

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию *Степиной Ирины Васильевны*

Физико-химические основы модифицирования лигноцеллюлозных строительных материалов элементоорганическими соединениями»

по специальности *2.1.5 Строительные материалы и изделия*

на соискание ученой степени доктора *технических наук*

Актуальность выбранной темы

Диссертационное исследование Степиной И.В. посвящено решению одной из основных проблем современного строительного материаловедения – преодолению функциональных ограничений лигноцеллюлозных строительных материалов (ЛЦСМ), к которым относятся древесина и композиты на основе растительного сырья. Как справедливо отмечает автор, строительная индустрия является одним из крупнейших потребителей ресурсов и генераторов отходов, что в условиях глобальных климатических инициатив (Парижское соглашение, цели устойчивого развития ООН, Европейский «Зеленый курс») требует радикального пересмотра подходов к производству материалов.

ЛЦСМ, будучи материалами с низкой энергоемкостью производства и возобновляемой сырьевой базой, являются ключевым ответом на вызовы устойчивого развития. Однако их широкое внедрение сдерживается такими недостатками, как горючесть, низкая биостойкость и гидрофильность, что ограничивает их применение в современных строительных технологиях.

Предлагаемый автором подход к решению этой проблемы – использование элементоорганических соединений (ЭОС) в качестве модификаторов – является чрезвычайно перспективным. ЭОС сочетают высокую совместимость с лигноуглеводным комплексом (ЛУК) растительного сырья за счет органической составляющей и высокую реакционную способность к образованию устойчивых ковалентных связей. Это позволяет улучшать адгезию и придавать ЛЦСМ гидрофобность, термо- и биостойкость.

Вместе с тем, как убедительно показано в диссертации, фундаментальные знания о физико-химических механизмах модифицирования ЛЦСМ ЭОС оставались недостаточными. Отсутствовали обобщенные принципы управления химическим составом и свойствами, критерии оценки эффективности модификаторов, а также научно обоснованные технологические параметры процессов. Таким образом, тема диссертации, направленная на разработку физико-химических основ создания защитных средств на основе ЭОС, является безусловно актуальной и имеет важное научное и прикладное значение.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Научные положения, выводы и рекомендации, представленные в диссертации, являются глубоко обоснованными. Автор опирается на фундаментальные законы и теории строительного материаловедения, системного анализа, а также на обширный комплекс теоретических и экспериментальных исследований.

Обоснованность обеспечивается:

1. Системным подходом к решению поставленных задач, охватывающим все этапы – от анализа состава и структуры ЛЦСМ различной длительности эксплуатации до разработки технологий модифицирования и создания композиционных материалов.
2. Комплексным использованием современных физико-химических методов исследования, включая ИК-спектроскопию, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), рентгеноструктурный анализ (РСА), термогравиметрию и дифференциальную сканирующую калориметрию, растровую электронную микроскопию (РЭМ), ЯМР-спектроскопию.
3. Корректной постановкой экспериментов с использованием стандартных и метрологически аттестованных методик, а также достаточным объемом опытных данных, обеспечивающим статистическую достоверность результатов.
4. Сопоставлением теоретических расчетов (например, параметров взаимной растворимости) с экспериментальными данными (адгезионная прочность), что подтверждает адекватность предложенных моделей.

Предложенная автором концепция комплексного управления процессами модифицирования, базирующаяся на пяти принципах (направленного химического взаимодействия, гидролитической устойчивости, функциональности, управления полярностью, экологичности и технологичности), является логичным и хорошо аргументированным обобщением результатов исследования.

Разработанные кинетические модели процессов силилирования, дифференцирующие кинетическую и диффузионную области, также имеют под собой надежную экспериментальную базу.

Достоверность и новизна полученных результатов

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений и обеспечивается:

- Использованием взаимодополняющих методов анализа, что позволило получить непротиворечивые данные о составе, структуре и свойствах модифицированных материалов.
- Многократной повторяемостью экспериментов и воспроизводимостью результатов.
- Апробацией разработанных составов и технологий в промышленных условиях и при реставрации объектов культурного наследия, что подтверждено соответствующими актами внедрения.
- Публикацией основных результатов в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, в том числе индексируемых в базах Scopus и Web of Science.

Научная новизна работы заключается в следующем:

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 полиэтилгидридсилоксаном (ПЭГС) (в 1,5–10 раз) и повышающий степень модифицирования (содержание Si возрастает в 1,8 раза); выявлено, что для тетраэтоксисилана (ТЭС) доминирующим фактором в процессе модифицирования являются диффузионные ограничения, а предварительное фосфорилирование не оказывает положительного влияния на кинетику силилирования; установлен факт химического взаимодействия между молекулами ФОС и КОС в растворах, играющего ключевую роль в формировании комплексных защитных систем.

Научно обосновано и экспериментально подтверждено технологическое решение двухстадийного модифицирования ЛЦСМ ФОС и КОС, как эффективного метода комплексной защиты: доказано, что данная технология обеспечивает формирование гидролитически устойчивых химических связей модификатора с 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 $B \leftarrow N$, обеспечивающих гидролитическую стабильность связи модификатора с подложкой преимущественно через первичные ОН-группы (C⁶) 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 повышения 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(NB)фенилибората (МЭАФБ) обеспечивает гарантированную защиту древесины от действия плесневых и дереворазрушающих грибов, в то время как при использовании не содержащих фенольных групп моно- и диэтаноламин(NB)боратов (МЭАБ/ДЭАБ соответственно), необходимы составы с 50% концентрацией.

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

Теоретическая и практическая значимость полученных автором результатов

Теоретическая значимость работы заключается в создании целостной научной концепции модифицирования ЛЦСМ, которая закладывает фундамент для управления свойствами этих материалов на всех этапах жизненного цикла. Разработанные теоретические положения (принципы, механизмы, кинетические модели) расширяют фундаментальные знания о физико-химических процессах взаимодействия ЭОС с компонентами ЛУК и позволяют прогнозировать свойства модифицированных материалов. Установленные корреляции между структурой модификаторов, кинетическими параметрами и эксплуатационными свойствами имеют важное значение для направленного проектирования защитных средств.

Практическая значимость подтверждается следующим:

1. Разработаны и внедрены экологичные составы защитных средств для ЛЦСМ, обеспечивающие грибостойкость (0 баллов) и огнезащитную эффективность (II группа): «Фоскос», «Фоскос+», «Ксилостат», «Ксилостат+», «АФБ», «АФБ+». На защитные составы получены патенты РФ и разработаны технические условия.
2. Модернизированы технологии модифицирования ЛЦСМ, включая двухстадийную обработку (ФОС+КОС) и технологию «мягкого

модифицирования» БАС.

3. Разработаны составы и технология производства теплоизоляционных материалов (ТИМ) на основе модифицированного недревесного сырья (борщевика Сосновского) и полимерных связующих, характеризующихся низкой теплопроводностью ($\lambda=0,055 \text{ Вт/(м} \cdot \text{°C)}$), повышенной прочностью (до 0,40 МПа при сжатии) и высокой биостойкостью.
4. Решены актуальные проблемы ресурсосбережения и экологии: использование инвазивного борщевика Сосновского для производства композитов решает проблему его утилизации, а замена высокотоксичных составов на малотоксичные ЭОС способствует повышению экологичности.
5. Повышена экономическая эффективность: увеличение в 1,4 раза срока службы модифицированных материалов (по расчетам по уравнению Журкова) и снижение затрат на техническое обслуживание.

Оценка содержания диссертации, её завершенность

Диссертация представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, выполненную на высоком научном и методическом уровне. Структура работы логична и соответствует поставленным цели и задачам. Введение обосновывает актуальность, формулирует научную проблему, цель и задачи. В первой главе проведен глубокий анализ состояния вопроса. В последующих главах систематически изложены результаты собственных экспериментальных и теоретических исследований, обобщенные в заключении. Объем диссертации (620 страниц, 100 таблиц, 145 рисунков, 631 источник литературы) свидетельствует о масштабности проведенной работы. Содержание автореферата полностью соответствует основному содержанию диссертации.

Достоинства и недостатки в содержании и оформлении диссертации

Достоинства:

- Широкий охват исследований – от фундаментальных физико-химических аспектов до прикладных технологических решений и промышленного внедрения.
- Комплексное использование современных физико-химических методов анализа.
- Четкая аргументация научных положений и выводов.
- Значительный объем экспериментальных данных и их глубокая интерпретация.
- Высокая практическая значимость и подтверждение результатов внедрением.

Недостатки и замечания:

1. В качестве основной модели для изучения механизмов реакций в работе используется сульфатная целлюлоза. Насколько корректна экстраполяция данных, полученных на технической целлюлозе (которая содержит примеси и имеет определенную степень полимеризации), на нативную древесину, где компоненты (лигнин, гемицеллюлозы) пространственно организованы и могут оказывать стерическое и диффузионное влияние, которого нет в модельной системе?

2. В 4 главе автор утверждает, что модифицирование боразотными соединениями (БАС) носит «интеркристаллитный» характер, сопровождаясь увеличением степени кристалличности. Не противоречит ли это общеизвестному факту, что химическое модифицирование гидроксильных групп целлюлозы (даже «мягкое») обычно снижает кристалличность из-за нарушения водородных связей? Требуется пояснения установленный факт увеличения порядка – возможно, это связано с удалением аморфных компонентов (лигнина, гемицеллюлоз) в процессе обработки, а не с упорядочиванием самих цепей целлюлозы?

3. В работе представлен целый ряд защитных составов («Фоскос», «Ксилостат», «АФБ» и др.). Поясните в чем принципиальное отличие их назначения и области применения?

4. Глава 6 диссертационной работы соискателя посвящена разработке композиционных материалов на основе борщевика Сосновского. Приводятся значения теплопроводности ($0,055 \text{ Вт/(м} \cdot ^\circ\text{C)}$) и прочности ($0,40 \text{ МПа}$). А сравнивались ли эти показатели с коммерчески доступными плитами из древесного волокна или пробковыми материалами?

Указанные замечания носят частный характер и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Они могут быть учтены автором в дальнейших исследованиях и не снижают значимости полученных фундаментальных и прикладных результатов.

Соответствие автореферата основному содержанию диссертации

Автореферат полностью отражает основное содержание диссертации. В нем последовательно изложены все ключевые этапы исследования, приведены основные экспериментальные данные, сформулированы научные положения, выводы и практические рекомендации. Структура автореферата соответствует структуре диссертации.

Соответствие диссертации и автореферата требованиям ГОСТ Р 7.0.11-2011

Диссертация и автореферат по структуре и оформлению соответствуют требованиям ГОСТ Р 7.0.11-2011.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным «Положением о присуждении ученых степеней» (пункты 10, 11 и 14)

Диссертация Степиной И.В. соответствует пункту 10 Положения, так как является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области строительного материаловедения. Автором разработана новая концепция комплексного управления процессами модифицирования ЛЦСМ, установлены новые физико-химические закономерности и механизмы взаимодействия ЭОС с компонентами ЛУК, созданы научные основы для проектирования защитных средств и композиционных материалов нового поколения.

Работа соответствует пункту 11 Положения, так как содержит решения проблем, имеющих важное хозяйственное значение для строительной отрасли: повышение долговечности, био- и огнестойкости строительных материалов на основе возобновляемого растительного сырья, создание «зеленых» технологий и продуктов, утилизация инвазивных растений.

Диссертация соответствует пункту 14 Положения, поскольку в ней отсутствуют заимствования без ссылок на авторов и источники, все научные результаты, выводы и рекомендации принадлежат автору или приведены с корректными ссылками.

Заключение

Диссертация Степиной Ирины Васильевны на тему «Физико-химические основы модифицирования лигноцеллюлозных строительных материалов элементоорганическими соединениями» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области строительного материаловедения. Автором разработаны физико-химические основы создания защитных средств на основе элементоорганических соединений, обеспечивающих повышение эксплуатационных свойств строительных материалов и изделий из древесины и недревесного растительного сырья. Предложенные научные и технологические решения имеют важное хозяйственное значение для строительной отрасли, способствуя импортозамещению, повышению долговечности конструкций, снижению экологической нагрузки и эффективному использованию возобновляемых ресурсов.

Официальный оппонент
Стородубцева Тамара Никаноровна,
Доктор техн. наук, 05.23.05 «Строительные
материалы и изделия», доцент
394087, Воронежская обл., г. Воронеж,
ул. Тимирязева, 8, телефон +7(950)755-19-95,
адрес электронной почты tamara-tns@yandex.ru,
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный
лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова»,
профессор кафедры промышленного транспорта,
строительства и геодезии

Я, Стородубцева Тамара Никаноровна, даю согласие на включение своих персональных данных, содержащихся в настоящем отзыве, в документы, связанные с защитой диссертации Степиной Ирины Васильевны, и их дальнейшую обработку.

подпись М. Н. Стородубовой
удостоверено:
ректора 08 20 2011