.

534. Методы исследования древесины и ее производных: Учебное пособие / Н.Г.Базарнова, Е.В.Карпова, И.Б.Катраков и др.; Под ред. Н.Г.Базарновой. Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002. – 160с.

535. Алекперов Э.Р., Резник А.М. Комплексы бора: синтез, применение. – М.: Изд-во МГУ, 2000. – 208 с.

536. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путём химического сшивания. Л.: Наука, 1988. –298 с.

537. Карпова Е.В. Изучение модифицированной древесины методом ИК-Фурье спектроскопии/Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.х.н., Красноярск. 2002. – 19 с.

538. Карливан В.П. Методы исследования целлюлозы. Рига, «Зинатне». 1981. – 234 с.

539. Котенева И.В., Сидоров В.И., Котлярова И.А. ИК-Фурье спектроскопия целлюлозы, модифицированной боразотными соединениями / Сборник трудов седьмой Всероссийской научно-практической конференции «Фундаментальные науки в современном строительстве», МГСУ, Москва. 2010. – С. 93-97.

540. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров: в 2-х частях. Пер. с англ. – М.: Мир. 1983. – 384 с.

541. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: Учебник для вузов. Спб.: СПбЛТА. 1999. – 628 с.

542. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М., «Химия». 1972. – 520 с.

543. Котлярова И.А., Котенева И.В. Влияние моноэтаноламин(N→B)тригидроксибората на биостойкость древесины сосны // Вестник Волгоградского государствен-ного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитек-тура. – 2013. – № 34(53). – С. 69-74.

544. Машкин Н.А. Повышение стойкости и долговечности модифицированной полимерами древесины: Учебное пособие. Новосибирск: НГАС. 1996. – 64 с.

545. Степина И.В., Кляченкова О.А. Взаимодействие с водой древесины сосны, модифицированной фенилборатами // Интернет-вестник ВолгГАСУ. – 2013. – № 4(29). – С. 6.

546. Горшин С.Н. Аналитическое рассмотрение основных положений химической защиты деревянных конструкций жилых и общественных зданий // Биоповреждения в строительстве. 1984. – С.18-35.

547. Степина И.В., Котлярова И.А., Сидоров В.И., Мясоедов Е.М. Повышение биостойкости древесины путем модификации ее поверхности бо-разотными соединениями // Вестник МГСУ. – 2013. – № 11. – С. 149-154.

548. Engelund E. T. et al. A critical discussion of the physics of wood–water interactions // Wood science and technology. 2013. – Vol. 47. – No 1. – P. 141-161.

549. Mantanis G. I., Young R. A., Rowell R. M. Swelling of wood: Part 1. Swelling in water // Wood science and technology. 1994. – Vol. 28. – No 2. – P. 119-134.

550. Степина И.В., Строкова В.В., Ерофеев В.Т. Влияние природы заместителя на эффективность боразотных антисептиков и антипиренов древесины // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2025. № 5. С. 530-537.

551. Kotlyarova I.A., Stepina I.V. Decrease in Swelling Capacity of Pine Wood Modified with Aminoborates // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 463. – P. 022007.

552. Lebow S., Lebow P., Halverson S. 2010. Penetration of boron from topically applied borate solutions // Forest Products Journal. 2010. – Vol. 60(1). – P. 13–22.

553. Roszyk E., Mania P., Moliński W. The influence of microfibril angle on creep of Scotch pine wood under tensile stress along the grains // Wood Res-Slovakia. 2012. – Vol. 57. – P. 347–358.

554. Schultz T.P., Nicholas D.D., Preston A.F. Wood protection trends in North America // ACS Symposium Series. 2014. – Vol. 1158. – P. 351-361.

555. Glass S.V., Boardman C.R., Zelinka S.L. Short hold times in dynamic vapor sorption measurements mischaracterize the equilibrium moisture content of wood // Wood Sci. Technol. 2017. – Vol. 51. – P. 243–260.

556. Höhne P., Tauer K. Studies on swelling of wood with water and ionic liquids // Wood Sci. Technol. 2016. – Vol. 50. – P. 245–258.

557. Roszyk E., Kwiatkowski T., Moliński W. Mechanical parameters of pine wood in individual annual rings under tensile stress along the grains in dry and wet state // Wood Res-Slovakia. 2013. – Vol. 58. – P. 571–580.

558. Saifouni O., Destrebecq J.-F., Froidevaux J., Navi P. Experimental study of the mechanosorptive behaviour of softwood in relaxation // Wood Sci. Technol. 2016. – Vol. 50. – P. 789–805.

559. Неделина Н. Ю. Эффективный способ определения гистологического состава древесины // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2012. – №. 79. – С. 340-352.

560. Тамби А. А., Чубинский А. Н. Оценка соответствия плотности древесины требованиям к продукции деревообрабатывающих производств // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2016. – №. 3 (351). – С. 124-134.

561. Плотников В.В., Ермачкова Н.А., Сидоров В.И., Котенёва И.В., Котлярова И.А. Повышение био- и огнезащитных свойств древесины при строительстве зданий с использованием деревянных конструкций / материалы второй международной научно-практической конференции «Проблемы инновационного бисферно-совместимого социально-экономического развития в строительном, жилищно-коммунальном и дорожном комплексах», Т.1, Брянск, ноябрь, 2010. – С.219-226.

562. Карякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. Москва, изд-во «Химия». 1988. – 272 с.

563. Смирнов Н.В., Дудеров Н.Г. Перспективы развития методов оценки пожарной опасности материалов и средств огнезащиты. 11-тый юбилейный сборник трудов ВНИИПО, М., ВНИИПО МВД России. 1997. – С. 206-232.

564. Степина И.В., Кляченкова О.А. Оценка огнезащитной эффективности составов на основе моно- и диэтаноламин(N→B)фенилборатов // Научное обозрение. 2013. – № 12. – С. 79-82.

565. Stepina I. Fire protection of timber building structural units by mono-and di-

ethaholamine-(N→B)- phenyl borates // MATEC Web of Conferences. – 2018. – Vol. 193. – P. 03016.

566. Степина И. В., Котлярова И. А., Мясоедов Е. М., Сидоров В. И. Термодеструкция в атмосфере азота древесины сосны, модифицированной боразотными соединениями // Химия растительного сырья. 2013. – № 3. – С. 83-90.

567. Котлярова И.А., Степина И.В. Определение кинетических параметров термодеструкции и группы огнезащитной эффективности древесины сосны, модифицированной боразотным антипиреном // Вестник Белгородского государственного техно-логического университета им. В.Г. Шухова. – 2020. – № 1. – С. 70-77.

568. Klyachenkova O., Stepina I. Thermal oxidative degradation of wood modified with ami-nophenylborates // MATEC Web of Conferences. – 2016. – Vol. 86. – P. 04006.

569. Павлова С.А., Журавлева И.В., Толчинский Ю.И. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений. – М.: Химия. 1983. – 120 с.

570. Кондратьев В.И., Заказов А.Н., Красикова Н.А., Чупка Э.И. Исследование термостойкости целлюлозных материалов методом термогравиметрии // Химия древесины. 1987. – № 5. – С. 90-94.

571. Покровская Е.Н., Никифорова Т.П., Сидоров В.И., Бельцова Т.Г., Киреев В.В. Модифицирование древесины и ее компонентов некоторыми производными олигофосфазенов // Химия древесины. 1986. – №6. – С. 50-54.

572. Леонович А.А. Огнезащита древесины и древесных материалов. Спб.: ЛТА. 1994. – 149 с.

573. Леонович А.А., Шелоумов А.В. Снижение пожарной опасности древесных материалов, изделий и строительных конструкций. СПб. Изд-во СПбГПУ. 2002. – 55 с.

574. Доугерти К. Введение в эконометрику: Пер. с англ / К. Доугерти Введение в эконометрику. М.: ИНФРА-М. 1999. – 402 с.

575. Касьянов В.А. Эконометрика. Учебное электронное текстовое издание. 2008. Электронный ресурс. Режим доступа: https://study.urfu.ru/Aid/Publication/8688/1/Kasyanov.pdf (дата обращения: 28.02.2026).

576. Гмурман В. Е. Теория вероятностей и математическая статистика: учебн. пособие для вузов / В.Е. Гмурман Теория вероятностей и математическая

статистика. М.: Высшая школа. 2002. – 479 с.

577. Еналеев Р.Ш., Гимранов Ф.М., Каргин А.В., Хайруллин Р.З., Чистов Ю.С. Испарение влаги при пиролизе целлюлозных материалов // Вестник технологического университета. 2015. – Т. 18. – № 12. – С. 74-77.

578. Нигматуллина Д.М., Сивенков А.Б. Огнестойкость термически модифицированной древесины // Интернет-журнал «Технологии техносферной безопасности». 2015. – № 3(61). – С. 108-115 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://ipb.mos.ru/ttb. (дата обращения: 28.02.2026).

579. Акинин Н.И., Мельников Н.О., Максименко С.А. Вопросы снижения пожарной опасности древесины // Вектор науки ТГУ. 2013. – № 3. – С. 28-31.

580. Кислицын А. Н. Пиролиз древесины: химизм, кинетика, продукты, новые процессы. – Москва : Лесная промышленность. 1990. – 312 с.

581. Корякин В.И. Термическое разложение древесины. М. 1962. – 296 с.

582. Кислицын А. Н. и др. Исследование химических реагентов на пиролиз древесины // Сборник трудов ЦНИЛХИ. 1976. – №. 25. – С. 4-14.

583. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. – Л.: Химия. 1989. – 184 с.

584. Адгезионная способность пленок / А.А. Углов, Л.М. Анищенко, С.Е. Кузнецов. – М.: Радио и связь. 1987. – 104 с.

585. Stepina I.V., Sidorov V. I. Study of adhesion of wood modified with amineborates // Applied Mechanics and Materials. 2014. – Vol. 584-586. – P. 1251-1255.

586. Chaudhury M. Surfaces, chemistry and applications. Amsterdam: Elsevier. 2002.

587. Dillard D. A. The Mechanics of adhesion. Amsterdam: Elsevier. 2002.

588. Котенева И.В., Котлярова И.А., Мясоедов Е.М. Повышение адгезии лакокрасочных материалов к древесине путем химического модифицирования её поверхности / материалы международной научно-методической конференции «Химия и экология: развитее науки и образования», Москва, МГОУ. – 2010. – С. 98-102.

589. Сидоров В.И., Котенева И.В., Котлярова И.А., Ермачкова Н.А. Адгезия древесины, модифицированной эфирами борной кислоты // Вестник МГУЛ - Лесной вестник. 2010. – №1. – С. 108-110.

590. Покровская Е.Н., Бельцова Т.Г. Физическая химия. Химия атмосферы. – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов. 2006. – 88 с.

591. Елисаветский А. М. Лакокрасочные покрытия. Технология и оборудование. М. : Химия. 1992. – 416 с.

592. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир. 1979. – 568 с.

593. Surface energy and adhesion studies on acrylic pressure sensitive adhesives / L. Li, M. Tirrell, G. A. Korba, A. Pocius // Journal of adhesion. 2001. – Vol. 76. – P. 307-334.

594. Kendall K. Adhesion: molecules and mechanics // Science. 1994. – Vol. 263. – P. 1720-1725.

595. Куценко С.А. Основы токсикологии. Санкт-Петербург, Военно-медицинская академия им. С.М. Кирова. 2002. – 395 с.

596. Курляндский Б.А., Филов В.А. Общая токсикология. М.: Медицина. 2002. – 608 с.

597. Lu F.C., Kacew S. Lu's Basic Toxicology. Taylor & Francis. 2002. – 392 p.

598. Manahan S.E. Toxicological chemistry and biochemistry. 3rd edition. CRC Press LLC. 2003. – 424 p.

599. Abbott A. Toxicity testing gets a makeover // Nature. 2009. – Vol. 461. – P. 158.

600. Саноцкий И.В. Методы определения токсичности и опасности химических веществ. М.: Медицина. 1970. – 343 с.

601. Hayes A.W. Principles and methods of toxicology. 5th edition. CRC Press, 2008. – 2270 p.

602. Knight A. Non-animal methodologies within biomedical research and toxicity testing // ALTEX. 2008. – Vol. 25. – P. 213-231.

603. Andersen M.E., Krewsky D. Toxicity testing in the 21st century: bringing the vision to life // Toxicological Sciences. 2009. – Vol. 107. – P. 324-330.

604. Bus J.S., Becker, R.A. Toxicity testing in the 21st century: a view from the chemical industry // Toxicological Sciences. 2009. – Vol. 112. – P. 297-302.

605. Методика экспрессного определения интегральной химической токсичности питьевых, поверхностных, грунтовых, сточных и очищенных сточных вод с помощью бактериального теста «Эколюм»: Методические рекомендации. – М.: «ФГУЗ «Федеральный центр гигиены и эпидемиологии». 2007. – 17 с.

606. Данилов В.С., Егоров Н.С. Бактериальная биолюминесценция. М.: Изд-во МГУ. 1990. – 152 с.

607. Мусорина Т.А., Наумова Е.А., Шонина Е.В., Петриченко М.Р., Куколев

М.И. Теплотехнические свойства энергоэффективного материала на основе растительной добавки (сухой борщевик) // Вестник МГСУ. 2019. – №12. – С. 1555-1571.

608. Шестаков Д.И., Минакова А.П., Симонова Е.И. Исследование возможности использования борщевика Сосновского как сырья для производства целлюлозы // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России : материалы XVI Всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов. – Екатеринбург. 2020. – С. 525-527.

609. Ершова А.С., Савиновских А.В., Артемов А.В., Бурындин В.Г. Борщевик Сосновского как сырье для получения пластиков // Вестник технологического университета. 2020. – №10. – С. 34-37.

610. Виноградова Ю.К., Майоров С.Р., Хорун Л.В. Черная книга флоры Средней России (Чужеродные виды растений в экосистемах Средней России). М.: ГЕОС. 2009. – 494 с.

611. Кононов Г.Н., Зайцев В.Д. Древесина как химическое сырье: история и современность. I. Лигноуглеводый комплекс древесины как объект изучения // Лесной вестник / Forestry Bulletin. 2020. – Т. 24. – № 1. – С. 74–89.

612. Stepina I., Sodomon M., Semenov V. [et al.] Modifying Heracleum sosnowskyi Stems with Monoethanolamine(N→B)-trihydroxyborate for Manufacturing Biopositive Building Materials // Lecture Notes in Civil Engineering. – 2022. – Vol. 170. – P. 45-52.

613. Lesar B., Podlesnik B., Pohleven F., Humar M., Kralj P., Veber M. Performance of boron-ethanolamine-quaternary ammonium based wood preservatives against leaching, wood decay and blue stain fungi // Wood research. 2008. – No 53. – P. 17-26.

614. El Oudiani A., Msahli S., Sakli F. In-depth study of agave fiber structure using Fourier transform infrared spectroscopy // Carbohydrate Polymers. 2017. – No 164. – P. 242-248.

615. Chen G. Laboratory evaluation of borate:amine:copper derivatives in wood for fungal decay protection // Wood and Fiber Science. 2011. – No. 43(3). – P. 271-279.

616. Movasaghi Z., Rehman S., Ihtesham R. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of biological tissues // Applied Spectroscopy Reviews. 2008. – No. 43. – P. 134-179.

617. Sang Youn Oh, Dong Il Yoo et al. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy // Carbohydrate Reseach. 2005. – No. 340. – P. 2376-2391.

618. Степина И.В., Жуков А.Д., Баженова С.И., Стенечкина К.С. Повышение термостабильности материалов на основе древесины // Жилищное строительство. – 2023. – № 8. – С. 64-69.

619. Степина И.В., Жеглова Ю.Г. Квалиметрия древесного композита по кинетическим параметрам модифицирования // Строительные материалы. – 2023. – № 9. – С. 94-101.

620. Степина И.В., Содомон М., Крук А.А., Соловьева Е.С. Термодеструкция стеблей борщевика Сосновского, модифицированных моноэтаноламин(N→B)-тригидроксиборатом // Строительство и реконструкция. – 2024. – № 1(111). – С. 109-116.

621. Компонентный состав модифицированного растительного сырья / И. В. Степина, М. Содомон, Г. Н. Кононов, В. А. Петухов // Инженерный вестник Дона. – 2022. – № 9(93). – С. 223-231.

622. Gee G. Chem. Soc. 1977. – Vol. 1. – No 11. – P. 265.

623. Tager A.A. Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A. 1984. – Vol. 26(10). – P. 659.

624. Robeson L. M., J. Polym. Sci.: Polym. Letters, Ed. 1988. – Vol. 16. – P. 261.

625. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. – Наукова думка. 1984. – 300 с.

626. Tager A.A. et al. Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A. 1989. – Vol. 21. – P. 213.

627. Максанова Л.А., Аюрова О.Ж. Полимерные соединения и их применение : учебное пособие. Федеральное агентство по образованию, Восточно-Сибирский гос. технологический ун-т. – Улан-Удэ : Изд-во ВСГТУ. 2005. – 344 с.

628. Askadsky A.A., Kondrashchenko V.I. Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A. 2002. – Vol. 40(5). – P. 413.

629. Лунева Н. Н. Борщевик Сосновского в Российской Федерации // Защита и карантин растений. 2014. – № 3. – С. 12-18.

630. Аскадский А.А., Попова М.Н., Кондращенко В.И. Физико-химия полимерных материалов и методы их исследования: Учебное пособие. – М.: Издательство АСВ. 2015. – 408 с.

631. Фокин В. М. Определение температуропроводности строительных материалов : Монография / В. М. Фокин. – Волгоград : Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет. 2002. – 127 с.

# ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А

# СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

**ЛЦМ** – лигноцеллюлозные материалы;

**ЛЦСМ** – лигноцеллюлозные строительные материалы;

**ТИМ** – теплоизоляционные материалы;

**РС** – растительное сырье;

**БС** – борщевик Сосновского;

**ЭОС** – элементоорганические соединения;

**ЭОМ** – элементоорганические модификаторы;

**ФОС** – фосфорорганические соединения;

**КОС** – кремнийорганические соединения;

**БАС** – боразотные соединения;

**ЛУК** – лигноуглеводный комплекс;

**ДМФ** – диметилфосфит;

**ТИТ** – трихлорэтилфосфит;

**ТКФ** – трикрезилфосфат;

**ПМСН** – полиметилсиликонат натрия;

**ТЭС** – тетраэтоксисилан;

**ПЭГС** – полиэтилгидридсилоксан;

**МЭАБ** – моноэтаноламин(N→B)борат;

**ДЭАБ** – диэтаноламин(N→B)борат;

**МЭАФБ** – моноэтаноламин(N→B)фенилборат;

**ДЭАФБ** – диэтаноламин(N→B)фенилборат;

**ПУ** – полиуретан;

**ПВА** – поливинилацетат;

**КК** – казеиновый клей.

Приложение Б

Перечень действующих (на 02.2025 г.) нормативных документов по модифицированию и защите древесины строительных изделий

| Группа | ГОСТ / СП |
|---|---|
| **1. Общие основы и классификации** | ГОСТ 20022.2-2018 Защита древесины. Классификация;<br>ГОСТ 20022.1-90 Защита древесины. Термины и определения;<br>ГОСТ 23944-80 Древесина модифицированная. Термины и определения. |
| **2. Модифицированная древесина (Материал)** | ГОСТ Р 56879-2016 Древесина модифицированная. Заготовки для шпал и столбов ЛЭП. Технические условия;<br>ГОСТ Р 56613-2015 Продукция из огнебиостойкой модифицированной древесины. Технические условия;<br>ГОСТ Р 54577-2011 Древесина модифицированная. Технические условия;<br>ГОСТ 24588-81 Заготовки из модифицированной древесины. Марки и размеры;<br>ГОСТ 9629-81 Заготовки из модифицированной древесины. Технические условия;<br>ГОСТ 23551-79 Древесное сырье для изготовления модифицированной древесины. Технические условия. |
| **3. Методы испытаний модифицированной древесины** | ГОСТ Р 71936-2025 Деревянные изделия и конструкции. Древесина термически модифицированная. Метод определения сорбционной влажности;<br>ГОСТ Р 71926-2025 Деревянные изделия и конструкции. Древесина термически модифицированная. Метод определения разбухания;<br>ГОСТ Р 71407-2024 Деревянные изделия и конструкции. Древесина термически модифицированная. Метод определения показателей капиллярного всасывания воды;<br>ГОСТ Р 71406-2024 Деревянные изделия и конструкции. Древесина термически модифицированная. Метод определения усушки;<br>ГОСТ Р 70706-2023 Древесина модифицированная. Методы определения физических свойств;<br>ГОСТ Р 55951-2014 Древесина модифицированная. Метод определения износостойкости и |

| Группа | ГОСТ / СП |
|---|---|
| | коэффициента трения;<br>ГОСТ Р 55657-2013 Древесина модифицированная. Методы определения прочности, твердости и жесткости втулок;<br>ГОСТ Р 54913-2012 Древесина модифицированная. Метод определения давления набухания;<br>ГОСТ 30567-98 Древесина модифицированная. Метод определения токсичности;<br>ГОСТ 21523.8-93 Древесина модифицированная. Метод определения модуля упругости при сжатии;<br>ГОСТ 21523.3.2-93 Древесина модифицированная. Метод определения теплопроводности;<br>ГОСТ 21523.3.1-93 Древесина модифицированная. Метод определения теплоемкости;<br>ГОСТ 21523.2-93 Древесина модифицированная. Метод определения жесткости втулок;<br>ГОСТ 21523.1-93 Древесина модифицированная. Метод определения прочности втулок;<br>ГОСТ 21523.10-88 Древесина модифицированная. Метод определения истирания;<br>ГОСТ 21523.9-87 Древесина модифицированная. Метод определения модуля упругости при растяжении;<br>ГОСТ 21523.7-87 Древесина модифицированная. Метод определения модуля упругости при статическом изгибе;<br>ГОСТ 13338-86 Древесина модифицированная. Метод определения твердости, временных упругой и остаточной деформаций;<br>ГОСТ 25579-83 Древесина модифицированная. Метод определения стабильности размеров;<br>ГОСТ 21313-75 Древесина модифицированная. Метод определения линейного разбухания;<br>ГОСТ 21312-75 Древесина модифицированная. Метод определения давления набухания;<br>ГОСТ 20571-75 Древесина модифицированная. Метод определения ударной вязкости. |
| **4. Средства защиты древесины** | ГОСТ Р 59274-2020 Огнезащитный состав (покрытие) по древесине на основе композиции из полимерных эмульсий. Технические условия;<br>ГОСТ Р 59271-2020 Огнезащитный состав (покрытие) по древесине на основе силикофосфатного |

| Группа | ГОСТ / СП |
|---|---|
| | вяжущего. Технические условия;<br>ГОСТ Р 59270-2020 Огнезащитный состав (покрытие) по древесине на основе термореактивных олигомеров. Технические условия;<br>ГОСТ 28815-2018 Растворы водные защитных средств для древесины. Технические условия;<br>ГОСТ 33095-2014 Покрытия защитно-декоративные на мебели из древесины и древесных материалов. Классификация и обозначения;<br>ГОСТ Р 53292-2009 Огнезащитные составы и вещества для древесины и материалов на ее основе. Общие требования. Методы испытаний;<br>ГОСТ 30495-2006 Средства защитные для древесины. Общие технические условия;<br>ГОСТ 25130-82 Покрытие по древесине вспучивающееся огнезащитное ВПД. Технические требования;<br>ГОСТ 10835-78 Масло сланцевое для пропитки древесины. Технические условия;<br>ГОСТ 2770-74 Масло каменноугольное для пропитки древесины. Технические условия. |
| **5. Методы испытаний средств защиты и эффективности защиты** | ГОСТ Р 71937-2025 Деревянные изделия и конструкции. Древесина термически модифицированная. Метод определения характеристик паропроницаемости;<br>ГОСТ Р 70483.2-2023 Стойкость древесины и древесных материалов. Массивная древесина, обработанная консервантами. Часть 2. Руководство по отбору проб для анализа обработанной консервантами древесины;<br>ГОСТ Р 70483.1-2023 Стойкость древесины и древесных материалов. Массивная древесина, обработанная консервантами. Часть 1. Классификация по проницаемости и удержанию консервантов;<br>ГОСТ 30028.4-2022 Средства защитные для древесины. Экспресс-метод оценки эффективности против деревоокрашивающих и плесневых грибов;<br>ГОСТ 30028.3-2022 Средства защитные для древесины. Экспресс-метод определения огнезащитной эффективности;<br>ГОСТ Р 50241-2021 Средства защитные для древесины. Экспресс-методы испытания вымываемости; |

| Группа | ГОСТ / СП |
|---|---|
| | ГОСТ 27014-2021 Средства защитные для древесины. Метод определения проникающей способности в древесину;<br>ГОСТ Р 58561-2019 Конструкции деревянные. Термически модифицированная древесина. Физико-механические и эксплуатационные свойства. Термины и определения;<br>ГОСТ 30704-2001 Защитные средства для древесины. Методы контроля качества;<br>ГОСТ 16363-98 Средства огнезащитные для древесины. Методы определения огнезащитных свойств;<br>ГОСТ 16712-95 Средства защитные для древесины. Метод испытания токсичности;<br>ГОСТ 30028.2-93 Средства защитные для древесины. Метод оценки защищающей способности антисептиков к деревоокрашивающим и плесневым грибам;<br>ГОСТ 30028.1-93 Средства защитные для древесины. Повидовой метод испытания защищающей способности антисептиков от воздействия деревоокрашивающих и плесневых грибов;<br>ГОСТ 28184-89 Средства защитные для древесины. Метод определения предела воздействия на дереворазрушающие грибы класса базидиомицетов;<br>ГОСТ 27820-88 Детали и изделия из древесины и древесных материалов. Метод определения стойкости защитно-декоративных покрытий к истиранию;<br>ГОСТ 26544-85 Средства защитные для древесины. Метод оценки коррозионной агрессивности;<br>ГОСТ 18610-82 Древесина. Метод полигонных испытаний стойкости к загниванию;<br>ГОСТ 24617-81 Средства защитные для древесины. Метод испытания огнезащитных свойств на моделях;<br>ГОСТ 24008-80 Средства защитные для древесины. Метод испытания защищающей способности к деревоокрашивающим и плесневым грибам;<br>ГОСТ 9.058-75 Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные, древесина, ткани, бумага, картон. Методы испытаний на устойчивость к повреждению термитами;<br>ГОСТ 9.057-75 Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные, |

| Группа | ГОСТ / СП |
|---|---|
| | древесина, ткани, бумага, картон. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к повреждению грызунами;<br>ГОСТ 16713-71 Защитные средства для древесины. Методы испытаний на устойчивость к вымыванию. |
| **6. Технологии защиты и модифицирования** | ГОСТ 15155-2025 Изделия из древесины для районов с тропическим климатом. Способы защиты и параметры защищенности;<br>ГОСТ Р 71942-2025 Древесина модифицированная. Способы пропитки с торца под давлением;<br>СП 516.1325800.2022 Здания из деревянных срубных конструкций. Правила проектирования и строительства. Распространяется на проектирование и строительство зданий из деревянных срубных конструкций, уделяя внимание особенностям защиты от влаги и других факторов;<br>ГОСТ Р 58965-2020 Защита древесины сквозной пропиткой. Технические условия;<br>СП 64.13330.2017 Деревянные конструкции. Регламентирует проектирование и расчет деревянных конструкций, используемых в строительстве;<br>СП 28.13330.2017 Защита строительных конструкций от коррозии. Устанавливает требования к защите от коррозии строительных конструкций зданий и сооружений при воздействии различных агрессивных сред;<br>ГОСТ 20022.5-93 Защита древесины. Автоклавная пропитка маслянистыми защитными средствами;<br>ГОСТ 20022.6-93 Защита древесины. Способы пропитки;<br>ГОСТ 12.3.034-84 Система стандартов безопасности труда. Работы по защите древесины. Общие требования безопасности;<br>ГОСТ 20022.14-84 Защита древесины. Методы определения предпропиточной влажности;<br>ГОСТ 24329-80 Древесина модифицированная. Способы модифицирования;<br>ГОСТ 20022.4-75 Защита древесины. Панельный способ пропитки;<br>ГОСТ 20022.3-75 Защита древесины. Предпропиточная подготовка накалыванием. |

Приложение В

Заключения внешних организаций по результатам испытаний

"Утверждаю"
Директор ИПЭЭ РАН
_____ Д.С.Павлов
10 апреля 2009 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ
по оценке биостойкости огнебиозащитных
составов «Ксилостат» и «Ксилостат $^{+}$»

Испытания образцов древесины, пропитанных огнебиозащитными составами «Ксилостат» и «Ксилостат$^{+}$» на стойкость к воздействию плесневых и дереворазрушающих грибов проводили в лаборатории тропических технологий ИПЭЭ РАН по ГОСТ 9.048, п. 2.2. Образцы были предоставлены д.х.н., профессором, зав.кафедрой общей химии МГСУ Сидоровым В.И., к.т.н., доцентом МГСУ Котеневой И.В. и аспирантом МГСУ Котляровой И.А.

В соответствии с ГОСТ 9.048 поверхность деревянных образцов заражали суспензией с концентрацией 1-2 млн/мл спор грибов *Aspergillus niger* van Tieghem, *Aspergillus terreus* Thom, *Aureobasidium pullulans* (de Bary) Arnaud, *Paecilomyces varioti* Bainier, *Penicillium funiculosum* Thom, *Penicillium ochro-chloron* Biourge, *Scopulariopsis brevicaulis* Bainier, *Trichoderma viride* Pers. Ex Fr. Дополнительно в суспензию были введены споры дереворазрушающих грибов *Serpula lacrimans* ВКМ F-465 и *Antrodia sinuosa* ВКМ F-1741. Контролем служили деревянные образцы без пропитки.

Образцы, зараженные вышеуказанной суспензией грибов, помещали в открытой чашке Петри в эксикатор и выдерживали в условиях, оптимальных для роста грибов: температуре 27–28 $^{0}$С и влажности 98% в течение 28 суток. Промежуточные осмотры образцов (визуально и с микроскопированием при увеличении 60$^{X}$ проводили через каждые 14 суток.

По окончании испытаний оценивали стадию развития грибов в баллах по 6-ти бальной шкале (ГОСТ 9.048-89).

«0» баллов – абсолютно чистые образцы, отсутствие проросших конидий и развития колоний (визуально и под микроскопом);

«1» балл – визуально чистые образцы, под микроскопом видны лишь мелкие очаги мицелия в виде отдельных пятен, спороношение отсутствует;

«2» балла – поверхностное развитие мицелия в виде многочисленных пятен, спороношение отсутствует;

«3» балла – обильное разрастание мицелия по поверхности образца, начало спороношения;

«4» балла – при визуальном осмотре отчетливо виден сплошной рост мицелия и спороношение;

«5» баллов – глубокое поражение мицелием всей площади образца при интенсивном спороношении.

Результаты оценки биостойкости составов «Ксилостат» и «Ксилостат$^{+}$» после испытаний представлены в таблице.

| Наименование состава | Шифр образца | Внешний вид после испытаний | Балл | Биостойкость % |
|---|---|---|---|---|
| «Ксилостат» | 1-1<br>1-2<br>1-3 | Визуально и под микроско-пом образцы чистые. | 0<br>0<br>0 | 100<br>100<br>100 |
| «Ксилостат$^{+}$» | 2-1<br>2-2<br>2-3 | Визуально и под микрос-копом образцы чистые | 0<br>0<br>0 | 100<br>100<br>100 |
| Контроль (древесина без | К-1<br>К-2 | 80-85% повер-хности заросло | 5<br>5 | 0<br>0 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| пропитки) | К-3 | грибами | 5 | 0 |

Из представленных данных видно, что контрольные непропитанные образцы древесины обросли грибами на 80-85 % поверхности; на них наблюдалось интенсивное развитие мицелия всех видов тест-культур грибов и спороношение.

На образцах, пропитанных опытными составами «Ксилостат» и «Ксилостат$^{+}$», роста грибов не выявлено, биостойкость этих составов 100%, оценена баллом «0».

.

Руководитель Центра климатических испытаний, заведующий лабораторией тропических технологий, к.т.н. В.А.Карпов

С.н.с., к.б.н. Ю.Л.Ковальчук

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИПЭЭ РАН
_____ Д.С.Павлов
04 марта 2010 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

по оценке долговечности огнебиозащитных составов «Ксилостат» и «Ксилостат $^{+}$»

Ускоренные испытания образцов древесины, пропитанных огнебиозащитными составами «Ксилостат» и «Ксилостат$^{+}$», на долговечность проводили в лаборатории тропических технологий ИПЭЭ РАН в аккредитованном Центре климатических испытаний (регистрационный № РОСС RU 0001.21КК04) в камере тепла и влаги Г-4 по ГОСТ 9.308-85, метод 6 и ГОСТ 9.054-75, метод 1; также использовались рекомендации, изложенные в монографии Карякиной М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. Москва, изд-во «Химия», 1988 год.

Согласно указанным документам 10 дней испытаний в камере Г-4 при температуре 36±2°С и 98% влажности соответствуют 1 году эксплуатации в натурных условиях умеренного климата. Соответствующие условия испытаний в данной камере выдерживались.

Испытания огнебиозащитных составов «Ксилостат» и «Ксилостат$^{+}$» показали, что за счет таких свойств как грибостойкость и атмосферостойкость долговечность составов «Ксилостат» и «Ксилостат$^{+}$» составляет не менее 20 лет.

Руководитель Центра климатических испытаний, заведующий лабораторией тропических технологий, к.т.н. В.А.Карпов

Старший научный сотрудник, к.б.н. Ю.Л.Ковальчук

"Утверждаю"
Директор ИПЭЭ РАН
_____ Д.С.Павлов
02 марта 2010 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ
по оценке биостойкости огнебиозащитных
составов «Ксилостат» и «Ксилостат $^{+}$»

Испытания образцов древесины, пропитанных огнебиозащитными составами «Ксилостат» и «Ксилостат$^{+}$» (10 и 30%) на стойкость к воздействию плесневых и дереворазрушающих грибов проводили в лаборатории тропических технологий ИПЭЭ РАН по ГОСТ 9.048, п. 2.2. Образцы были предоставлены д.х.н., профессором, зав.кафедрой общей химии МГСУ Сидоровым В.И., к.т.н., доцентом МГСУ Котеневой И.В. и аспирантом МГСУ Котляровой И.А.

В соответствии с ГОСТ 9.048 поверхность деревянных образцов заражали суспензией с концентрацией 1-2 млн/мл спор грибов *Aspergillus niger* van Tieghem, *Aspergillus terreus* Thom, *Aureobasidium pullulans* (de Bary) Arnaud, *Paecilomyces varioti* Bainier, *Penicillium funiculosum* Thom, *Penicillium ochro-chloron* Biourge, *Scopulariopsis brevicaulis* Bainier, *Trichoderma viride* Pers. Ex Fr. Дополнительно в суспензию были введены споры дереворазрушающих грибов *Serpula lacrimans* ВКМ F-465 и *Antrodia sinuosa* ВКМ F-1741. Контролем служили деревянные образцы без пропитки.

Образцы, зараженные вышеуказанной суспензией грибов, помещали в отрытой чашке Петри в эксикатор и выдерживали в условиях, оптимальных для роста грибов: температуре 27–28 $^{0}$С и влажности 98% в течение 28 суток. Промежуточные осмотры образцов (визуально и с микроскопированием при увеличении 60$^{X}$) проводили через каждые 14 суток.

По окончании испытаний оценивали стадию развития грибов в баллах по 6-ти бальной шкале (ГОСТ 9.048-89).

«0» баллов – абсолютно чистые образцы, отсутствие проросших конидий и развития колоний (визуально и под микроскопом);

«1» балл – визуально чистые образцы, под микроскопом видны лишь мелкие очаги мицелия в виде отдельных пятен, спороношение отсутствует;

«2» балла – поверхностное развитие мицелия в виде многочисленных пятен, спороношение отсутствует;

«3» балла – обильное разрастание мицелия по поверхности образца, начало спороношения;

«4» балла – при визуальном осмотре отчетливо виден сплошной рост мицелия и спороношение;

«5» баллов – глубокое поражение мицелием всей площади образца при интенсивном спороношении.

Результаты оценки биостойкости составов «Ксилостат» и «Ксилостат$^{+}$» после испытаний представлены в таблице.

| Наименование состава | Шифр образца | Внешний вид после испытаний | Балл | Биостойкость % |
|---|---|---|---|---|
| «Ксилостат» - 10% | 1.1<br>1.2<br>1.3 | Разрастание мицелия по поверхности. | 3<br>3<br>3 | 50<br>50<br>50 |
| «Ксилостат» - 30% | 1.1<br>1.2<br>1.3 | Поверхностное развитие мицелия | 2<br>2<br>2 | 70<br>70<br>70 |
| «Ксилостат$^{+}$» - 10% | 2.1<br>2.2<br>2.3 | Разрастание мицелия по поверхности | 3<br>3<br>3 | 50<br>50<br>50 |
| «Ксилостат$^{+}$» - 30% | 2.1<br>2.2<br>2.3 | Поверхностное развитие мицелия | 2<br>2<br>2 | 70<br>70<br>70 |
| Контроль (древесина без пропитки) | К-1<br>К-2<br>К-3 | 80-85% поверхности заросло грибами | 5<br>5<br>5 | 0<br>0<br>0 |

Из представленных данных видно, что контрольные непропитанные образцы древесины обросли грибами на 80-85 % поверхности; на них наблюдалось интенсивное развитие мицелия всех видов тест-культур грибов и спороношение.

На образцах, пропитанных опытными составами «Ксилостат» и «Ксилостат$^{+}$» (10%) выявлено разрастание мицелия грибов по поверхности образца, балл 3; «Ксилостат» и «Ксилостат$^{+}$» (30%) более грибостойки, их оценка 2 балла.

Руководитель Центра климатических испытаний, заведующий лабораторией тропических технологий, к.т.н. В.А.Карпов

С.н.с., к.б.н. Ю.Л.Ковальчук

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИПЭЭ РАН
Д.С.Павлов
03 марта 2010 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

по оценке долговечности защитного действия огнебиозащитных составов «Ксилостат» и «Ксилостат $^{+}$» (10 и 30%)

Ускоренные испытания образцов древесины, пропитанных огнебиозащитными составами «Ксилостат» и «Ксилостат$^{+}$» (10 и 30%), на долговечность защитного действия проводили в лаборатории тропических технологий ИПЭЭ РАН в аккредитованном Центре климатических испытаний (регистрационный № РОСС RU 0001.21КК04) в камере тепла и влаги Г-4 по ГОСТ 9.308-85, метод 6 и ГОСТ 9.054-75, метод 1; также использовались рекомендации, изложенные в монографии Карякиной М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. Москва, изд-во «Химия», 1988 год.

Согласно указанным документам 10 дней испытаний в камере Г-4 при температуре 36±2°С и 98% влажности соответствуют 1 году эксплуатации в натурных условиях умеренного климата. Соответствующие условия испытаний в данной камере выдерживались.

Испытания огнебиозащитных составов «Ксилостат»(10%) и «Ксилостат$^{+}$»(10%) показали, что долговечность защитного действия этих составов составляет не более 5 лет; «Ксилостат»(30%) и «Ксилостат$^{+}$»(30%) за счет таких свойств как грибостойкость и атмосферостойкость - до 10 лет.

Руководитель Центра климатических испытаний, заведующий лабораторией тропических технологий, к.т.н. В.А.Карпов

Старший научный сотрудник, к.б.н. Ю.Л.Ковальчук

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель директора по науке
Приморского отделения Тропцентра

*Буй Ба Суан*

**А К Т**

осмотра состояния образцов древесины, пропитанных огнебиозащитными составами

09 июня 2013 г. г.Нячанг, СРВ

Комиссия в составе: председателя – начальника отдела тропикостойкости ПО ТЦ ВЧ Нгуен Куанг Тан, членов комиссии – старшего научного сотрудника ЛТТ ИПЭЭ РАН Ю.Л.Ковальчук, сотрудников отдела тропикостойкости Ле Тхи Ми Хиеп и Донг Ван Кьен, составила настоящий акт о том, что 21 мая 2013 года произведен осмотр и оценка состояния образцов древесины, пропитанных огнебиозащитными составами на основе боразотных соединений (50%-ные растворы) и двух образцов без пропитки – контрольных. Образцы были размещены внутри микологического стенда МНИИС Дам Бай (г.Нячанг, СРВ) на планках. Начало экспозиции 09 июня 2010 г. в количестве 8 шт. размером 50х50 мм. Результаты осмотра приведены в таблице.

| № об-разца | Пропитка | Состояние после 35 мес. экспозиции | Балл по ГОСТ 9.048 |
|---|---|---|---|
| 1 | «Ксилостат» | Биообрастания плесневыми грибами не выявлено | 0 |
| 2 | «Ксилостат» | Биообрастания плесневыми грибами не выявлено | 0 |
| 3 | «Ксилостат» | Биообрастания плесневыми грибами не выявлено | 0 |
| 4 | «Ксилостат» | Биообрастания плесневыми грибами не выявлено | 0 |
| 5 | «Ксилостат$^{+}$» | Биообрастания плесневыми грибами не выявлено | 0 |
| 6 | «Ксилостат$^{+}$» | Биообрастания плесневыми грибами не выявлено | 0 |
| 7 | «Ксилостат$^{+}$» | Биообрастания плесневыми грибами не выявлено | 0 |
| 8 | «Ксилостат$^{+}$» | Биообрастания плесневыми грибами не выявлено | 0 |
| 9 | Контроль-1 | Повреждение термитами >50% | - |
| 10 | Контроль-2 | Обрастание плесневыми грибами | 5 |

Испытания проводятся в соответствии с «Программой проведения натурных климатических испытаний образцов древесины с

огнебиозащитными пропитками», утвержденной Руководителем направления «Тропическое материаловедение» В.А.Карповым 25.05.2010 г.

Цель испытаний: оценка стойкости огнебиозащитных пропиток к воздействию микроорганизмов в условиях влажного тропического климата морского побережья Вьетнама.

Место экспозиции: микологический стенд на микологической площадке МНИИС Дам Бай Приморского отделения Тропцентра (г. Нячанг, СРВ).

Условия испытаний: непрерывная экспозиция на планках внутри микологического стенда. Продолжительность испытаний – не менее 12 месяцев. Периодичность осмотров – каждые три месяца. Условия могут корректироваться в ходе эксперимента.

В результате осмотра установлено, что существенных изменений в состоянии образцов за три года испытаний не произошло. Образцы с «Ксилостатом» слегка потемнели, а образцы, пропитанные «Ксилостатом$^{+}$» остались без изменений. Обрастания плесневыми грибами нет.

Программа, материалы испытаний и настоящий акт хранятся в деле КИС №81.

Председатель комиссии Нгуен Куанг Тан

Члены комиссии Ле Тхи Ми Хиеп

Ковальчук Ю.Л.

Донг Ван Кьен

Продолжение приложения В

"Утверждаю"
Директор ИПЭЭ РАН
Д.С.Павлов
29 марта 2013 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ
по оценке биостойкости огнебиозащитных
составов, содержащих фенилборную кислоту и моноэтаноламин
(диэтаноламин)

Испытания образцов древесины, пропитанных огнебиозащитными составами, содержащими фенилборную кислоту (ФБК) и моноэтаноламин (МЭА) (или диэтаноламин – ДЭА) на стойкость к воздействию плесневых и дереворазрушающих грибов проводили в лаборатории тропических технологий ИПЭЭ РАН по ГОСТ 9.048-89. Образцы были предоставлены д.х.н., профессором МГСУ Сидоровым В.И; к.т.н., доцентом МГСУ Котеневой И.В. и аспирантом МГСУ Кляченковой О.А.

В соответствии с ГОСТ 9.048-89 поверхность деревянных образцов заражали суспензией с концентрацией 1-2 млн/мл спор грибов *Aspergillus niger* van Tieghem, *Aspergillus terreus* Thom, *Aureobasidium pullulans* (de Bary) Arnaud, *Paecilomyces varioti* Bainier, *Penicillium funiculosum* Thom, *Penicillium ochro-chloron* Biourge, *Scopulariopsis brevicaulis* Bainier, *Trichoderma viride* Pers. Ex Fr. Дополнительно в суспензию были введены споры дереворазрушающих грибов *Serpula lacrimans* ВКМ F-465 и *Antrodia sinuosa* ВКМ F-1741. Контролем служили деревянные образцы без пропитки.

Образцы, зараженные вышеуказанной суспензией грибов, помещали в отрытой чашке Петри в эксикатор и выдерживали в условиях, оптимальных для роста грибов: температуре 27–28 $^{0}$С и влажности 98% в течение 28 суток. Промежуточные осмотры образцов (визуально и с микроскопированием при увеличении 60$^{X}$) проводили через каждые 14 суток.

По окончании испытаний оценивали стадию развития грибов в баллах по 6-ти бальной шкале (ГОСТ 9.048-89).

«0» баллов – абсолютно чистые образцы, отсутствие проросших конидий и развития колоний (визуально и под микроскопом);

«1» балл – визуально чистые образцы, под микроскопом видны лишь мелкие очаги мицелия в виде отдельных пятен, спороношение отсутствует;

«2» балла – поверхностное развитие мицелия в виде многочисленных пятен, спороношение отсутствует;

«3» балла – обильное разрастание мицелия по поверхности образца, начало спороношения;

«4» балла – при визуальном осмотре отчетливо виден сплошной рост мицелия и спороношение;

«5» баллов – глубокое поражение мицелием всей площади образца при интенсивном спороношении.

Результаты оценки биостойкости опытных составов после испытаний представлены в таблице.

| Наименование состава | Концентрация состава,% | Шифр образца | Внешний вид после испытаний | Балл | Биостойкость % |
|---|---|---|---|---|---|
| ФБК+МЭА 1:1 | 5 | 1.3<br>1.4 | Под микроскопом видны мелкие очаги мицелия в виде отдельных пятен, спороношение отсутствует | 1<br>1 | 90<br>90 |
| ФБК+МЭА 1:1 | 10 | 2.3<br>2.4 | Образцы чистые, проросших конидий и колоний грибов не выявлено | 0<br>0 | 100<br>100 |
| ФБК+ДЭА 1:2 | 5 | 3.3<br>3.4 | Под микроскопом видны мелкие очаги мицелия в виде отдельных пятен, спороношение отсутствует | 1<br>1 | 90<br>90 |
| Контроль (без пропитки) | - | $К_3$<br>$К_4$ | 80-85% поверхности заросло грибами | 5 | 0<br>0 |

Из представленных данных видно, что контрольные непропитанные образцы древесины обросли грибами на 80-85 % поверхности; на них наблюдалось интенсивное развитие мицелия всех видов тест-культур грибов и спороношение.

На образцах, пропитанных опытным составом «ФБК+МЭА 1:1, 10%» роста грибов не выявлено, биостойкость этого состава 100%, оценена баллом «0»; на образцах, пропитанных составами «ФБК+МЭА 1:1, 5%» и «ФБК+ДЭА 1:2, 5%» под микроскопом выявлены отдельные очаги мицелия грибов, спороношение отсутствовало; биостойкость этих составов 90%, оценена баллом «1».

Руководитель Центра климатических испытаний, заведующий лабораторией тропических технологий, д.т.н. В.А.Карпов

С.н.с., к.б.н. Ю.Л.Ковальчук

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИПЭЭ РАН

_____ Д.С.Павлов

04 июня 2013 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

по оценке долговечности защитного действия огнебиозащитных составов, содержащих фенилборную кислоту и моноэтаноламин (диэтаноламин)

Ускоренные испытания образцов древесины, пропитанных огнебиозащитными составами: содержащими фенилборную кислоту (ФБК) и моноэтаноламин (МЭА) (или диэтаноламин – ДЭА) на долговечность защитного действия проводили в лаборатории тропических технологий ИПЭЭ РАН в аккредитованном Центре климатических испытаний (регистрационный № РОСС RU 0001.21КК04) в камере тепла и влаги Г-4 по ГОСТ 9.308-85, метод 6 и ГОСТ 9.054-75, метод 1; также использовались рекомендации, изложенные в монографии Карякиной М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. Москва, изд-во «Химия», 1988 год.

Согласно указанным документам 10 дней испытаний в камере Г-4 при температуре 36±2°С и 98% влажности соответствуют 1 году эксплуатации в натурных условиях умеренного климата. Соответствующие условия испытаний в данной камере выдерживались.

Испытания огнебиозащитных составов показали, что за счет таких свойств как грибостойкость и атмосферостойкость долговечность защитного действия составов ФБК+МЭА (1:1) 5%; ФБК+МЭА (1:1) 10%; и ФБК+ДЭА (1:2) 5% составляет не менее 10 лет.

Руководитель Центра климатических испытаний, заведующий лабораторией тропических технологий, к.т.н. В.А.Карпов

Старший научный сотрудник, к.б.н. Ю.Л.Ковальчук

Продолжение приложения В

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ЭКОЛОГИИ И ЭВОЛЮЦИИ им. А.Н. СЕВЕРЦОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИПЭЭ РАН)**

119071, Москва, Ленинский проспект, дом 33
Тел. 8 (495) 633-09-22, 8 (495) 954-28-21, 8 (495) 952-20-88
Факс 8 (495) 954-55-34, e-mail: admin@sevin.ru
www.sevin.ru

09.12.2019 № 12510-24-04/201

На № _____

НИУ МГСУ

Испытания на биостойкость

ЗАКЛЮЧЕНИЕ
по оценке биостойкости образцов древесины (береза, осина, тополь), модифицированных составом Ксилостат

Испытания образцов древесины, модифицированных составом Ксилостат (патент РФ 2421327), на стойкость к воздействию плесневых и дереворазрушающих грибов проводили в лаборатории тропических технологий ИПЭЭ РАН по ГОСТ 9.048-89. Контролем служили образцы не модифицированные Ксилостатом. Образцы были предоставлены доцентом кафедры строительных материалов и материаловедения НИУ МГСУ И.В. Степиной.

В соответствии с вышеуказанным ГОСТом поверхность образцов вначале пропитывали составом, высушивали, после чего заражали суспензией спор грибов *Aspergillus niger* van Tieghem, *Aspergillus terreus* Thom, *Aureobasidium pullulans* (de Bary) Arnaud, *Paecilomyces varioti* Bainier, *Penicillium funiculosum* Thom, *Penicillium ochro-chloron* Biourge, *Scopulariopsis brevicaulis* Bainier, *Trichoderma viride* Pers. Ex Fr. Дополнительно в суспензию были введены споры дереворазрушающих грибов *Serpula lacrimans* ВКМ F-465, *Antrodia sinuosa* ВКМ F-1741.

Объекты испытаний - образцы древесины размером 50х50 мм: береза не модифицированная (К1); осина не модифицированная (К2); тополь не

модифицированный (К3); береза модифицированная Ксилостатом (1); осина модифицированная Ксилостатом (4); тополь модифицированный Ксилостатом (8).

Образцы, зараженные вышеуказанной суспензией грибов, помещали в отрытой чашке Петри в эксикатор и выдерживали в условиях, оптимальных для роста грибов: температуре 27– 28 °С и влажности 98% в течение 28 суток (рисунок 1). По окончании испытаний оценивали стадию развития грибов в баллах по 6-ти бальной шкале (ГОСТ 9.048-89).

«0» баллов – абсолютно чистые образцы, отсутствие проросших конидий и развития колоний (визуально и под микроскопом);

«1» балл – визуально чистые образцы, под микроскопом видны лишь мелкие очаги мицелия в виде отдельных пятен, спороношение отсутствует;

«2» балла – поверхностное развитие мицелия в виде многочисленных пятен, спороношение отсутствует;

«3» балла – обильное разрастание мицелия по поверхности образца, начало спороношения;

«4» балла – при визуальном осмотре отчетливо виден сплошной рост мицелия и спороношение;

«5» баллов – глубокое поражение мицелием всей площади образца при интенсивном спороношении.

Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты оценки биостойкости древесины, пропитанной составом Ксилостат и без пропитки (контроль) после 28 суток испытаний на грибостойкость по ГОСТ 9.048-89.

| № п/п | Наименование древесины | № образца | Внешний вид после испытаний | Балл | Биостойкость, % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Береза не модифицированная | К1 | 80% поверхности занято мицелием и проросшими спорами грибов. | 4 | 20 |
| 2 | Осина не модифицированная | К2 | 85% поверхности занято мицелием и | 5 | 15 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | проросшими спорами грибов. | | |
| 3 | Тополь не модифицированный | К3 | 85% поверхности занято мицелием и проросшими спорами грибов. | 5 | 15 |
| 4 | Береза модифицированная Ксилостатом | 1 | Визуально и под микроскопом отсутствие конидий и проросших спор грибов. | 0 | 100 |
| 5 | Осина модифицированная Ксилостатом | 4 | Визуально и под микроскопом отсутствие конидий и проросших спор грибов. | 0 | 100 |
| 6 | Тополь модифицированный Ксилостатом | 8 | Визуально и под микроскопом отсутствие конидий и проросших спор грибов. | 0 | 100 |

Из представленных данных видно, что контрольные не модифицированные образцы древесины имели обрастание грибами на 80-85 % поверхности; на них наблюдалось интенсивное развитие мицелия всех видов тест-культур грибов и спороношение (рисунок 2). Биостойкость составила 15-20%.

На образцах березы, осины, тополя, модифицированных составом Ксилостат, роста тест-культур грибов не обнаружено. Биостойкость этих образцов оценена 100 % (рисунок 3).

Таким образом, состав Ксилостат защищает древесину березы, осины, тополя от биоповреждающих и дереворазрушающих грибов полностью, а также препятствует развитию плесневых грибов.

Заместитель директора Института, д.т.н. В.А. Карпов

Старший научный сотрудник, к.б.н. Ю.Л. Ковальчук

Продолжение приложения В

«Утверждаю»
Заместитель директора
ИПЭЭ РАН, д.т.н.
_____ В.А. Карпов
« 17 » марта 2021 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ
по оценке биостойкости образцов стеблей борщевика Сосновского, обработанных составами на основе моноэтаноламина(NB)-тригидроксибората

Испытания образцов измельчённых стеблей борщевика Сосновского, обработанных составами на основе моноэтаноламина(NB)-тригидроксибората (МЭАТГБ): (10%-ный, 30%-ный и 50%-ный растворы МЭАТГБ; контроль – без бработки), на стойкость к воздействию плесневых грибов проводили в лаборатории тропических технологий ИПЭЭ РАН по ГОСТ 9.048-89. Контролем служили образцы не обработанные МЭАТГБ. Образцы предоставлены доцентом кафедры строительных материалов и материаловедения НИУ МГСУ И.В. Степиной.

В соответствии с вышеуказанным ГОСТом поверхность образцов вначале пропитывали составами, высушивали, после чего заражали суспензией спор грибов *Aspergillus niger* van Tieghem, *Aspergillus terreus* Thom, *Aureobasidium pullulans* (de Bary) Arnaud, *Paecilomyces varioti* Bainier, *Penicillium funiculosum* Thom, *Penicillium ochro-chloron* Biourge, *Scopulariopsis brevicaulis* Bainier, *Trichoderma viride* Pers. Ex Fr.

Объекты испытаний – измельчённые стебли борщевика Сосновского.

Образцы, зараженные вышеуказанной суспензией грибов, помещали в отрытой чашке Петри в эксикатор и выдерживали в условиях, оптимальных для роста грибов: температуре 27– 28 °С и влажности 98% в течение 28 суток (рисунок 1). По окончании испытаний оценивали стадию развития грибов в баллах по 6-ти бальной шкале (ГОСТ 9.048-89):

«0» баллов – абсолютно чистые образцы, отсутствие проросших конидий и развития колоний (визуально и под микроскопом);

«1» балл – визуально чистые образцы, под микроскопом видны лишь мелкие очаги мицелия в виде отдельных пятен, спороношение отсутствует;

«2» балла – поверхностное развитие мицелия в виде многочисленных пятен, спороношение отсутствует;

«3» балла – обильное разрастание мицелия по поверхности образца, начало спороношения;

«4» балла – при визуальном осмотре отчетливо виден сплошной рост мицелия и спороношение;

«5» баллов – глубокое поражение мицелием всей площади образца при интенсивном спороношении.

Результаты испытаний представлены в таблице.

Таблица. Результаты оценки биостойкости образцов измельчённых стеблей борщевика Сосновкого, обработанных составами на основе МЭАТГБ и без обработки (контроль) после 28 суток испытаний на грибостойкость по ГОСТ 9.048-89.

| № п/п | Наименование образца и % МЭАТГБ | Внешний вид после испытаний | Балл | Биостой-кость, % |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Измельчённые стебли борщевика Сосновского – 10% МЭАТГБ | 80% поверхности занято мицелием и проросшими спорами грибов. | 4 | 20 |
| 2 | Измельчённые стебли борщевика Сосновского – 30% МЭАТГБ | Визуально и под микроскопом отсутствие конидий и проросших спор грибов. | 0 | 100 |
| 3 | Измельчённые стебли борщевика Сосновского – 50% МЭАТГБ | Визуально и под микроскопом отсутствие конидий и проросших спор грибов. | 0 | 100 |
| 4 | Измельчённые стебли борщевика Сосновского без обработки МЭАТГБ | 100% поверхности занято мицелием и проросшими спорами грибов. | 5 | 0 |

Из представленных данных видно, что контрольные не обработанные составом МЭАТГБ образцы измельчённых стеблей борщевика Сосновского имели обрастание грибами на 100% поверхности; на них наблюдалось интенсивное развитие мицелия всех видов тест-культур грибов и спороношение. Биостойкость составила 0%.

На образцах, обработанных 10%-ным раствором МЭАТГБ 80% поверхности было занято мицелием грибов и проросшими спорами. Биостойкость 20%.

На образцах, обработанных 30%-ным и 50%-ным растворами МЭАТГБ, обрастание грибами не выявлено. Биостойкость этих растворов составила 100%.

Таким образом, 30%-ный и 50%-ный растворы МЭАТГБ препятствуют развитию плесневых грибов.

С.н.с. ИПЭЭ РАН, к.б.н. Ю.Л. Ковальчук

Продолжение приложения В

«Утверждаю»
Заместитель директора
ИПЭЭ РАН, д.т.н.
_____ В.А. Карпов
28 марта 2022 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ
по оценке биостойкости образцов композитных материалов на основе измельченных стеблей борщевика Сосновского, модифицированных моноэтаноламин(NB)-тригидроксиборатом, стеблей без модификации и органополимерных связующих

Испытания образцов композитных материалов на основе растительного сырья (измельчённых стеблей борщевика Сосновского, модифицированных моноэтаноламина(NB)-тригидроксиборатом (МЭАТГБ), стеблей без модификации) и органополимерных связующих – далее «материал» на стойкость к воздействию плесневых грибов проводили в лаборатории тропических технологий ИПЭЭ РАН по ГОСТ 9.048-89. Образцы предоставлены доцентом кафедры строительных материалов и материаловедения НИУ МГСУ И.В. Степиной:

1 – модифицированный материал на полиуретановом связующем,
2 – немодифицированный материал на полиуретановом связующем,
3 – модифицированный материал на поливинилацетатном связующем,
4 – немодифицированный материал на поливинилацетатном связующем,
5 – модифицированный материал на казеиновом связующем,
6 – немодифицированный материал на казеиновом связующем.

В соответствии с вышеуказанным ГОСТом поверхность образцов борщевика Сосновского с разными пропитками (модифицированных и без модификатора) заражали суспензией спор грибов *Aspergillus niger* van Tieghem, *Aspergillus terreus* Thom, *Aureobasidium pullulans* (de Bary) Arnaud, *Paecilomyces varioti* Bainier, *Penicillium funiculosum* Thom, *Penicillium ochro-chloron* Biourge, *Scopulariopsis brevicaulis* Bainier, *Trichoderma viride* Pers. Ex Fr.

Образцы, зараженные вышеуказанной суспензией грибов, помещали в открытой чашке Петри в эксикатор и выдерживали в условиях, оптимальных для роста грибов: температуре 27– 28 °С и влажности 98% в течение 28 суток (рисунок 1). По окончании испытаний оценивали стадию развития грибов в баллах по 6-ти бальной шкале (ГОСТ 9.048-89):

«0» баллов – абсолютно чистые образцы, отсутствие проросших конидий и развития колоний (визуально и под микроскопом);

«1» балл – визуально чистые образцы, под микроскопом видны лишь мелкие очаги мицелия в виде отдельных пятен, спороношение отсутствует;

«2» балла – поверхностное развитие мицелия в виде многочисленных пятен, спороношение отсутствует;

«3» балла – обильное разрастание мицелия по поверхности образца, начало спороношения;

«4» балла – при визуальном осмотре отчетливо виден сплошной рост мицелия и спороношение;

«5» баллов – глубокое поражение мицелием всей площади образца при интенсивном спороношении.

Результаты испытаний представлены в таблице.

Таблица. Результаты оценки биостойкости образцов растительного сырья - борщевика Сосновского на разных связующих, обработанных составами на основе МЭАТГБ и без обработки после 28 суток испытаний на грибостойкость по ГОСТ 9.048-89.

| № п/п | Наименование образца | Внешний вид после испытаний | Балл |
|---|---|---|---|
| 1 | Модифицированный материал на полиуретановом связующем | Визуально и под микроскопом отсутствие конидий и проросших спор грибов | 0 |
| 2 | Немодифицированный материал на полиуретановом связующем | 25% поверхности обросло плесневыми грибами, преимущественно *Aspergillus niger*. | 4 |
| 3 | Модифицированный материал на поливинилацетатном | Визуально и под микроскопом отсутствие конидий и проросших спор грибов. | 0 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| | связующем | | |
| 4 | Немодифицированный материал на поливинилацетатном связующем | Под микроскопом видны проросшие споры и едва развитый мицелий. | 1 |
| 5 | Модифицированный материал на казеиновом связующем | Визуально и под микроскопом отсутствие конидий и проросших спор грибов | 0 |
| 6 | Немодифицированный материал на казеиновом связующем | Сплошной рост мицелия и спороношение, преимущественно *Penicillium funiculosum* | 5 |

Из представленных данных видно, что не модифицированные составом МЭАТГБ образцы стеблей борщевика Сосновского, приготовленные на разном связующем имели в разной степени обрастание грибами. Наилучшие результаты показали образцы на поливинилацетатном связующем (0 баллов) модифицированные МЭАТГБ; на этом связующем не модифицированные образцы имели обрастание 1 балл (только под микроскопом были видны проросшие споры грибов). Образцы на казеиновом связующем показали наихудший результат: не модифицированное сырьё обросло грибами по всей поверхности, в основном *Penicillium funiculosum* с оценкой в 5 баллов. Модифицированные образцы на казеиновом связующем не имели обрастания грибами (о баллов).

Не модифицированные образцы на полиуретановом связующем обросли грибами на 25% поверхности, в основном *Aspergillus niger*. Оценка грибостойкости 4 балла. В тоже время модифицированный МЭАТГБ образец на полиуретановом связующем не имел обрастания грибами (0 баллов).

С.н.с. ИПЭЭ РАН, к.б.н. Ю.Л. Ковальчук

С.н.с. ИПЭЭ РАН, к.б.н. Т.А. Семенова

Окончание приложения В

Министерство здравоохранения Российской Федерации
Наименование учреждения
Центр госсанэпиднадзора в г. Москве

Код формы по ОКУД
Код учреждения по ОКПО
Медицинская документация
Форма № 303-00-3/у
Утверждено приказом Министерства здравоохранения Российской Федерации
от 27.10.2000 № 381

ГОСУДАРСТВЕННАЯ САНИТАРНО-ЭПИДЕМИОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ГЛАВНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ САНИТАРНЫЙ ВРАЧ
**по г. МОСКВЕ**
(наименование территории, ведомства)

## САНИТАРНО-ЭПИДЕМИОЛОГИЧЕСКОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

№ *77.01.03.249.П.16963.08.4* от *04.08.04*

Настоящим санитарно-эпидемиологическим заключением удостоверяется, что производство, применение (использование) и реализация новых видов продукции; продукция, ввозимая на территорию Российской Федерации

**Биоводозащитный состав для древесины "ФОСКОС"**

изготовленная в соответствии

**ТУ 2499-002-02066523-2004**

СООТВЕТСТВУЕТ (~~НЕ СООТВЕТСТВУЕТ~~) государственным санитарно-эпидемиологическим правилам и нормативам (ненужное зачеркнуть, указать полное наименование санитарных правил)

**ГН 2.2.5.1313-03 "Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны", ГН 2.1.6.1338-03 "Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населённых мест", ГН 2.2.5.1314-03, ГН 2.1.6.1339-03, ГН 1.1.725-98**

Организация — изготовитель

**МГСУ** **Россия**

Получатель санитарно-эпидемиологического заключения

**Московский Государственный строительный университет (МГСУ), Москва**

Основанием для признания продукции, соответствующей (~~не соответствующей~~) государственным санитарно-эпидемиологическим правилам и нормативам являются (перечислить рассмотренные протоколы исследований, наименование учреждения, проводившего исследования, другие рассмотренные документы):

**ТУ 2499-002-02066523-2004**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

№ 1129308

© ЗАО «Первый печатный двор». г. Москва. 2004. Уровень «В».

Приложение Г

Титульные листы технических условий на разработку защитных составов

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**(МГСУ)**

ОКП 24 9900

Группа Л 16

**УТВЕРЖДАЮ**

**Проректор МГСУ**
**по научной работе**

_____ Е.А.Королев

15.07.2004г.

**БИОВОДОЗАЩИТНЫЙ СОСТАВ ДЛЯ ДРЕВЕСИНЫ**

**«ФОСКОС»**

Технические условия

**ТУ 2499-002-02066523-2004**

Вводятся впервые

Дата введения 01.08.2004 г.

**СОГЛАСОВАНО**

**Главный Государственный**
**санитарный врач Москвы**

сан.-эпид. заключ. Н.Н. Филатов

77.01.03.249.Т.16962.08.4

от 04.08.2004 г.

**РАЗРАБОТАНО**

Профессор МГСУ

_____ Е.Н. Покровская

10.07.2004г.

Инженер МГСУ

_____ И.В. Котенёва

10.07.2004г.

Начальник отдела стандартизации

_____ Г.И. Панфиленок

10.07.2004 г.

**МОСКВА**

**2004**

ГОССТАНДАРТ РОССИИ
ВНИИстандарт
ЗАРЕГИСТРИРОВАН КАТАЛОЖНЫЙ ЛИСТ
ВНЕСЕН В РЕЕСТР 11.08.2004
ЗА № 200502020

Продолжение приложения Г

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. В.Г. ШУХОВА
(БГТУ им. В.Г. Шухова)

# СТАНДАРТ ОРГАНИЗАЦИИ

**СОГЛАСОВАНО:**
Проректор по научной и
инновационной деятельности
д-р пед. наук, профессор
_____ Т.М. Давыденко
«28» мая 2025 г.

**УТВЕРЖДАЮ:**
Ректор БГТУ им. В.Г. Шухова,
д-р экон. наук, профессор
_____ С.Н. Глаголев
«__» _____ 2025 г.

## СИСТЕМА ЗАЩИТНЫХ СОСТАВОВ «ФОСКОС+» ДЛЯ ДВУХЭТАПНОЙ ОБРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ

**Технические условия**
**СТО 02066339-086-2025**

**РАЗРАБОТАН:**
д-р техн. наук, проф.
_____ В.В. Строкова
«28» мая 2025 г.
канд. техн. наук, доцент
_____ И.В. Степина
«28» мая 2025 г.

Белгород 2025 г.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**

БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. В.Г. ШУХОВА
(БГТУ им. В.Г. Шухова)

# СТАНДАРТ ОРГАНИЗАЦИИ

**СОГЛАСОВАНО:**
Проректор по научной и
инновационной деятельности
д-р пед. наук, профессор
_____ Т.М. Давыденко
«24» ноября 2025 г.

**УТВЕРЖДАЮ:**
И.о. ректора БГТУ им. В.Г. Шухова,
д-р экон. наук, профессор
_____ С.Н. Глаголев
«__» _____ 2025 г.

## ОГНЕБИОЗАЩИТНОЕ СРЕДСТВО ДЛЯ ДРЕВЕСИНЫ «КСИЛОСТАТ»

**Технические условия**

**СТО 02066339-094-2025**

**РАЗРАБОТАН:**
д-р техн. наук, проф.
_____ В.В. Строкова
«24» ноября 2025 г.
канд. техн. наук, доцент
_____ И.В. Степина
«24» ноября 2025 г.

Белгород 2025 г.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**

БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ им. В.Г. ШУХОВА
(БГТУ им. В.Г. Шухова)

# СТАНДАРТ ОРГАНИЗАЦИИ

**СОГЛАСОВАНО:**
Проректор по научной и инновационной деятельности
д-р пед. наук, профессор
_____ Т.М. Давыденко
«01» декабря 2025 г.

**УТВЕРЖДАЮ:**
И.о. ректора БГТУ им. В.Г. Шухова,
д-р экон. наук, профессор
_____ С.Н. Глаголев
«01» декабря 2025 г.

## ОГНЕБИОЗАЩИТНОЕ СРЕДСТВО ДЛЯ ДРЕВЕСИНЫ «КСИЛОСТАТ+»

**Технические условия**

**СТО 02066339-095-2025**

**РАЗРАБОТАН:**
д-р техн. наук, проф.
_____ В.В. Строкова
«01» декабря 2025 г.
канд. техн. наук, доцент
_____ И.В. Степина
«01» декабря 2025 г.

Белгород 2025 г.

Окончание приложения Г

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**

БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ им. В.Г. ШУХОВА
(БГТУ им. В.Г. Шухова)

# СТАНДАРТ ОРГАНИЗАЦИИ

**СОГЛАСОВАНО:**
Проректор по научной и инновационной деятельности
д-р пед. наук, профессор
_____ Т.М. Давыденко
«01» декабря 2025 г.

**УТВЕРЖДАЮ:**
И.о. ректора БГТУ им. В.Г. Шухова,
д-р экон. наук, профессор
_____ С.Н. Глаголев
«___» декабря 2025 г.

## ОГНЕБИОЗАЩИТНОЕ СРЕДСТВО ДЛЯ ДРЕВЕСИНЫ «АФБ+»

**Технические условия**

**СТО 02066339-097-2025**

**РАЗРАБОТАН:**
д-р техн. наук, проф.
_____ В.В. Строкова
«01» декабря 2025 г.
канд. техн. наук, доцент
_____ И.В. Степина
«01» декабря 2025 г.

Белгород 2025 г.

Приложение Д

Акты выпуска опытных партий защитных составов

ЗАЩИТНЫЕ
И ПРОМЫШЛЕННЫЕ
ПОКРЫТИЯ
МАЛХЕМ
ООО МАЛХЕМ Адрес: 308015, г. Белгород, ул. Пушкина, д. 47, кабинет 10 Тел.: 8(4722)36-62-20 megapolisbaza@malchemrus.ru

«УТВЕРЖДАЮ»
Генеральный директор
ООО «МАЛХЕМ»
_____ Д.Л. Перелыгин
«27» ноября 2025г.

**АКТ № 111**
**выпуска опытно-промышленной партии**
**огне-, биозащитного состава для древесины строительных конструкций**
**«Ксилостат»**

г. Белгород
«27» ноября 2025 г.

**Составлен комиссией в составе:**

Председатель:

| | | |
|---|---|---|
| Начальник ОТК | Давидюк А.С. | |

Члены комиссии:

| | | |
|---|---|---|
| Начальник производственной лаборатории | Буковцова А.И. | |
| Начальник цеха | Дмитриев А.И. | |
| Представитель отдела главного технолога | Буковцова А.И. | |
| Представитель службы контроля качества | Гилберт А.М. | |

**Присутствовали:**

| | | |
|---|---|---|
| Начальник производства | Буковцова А.И. | |
| Разработчик состава «Ксилостат» к.т.н., доцент | Степина И.В. | |

Комиссия на основании приказа по ООО «МАЛХЕМ» от «27» ноября 2025г. №111 провела осмотр и контроль опытно-промышленной партии огне-, биозащитного состава «Ксилостат».

**Установлено:**

1. Опытно-промышленная партия состава «Ксилостат» изготовлена в соответствии с патентом RU 2421327 C1.

МАЛХЕМ ЗАЩИТНЫЕ И ПРОМЫШЛЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ
ООО МАЛХЕМ Адрес: 308015, г. Белгород, ул. Пушкина, д. 47, кабинет 10 Тел.: 8(4722)36-62-20 E-mail: megapolisbaza@malchemrus.ru

2. Партия прошла полный цикл технологического процесса в условиях цеха с 15.12.2025 по 16.12.2025.

3. Объем выпущенной партии: 100 литров.

4. Готовая продукция упакована в тару: полимерные канистры по 10 л, маркирована в соответствии с установленными требованиями.

**Результаты входного контроля сырья и материалов:**

Сырье и материалы, использованные для производства партии (борная кислота (БК), моноэтаноламин (МЭА), вода умягченная), соответствуют требованиям технических спецификаций и имеют сертификаты качества.

**Результаты операционного и приемочного контроля:**

| Наименование показателя | Ксилостат |
|---|---|
| Внешний вид | Прозрачная жидкость с бурым оттенком |
| Плотность при 20 °С, г/см³ | 0,89 |
| Водородный показатель (pH) | 9,2 |
| Температура замерзания не выше, °С | – 3 |
| Вязкость, Па/сек | 340 |
| Массовая доля нелетучих веществ, % | Не менее 40 |

**Результаты испытаний опытных образцов, обработанных составом:**

| Наименование показателя | Значение |
|---|---|
| Внешний вид покрытия | Бесцветное, не образующее пленку |
| Биозащитные свойства | 1-ый класс биостойкости |
| Огнезащитные свойства | II-я группа огнезащитной эффективности |
| Водопоглощение за 30 суток относительно нативной древесины | Уменьшается в 2 раза |
| Время высыхания при температуре от +5 до +30 °С | Сутки |

**Заключение комиссии:**

Опытно-промышленная партия огне-, биозащитного состава для защиты древесины строительных конструкций «Ксилостат», объемом 100 л, выпущенная «27» ноября 2025 г., признана соответствующей всем требованиям установленной технической документации.

Продолжение приложения Д

МАЛХЕМ ЗАЩИТНЫЕ И ПРОМЫШЛЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ

ООО МАЛХЕМ Адрес: 308015, г. Белгород, ул. Пушкина, д. 47, кабинет 10 Тел.: 8(4722)36-62-20 megapolisbaza@malchemrus.ru

Партия рекомендуется для:

1. Проведения приемочных (квалификационных) испытаний в аккредитованной испытательной лаборатории.
2. Проведения опытных применений на реальных объектах.
3. Постановки на серийное производство.

**Подписи:**

**Председатель комиссии:** _____ Давидюк А.С.

**Члены комиссии:** _____ Буковцова А.И

_____ Дмитриев А.И.

_____ Гилберт А.М.

С актом ознакомлены:

**Начальник производства:** _____ Буковцова А.И

**Разработчик состава:** _____ Степина И.В.

Продолжение приложения Д

ЗАЩИТНЫЕ
И ПРОМЫШЛЕННЫЕ
ПОКРЫТИЯ
МАЛХЕМ
ООО МАЛХЕМ Адрес: 308015, г. Белгород, ул. Пушкина, д. 47, кабинет 10 Тел.: 8(4722)36-62-20 megapolisbaza@malchemrus.ru

«УТВЕРЖДАЮ»
Генеральный директор
ООО «МАЛХЕМ»
_____ Д.Л. Перелыгин
«4» декабря 2025г.

**АКТ № 112**
**выпуска опытно-промышленной партии**
**огне-, биозащитного состава для древесины строительных конструкций**
**«Ксилостат+»**

г. Белгород
«04» декабря 2025г.

**Составлен комиссией в составе:**

Председатель:

| | | |
|---|---|---|
| Начальник ОТК | Давидюк А.С. | |

Члены комиссии:

| | | |
|---|---|---|
| Начальник производственной лаборатории | Буковцова А.И. | |
| Начальник цеха | Дмитриев А.И. | |
| Представитель отдела главного технолога | Буковцова А.И. | |
| Представитель службы контроля качества | Гилберт А.М. | |

**Присутствовали:**

| | | |
|---|---|---|
| Начальник производства | Буковцова А.И. | |
| Разработчик состава «Ксилостат» к.т.н., доцент | Степина И.В. | |

Комиссия на основании приказа по ООО «МАЛХЕМ» от «4» декабря 2025г. № 112 провела осмотр и контроль опытно-промышленной партии огне-, биозащитного состава «Ксилостат+».

**Установлено:**

1. Опытно-промышленная партия состава «Ксилостат+» изготовлена в соответствии с патентом RU 2465129 C1.

МАЛХЕМ ЗАЩИТНЫЕ И ПРОМЫШЛЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ

ООО МАЛХЕМ Адрес: 308015, г. Белгород, ул. Пушкина, д. 47, кабинет 10 Тел.: 8(4722)36-62-20 E-mail: megapolisbaza@malchemrus.ru

2. Партия прошла полный цикл технологического процесса в условиях цеха с 16.12.2025 по 17.12.2025.

3. Объем выпущенной партии: 50 литров.

4. Готовая продукция упакована в тару: полимерные канистры по 10 л, маркирована в соответствии с установленными требованиями.

**Результаты входного контроля сырья и материалов:**

Сырье и материалы, использованные для производства партии (борная кислота (БК), диэтаноламин (ДЭА), вода умягченная), соответствуют требованиям технических спецификаций и имеют сертификаты качества.

**Результаты операционного и приемочного контроля:**

| Наименование показателя | Ксилостат+ |
|---|---|
| Внешний вид | Прозрачная жидкость с желто-бурым оттенком |
| Плотность при 20 °С, г/см³ | 1,09 |
| Водородный показатель (pH) | 9,7 |
| Температура замерзания не выше, °С | – 3 |
| Вязкость, Па/сек | 500 |
| Массовая доля нелетучих веществ, % | Не менее 40 |

**Результаты испытаний опытных образцов, обработанных составом:**

| Наименование показателя | Значение |
|---|---|
| Внешний вид покрытия | Желтое, не образующее пленку |
| Биозащитные свойства | 1-ый класс биостойкости |
| Огнезащитные свойства | II-я группа огнезащитной эффективности |
| Водопоглощение за 30 суток относительно нативной древесины | Уменьшается в 2 раза |
| Время высыхания при температуре от +5 до +30 °С | Сутки |

**Заключение комиссии:**

Опытно-промышленная партия огне-, биозащитного состава для защиты древесины строительных конструкций «Ксилостат+», объемом 50 л, выпущенная «04» декабря 2025г., признана соответствующей всем требованиям установленной технической документации.

Окончание приложения Д

МАЛХЕМ ЗАЩИТНЫЕ И ПРОМЫШЛЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ

ООО МАЛХЕМ Адрес: 308015, г. Белгород, ул. Пушкина, д. 47, кабинет 10 Тел.: 8(4722)36-62-20 E-mail: megapolisbaza@malchemrus.ru

Партия рекомендуется для:

1. Проведения приемочных (квалификационных) испытаний в аккредитованной испытательной лаборатории.
2. Проведения опытных применений на реальных объектах.
3. Постановки на серийное производство.

**Подписи:**

**Председатель комиссии:** _____ Давидюк А.С.

**Члены комиссии:** _____ Буковцова А.И

_____ Дмитриев А.И.

_____ Гилберт А.М.

С актом ознакомлены:

**Начальник производства:** _____ Буковцова А.И

**Разработчик состава:** _____ Степина И.В.

Приложение Е

# Акты внедрения

АКТ № 1

состояния паркетного покрытия, "черного пола" и наличия скрытых работ

*г.Москва* *" 25 " ноября 200 3 г.*

Комиссия в составе: представитель Заказчика *Волков В.А.*, представители Подрядчика *Перегудов В.М., Тараканчиков И.Ф., Адамов А.А.*, эксперт профессор МГСУ *Покровская Е.Н.* провели проверку состояния "черного пола" в *Зеленом зале* Музея архитектуры им. А.В.Щусева по адресу *г. Москва, ул. Воздвиженка д. 5/25* и установили следующее:

1. "Черный пол" устроен в виде основания из деревянных лаг, уложенных на деревянные балки. Межэтажное перекрытие выполнено в виде двутавровых металлических балок, на которые уложены деревянные балки из круглых бревен диаметром 500-700 мм. с шагом 800 мм. Поперек балок на них уложены лаги с шагом 1400 мм . Размер лаг 50х100х3000 мм.
2. Снизу на деревянные балки набит «ложный» пол из досок. Пространство меджу балками засыпано шлаком, являющимся звукоизолятором.
3. На лаги уложен щитовой паркет. Размер щитов 70х 1400х1400 мм. На щиты на гвоздях и клее уложен штучный паркет в виде мозаики.

Состояние паркетного покрытия неудовлетворительное: местами клепки паркета отошли от щита, толщина рабочего слоя составляла 1,0-1,5 мм, при прежних ремонтах геометрия рисунка была утрачена, из-за некачественного покрытия и ухода за ним пол почернел и реставрации не подлежит.

4. При снятии паркета обнаружено разрушение щитов, трещины. Более 50% щитов требуют замены.
5. После снятия щитов обнаружено: влажность основания (лаг) 6-8%, перекрытия 6-8%, наличие сырости, плесени, грибка на деревянных балках обнаружен грибок .Споры гриба взяты на анализ., механические дефекты в виде трещин, поломок, провисания и т.п. в пределах нормы, другие видимые дефекты следы протечки вдоль проложенных труб отопления.
6. Характеристика основания: перепад уровня горизонта в пределах 2 см, местная кривизна паркетного покрытия и перепады в пределах 5 см.
7. Для доведения параметров пола до соответствия со строительными нормами необходимо выполнить следующие работы:

*7.1. Паркетное покрытие вследствие физического износа и неудовлетворительного состояния требует реставрации с заменой более 70% покрытия.*

*7.2. Деревянные балки для уничтожения микроспор грибов покрыть защитным покрытием «МИПОР» фирмы «Стрим»на основе эфиров фосфорной кислоты и кремнийорганическим покрытием, разработанным на кафедре Общей химии МГСУ (авторы Покровская Е.Н., Котенева И.В.).*

*7.3. Лаги прежнего «черного» пола заменить на новые, при этом под новые лаги проложить пароизоляцию из пергамина.*

*7.4. Ввиду трудоемкости и нецелесообразности восстановления щитов вместо щитовой конструкции пола выполнить в соотсветствии с современными требованиями «черный» пол из шпунтованной доски 36-40мм с последующей прошивкой его фанерой 10 мм. Фанеру уложить на клей и гвозди.*

*7.5. Паркетное покрытие восстановить в соответствии с рисунками, согласованными с администрацией музея. Паркет уложить на клей и гвозди. Паркет покрыть защитным покрытием из масла и воска.*

*7.6. Срок окончания реставрационных работ установить декабрь 2003 г.. в соответствии с чем составить соответствующие документы . Покрытие выполнить после выдержки пола в*

*январе 2004 г.*

Стоимость скрытых работ уточняется в процессе выполнения работ. При необходимости выполнения дополнительных работ и материалов составляется калькуляция, являющаяся неотъемлемой частью договора № 2003-12-15 от 24 ноября 2003 г..

Представитель Заказчика — Волков В.А.

Представители Подрядчика — Перегудов В.М.

Тараканчиков И.Ф.

Адамов А.А.

Эксперт — Покровская Е.Н.

Ассистент — Котенева И.В.

1 экз. акта получил Заказчик — Д.А.Саркисян

Копия верна!

**АКТ № 5**

**состояния паркетного покрытия, "черного пола" и наличия скрытых работ**

*г.Москва* *" 22 " декабря 200 3 г.*

Комиссия в составе: представитель Заказчика *Волков В.А.*, представители Подрядчика *Перегудов В.М., Тараканчиков И.Ф.,Адамов А.А.*, эксперт профессор МГСУ *Покровская Е.Н.* провели проверку состояния "черного пола" в *Зеленом зале* Музея архитектуры им. А.В.Щусева по адресу *г. Москва, ул. Воздвиженка д. 5/25* и установили следующее:

1. 23 ноября 2003 г. был вскрыт "черный пол" и отмечены его недостатки (см. акт №1 от 23.11.2003 г. )
2. В соответствии с намеченными мероприятиями, указанными в акте № 1 выполнены следующие работы:

2.1. Деревянные балки перекрытия покрыты антигрибковым составом «МИПОР» на основе эфиров фосфористых кислот и кремнийорганическим покрытием , разработанным на кафедре Общей химии МГСУ (авторы Покровская Е.Н. и Котенева И.В.).

2.2. Удалены старые лаги. Вместо них уложены новые лаги. Под лаги проложен пергамин. Уровень горизонта выверен в пределах 5 мм .

2.3. На лагах настелен «черный» пол, выполненный из шпунтованной доски 35х120х3000 мм. На доски уложена фанера 10 мм. Доски и фанера укреплены на саморезах, фанера дополнительно приклеена к доскам. Плоскостность и местная кривизна горизонта «черного» пола в пределах 5 мм на 1 м длины.

2.4. На «черный» пол настелено паркетное покрытие с фризом.

3. Все работы по восстановлению и реставрации «черного» пола и паркетного покрытия выполнены в соответствии с действующими нормативами на паркетные и реставрационные работы и рекомендациями, изложенными в акте № 1 от 23.11.2003 г..

Качество работ удовлетворительное.

Представитель Заказчика Волков В.А.

Представители Подрядчика Перегудов В.М.

Тараканчиков И.Ф.

Адамов А.А.

Эксперт Покровская Е.Н.

Ассистент Котенева И.В.

1 экз. акта получил Заказчик Д.А.Саркисян

Министерство культуры Московской области
* * *
МУЗЕЙ - УСАДЬБА «МУРАНОВО»
ИМ. Ф.И.ТЮТЧЕВА
141250 Московская область, Пушкинский район, Мураново
www.museum.ru\.muranovo e-mail: muranovo@mail.ru
тел.: (095)*584-5947, (253)*18-737 факс (253)*18-18-0

Акт внедрения
результатов научно – исследовательской работы

г. Москва «9» июня 2004г.

Настоящим актом подтверждается, что разработанный в МГСУ на кафедре Общей химии проф. Покровской Е.Н. и аспиранткой Котенёвой И.В. био-водозащитный состав на основе эфира фосфористой кислоты и этилгидридсилоксана внедрен для защиты древесины перемычек и рамы окна подвала западной части главного дома музея-усадьбы Мураново, 1842г. постройки путем их поверхностной обработки.

Обработка древесины составом на основе эфира фосфористой кислоты и этилгидридсилоксана защищает конструкции от гидролиза и разрушения компонентов древесины избытком воды и обеспечивает уничтожение и дальнейшее развитие дереворазрушающих грибов, вызывающих биокоррозию древесины. Экономическая эффективность от применения указанного состава составляет 50000 рублей.

главный архитектор
музея-усадьбы «Мураново» А.В. Меркулов

**А К Т**
**внедрения результатов научно-исследовательской работы**

г. Москва

«03 « сентября 2004 г.

Настоящим актом подтверждается, что биоводозащитный состав «Фоскос» по ТУ 2499–002- 02 066523-204 для покрытия древесины, разработанный на кафедре Общей химии МСГУ проф. Покровской Е.Н. и аспиранткой Котенёвой И.В., был внедрён при обработке клееных деревянных конструкций покрытия физкультурно-оздоровительного комплекса конно-спортивного клуба в Одинцовском р-не Московской обл. общей площадью более 1,5 тысяч м2 для обеспечения биостойкости и гидрофобности указанных конструкций.

Применение состава «Фоскос» защищает древесину конструкций от биокоррозии и воды.

Гл. инж. ООО «Кровaн - КДК» В.П.Колодий

ООО "Технобалт Ltd"
Санкт-Петербург,Индустриальный пр.,26/24
тел. (812) 520-13-27, (812) 520-28-88

Акт внедрения
результатов научно-исследовательских работ

г. Санкт-Петербург «01» июня 2011г.

Настоящим актом подтверждается, что био-, огнезащитные составы комплексного действия - «Ксилостат» и «Ксилостат+», на основе четырёхкоординационных боразотных соединений и воды, разработанные в ГОУ ВПО МГСУ на кафедре Общей химии зав. кафедрой, профессором В.И. Сидоровым; доцентом И.В. Котенёвой и аспиранткой И.А. Котляровой внедрены фирмой ООО «Технобалт Ltd» для био- и огнезащиты древесины строительных конструкций чердачного помещения в Всеволожском районе, Ленинградской области: стойки - доска 200×60 мм; мауэлрат - брус 150×150 мм; потолочные балки - доска 150×50 мм; стропила - доска 200×60 мм; элементы несущих ферм - доска 200×60 мм; контр обрешетка - брус 50×50 мм; обрешетка – доска 100×25 мм.

Способ нанесения составов – поверхностное одностадийное кистевое нанесение, средний расход – 150 г/м$^2$, общая площадь обработанных конструкций составляет 2500м$^2$.

Гл.инженер ООО «Технобалт Ltd»
Сычев А.А.

Общество с ограниченной ответственностью "Технобалт Лимитед" * Санкт-Петербург *

www.technobalt.ru
тел. (812) 520 13 27
факс. (812) 520 28 88
Санкт-Петербург,
Индустриальный пр-т, 26/24

Продолжение приложения Е

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «Монолит Куб»
_____ Чечикова Л.Н.
« 15» мая 2015 г.

**АКТ**

**о внедрении биоогнезащитного состава «АФБ»**

Мы, нижеподписавшиеся:

- Картавый Владимир Леонидович - главный инженер ООО «Монолит Куб»;
- Степина Ирина Васильевна – доцент кафедры Общей химии ФГБОУ ВПО «МГСУ»;
- Кляченкова Ольга Александровна – аспирант кафедры Общей химии ФГБОУ ВПО «МГСУ»,

составили настоящий акт об опытном внедрении биоогнезащитного состава «АФБ», разработанного аспирантом кафедры Общей химии ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет» Кляченковой О.А. под руководством доцента Степиной И.В.

Получение биоогнезащитного состава «АФБ» осуществляли путем добавления к воде при тщательном перемешивании моноэтаноламина и фенилборной кислоты в равном мольном отношении. Соотношение компонентов (фенилборная кислота, моноэтаноламин, вода) по массе в процентах составило 6,67 : 3,33 : 90.

Разработанный высокоэффективный биоогнезащитный состав «АФБ» с пониженной концентрацией модификатора (10%) при однократном нанесении обеспечивает наивысшую биостойкость древесины на срок не менее 10 лет по данным климатических испытаний лаборатории тропических исследований института экологии РАН (табл. 1). По результатам огневых испытаний, разработанный состав относится ко второй группе огнезащитной эффективности при расходе 320 г/м$^2$ (табл. 2).

Табл. 1. Результаты испытаний биостойкости (ГОСТ 9.048-89)

| | Внешний вид образцов после испытаний | Балл | Биостойкость, % |
|---|---|---|---|
| Состав | Визуально и под микроскопом чистые | 0 | 100 |
| Контроль | 80-85% поверхности поражено грибами *Aspergillus niger, Aspergillus terreus, Aureobasidium pullulans, Paecilomyces varioti, Penicillium funiculosum, Penicillium ochro-chloron, Scopulariopsis brevicaulis, Trichoderma viride;* *дереворазрушающие грибы: Serpula lacrimans, Antrodia sinuosa* | 5 | 0 |

Табл. 2. Группа огнезащитной эффективности состава (ГОСТ Р 53292-2009)

| № образца | Масса образца, г | | | Потеря массы образца | | Средняя потеря массы образца | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | до обработки | перед сжиганием | после сжигания | г | % | г | % |
| 1 | - | 152,1 | 135,1 | 17,0 | 11,2 | 21,7 | 15,2 |
| 2 | - | 133,3 | 108,0 | 25,3 | 19,0 | | |
| 3 | - | 150,8 | 127,7 | 23,1 | 15,3 | | |
| 4 | - | 132,7 | 109,3 | 23,4 | 17,6 | | |
| 5 | - | 134,8 | 110,3 | 24,5 | 18,2 | | |
| 6 | - | 148,2 | 122,7 | 25,5 | 17,2 | | |
| 7 | - | 141,7 | 120,9 | 20,8 | 14,7 | | |
| 8 | - | 139,0 | 121,1 | 17,9 | 12,9 | | |
| 9 | - | 150,7 | 128,7 | 22,0 | 14,6 | | |
| 10 | - | 157,1 | 139,3 | 17,8 | 11,3 | | |

В присутствии главного инженера - Картавого В.Л. и Кляченковой О.А. с 12 по 15 мая 2015 г. осуществлялась защитная обработка биоогнезащитным составом «АФБ» методом нанесения кистью с расходом 320 г/м$^2$ древесины строительных конструкций чердачного помещения офисного здания общей площадью 50 м$^2$, расположенного по адресу: Брянская область, Выгоничский район, п. Пильшино, ул. Садовая, д.3А.

СОГЛАСОВАНО:

Аспирант кафедры Общей химии
ФГБОУ ВПО «МГСУ» Кляченкова О.А. 15 мая 2015 г.

К.т.н., доцент кафедры Общей химии
ФГБОУ ВПО «МГСУ» Степина И.В. 15 мая 2015 г.

Главный инженер
ООО «Монолит Куб» Картавый В.Л. 15 мая 2015 г.

Полное юридическое наименование: АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "АПРЕЛЕВСКИЙ ЗАВОД ТЕПЛОИЗДЕЛИЙ"
Руководитель: ГЕНЕРАЛЬНЫЙ ДИРЕКТОР ХРОМОВА ВЕРА ВИКТОРОВНА
ИНН / КПП: 5030043547 / 503001001
Адрес 143360 г. Апрелевка, ул. Парковая, д. 1; Телефон 8(496) 345-69-13

УТВЕРЖДАЮ:
Генеральный директор
АО «Апрелевский завод теплоизделий»
_____ Хромова В.В.
«22» марта 2024г.

**АКТ**
**о выпуске опытно-промышленной партии биостойких теплоизоляционных плит на основе модифицированного растительного сырья (измельченных стеблей борщевика Сосновского) и полиуретанового связующего**

Мы, нижеподписавшиеся, главный инженер АО «Апрелевский завод теплоизделий» Сидоров А.П., и.о. начальника цеха теплоизоляционных изделий Усачев В.В., кандидат технических наук, доцент кафедры Строительного материаловедения Национального исследовательского Московского государственного строительного университеты (НИУ МГСУ) Степина И.В., аспирант кафедры Строительного материаловедения НИУ МГСУ Содомон М. составили настоящий акт о том, что в период с 11 по 22 марта 2024г. в цехе теплоизоляционных изделий АО «Апрелевский завод теплоизделий» по технологии НИУ МГСУ была изготовлена опытно-промышленная партия биостойких теплоизоляционных плит размером 60х80х5 см на основе измельченных и модифицированных моноэтаноламин(N→B)-тригидроксиборатом стеблей борщевика Сосновского и полиуретанового связующего объемом 5,8 м$^3$.

Производство теплоизоляционных плит включало следующие технологические операции: измельчение стеблей борщевика Сосновского до размеров частиц не более 5 мм, модификацию их 30%-ным водным раствором моноэтаноламин(N→B)-тригидроксибората и сушку модифицированного сырья при температуре 95-100 °С до постоянной массы. Модифицированное и высушенное растительное сырье смешивали с полиуретановым связующим в соотношении 3:1 (по массе), укладывали в пресс-формы и прессовали при температуре 20-25 °С под нагрузкой 20 кПа в течение 5-6 минут. Опрессованные теплоизоляционные плиты затем поступали на склад готовой продукции.

Средняя плотность образцов опытно-промышленной партии теплоизоляционных изделий составила 185-195 кг/м$^3$, прочность при сжатии – 0,38-0,40 МПа, коэффициент теплопроводности – 0,055-0,057 Вт/м·°С, диапазон рабочих температур от минус 25°С до плюс 50°С.

От АО «Апрелевский завод теплоизделий»
_____ /Сидоров А.П./
_____ /Усачев В.В./

От НИУ МГСУ
Каф. Строительного материаловедения
_____ /Степина И.В /
_____ /Содомон М./

Продолжение приложения Е

**Акт**
**внедрения огнебиозащитного состав «Ксилостат»**

**г. Белгород**
**«** 17 **»** декабря **2025 г.**

В период с 6.12.2025 по 15.12.2025 предприятием Общество с ограниченной ответственностью «НордДревБел» (ООО «НДБ») были выполнены работы по нанесению огнебиозащитного состава «Ксилостат» (предоставленного представителями БГТУ им. В.Г. Шухова, г. Белгород) на поверхность пиломатериалов методом кистевого нанесения.

Площадь обработанной древесины (пиломатериалов) составила 100 метров квадратных.

Характеристика примененного состава. Наименование средства: «Ксилостат». Назначение: придание древесине огнезащитных свойств (трудновоспламеняемость) и защита от биопоражений (гниения, плесени, поражения насекомыми-древоточцами).

Расход состава: 0,150 кг на 1 м², что соответствует требованиям технической документации производителя для достижения II группы огнезащитной эффективности и 100%-ной биостойкости.

Комиссия, рассмотрев представленные документы (журнал производства работ) и произведя визуальный осмотр обработанной древесины, установила:

- Обработка произведена в полном объеме согласно смете (спецификации).
- Состав нанесен равномерно, пропитка древесины качественная, видимых дефектов (непрокрасов, подтеков) не обнаружено.
- Визуально контролируемые параметры соответствуют требованиям.

**Заключение комиссии.** Работы по внедрению (нанесению) огнебиозащитного состава «Ксилостат» на пиломатериалы из ясеня общей площадью поверхности 100 м$^2$ выполнены в соответствии с технологическим регламентом, требованиями пожарной безопасности и проектной документацией.

Пиломатериалы считаются принятыми в эксплуатацию с защитным покрытием. Гарантийный срок эксплуатации защитного покрытия составляет 10 лет при соблюдении условий эксплуатации (влажность, исключение механических повреждений слоя).

Акт составлен в двух экземплярах, имеющих равную юридическую силу.

**Председатель комиссии:**
Генеральный Директор ООО «НДБ» _____ / Волков А.В. /

**м.п.**

**Члены комиссии:**
Зав. кафедрой материаловедения и технологии материалов БГТУ им. В.Г. Шухова, д.т.н., проф. _____ / Строкова В.В. /

Зав. кафедрой теоретической механики и сопротивления материалов, к.т.н., доцент _____ / Дегтярь А.Н. /

Доцент кафедры строительного материаловедения НИУ МГСУ, к.т.н, доцент _____ / Степина И.В. /

**Акт**
**внедрения огнебиозащитного состав «Ксилостат+»**

**г. Белгород**
**«_17_» _декабря_ 2025 г.**

В период с 6.12.2025 по 15.12.2025 предприятием Общество с ограниченной ответственностью «НордДревБел» (ООО «НДБ») были выполнены работы по нанесению огнебиозащитного состава «Ксилостат+», тонирующего древесину в золотистый цвет, (предоставленного представителями БГТУ им. В.Г. Шухова, г. Белгород) на поверхность пиломатериалов методом кистевого нанесения.

Площадь обработанной древесины (пиломатериалов) составила 100 метров квадратных.

Характеристика примененного состава. Наименование средства: «Ксилостат+». Назначение: придание древесине огнезащитных свойств (трудновоспламеняемость); защита от биопоражений (гниения, плесени, поражения насекомыми-древоточцами) и тонирование в золотистый цвет.

Расход состава: 0,150 кг на 1 м², что соответствует требованиям технической документации производителя для достижения II группы огнезащитной эффективности и 100%-ной биостойкости.

Комиссия, рассмотрев представленные документы (журнал производства работ) и произведя визуальный осмотр обработанной древесины, установила:

- Обработка произведена в полном объеме согласно смете (спецификации).
- Состав нанесен равномерно, пропитка древесины качественная, видимых дефектов (непрокрасов, подтеков) не обнаружено.
- Визуально контролируемые параметры соответствуют требованиям.

**Заключение комиссии.** Работы по внедрению (нанесению) огнебиозащитного тонирующего состава «Ксилостат+» на пиломатериалы из ясеня общей площадью поверхности 100 м² выполнены в соответствии с технологическим регламентом, требованиями пожарной безопасности и проектной документацией.

Пиломатериалы считаются принятыми в эксплуатацию с защитным покрытием. Гарантийный срок эксплуатации защитного покрытия составляет 10 лет при соблюдении условий эксплуатации (влажность, исключение механических повреждений слоя).

Акт составлен в двух экземплярах, имеющих равную юридическую силу.

**Председатель комиссии:**
Генеральный Директор ООО «НДБ» _____ / Волков А.В. /
**м.п.**

**Члены комиссии:**
Зав. кафедрой материаловедения и технологии материалов БГТУ им. В.Г. Шухова, д.т.н., проф. _____ / Строкова В.В. /

Зав. кафедрой теоретической механики и сопротивления материалов, к.т.н., доцент _____ / Дегтярь А.Н. /

Доцент кафедры строительного материаловедения НИУ МГСУ, к.т.н, доцент _____ / Степина И.В. /

Приложение Ж

Справка о внедрении результатов в учебный процесс

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по цифровой трансформации
и образовательной деятельности
БГТУ им. В.Г. Шухова
д.т.н., профессор
_____И.А. Новиков
«__» февраля 2026 г.

**СПРАВКА**
о внедрении результатов научно-исследовательской работы
в учебный процесс

Теоретические положения, результаты экспериментальных исследований и промышленной апробации, полученные при выполнении диссертационной работы И.В. Степиной «Физико-химические основы модифицирования лигноцеллюлозных строительных материалов элементоорганическими соединениями», используются в учебном процессе при подготовке:

– бакалавров направлений 35.03.02 Технология лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств, профиль «Технология деревоперерабатывающих производств» и 22.03.01 Материаловедение и технологии материалов, профиль «Материаловедение и технологии конструкционных и специальных материалов»;

– магистров направлений 08.04.01 Строительство, профиль «Производство строительных материалов и конструкций из древесины» и 22.04.01 Материаловедение и технологии материалов, профиль «Материаловедение и технологии композиционных материалов»;

– аспирантов направления 08.06.01 Техника и технологии строительства, направленность «Строительные материалы и изделия».

Обоснованные инновационные решения отражены в рабочих программах дисциплин: «Химия древесины и синтетических полимеров», «Основы технологии лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств», «Модификаторы для композитов различного назначения», «Отделка и защита деревянных изделий и конструкций», «Функциональные добавки для композиционных материалов».

Для проведения лабораторных и практических занятий по соответствующим дисциплинам подготовлена учебно-методическая литература, для чтения лекций в рамках теоретического курса разработаны дидактические и демонстрационные материалы.

Директор инженерно-
строительного института А.Б. Гольцов

Директор центра подготовки
кадров высшей квалификации И.К. Михайличенко