

На правах рукописи



**СТЕПИНА ИРИНА ВАСИЛЬЕВНА**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ  
СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

**Специальность 2.1.5. Строительные материалы и изделия**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
**диссертации на соискание ученой степени**  
**доктора технических наук**

**Белгород – 2026**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»

- Научный консультант: член-корр. РААСН,  
доктор технических наук, профессор  
**Строкова Валерия Валерьевна**
- Официальные оппоненты: **Стородубцева Тамара Никаноровна**,  
доктор технических наук, профессор,  
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный  
лесотехнический университет имени  
Г.Ф. Морозова», профессор кафедры  
промышленного транспорта, строительства  
и геодезии
- Сусоева Ирина Вячеславовна**,  
доктор технических наук, доцент,  
ФГКВБОУ ВО «Военная академия радиацион-  
ной, химической и биологической защиты  
имени Маршала Советского Союза  
С.К. Тимошенко» Министерства обороны РФ,  
старший научный сотрудник НИЛ  
пробоподготовки и встречного синтеза
- Матвеева Лариса Юрьевна**,  
доктор технических наук, профессор,  
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский  
государственный архитектурно-строительный  
университет», профессор кафедры технологии  
строительных материалов и метрологии
- Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) феде-  
ральный университет имени М.В. Ломоносова»

Защита состоится «02» октября 2026 года в 10<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета 24.2.276.02, созданного на базе ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» по адресу: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46, ауд. 242.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» и на сайте [https://gos\\_att.bstu.ru/dis/Stepina](https://gos_att.bstu.ru/dis/Stepina)

Автореферат разослан «26» июня 2026 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Суслов Денис Юрьевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность** работы продиктована комплексом взаимосвязанных научных, экологических, технологических и экономических факторов, отражающих ключевые вызовы и тенденции современного строительного материало-ведения 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<sub>2</sub> 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), таких как фосфор-, кремнийорганических (ФОС, КОС) и боразотных органических соединений (БАС) как эффективного инструмента для управления свойствами ЛЦСМ за счет модифицирования их поверхности, заключается в следующем. За счет наличия органической составляющей ЭОС имеют высокую совместимость с компонентами 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, исключаящих 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 механизмах модифицирования ЛЦСМ ЭОС проявляется в отсутствии обобщенных принципов: управления химическим составом и, как следствие, свойствами ЛЦСМ при модифицировании их поверхности ЭОС; выбора 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 обобщенной 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 перспективный 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 весьма важной для создания нового поколения конкурентоспособных высокоэффективных и экологичных лигноцеллюлозных строительных материалов.

Научные и практические данные и закономерности, установленные и обобщенные 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 направлены на поиск оптимального сочетания фосфорилирующего и силилирующего модификаторов.

В 1960-е годы в РХТУ им. Д.И. Менделеева были синтезированы борорганические 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. Понимание закономерностей изменения состава, структуры и свойств ЛЦСМ в процессе модифицирования необходимо для целенаправленного проектирования составов защитных средств 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 молекулярном уровне;

– экспериментальное исследование модифицирования ЛЦСМ фосфор- и кремнийорганическими соединениями (ФОС и КОС): определение влияния предварительного фосфорирования на эффективность силилирования; 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 недревесного растительного 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; прогнозирование (на основе уравнения Журкова) долговечности;

– модернизация производственных процессов для внедрения защитных средств на основе ЭОС; технико-экономическое обоснование эффективности биоогнезащитных средств и композитов; технологическая апробация; разработка нормативно-технической документации и внедрение; 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 подложки (особенно диметилфосфитом (ДМФ)) создает реакционноспособный «мостик», существенно снижающий энергию активации ( $E_a$ ) последующего силилирования полиметилсиликонатом натрия (ПМСН) и полиэтилидрилди-локсаном (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 подложкой, недостижимое при одностадийной обработке, что подтверждается отсутствием вымывания Р 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  $V \leftarrow N$ , обеспечивающих гидролитическую стабильность связи модификатора с подложкой преимущественно через первичные ОН-группы ( $C^{\circ}$ ) 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 связано 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 °С) и повышению термической устойчивости карбонизированного остатка (сдвиг температуры максимума 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(НВ)фенилбората (МЭАФБ) обеспечивает гарантированную защиту древесины от действия плесневых и дереворазрушающих грибов, в то время как при использовании не содержащих фенольных групп моно- и диэтаноламин(НВ)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(НВ)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, отвечающих 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 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.

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, ТИГ) 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 растворе и в составе подложки, влияющее на эффективность модифицирования.

Доказан механизм интеркристаллитного модифицирования целлюлозы

боразотными соединениями и установлено его влияние на ее надмолекулярную структуру.

Представлено теоретическое обоснование механизмов повышения эксплуатационной стойкости древесины строительных конструкций (ФОС): 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 ЛЦСМ.

**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 технология «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, высоких 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/м<sup>3</sup>; 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°C).

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 строительных материалов и изделий из 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, многоуровневого подхода, сочетающего фундаментальные исследования физико-химических процессов с прикладными испытаниями свойств модифицированных лигно-целлюлозных строительных материалов.

Для установления компонентного состава древесных композитов, эксплуатируемых до 500 лет, применяли: азотно-спиртовой метод (для целлюлозы); метод анализа с использованием 72 % серной кислотой (для лигнина); модифицированный бромид-броматный метод (для 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 аминоккомплексами (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; обоснованием результатов исследований на конференциях различного уровня и их положительной апробацией в промышленных условиях.

**Апробация результатов работы.** Результаты работы представлялись на международных и всероссийских научно-технических конференциях, симпозиумах и конгрессах в Архангельске (2002), Астрахани (2022), Барнауле (2014), Брянске (2009), Владивостоке (2018, 2020, 2023), Воронеже (2010), Вроцлаве (Польша, 2014), Москве (2002-2012, 2016, 2022, 2025), Новосибирске (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 области.

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 K1–K2<sup>1</sup>. Из них 1 публикация – в журнале Q1 (Web of Science), 2 – Q2 (Web of Science); 42 – в журналах из «Белого списка». Всего в журналах K1 – 27; K2 – 7. Получено 3 патента на изобретения и 1 патент на полезную модель. Издана монография.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа 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.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ<sup>2</sup>

**Теоретические основы повышения эксплуатационной стойкости ЛЦСМ за счет модифицирования ЭОС.** Комплексный научный анализ основных проблем, возникающих в процессе производства и эксплуатации ЛЦСМ

---

<sup>1</sup> Категорирование (приравнивание) согласно рекомендации Президиума ВАК № 30/1-разн. от 24.11.2023.

<sup>2</sup> Тема и содержание диссертационной работы соответствуют паспорту специальности 2.1.5. Строительные материалы и изделия, в части пунктов: 1, 9, 10

(рис. 1), позволил разработать следующие теоретические положения (принципы) повышения эффективности строительных материалов растительного происхождения путем их физико-химического модифицирования ЭОС:

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 гидроксированным 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

Рис. 1. Проблемы и способы повышения эффективности модифицирования ЛЦСМ

1. Принцип направленного химического взаимодействия, целью которого является 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. 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. Результат – повышенная стабильность модифицированного слоя, предотвращение его разрушения водой.

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

4. Принцип управления полярностью и смачиваемостью, целью которого является снижение водопоглощения ЛЦСМ, а также улучшение адгезии. Механизм основан, с одной стороны, на использовании ЭОС с низкой полярностью для снижения гидрофильности поверхности и на снижении объема пор и капилляров ЛЦМ. Результатом является снижение водопоглощения и деформаций, а также улучшение адгезии ЛКМ.

5. Принцип экологичности и технологичности, направленный на снижение токсичности процесса модифицирования и эксплуатации. Механизм действия состоит в замене токсичных традиционных составов на менее токсичные ЭОС, что особенно актуально для кремнийорганических соединений и в так называемом «мягком модифицировании», т.е. использовании низких концентраций ЭОС. 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. На основании фундаментальных положений о влиянии химической природы модификаторов на процессы биокоррозии и терморазложения ЛЦСМ, установленных механизмов огне-, биозащитного действия соединений фосфора, азота, бора и кремния, технологических особенностей применения различных видов защитных составов на их основе, кинетической неоднородности реакций взаимодействия функциональных групп модификаторов с гидроксилами основных компонентов лигно-углеводного комплекса (ЛУК), а также возможности физико-химического регулирования этих реакций для изменения качественных показателей ЛЦСМ, предложена **концепция комплексного управления** процессами модифицирования лигноцеллюлозных материалов на всех этапах их технологической и эксплуатационной трансформации, заключающаяся в использовании в качестве модификаторов функциональных фосфор-, кремнийорганических и борзотных соединений, имеющих высокую совместимость с поверхностью ЛЦСМ и способных образовывать устойчивые химические связи между молекулами модификатора и гидроксилами лигно-углеводного комплекса. Это и явилось **научной гипотезой** данного исследования.

**Сырьевые материалы и методика лабораторного модифицирования.** Для апробации научной гипотезы в качестве основных лигноцеллюлозных материалов, подвергаемых модифицированию ЭОС, использовали: древесину

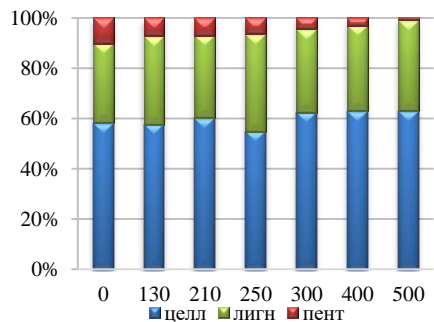
заболони сосны (как наиболее востребованный ЛЦСМ), стебли борщевика Сосновского (БС) (как широко распространенного недревесного инвазивного растения), сульфатную целлюлозу (как модельную систему для изучения механизмов химических реакций).

При выборе модификаторов поверхности ЛЦСМ с целью обеспечения длительной огне- и биозащиты необходимо учитывать их реакционную способность, обусловленную наличием функциональных групп в составе их молекул. В этой связи в процессе исследования модифицирование ЛЦСМ осуществлялось путем погружения образцов в разбавленные растворы ФОС: диметилфосфит (ДМФ), трихлорэтилфосфит (ТИТ), трикрезилфосфат (ТКФ); и в разбавленные растворы КОС: полиэтилгидридсилоксан (ПЭГС), тетраэтоксисилан (ТЭС), полиметилсиликонат натрия (ПМСН). Кроме этого, осуществлялось последовательное поверхностное модифицирование древесины сначала растворами ФОС, затем КОС в различных сочетаниях. В качестве органического растворителя для КОС использовался гексан марки «хч», для ФОС –  $CCl_4$ ; ДМФ и ПМСН растворялись 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. В качестве боразотных модификаторов использовали водные растворы моно-, диэтанолламин(N→В)боратов (МЭАБ и ДЭАБ, соответственно, концентрацией 10, 30 и 50%) и моно-, диэтанолламин(N→В)-фенилборатов (МЭАФБ и ДЭАФБ, соответственно, концентрацией 5 и 10%).

**Анализ изменения состава и структуры древесины сосны из внутренних интерьеров памятников деревянного зодчества при длительной эксплуатации.** При изучении состава и структуры древесины сосны различной длительности эксплуатации (до 500 лет) было установлено, что со временем происходит селективное вымывание пентозанов из состава древесного композита, умеренная деградация целлюлозы, сохранение лигнина (рис. 2) и развитие капиллярной пористости.

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.

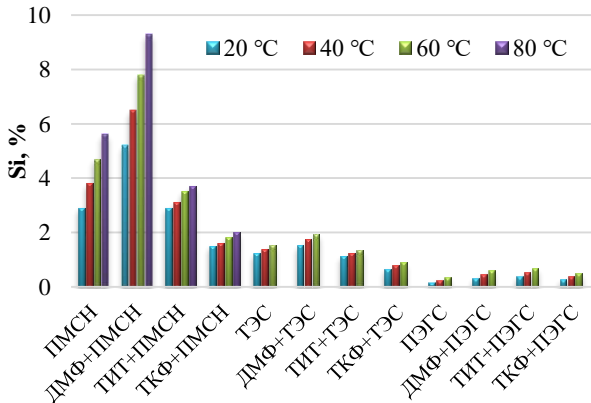


**Рис. 2.** Компонентный состав древесины различной длительности эксплуатации (до 500 лет)

Установлено, что лимитирующей стадией сорбции воды, водных растворов ФОС и бензола древесиной различного возраста является не диффузия, а скорость взаимодействия структурных неоднородностей (релаксантов). Их количество возрастает на порядок после 400 лет эксплуатации, что увеличивает сорбционную способность древесины, ведет к накоплению влаги, загниванию и ускоренной биокоррозии. Все это требует особых мер консервации для предотвращения необратимого разрушения древесины памятников. В этой связи разработка эффективных методов стабилизации древесного композита может замедлить деградацию целлюлозного каркаса, что является актуальной проблемой.

**Модифицирование ЛЦСМ фосфор- и кремнийорганическими соединениями (ФОС и КОС соответственно).** Фосфорорганические соединения используются прежде всего для придания био- и огнестойкости, а кремнийорганические – для придания водоотталкивающих свойств и стабильности размеров ЛЦСМ. Однако из-за пространственных ограничений проникновение макромолекул КОС в просвет пор и капилляров ЛЦСМ затруднено. Проведенные исследования показали, что предварительное фосфорилирование повышает проникающую способность КОС, а последовательное модифицирование ЛЦСМ сначала ФОС, а затем КОС позволяет обеспечить комплексную защиту.

Для всех исследованных кремнийорганических модификаторов и их комбинаций с ДМФ, ТИТ, ТКФ на древесине и целлюлозе установлено статистически значимое увеличение содержания химически связанного кремния (Si, %) с ростом температуры (20°C → 80°C) (рис. 3). Наибольшей эффективностью на обоих материалах обладает ПМСН, обеспечивающий максимальное содержание кремния (например, при 80°C в древесине – 5,6%, в целлюлозе – 5,21%). ТЭС демонстрирует промежуточную эффективность, ПЭГС – наименьшую.



**Рис. 3.** Содержание кремния (%) в древесине в зависимости от вида модификатора и температуры модифицирования в течение 4 ч

Предмодифицирование ДМФ значительно повышает эффективность силилирования ПМСН (содержание Si возрастает ~ в 1,8 раза для древесины и целлюлозы при 80°C) и ПЭГС (>60% для целлюлозы и древесины), что позволяет достигать высокой степени модифицирования без повышения температуры. Предмодифицирование ТИТ и ТКФ снижает эффективность ПМСН (особенно заметно для ТКФ: Si падает в ~2,8 раза для древесины и ~2,7 раза для целлюлозы при 80°C). Предварительное фосфорилирование не оказывает

Предмодифицирование ДМФ значительно повышает эффективность силилирования ПМСН (содержание Si возрастает ~ в 1,8 раза для древесины и целлюлозы при 80°C) и ПЭГС (>60% для целлюлозы и древесины), что позволяет достигать высокой степени модифицирования без повышения температуры.

существенного влияния на эффективность силилирования ТЭС.

Содержание связанного кремния в модифицированной древесине выше, чем в целлюлозе, при одинаковых условиях модифицирования (например, при 80°C ПМСН: 5,6%  $\Leftrightarrow$  5,21%; ДМФ+ПМСН: 9,3%  $\Leftrightarrow$  8,8%). Это указывает на роль других компонентов древесины (гемицеллюлозы, лигнин) в процессе силилирования.

Подтверждена высокая эффективность комбинированных систем для модифицирования целлюлозы: ДМФ+ПМСН (максимальное содержание Si – 8,8% при 80°C); ТИТ+ПЭГС (максимальный относительный прирост Si для ПЭГС – от 0,33% до 0,65% при 60°C); ДМФ + ПЭГС (значительное усиление ПЭГС – от 0,33% до 0,57% при 60°C). Данные подтверждают полихронный характер кинетики силилирования целлюлозы и древесины из-за кинетической неэквивалентности реакционных центров. При заторможенности структурных перестроек обмен между неэквивалентными состояниями прекращается, и систему можно разделить на ансамбли с разной энергией активации (1):

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

где  $K$  – степень силилирования;  $\tau$  – время, часы;  $E_a$  – энергия активации силилирования кДж/моль;  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура, К.

Экспериментально установлено, что кинетические параметры реакции силилирования целлюлозы и древесины – степень силилирования ( $K$ ), энергия активации ( $E_a$ ) и логарифм предэкспоненциального множителя ( $\ln k_0$ ) – варьируются в широких пределах (табл. 1). Эта вариабельность обусловлена неоднородностью реакционных центров, включая различия в конформациях, молекулярной подвижности и локальном окружении.

Предварительное введение ФОС в материалы перед силилированием ПМСН или ПЭГС (составы № 1–4, 9–12) эффективно снижает энергетический барьер реакции. В зависимости от природы ФОС энергия активации уменьшается в 1,5–10 раз. В отличие от ПМСН и ПЭГС, предварительное фосфорилирование не снижает  $E_a$  при силилировании ТЭС. Напротив, в некоторых случаях (строки 7, 8 табл. 1) наблюдается ее незначительное увеличение. Для ТЭС характерны низкие значения  $E_a$  и низкая степень силилирования, что указывает на доминирование диффузионных ограничений из-за трудности проникновения его разветвленных молекул к реакционным центрам. Для всех изученных систем установлена общая зависимость: с ростом степени силилирования ( $K$ ) значения  $E_a$  увеличиваются или остаются постоянными, но не уменьшаются. Это объясняется образованием дополнительных связей модификатора с поверхностью материала и возникающими пространственными затруднениями.

Силилирование ПМСН фосфорилированной ДМФ целлюлозы/древесины (максимальные  $K$ , высокие  $E_a$ ), ПЭГС (высокие  $E_a$ , низкие  $K$ ) и ТКФ+ПМСН (высокие  $E_a$ ) протекает в кинетической области, характеризующейся лимитированием скорости реакции. Силилирование ТЭС (низкие  $E_a$ , низкие  $K$ ) и ТИТ+ПМСН (низкие  $E_a$ ) осуществляется в диффузионной области и лимитируется скоростью переноса реагента.

Анализ преэкспоненциального множителя ( $Ln k_0$ ), связанного с энтропией активации, показал, что минимальная энтропия активации характерна для силилирования материалов, предварительно фосфорилированных ДМФ и ТИТ. Это свидетельствует об увеличении упорядоченности структуры целлюлозы/древесины в процессе силилирования за счет образования новых связей. Исключение составляют некоторые системы (строки 3, 6 табл. 1), где упорядоченность не возрастает.

**Таблица 1.** Эффективные кинетические параметры силилирования целлюлозы и древесины в зависимости от вида модификатора и предварительной обработки ФОС

№ 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

Установленные кинетические параметры процесса силилирования целлюлозы и древесины показали, что предварительное фосфорилирование ДМФ является эффективным методом управления кинетическими параметрами (снижение  $E_a$ ) и повышения степени модифицирования при силилировании ПМСН и ПЭГС, за счет формирования реакционно-способного «мостика» из ДМФ между материалом и КОС.

На основании данных об изменении динамической вязкости смесей ФОС и КОС (табл. 2), ИК-спектроскопии этих смесей, измерения их pH и элементного анализа (табл. 3) установлен факт химического взаимодействия между молекулами ФОС и КОС. Наблюдаемое при смешивании (ДМФ и ПМСН, ТИТ и ПМСН) резкое увеличение вязкости и образование геля являются следствием роста молекулярной массы. Наличие гелеобразования свидетельствует о сшивке молекул КОС молекулами ФОС.

Анализ ИК-спектров целлюлозы, последовательно модифицированной растворами ДМФ и ПМСН, показал, что в области, соответствующей  $\sim 1200$  и  $800 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность пиков увеличивается, что 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-(ОН)<sub>2</sub>]; увеличение интенсивности пика  $1261 \text{ см}^{-1}$  соответствует связи  $Si-CH_3$ .

Согласно данным элементного анализа геля и модифицированной целлюлозы (табл. 3), соотношение молей  $\nu(P)/\nu(Si)$  составляет  $\sim 1/2$ . 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 основание считать, что взаимодействие может протекать по представленным схемам (рис. 4).

На основании элементного анализа до и после климатических испытаний (табл. 4) подтверждена устойчивость связей модификатора с компонентами древесины и отсутствие биодеструкции. Одностадийная обработка КОС, ТИТ, ТКФ, а также составы ТКФ+КОС демонстрируют полное или значительное вымывание модификаторов (следы P/Si после испытаний). Это свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия с компонентами ЛУК. Нанесение КОС на предварительно фосфорилированную ДМФ древесину обеспечивает сохранение P и Si в структуре. Составы на основе ДМФ полностью подавляют рост грибов *Penicillium* и *Aspergillus*.

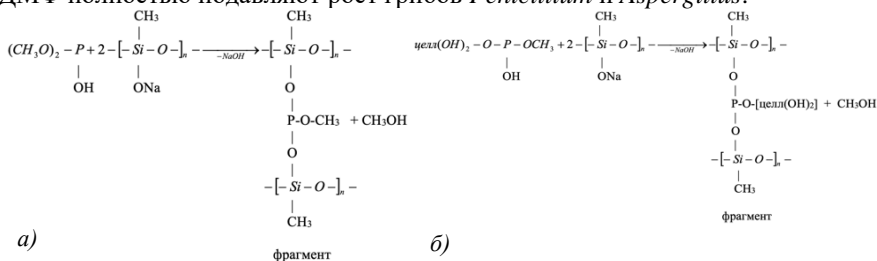


Рис. 4. Схема взаимодействия ДМФ и ПМСН (а); целлюлозы, фосфорилированной ДМФ и ПМСН (б)

Таблица 2 – Динамическая вязкость ФОС, некоторых КОС и их смесей

№ п/п	ФОС, КОС	$\eta_0$ , мПа·с	$\eta_{34}$ , мПа·с	$\eta_{сутки}$ , мПа·с
1	ПМСН	1546,09	1546,09	1546,09
2	ДМФ+ПМСН	гель	гель	гель
3	ТИТ+ПМСН	гель	гель	гель
4	ТКФ+ПМСН	2021,80	2021,80	1070,40
5	ТЭС	570,86	570,86	570,86
6	ДМФ+ТЭС	535,19	535,19	356,79
7	ТИТ+ТЭС	713,76	713,76	713,76
8	ТКФ+ТЭС	746,00	746,00	746,00
9	ДМФ	594,65	594,65	594,65
10	ТИТ	1998,02	1998,02	1998,02
11	ТКФ	5589,70	5589,70	5589,70

Таблица 3. Содержание фосфора и кремния в составе геля и модифицированной целлюлозы

гель (ДМФ+ПМСН)		Целл.+ ПМСН	Целл.+ДМФ+ ПМСН	
P, %	Si, %	Si, %	P, %	Si, %
14,5	22,5	следы	2,3	4,9

**Таблица 4.** Результаты климатических испытаний модифицированной древесины

№ п/п	Модификатор	до испытаний				после испытаний				$\Delta m$ , %	Био-корр.
		P, %	Si, %	$\theta$ , °	B	P, %	Si, %	$\theta$ , °	B		
1	контроль	–	–	38,8	0,82	–	–	33,41	0,83	18,7	+
2	ПМСН	–	2,80	122,8	-0,35	–	следы	38,39	0,78	6,68	+
3	ДМФ+ПМСН	1,95	5,10	124,1	-0,37	0,70	1,70	138,11	-0,67	1,80	–
4	ТИТ+ПМСН	0,23	2,80	133,3	-0,50	следы	следы	33,41	0,83	7,80	–
5	ТКФ+ПМСН	0,21	1,30	116,1	-0,25	следы	следы	45,00	0,71	10,04	+
6	ТЭС	–	1,20	136,3	-0,54	–	следы	38,39	0,78	12,10	+
7	ДМФ+ТЭС	1,40	1,50	136,3	-0,54	0,50	0,33	138,11	-0,67	21,09	–
8	ТИТ+ТЭС	0,72	1,07	124,8	-0,38	0,20	0,16	138,11	-0,67	13,80	–
9	ТКФ+ТЭС	0,14	0,63	117,4	-0,27	следы	следы	33,41	0,83	16,27	+
10	ПЭГС	–	0,15	121,4	-0,33	–	следы	45,00	0,71	7,10	+
11	ДМФ+ПЭГС	0,99	0,30	134,1	-0,51	0,30	0,12	131,24	-0,75	10,48	–
12	ТИТ+ПЭГС	0,20	0,35	122,8	-0,35	следы	0,15	138,11	-0,67	10,83	–
13	ТКФ+ПЭГС	0,16	0,25	120,7	-0,32	следы	следы	35,32	0,81	11,20	+
14	ДМФ	1,20	–	100,0	0,36	0,25	–	45,00	0,71	8,92	–
15	ТИТ	0,27	–	49,7	0,71	следы	–	38,39	0,78	10,53	–
16	ТКФ	0,21	–	39,9	0,81	следы	–	29,44	0,67	15,84	+

\*  $\Delta m$  – влагопоглощение, рассчитанное весовым методом, %;

$\theta$  – краевой угол смачивания, °; B – смачиваемость поверхности

На основании значений  $E_a$  с использованием уравнения Журкова проведена оценка долговечности модифицированной древесины. Установлено, что наибольшую долговечность обеспечивают составы на основе ДМФ (последовательное модифицирование ДМФ и ПЭГС увеличивает продолжительность эксплуатации модифицированной древесины в ~1,4 раза по сравнению с нативной древесиной, табл. 5), они же технологически предпочтительны из-за водорастворимости. Таким образом, установлена корреляция между двухстадийным модифицированием ДМФ и КОС и формированием устойчивых к климатическим воздействиям структур с биостатическими свойствами.

**Таблица 5.** Результаты термоокислительной деструкции древесины сосны

Кинетические параметры «основного» ДТГ пика	Вид модификатора							
	Контроль	ПМСН	ДМФ+ПМСН	ТЭС	ДМФ+ТЭС	ПЭГС	ДМФ+ПЭГС	ДМФ
$E_a$ , кДж/моль	148,1	112,2	219,7	124,7	259,8	149,9	363	298,4
$\log(Z)$	12,4	7,56	21,4	10,4	25,9	12,6	34,8	28,6
$n$	0,55	1,0	1,35	0,37	0,76	0,56	0,84	1,07
Потеря массы в интервале 150–400 °С	67,8	52,8	49,4	64,3	43,4	66,5	49,0	46,7
Зольный остаток при 750 °С, %	0,99	4,2	13,8	2,4	15,3	1,5	4,5	2,3
$\tau_{\text{модиф.}} / \tau_{\text{нативн.}}$	1	0,948	1,112	0,966	1,181	1,003	1,376	1,251

Последовательное модифицирование древесины сосны ДМФ и КОС приводит к значительному увеличению энергии активации терморазложения по сравнению с образцами, модифицированными только КОС, величина  $E_a$  возрастает практически в 2 раза (табл. 5), что свидетельствует о существенном

повышении термостойкости. Наивысшее значение  $E_a$  терморазложения (363 кДж/моль) достигнуто для древесины, модифицированной системой ДМФ+ПЭГС, что свидетельствует о максимальном повышении сопротивления материала термической деструкции.

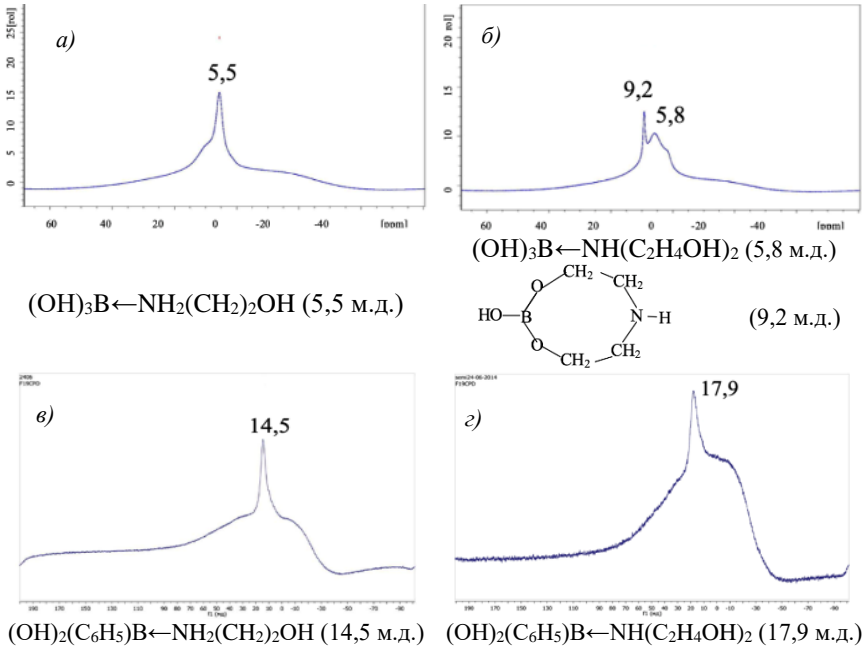
Термический анализ выявил комплекс положительных эффектов при модифицировании ДМФ и КОС, обеспечивающих повышение огнезащитных свойств древесины: значительное увеличение выхода зольного остатка (до 15,3% для системы ДМФ+ТЭС, что более чем в 15 раз выше контроля); снижение потери массы в критическом интервале температур 150–400 °С (до 43,4% для системы ДМФ+ТЭС против 67,8% у контроля); увеличение выхода коксового остатка. Разработанный метод последовательного поверхностного модифицирования древесины ДМФ и КОС (в частности, системой ДМФ+ПЭГС) является эффективным для придания материалу повышенной термостойкости и долговечности.

Предложенная технология двухстадийного модифицирования ФОС и КОС решает проблему комплексной защиты ЛЦСМ: предотвращает деградацию структуры древесины; позволяет создавать материалы с повышенной термостойкостью, биостойкостью и гидрофобными свойствами. Технологически предпочтительны системы на основе ДМФ (водорастворимость, обработка при 20 °С). Полученные результаты имеют важное значение для создания ЛЦСМ с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

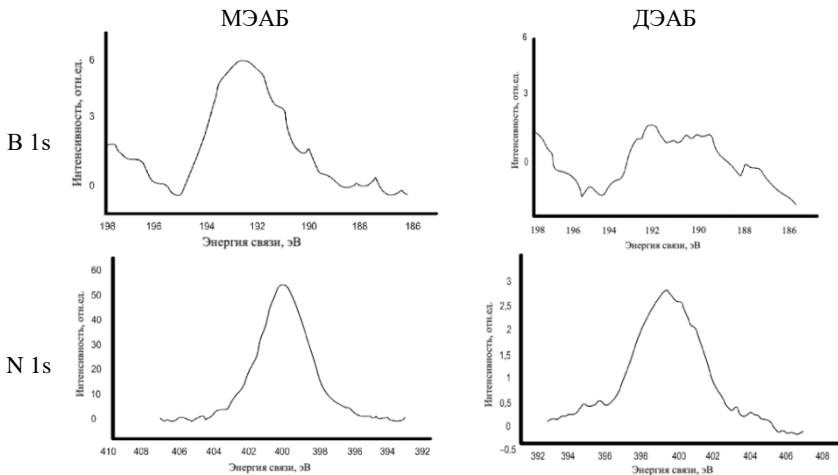
**Модифицирование ЛЦСМ боразотными соединениями (БАС).** БАС были получены путем взаимодействия борной и фенилборной кислот с моно- и диэтанолaminaми при комнатной температуре при эквимолярном соотношении кислоты и спирта. Данные ЯМР-спектроскопии (рис. 5) продуктов взаимодействия позволили установить их химические формулы.

Характерные пики на рентгеновских фотоэлектронных спектрах (рис. 6), свидетельствуют о химическом взаимодействии между полученными БАС и спиртовыми группами целлюлозы. Учитывая, что спектры снимались с образцов модифицированной целлюлозы после экстракции дистиллированной водой, наличие атомов бора и азота указывает на гидролитическую стабильность связей модификаторов с компонентами ЛУК. Значения энергии связи остовных электронов соответствуют тетрагональной координации атомов бора и азота. Появление новой асимметрии спектральных пиков атомов кислорода и углерода на рентгеновских фотоэлектронных спектрах модифицированных образцов, по сравнению с аналогичными пиками немодифицированной целлюлозы, указывает на образование новых химических связей.

На основании данных количественного анализа, полученного методом РФЭС (табл. 6), рассчитанная плотность прививки полученных боразотных соединений составляет для: МЭАБ – 0,44 ммоль/г; ДЭАБ – 0,17 ммоль/г. Если предположить, что целлюлоза модифицируется равномерно, то МЭАБ этирифицирует каждое 13-ое структурное звено макромолекулы целлюлозы, а ДЭАБ – каждое 34-ое. Это подтверждает механизм «мягкого» модифицирования целлюлозы.



**Рис. 5.** ЯМР-спектры и структурные формулы продуктов взаимодействия в водной среде: а – борной кислоты и моноэтаноламина; б – борной кислоты и диэтаноламина; в – фенолборной кислоты и моноэтаноламина; г – фенолборной кислоты и диэтаноламина



**Рис. 6.** Фотоэлектронные спектры В 1s, N 1s-электронов образцов целлюлозы, модифицированной МЭАБ и ДЭАБ

В спектрах РФЭС целлюлозы, модифицированной МЭАФБ, идентифицированы линии углерода, кислорода, азота и бора, подтверждающие гидролитическую устойчивость новых химических связей между целлюлозой и модификатором.

Химическое взаимодействие БАС с целлюлозой подтверждает увеличение относительной оптической плотности следующих полос поглощения на ИК-спектрах (табл. 7):  $1200\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания В-N в тетраэдре модификаторов и симметричные валентные колебания гликозидной связи целлюлозы);  $1340\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания сложноэфирной связи В-О-С и деформационные колебания О-Н групп целлюлозы;  $2910\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания связей С-Н.

Важным признаком модифицирования является снижение оптической плотности пика  $\sim 1030\text{ см}^{-1}$  ( $\text{C}^6\text{-O}$ ) относительно полосы  $\sim 1060\text{ см}^{-1}$  ( $\text{C}^3\text{-O}$ ), указывающее на преимущественную этерификацию стерически более доступных первичных гидроксильных групп ( $\text{C}^6$ ) целлюлозы БАС по схеме (рис. 7).

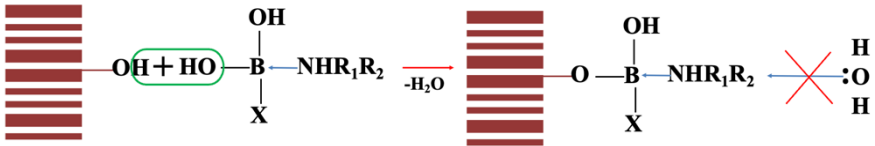


Рис. 7. Схема взаимодействия БАС с целлюлозой

Химическое взаимодействие фенилборатов с целлюлозой также подтверждается появлением новых полос поглощения:  $1374\text{ см}^{-1}$  ( $\nu(\text{B-O-C})$ ),  $1444\text{ см}^{-1}$  ( $\nu(\text{B-C}_6\text{H}_5)$ ),  $1601\text{ см}^{-1}$  и  $704\text{ см}^{-1}$  ( $\delta(\text{C-H})_{\text{аром.}}$ ), характерных для сложноэфирной связи и фенильного фрагмента. Одновременно наблюдается увеличение интенсивности пика при  $2923\text{ см}^{-1}$  ( $\nu(\text{CH}_2)$ ) в спектрах целлюлозы, модифицированной МЭАФБ, ДЭАФБ, по сравнению с исходной.

В результате установлены закономерности изменения надмолекулярной структуры целлюлозы при ее модифицировании МЭАБ и ДЭАБ. Интеркристаллитный характер модифицирования подтверждается повышением коррелирующих между собой индекса кристалличности ( $IK$ ) (по данным ИК-спектроскопии) и степени кристалличности ( $СК$ ) (по данным рентгеноструктурного анализа) модифицированных образцов по сравнению с нативной целлюлозой (табл. 8).

Таблица 6. Элементный состав модифицированной целлюлозы

Элемент, %	Вид модификатора		
	МЭАБ	ДЭАБ	Немодиф.
C 1s	65,9	74,28	70,85
O 1s	33,08	25,49	29,15
N 1s	0,54	0,23	–
B 1s	0,48	0,19	–

Таблица 7. Относительная интенсивность некоторых полос поглощения ( $E^*$ )

$E$	Целл.	Целл.+ ДЭАБ	Целл.+ МЭАБ
D-1200/D-897	2,66	3,18	4,32
D-1340/D-897	2,72	3,29	4,53
D-2910/D-897	2,56	2,96	4,37

\* Внутренний стандарт – пик  $897\text{ см}^{-1}$ , валентные колебания глюкопиранозного кольца

Таблица 8. Корреляция значений  $IK$  и  $СК$  для модифицированной целлюлозы

Вид модификатора	$IK$	$СК$ , %
Немодиф.	1,27	47,65
Целл.+ДЭАБ	1,38	51,12
Целл.+МЭАБ	1,5	50,11

Повышение упорядоченности структуры обусловлено образованием сложной сети связей ОН-групп модификаторов с гидроксилами аморфных участков целлюлозы. Это вызвало: перераспределение водородных связей, выпрямление макромолекул и упорядочивание надмолекулярной структуры. Дополнительное упрочнение структуры «целлюлоза + МЭАБ», вероятно, связано с водородными связями между полярными группами модификатора, и ОН-группами параллельных цепей.

Идентичность структуры образцов до и после ее взаимодействия с БАС (отсутствие деструкции) (рис. 8) также указывает на процесс «мягкого» модифицирования целлюлозы.



**Рис. 8.** Микроструктура ( $\times 1000$ ) целлюлозы до и после модифицирования (РЭМ)

Таким образом, разработан эффективный метод модифицирования целлюлозных материалов БАС, в составе которых атом азота, проявляя электронно-донорные свойства, обеспечивает координационное число атому бора, равное четырем, что исключает нуклеофильную атаку молекулами воды и приводит к образованию гидролитически стабильных химических связей преимущественно с первичными ОН-группами. Ключевым фундаментальным результатом является установленный факт интеркристаллитного модифицирования, сопровождающейся увеличением степени кристалличности целлюлозной матрицы без нарушения ее макроструктуры. Полученные модифицированные материалы на основе целлюлозы с ковалентно закрепленными катионными бор-азотсодержащими комплексами характеризуются структурной стабильностью, что открывает перспективы для их использования в создании функциональных материалов с заданными свойствами.

**Эксплуатационная стойкость ЛЦСМ, модифицированных ЭОС.** На основании оценки стойкости модифицированных ЛЦСМ к действию плесневых и дереворазрушающих грибов (в соответствии с ГОСТ 9.048-89), установлены оптимальные концентрации ЭОС для обеспечения грибовстойкости ЛЦСМ в процессе эксплуатации: 10%-ные растворы ДМФ и МЭАФБ; 50%-ные растворы МЭАБ и ДЭАБ; двухстадийная последовательная обработка 10%-ными растворами ФОС и КОС в следующих сочетаниях: ДМФ+ПЭГС, ДМФ+МТБС, ТИТ+ПЭГС, ТИТ+МТБС, ТХЭФ, ТХЭФ+ПЭГС, ТХЭФ+МТБС.

Анализ огнезащитной эффективности составов на основе ЭОС (рис. 9) позволил выявить составы, обеспечивающие II группу огнезащитной эффективности: 10%-ные составы на основе ДМФ, ТИТ, ДМФ+ ПЭГС (при расходе 500 г/м<sup>2</sup>); 50%-ные составы на основе МЭАБ и ДЭАБ (при расходе 150 г/м<sup>2</sup>), а также 10%-ный состав на основе МЭАФБ (при расходе 320 г/м<sup>2</sup>) и 5%-ный

состав на основе ДЭАФБ (при расходе 258 г/м<sup>2</sup>).

Термический анализ древесины, модифицированной ФОС и КОС (см. табл. 5) показал, что при термоокислительной деструкции происходит значительное увеличение выхода зольного и коксового остатков у модифицированных образцов по сравнению с контрольными. Так, зольный остаток при модифицировании последовательно

ДМФ+ТЭС увеличивается более чем в 15 раз. В случае защищенной древесины происходит снижение величины потери массы в интервале температур 150–400 °С.

Древесина, модифицированная БАС, в I температурном интервале при скорости нагрева 5 °С/мин демонстрирует меньшую потерю массы по сравнению с контрольными образцами (табл. 9). При увеличении скорости нагрева до 15 и 20 °С/мин наблюдается обратный эффект: потеря массы модифицированных образцов превышает контроль. Установлено, что это связано с катализируемой протолитическими ОН-группами дегидратацией полисахаридного комплекса.

Поверхностное модифицирование БАС снижает потерю массы древесины на II температурном интервале деструкции при всех исследованных скоростях нагревания. Механизм защиты включает: химическое взаимодействие модификаторов с реакционными группами лигноуглеводного комплекса и продуктами распада, приводящее к укрупнению фрагментов и снижению выхода горючих летучих соединений; ингибирование деполимеризации целлюлозы до легковоспламеняющегося левоглюкозана за счет модифицирования гидроксильных групп при С<sup>6</sup>-атоме пиранозного цикла; разбавление газовой смеси инертными оксидами азота и парами воды от разложения модификатора, изолирующее образец от кислорода; образование тонкой пленки оксида бора, отражающей часть теплового потока и затрудняющей выход летучих продуктов.

Температурный интервал окисления карбонизированного остатка древесины, модифицированной БАС, и температура максимума на III температурном интервале существенно сдвигаются в область более высоких значений (~ на 150 °С и 35 °С соответственно). Скорость окисления кокса снижается ~ в 2 раза. Установлено, что модифицирование БАС значительно повышает терми-

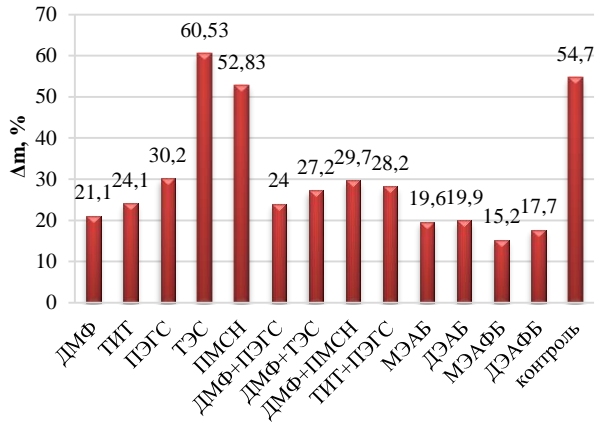


Рис. 9. Величины потери масс образцов при испытании на огнезащитные свойства по ГОСТ Р 53292-2009 п. 6.1

ческую устойчивость образующихся углеродистых структур. Снижение скорости окисления приводит к увеличению количества карбонизированного остатка, что повышает теплоизоляцию древесного вещества. Таким образом, поверхностное модифицирование древесины БАС является эффективным методом повышения ее термостойкости, снижения горючести за счет подавления образования горючих летучих и повышения теплоизоляционных свойств карбонизированного слоя.

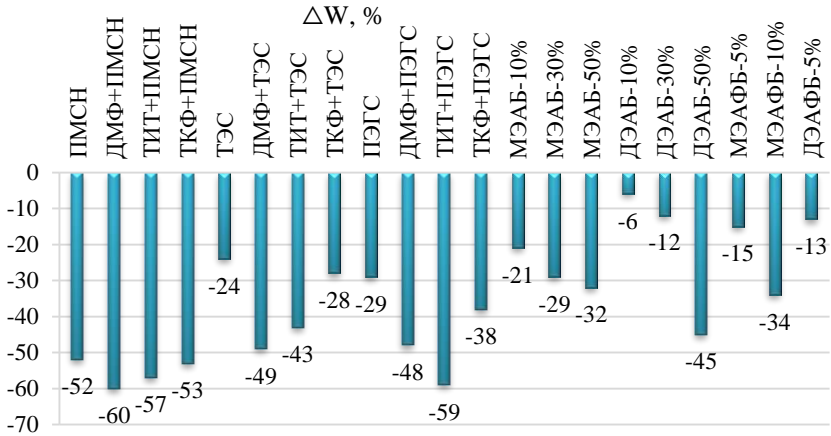
**Таблица 9.** Результаты термического анализа древесины, модифицированной БАС

Характеристика ТГ-кривой	Древесина (контроль)		Древесина+ МЭАБ50%		Древесина+ ДЭАБ50%		Древесина+ МЭАФБ10%	
	5	10	5	10	5	10	5	10
Скорость нагревания, °С/мин	5	10	5	10	5	10	5	10
I температурный интервал деструкции, °С	30–150	30–160	30–150	30–150	30–150	30–185	30–150	30–150
Потеря массы на участке, %	9,23	7,3	7,24	7,2	8,73	7,63	7,82	3,62
Температура максимума, °С	60	70	58	67	66	87	100	110
II температурный интервал деструкции, °С	150–380	160–400	150–390	150–404	150–383	185–392	150–410	150–420
Потеря массы на участке, %	60,2	65,9	58,9	58,6	53,1	53,1	59,34	60,93
Температура максимума, °С	325	340	326	341	324	338	350	360
III температурный интервал деструкции, °С	380–470	400–475	390–650	404–650	383–650	392–650	410–650	420–670
Потеря массы на участке, %	30,3	26,6	26,5	28,2	30,9	33,7	24,13	24,80
Температура максимума, °С	452	458	466	487	468	495	500	510

Модифицирование поверхности древесины различными составами (ФОС, КОС, БАС) оказывает незначительное влияние на ее прочностные свойства, как при сжатии вдоль волокон, так и при статическом изгибе. При одностадийной обработке ФОС наблюдается незначительное снижение прочности, обусловленное кислотной природой модификаторов, приводящей к частичному гидролизу компонентов лигноуглеводного комплекса (ЛУК) на поверхности. При одностадийной обработке ПЭГС и ТЭС отмечается некоторое увеличение прочности. Это связано с отсутствием кислотного гидролиза и образованием защитной пленки на поверхности древесины. Обработка ПМСН (щелочная среда) приводит к незначительному снижению прочности, что объясняется щелочным гидролизом компонентов ЛУК на поверхности. Модифицирование боразотными составами (МЭАБ, ДЭАБ) приводит к незначительному повышению прочности при сжатии вдоль волокон, при этом природа боразотного модификатора не оказывает существенного влияния на величину предела прочности при сжатии. Максимальное увеличение прочности при сжатии достигается при концентрации модификаторов 30%. Отклонение от данной концентрации (как в сторону увеличения, так и уменьшения) приводит к снижению значения предела прочности относительно оптимума. Увеличение прочности связано со стабилизацией переходного слоя «целлюлоза – лигногемицеллюлозная матрица»

за счет образования системы новых ковалентных и водородных связей с участием полярных групп привитых модификаторов.

Оценка водопоглощения древесины (ГОСТ 16483.20-72) позволила установить, что одностадийная поверхностная обработка древесины традиционными гидрофобизаторами (ПЭГС, ТЭС) хотя и повышает начальную гидрофобность поверхности (см. табл. 4), но не обеспечивает надежной защиты при длительном (30 сут.) водонасыщении. Величины водопоглощения таких образцов остаются высокими (рис. 10). Разработанная двухэтапная технология модифицирования обеспечивает высокую и стабильную гидрофобность древесины, сохраняющуюся даже после 30 суток непрерывного контакта с водой. Наибольшее снижение водопоглощения по сравнению с немодифицированной древесиной достигается именно при последовательной обработке ФОС и КОС (от 28% при модифицировании ТКФ+ТЭС, до 60% – ДМФ+ПМСН).



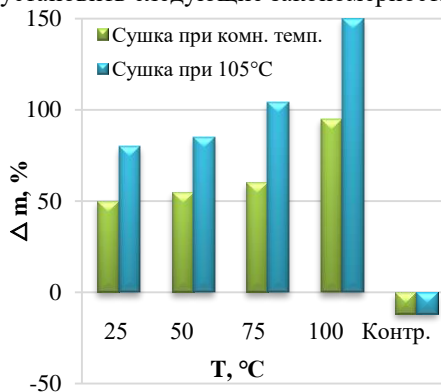
**Рис. 10.** Относительное снижение величин водопоглощения модифицированной древесины по сравнению с контрольной

Установлено, что ключевую роль в достижении устойчивого гидрофобного эффекта играют гидрофобные молекулы КОС. Они эффективно заполняют поры и капилляры древесины, сформированные на первом этапе при обработке ФОС, придавая поверхности материала гидрофобный характер.

Показано, что модифицирование древесины боразотными соединениями (ЭОС: МЭАБ, ДЭАБ, МЭАФБ, ДЭАФБ) также приводит к снижению водопоглощения по сравнению с контролем. Наибольшее снижение наблюдается для образцов, обработанных 50%-ными растворами МЭАБ и ДЭАБ, а также 10%-ным раствором МЭАФБ. Установлено, что снижение водопоглощения при модифицировании БАС существенно менее выражено, чем при использовании комбинации ФОС и КОС. Это объясняется наличием большого числа полярных групп в молекулах боразотных модификаторов.

**Композиционные материалы на основе модифицированного лигноцеллюлозного сырья и полимерных связующих** получены модифицированием измельченных стеблей борщевика Сосновского (инвазивного растения)

МЭАБ. Оценка влияния температуры модифицирования (25–100°C) и температуры сушки (105°C и комнатная) на степень хемосорбции модификатора при его концентрации 50 мас.%, а также концентрации МЭАБ (10%, 30%, 50%) при модифицировании и сушке при комнатной температуре позволила установить следующие закономерности.



**Рис. 11.** Прирост массы образцов после модифицирования, экстракции и сушки по данным гравиметрического анализа. Сушка при 105°C существенно повышает степень закрепления модификатора по сравнению с сушкой при комнатной температуре (+30% для 25°C и +44% для 75°C модифицирования). Повышение температуры модифицирования от 25–75°C до 100°C приводит к скачкообразному росту степени модифицирования (~50–60% до ~150%). Оптимальная температура модифицирования составляет 25°C (достигается ~50% модифицирования без затрат энергии на нагрев). Фактическое содержание модификатора в составе материала выше измеренного гравиметрически, так как молекулы модификатора замещают вымываемые лигнин, гемицеллюлозы и экстрактивные вещества.

ИК-спектры образцов, модифицированных 30 и 50%-ными МЭАБ, схожи между собой, но существенно отличаются от контрольного и образца, модифицированного 10%-ным МЭАБ. Основные изменения наблюдаются в областях, характерных для гемицеллюлоз (1737, 1268, 1100, 1056 см<sup>-1</sup>) и лигнина (1601, 1268 см<sup>-1</sup>), что свидетельствует об их деполимеризации под действием модификатора. Целлюлоза не деполимеризуется, обеспечивая фиксацию модификатора. Практическое исчезновение полосы 1735 см<sup>-1</sup> и сильное уменьшение полосы ~1580 см<sup>-1</sup> подтверждает химическое взаимодействие гидроксильных групп лигнина с модификатором и частичный гидролиз ароматической компоненты ЛУК. Изменения в области 1200–1500 см<sup>-1</sup> (появление широкой полосы 1315–1470 см<sup>-1</sup>) доказывают химическое взаимодействие реагента с компонентами ЛУК при всех температурах и наличие координационной связи N→B. Появление полосы ~1630 см<sup>-1</sup> соответствует эффекту привязки NH<sub>2</sub>.

ИК-спектр образца, модифицированного 10%-ным МЭАБ, практически идентичен спектру контроля и резко отличается от спектров образцов с 30%

Выявлен значительный прирост массы образцов после модифицирования (140–318%), однако последующая экстракция удаляла >50% модификатора вследствие отсутствия химического взаимодействия с компонентами ЛУК (рис. 11). Вымывание связано с гидролизом и удалением ароматической (лигнин) и низкоуглеводной (гемицеллюлозы) компонент клеточных стенок, а также экстрактивных веществ под действием щелочного модификатора. Потеря массы контрольных образцов подтверждает потерю экстрактивных веществ. Сушка при

и 50% МЭАБ, что указывает на отсутствие реакции лигнина с модификатором и подтверждает отсутствие значимого количества модификатора в составе материала.

Применение 10% МЭАБ не обеспечивает эффективного модифицирования. Наблюдаемая убыль массы (табл. 10) указывает на то, что потери массы от гидролиза и вымывания компонентов ЛУК превышают прирост от хемосорбции модификатора. Результаты для 30% и 50% МЭАБ статистически не отличаются.

**Совместимость модифицированной целлюлозы борщевика Сосновского (БС) с полимерными связующими.** Обоснование совместимости модифицированной целлюлозы борщевика с поливинилацетатом (ПВА), полиуретаном (ПУ) и казеиновым клеем (КК) осуществляли путем расчета величин поверхностного натяжения ( $\gamma$ ), параметра растворимости ( $\delta$ ) и молярного объема ( $V$ ). При этом рассматривали варианты при избытке как модифицированной целлюлозы, так и полимерного связующего.

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 средством казеинового клея и полиуретана, состоящих из элементарных фрагментов, встречающихся в живой природе и природным полимером – целлюлозой.

Результаты определения адгезионной прочности (ГОСТ 32299-2013) (табл. 11.) 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.

**Таблица 10.** Изменение массы образцов (%) после модифицирования, экстракции и сушки при разной концентрации МЭАБ

Концентрация МЭАБ, %	Температура модифицирования, °С		
	25	50	75
10	-4	-2	-2
30	~50	~55	~60
50	~5	~55	~60
Контроль	-12	-	-

**Таблица 11.** Адгезионная прочность компонентов

Вид связующего	Прочность сцепления, МПа	
	При избытке мод. целлюлозы	При избытке связующего
ПУ	0,117	0,213
КК	0,100	0,132
ПВА	0,045	0,104

Таким образом, в качестве перспективных основ для создания композиционных теплоизоляционных материалов (ТИМ) рекомендованы композиции: «казеиновый клей (избыток) – модифицированная целлюлоза» и «полиуретан (избыток) – модифицированная целлюлоза».

**Физико-механические свойства разработанных ТИМ** установлены экспериментально для серии композитов, полученных с использованием измельченных стеблей БС (фракции 1, 5, 10 мм) и трех типов связующих (КК, ПУ, ПВА) как в нативном, так и в химически модифицированном (МЭАБ) состоянии.

**Таблица 12.** Плотность и коэффициент теплопроводности композитов в зависимости от состава

ТИМ*	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\lambda$ , Вт/(м·°С)
БС1ПУ	229	0,057
БС5ПУ	142	0,050
БС10ПУ	116	0,048
БС1мПУ	323	0,066
БС5мПУ	182	0,055
БС10мПУ	153	0,053
БС1ПВА	272	0,056
БС5ПВА	150	0,055
БС10ПВА	129	0,049
БС1мПВА	364	0,081
БС5мПВА	206	0,062
БС10мПВА	196	0,055
БС1КК	284	0,060
БС5КК	123	0,054
БС10КК	102	0,050
БС1мКК	355	0,078
БС5мКК	201	0,064
БС10мКК	164	0,058

\* цифры после БС – размер фракции  
БС; м – осуществлялось модифицирование МЭАБ

ченных композитов требованиям стандартов на теплоизоляционные материалы (СТБ ЕН 13171, ГОСТ ЕН 13171) (табл. 13). При этом полиуретановое связующее (ПУ) обеспечивает композитам на основе БС (включая модифицированные) наивысшие показатели прочности как на сжатие, так и на изгиб, значительно превосходя аналоги на основе ПВА и казеинового клея.

**Таблица 13.** Прочность композитов

ТИМ	$R_{сж}$ , МПа	$R_{изг}$ , МПа
БС5ПУ	0,41	–
БС5мПУ	0,40	1,32
БС5КК	0,23	–
БС5мКК	0,20	0,20
БС5ПВА	0,22	–
БС5мПВА	0,24	0,77

Все исследованные образцы соответствуют критериям теплоизоляционных материалов согласно ГОСТ 16381-77 и EN 13986:2004: средний коэффициент теплопроводности ( $\lambda$ ) <0,175 Вт/(м·°С), средняя плотность ( $\rho$ ) <500 кг/м<sup>3</sup> (табл. 12). Установлена следующая закономерность: увеличение размера фракции щепы (от 1 к 10 мм) приводит к снижению как плотности, так и теплопроводности композитов, независимо от типа связующего и модификации сырья. Химическое модифицирование стеблей (МЭАБ) повышает плотность композитов по сравнению с не модифицированным сырьем при одинаковых условиях. Это связано с замещением низкомолекулярных углеводов в клеточных стенках РС молекулами модификатора, что увеличивает биостойкость материала за счет повышения его плотности и снижения гигроскопичности.

Результаты испытаний на прочность при сжатии (при 10% деформации) и изгибе подтверждают соответствие полу-

Таким образом, установлено, что полиуретан является наиболее эффективным полимерным связующим для получения теплоизоляционных композитов на основе модифицированного сырья – щепы стеблей БС.

**Био- и термостойкость разработанных ТИМ.** Немодифицированные образцы показали различную степень подверженности грибному поражению (от 1 до 5 баллов (ГОСТ 9.048-89)) (рис. 12). Наибольшая уязвимость выявлена у состава с казеиновым связующим – сплошной рост мицелия, что обусловлено природным происхождением связующего.

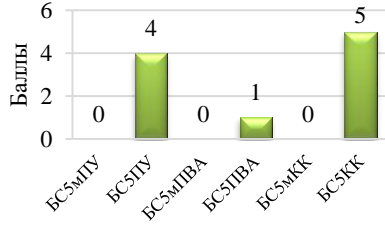


Рис. 12. Степень грибного поражения

Образцы на основе сыря, модифицированного МЭАБ, продемонстрировали повышенную биостойкость: визуально и микроскопически зафиксировано полное отсутствие конидий, проросших спор и мицелия грибов на всей поверхности, независимо от типа связующего.

Также модифицирование сыря МЭАБ существенно повысило термическую стойкость всех исследованных образцов ТИМ по сравнению с аналогами из немодифицированного сыря. Отмечено значительное повышение температуры основного этапа термического разложения (до +65°C) (рис. 13); снижение общей потери массы в ходе анализа; увеличение остаточной массы после пиролиза до 560°C. Наиболее выраженный эффект наблюдается для материалов с казеиновым (КК) и полиуретановым (ПУ) связующими (снижение потери массы на 23 и 10% соответственно для БСМКК и БСМПУ по сравнению с немодифицированным БС), т.е. МЭАБ эффективно нивелировал негативное влияние связующих КК и ПУ на термостойкость композитов.

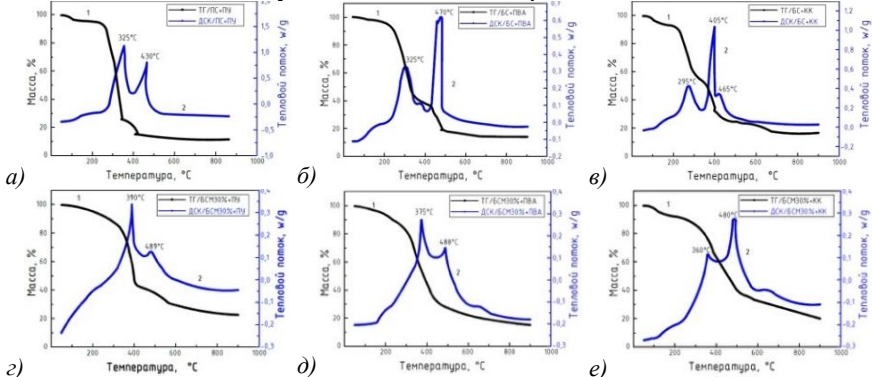


Рис. 13. Результаты термического анализа – ТГ (1) и ДСК (2) кривые ТИМ: а – БСПУ; б – БСПВА; в – БСКК; г – БСМПУ; д – БСМПВА; е – БСМКК

Таким образом, установлено, что предварительное модифицирование МЭАБ и применение полиуретанового связующего является высокоэффективным технологическим решением, обеспечивающим получение на основе фракционированного и химически модифицированного недревесного РС теплоизоляционных биостойких композитов с оптимальным сочетанием низкой теплопроводности (0,055 Вт/(м·°C)), регулируемой плотности (182 кг/м<sup>3</sup>), высоких прочностных характеристик (0,40 МПа – при сжатии, 1,32 МПа – при

изгибе) и повышенной термической стойкостью (повышение температуры основного этапа термического разложения (до +65°C)).

**Модернизация и технико-экономическое обоснование эффективности технологий производства биостойких ЛЦСМ повышенной термической стойкости.** Биоогнезащитные составы для древесины на основе ЭОС предназначены как для модифицирования поверхности ЛЦСМ деревянных конструкций и изделий, так и для модифицирования недревесного РС при создании композиционных материалов на его основе с использованием полимерных связующих. В последнем случае модернизация технологии применения связана с введением узла модифицирования в технологическую схему процесса производства композиционных материалов с добавлением соответствующих технологических операций и оборудования.

Для внедрения в производственный процесс предложенных технологических операций по модифицированию ЛЦСМ ЭОС разработан пакет нормативных документов (рекомендации, технические условия, технологический регламент). Апробация предложенных научно обоснованных решений осуществлена на строительных объектах в различных регионах страны, о чем имеются соответствующие акты.

Технико-экономическая эффективность защитных средств на основе ЭОС для древесины и недревесного РС при производстве композиционных материалов на их основе обеспечивается благодаря их многофункциональности, высокой и долговременной эффективности, универсальности применения и способности существенно продлевать срок службы материалов. Хотя первоначальная стоимость ЭОС может быть выше, чем у некоторых традиционных защитных средств, снижение эксплуатационных затрат, возможность использования дешевого сырья и создание «зеленой» продукции с повышенной добавленной стоимостью обеспечивают их общую экономическую привлекательность в условиях ключевых вызовов современного строительного материаловедения и устойчивого развития.

## 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 аминоккомплексами, 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 технологию «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 патенты 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(НВ)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 ( $\lambda=0,055 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot^\circ\text{C})$ ) при плотности  $182 \text{ кг}/\text{м}^3$ ; повышенной прочностью (до  $0,40 \text{ МПа}$  при сжатии); высокой биостойкостью (0 баллов по ГОСТ 9.048-89); повышенной термостойкостью (сдвиг температуры основного разложения до  $+65^\circ\text{C}$ ).

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 ОСНОВНЫХ НАУЧНЫХ ТРУДОВ, В КОТОРЫХ ИЗЛОЖЕНЫ ПОЛОЖЕНИЯ РАБОТЫ**

*В отечественных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий и международные реферативные базы данных и системы цитирования, рекомендованных ВАК РФ*

1. *Stepina, I.* Modern trends in the chemical modification of “green” building materials / I. Stepina, V. Strokova, V. Il’ina // Architecture and Engineering. 2026. No 1 (11), pp. 73–83. DOI: 10.23968/2500-0055-2026-11-1-73-83 **УБС 2, Scopus (Q3), WoS**
2. *Степина, И.В.* Влияние природы заместителя на эффективность боразотных антисептиков и антипиренов древесины / И.В. Степина, В.В. Строкова, В.Т. Ерофеев // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2025. № 5. С. 530-537. DOI: 10.15828/2075-8545-2025-17-5-530-537 **УБС 2, Scopus (Q3), WoS (Q4)**
3. *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 **K1, УБС 4**

4. **Степина, И.В.** Состояние и пути совершенствования отечественной нормативной базы по модифицированию и защите строительных изделий из древесины / И.В. Степина, В.В. Строкова, В.В. Ильина // Жилищное строительство. 2025. № 11. С. 79–88. DOI: 10.31659/0044-4472-2025-11-79-88 **К1, УБС 3**

5. **Степина, И.В.** Проблемы и пути повышения эффективности использования растительного сырья в производстве строительных материалов / И.В. Степина, В.В. Строкова, В.В. Ильина // Строительные материалы. 2025. № 10. С. 49–54. DOI: 10.31659/0585-430X-2025-840-10-49-54 **К1, УБС 3**

6. **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 **К1, УБС 3**

7. **Степина, И.В.** Термодеструкция стеблей борщевика Сосновского, модифицированных моноэтаноламин(N→В)-тригидроксиборатом / И.В. Степина, М. Содомон, А.А. Крук, Е.С. Соловьева // Строительство и реконструкция. – 2024. – № 1(111). – С. 109-116. DOI: 10.33979/2073-7416-2024-111-1-109-116 **К1, УБС 3**

8. **Содомон, М.** Термический анализ теплоизоляционных материалов на основе модифицированного недревесного растительного сырья / М. Содомон, **И.В. Степина** // Инженерный вестник Дона. – 2024. – № 11(119). – С. 651-665. **К2**

9. **Степина, И.В.** Повышение термостабильности материалов на основе древесины / И.В. Степина, А.Д. Жуков, С.И. Баженова, К.С. Стенечкина // Жилищное строительство. – 2023. – № 8. – С. 64-69. DOI: 10.31659/0044-4472-2023-8-64-69 **К1, УБС 3**

10. **Степина, И.В.** Влияние температуры на степень модифицирования древесины кремнийорганическими соединениями / И.В. Степина, Ю.Г. Жеглова // Строительные материалы. – 2023. – № 10. – С. 91-98. DOI: 10.31659/0585-430X-2023-818-10-91-98 **К1, СА(рt), УБС 3**

11. **Степина, И.В.** Квалиметрия древесного композита по кинетическим параметрам модифицирования / И.В. Степина, Ю.Г. Жеглова // Строительные материалы. – 2023. – № 9. – С. 94-101. DOI: 10.31659/0585-430X-2023-817-9-94-101 **К1, СА(рt), УБС 3**

12. **Степина, И.В.** Совместимость модифицированного растительного сырья с органополимерными связующими / И.В. Степина, М. Содомон // Строительные материалы. – 2022. – № 11. – С. 92-96. DOI: 10.31659/0585-430X-2022-808-11-92-96 **К1, СА(рt), УБС 3**

13. **Содомон, М.** Теплофизические свойства композитного материала на основе растительного сырья / М. Содомон, **И.В. Степина** // Техника и технология силикатов. – 2022. – Т. 29, № 4. – С. 342-349. **К2, УБС 4**

14. **Степина, И.В.** Биостойкий растительный композит для теплоизоляции / И.В. Степина, М. Содомон // Строительство и реконструкция. – 2022. – № 5(103). – С. 115-123. DOI: 10.33979/2073-7416-2022-103-5-115-123 **К1, УБС 3**

15. **Степина, И.В.** 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. **К2**

16. **Степина, И.В.** Повышение биостойкости стеблей борщевика Сосновского в качестве сырья для производства строительных материалов / И. В. Степина, М. Содомон, В. С. Семенов [и др.] // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2021. – № 2(746). – С. 79-91. DOI: 10.32683/0536-1052-2021-746-2-79-91 **К1, УБС 4**

17. **Котлярова, И. А.** Определение кинетических параметров термодеструкции и группы огнезащитной эффективности древесины сосны, модифицированной боразотным антипиреном / И.А. Котлярова, **И.В. Степина** // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2020. – № 1. – С. 70-77. DOI: 10.34031/2071-7318-2020-5-1-70-77 **К2**

18. **Котлярова, И.А.** Изменение надмолекулярной структуры целлюлозы при анти-септировании древесины моноэтаноламин(N→В)-тригидроксиборатом / И.А. Котлярова, **И.В. Степина** // Строительство: наука и образование. – 2018. – Т. 8, № 2(28). – С. 5. DOI: 10.22227/2305-5502.2018.2.5 **К2**

19. *Котлярова, И.А.* Кинетика набухания древесины сосны, модифицированной аминборатами / *И.А. Котлярова, И.В. Степина* // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2018. – № 3. – С. 81-88. – DOI 10.12737/article\_5abfc9c19ced27.13526627 **K2**

20. *Кляченкова, О.А.* Исследование адгезии лакокрасочных покрытий к поверхности древесины, модифицированной фенилборатами / *О.А. Кляченкова, И.В. Степина, Н.А. Ермакова* [и др.] // Интернет-вестник ВолгГАСУ. – 2015. – № 2(38). – С. 4.

21. *Степина, И.В.* Биостойкость древесины в присутствии фенилборатов / *И.В. Степина, В.И. Сидоров, О.А. Кляченкова* // Строительные материалы. – 2014. – № 3. – С. 102-103. **K1, SA(pt), УБС 3**

22. *Степина, И.В.* Модификация поверхности целлюлозы моноэтаноламин-(N→V)фенилборатом по данным РФЭС / *И.В. Степина, В.И. Сидоров, О.А. Кляченкова* // Химия растительного сырья. – 2014. – № 3. – С. 93-97. **Scopus, SA(pt), УБС 3**

23. *Кляченкова, О. А.* Изучение токсичности боразотных модификаторов поверхности древесины / *О.А. Кляченкова, И.В. Степина* // Вестник МГСУ. – 2014. – № 6. – С. 87-98. **K1, УБС 3**

24. *Степина, И.В.* Термодеструкция в атмосфере азота древесины сосны, модифицированной боразотными соединениями / *И.В. Степина, И.А. Котлярова, Е.М. Мясоедов, В.И. Сидоров* // Химия растительного сырья. – 2013. – № 3. – С. 83-90. **Scopus, SA(pt), УБС 3**

25. *Степина, И.В.* Повышение биостойкости древесины путем модификации ее поверхности боразотными соединениями / *И.В. Степина, И.А. Котлярова, В.И. Сидоров, Е.М. Мясоедов* // Вестник МГСУ. – 2013. – № 11. – С. 149-154. **K1, УБС 3**

26. *Степина, И.В.* Взаимодействие с водой древесины сосны, модифицированной фенилборатами / *И.В. Степина, О.А. Кляченкова* // Интернет-вестник ВолгГАСУ. – 2013. – № 4(29). – С. 6.

27. *Котлярова, И.А.* Влияние моноэтаноламин(N→V)тригидроксидбората на биостойкость древесины сосны / *И.А. Котлярова, И.В. Котенева* // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2013. – № 34(53). – С. 69-74. **K2**

28. *Котенева, И.В.* Повышение адгезии ЛКМ к древесине путем модификации ее поверхности боразотными соединениями / *И.В. Котенева, И.А. Котлярова, В.И. Сидоров* // Вестник МГСУ. – 2012. – № 7. – С. 141-146. **K1, УБС 3**

29. *Котенева, И.В.* Исследование структуры модифицированной целлюлозы / *И.В. Котенева, В.И. Сидоров, И.А. Котлярова* // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2011. – № 1(319). – С. 96-100. **K1, SA(pt), УБС 3**

30. *Котенева, И.В.* Анализ модифицированной целлюлозы методом ИК-спектроскопии / *И.В. Котенева, В.И. Сидоров, И.А. Котлярова* // Химия растительного сырья. – 2011. – № 1. – С. 21-24. **Scopus, SA(pt), УБС 3**

31. *Котенева, И.В.* Получение этиламин(N→V)-тригидроксидбората / *И.В. Котенева, И.А. Котлярова, В.И. Сидоров, Е.М. Мясоедов* // Вестник МГСУ. – 2011. – № 4. – С. 156. **K1, УБС 3**

32. *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. **K1, SA(pt), УБС 3**

33. *Котлярова, И.А.* Изучение капиллярно-пористой структуры модифицированной древесины / *И. А. Котлярова, И. В. Котенева, Е. М. Мясоедов, В. И. Сидоров* // Вестник МГСУ. – 2010. – № 4-3. – С. 106-110. **K1, УБС 3**

34. *Котенева, И.В.* Увеличение адгезии акриловых покрытий к поверхности древесины / *И. В. Котенева, И. А. Котлярова, В. И. Сидоров, Н. А. Ермакова* // Вестник МГСУ. – 2010. – № 4-1. – С. 121-126. **K1, УБС 3**

35. *Котенева, И.В.* Термодеструкция древесины в присутствии боразотных соединений / *И.В. Котенева, В.И. Сидоров, И.А. Котлярова, Г.Н. Кононов* // Вестник МГСУ. – 2010. – № 2. – С. 198-202. **K1, УБС 3**

36. Покровская, Е.Н. Исследование кинетических параметров реакций гидрофобизации древесины / Е.Н. Покровская, **И.В. Котенева** // Вестник МГСУ. – 2007. – № 1. – С. 170-173. **К1, УБС 3**

37. Покровская, Е.Н. Изучение кинетики силилирования целлюлозы и древесины / Е.Н. Покровская, **И.В. Котенева** // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2005. – № 6. – С. 105-109. **К1, СА(рt), УБС 3**

38. Покровская, Е. Н. Определение лимитирующей стадии сорбции на примере древесины различной длительности эксплуатации / Е.Н. Покровская, **И.В. Котенева**, А.А. Аскадский // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2004. – № 1. – С. 61-66. **К1, СА(рt), УБС 3**

39. 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. **К1, СА(рt), УБС 3**

40. Покровская, Е.Н. Изучение древесины памятников деревянного зодчества / Е.Н. Покровская, **И.В. Котенева** // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2003. – № 2-3. – С. 23-27. **К1, СА(рt), УБС 3**

41. Покровская, Е.Н. Гидрофобизация древесных материалов фосфор- и кремнийорганическими соединениями / Е.Н. Покровская, **И.В. Котенева** // Строительные материалы. – 2003. – № 5. – С. 40-41. **К1, СА(рt), УБС 3**

### **В зарубежных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus**

42. Zhukov, A. Preliminary optimization of composite compositions based on modified Sosnowsky's Heracleum / A. Zhukov, **I. Stepina**, M. Sodomon, S. Bazhenova // BioResources. – 2024. – Vol. 19, No. 3. – P. 5731-5740. DOI: 10.15376/biores.19.3.5731-5740 (**Scopus, WoS – Q2 (2024) УБС 1**)

43. **Stepina, I.** Silylation of Phosphorylated cellulose / I. Stepina, Yu. Zheglova, V. Semenov // Cellulose Chemistry and Technology. – 2023. – Vol. 57, No. 5-6. – P. 501-513. DOI: 10.35812/cellulosechemtechnol.2023.57.45 (**Scopus (Q3), WoS (Q3) УБС 2**)

44. **Stepina, I.** Thermal decomposition of mono- and diethanolamineborate modified wood in air atmosphere / I. Stepina, Yu. Zheglova // Cellulose Chemistry and Technology. – 2023. – Vol. 57, No. 7-8. – P. 687-698. DOI: 10.35812/cellulosechemtechnol.2023.57.62 (**Scopus (Q3), WoS (Q3) УБС 2**)

45. **Stepina, I.** Modification of Cellulosic Materials with Boron-Nitrogen Compounds / I. Stepina, A. Zhukov, S. Bazhenova // Polymers. – 2023. – Vol. 15, No. 13. – P. 2788. DOI: 10.3390/polym15132788 (**Scopus, WoS – Q1) УБС 1**)

46. **Stepina, I.** Pyrolysis of Pine Wood in the Presence of Boron–Nitrogen Compounds / I. Stepina, Yu. Zheglova // Materials. – 2023. – Vol. 16, No. 19. – P. 6353. DOI: 10.3390/ma16196353 (**Scopus, WoS – Q2) УБС 1**)

47. **Stepina, I.** Compatibility of modified Heracleum Sosnovskyi cellulose-based material with some polymers / I. Stepina, M. Sodomon, V. Semenov [et al.] // Cellulose Chemistry and Technology. – 2022. – Vol. 56, No. 7-8. – P. 815-826. DOI: 10.35812/CelluloseChemTechnol.2022.56.73 (**Scopus (Q3), WoS (Q3), УБС 2**)

48. **Stepina, I.** Modifying Heracleum sosnovskyi Stems with Monoethanolamine(N→B)-trihydroxyborate for Manufacturing Biopositive Building Materials / I. Stepina, M. Sodomon, V. Semenov [et al.] // Lecture Notes in Civil Engineering. – 2022. – Vol. 170. – P. 45-52. DOI: 10.1007/978-3-030-79983-0\_5 (**Scopus**)

49. **Stepina, I.** Creating an effective wood protectors from boric acid and aminoalcohols / I. Stepina // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. - 2019. Vol. 403. – P. 012151. DOI: 10.1088/1755-1315/403/1/012151 (**Scopus**)

50. Kotlyarova, I. A. Decrease in Swelling Capacity of Pine Wood Modified with Aminoborates / I.A. Kotlyarova, **I.V. Stepina** // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 463. – P. 022007. DOI: 10.1088/1757-899X/463/2/022007 (**Scopus**)

51. **Stepina, I.** Fire protection of timber building structural units by mono- and di-ethanolamine-(N→B)- phenyl borates / I. Stepina // MATEC Web of Conferences. – 2018. – Vol. 193. – P. 03016. DOI: 10.1051/mateconf/201819303016 (*Scopus*)

52. **Stepina, I.** Modification of Wood with Monoethanolamino-borate by the Data of X-Ray Photoelectron Spectroscopy / I. Stepina, I. Kotlyarova // MATEC Web of Conferences. 2018. – Vol. 196. – P. 04005. DOI: 10.1051/mateconf/201819604005 (*Scopus, WoS*)

53. **Stepina, I.V.** Change in crystalline structure of cellulose caused by wood preservation / I. V. Stepina // Materials Science Forum. – 2018. – Vol. 923. – P. 51-55. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.923.51 (*Scopus*)

54. Klyachenkova, O. Thermal oxidative degradation of wood modified with aminophenylborates / O. Klyachenkova, **I. Stepina** // MATEC Web of Conferences. – 2016. – Vol. 86. – P. 04006. DOI: 10.1051/mateconf/20168604006 (*Scopus, WoS*)

55. **Stepina, I.V.** A Study on Capillary-porous Structure of Wood Modified with Boron-Nitrogen Compounds / I. V. Stepina // XXV Polish – Russian – Slovak Seminar “Theoretical Foundation of Civil Engineering». – Chelyabinsk: Elsevier Ltd, 2016. – P. 687-691. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.08.227 (*Scopus, WoS*)

56. **Stepina, I.V.** Production of bio-resistant wood materials through the modification of wood by boron-nitrogen compounds / I. V. Stepina, V. I. Sidorov, O. A. Klyachenkova // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – Vol. 584-586. – P. 1233-1236. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.584-586.1233 (*Scopus*)

57. **Stepina, I.V.** Study of adhesion of wood modified with amine-borates / I. V. Stepina, V. I. Sidorov // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – Vol. 584-586. – P. 1251-1255. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.584-586.1251 (*Scopus*)

58. **Stepina, I.V.** Biostability of wood in the presence of boron-nitrogen compounds / I. V. Stepina, O. A. Klyachenkova // XXIII R-S-P Seminar, Theoretical Foundation of Civil Engineering (23RSP) (TFOCE 2014). – Dhaka: Elsevier Ltd, 2014. – P. 358-361. DOI: 10.1016/j.proeng.2014.12.074 (*Scopus, WoS*)

### **Объекты интеллектуальной собственности**

59. Патент на полезную модель № 217420 U1 Российская Федерация, МПК В27К 3/52. Биостойкий теплоизоляционный композит на основе растительного сырья Гераизол : № 2022121630 : заявл. 09.08.2022 : опубл. 31.03.2023 / **И.В. Степина**, М. Содомон.

60. Патент № 2552691 С1 Российская Федерация, МПК В27К 3/50, А01N 33/02, А01N 59/14. Биоогнезащитный состав АФБ : № 2014115893/13 : заявл. 22.04.2014 : опубл. 10.06.2015 / **И.В. Степина**, О.А. Кляченкова.

61. Патент № 2465129 С1 Российская Федерация, МПК В27К 3/52. Огнебиозащитный состав «Ксилостат+» : № 2011120392/13 : заявл. 23.05.2011 : опубл. 27.10.2012 / **И.В. Котенева**, В.И. Сидоров, И.А. Котлярова ; заявитель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Московский государственный строительный университет (ГОУ ВПО МГСУ).

62. Патент № 2421327 С1 Российская Федерация, МПК В27К 3/52. Огнебиозащитный состав «Ксилостат» : № 2009144072/05 : заявл. 27.11.2009 : опубл. 20.06.2011 / **И.В. Котенева**, В.И. Сидоров, И.А. Котлярова ; заявитель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Московский государственный строительный университет (ГОУ ВПО МГСУ).

### **Монографии**

63. **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.

*Автор выражает глубокую признательность и благодарность д.т.н., профессору Е.Н. Покровской, за помощь и бесценные знания, полученные при выполнении под ее руководством кандидатской диссертации.*

**СТЕПИНА ИРИНА ВАСИЛЬЕВНА**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ  
СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

Специальность 2.1.5. Строительные материалы и изделия

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

---

Подписано в печать 18.06.2026  
Формат 60×84/16. Тираж 160 экз. Заказ № 2238

Типография «Формат» ИНН 7713659744  
129337, Москва, Ярославское шоссе д. 28  
(495) 739-04-18 [www.ks-format.ru](http://www.ks-format.ru)