

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора технических наук, профессора
Матвеевой Ларисы Юрьевны, на диссертационную работу
Степиной Ирины Васильевны на тему: **«Физико-химические основы
модифицирования лигноцеллюлозных строительных материалов элементо-
органическими соединениями»**, представленной на соискание ученой степени
доктора технических наук по специальности 2.1.5 – Строительные материалы и
изделия

Актуальность диссертационной работы

Разработка эффективных, долговечных и экологически безопасных защитных средств для строительной древесины и композитов на основе растительного сырья является насущной потребностью строительной отрасли, особенно в условиях импортозамещения и необходимости сохранения объектов культурного наследия. На сегодняшний день, как показывает практика, физико-химические механизмы взаимодействия элементоорганических соединений (ЭОС) с компонентами растительного происхождения, и, в частности, лигноцеллюлозного комплекса, остаются недостаточно изученными. Отсутствуют обобщенные принципы управления составами и свойствами материалов на основе растительного сырья, не разработаны критерии оценки эффективности модификаторов и научно обоснованные технологические параметры их применения. В этой связи тема диссертации Степиной И.В., направленная на разработку физико-химических основ модифицирования лигноцеллюлозных строительных материалов элементоорганическими соединениями, безусловно является актуальной и имеет важное научное, экологическое и хозяйственное значение.

Общие сведения о диссертационной работе и её содержании

Объекты исследования – лигноцеллюлозные строительные материалы: древесина сосны, являющаяся одним из наиболее распространенных представителей древесных строительных материалов, целлюлоза, в качестве модельного объекта для изучения механизмов и химических взаимодействий, а также растительное сырье, в частности, стебли борщевика Сосновского, использованное как наполнитель теплоизоляционных композитов.

Предмет исследования – физико-химические закономерности взаимодей-

ствия элементоорганических соединений (в том числе, фосфорорганических, кремнийорганических и боразотных) с компонентами комплекса растительного сырья, кинетика и термодинамика процессов модифицирования, регулирование состава, надмолекулярной структуры и эксплуатационных свойств (биостойкость, огнестойкость, гидрофобность, термостойкость, прочность) лигноцеллюлозных материалов в результате модифицирования, а также совместимость модифицированного сырья с полимерными связующими при создании строительных композиционных материалов.

Цель работы – разработка физико-химических основ модифицирования лигноцеллюлозных строительных материалов элементоорганическими соединениями для создания «зеленых» композитов с пролонгированными защитными свойствами: повышенными био-, термостойкостью и гидрофобностью.

Методология работы основана на фундаментальных законах и теориях строительного материаловедения, физической химии полимеров, системного анализа. Использован комплексный многоуровневый подход, сочетающий теоретические обобщения с экспериментальными исследованиями.

Диссертация имеет традиционную структуру: состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы (631 источник) и семи приложений. Работа изложена на 620 страницах машинописного текста, содержит 100 таблиц, 145 рисунков. Объем автореферата – 39 страниц.

Во введении представлены актуальность работы, цель, задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, положения, выносимые на защиту.

Глава 1 содержит подробный аналитический обзор состояния вопроса по применению в строительстве, методам их модифицирования и защитным составам.

Глава 2 посвящена разработке теоретических основ повышения эксплуатационной стойкости лигноцеллюлозных материалов, включая концепцию модифицирования, анализ деградации древесины во времени и обоснование использования элементоорганических соединений.

Глава 3 включает результаты исследований по модифицированию лигноцеллюлозных материалов фосфорорганическими и кремнийорганическими соединениями, исследованы и описаны кинетика процессов, влияние предварительного фосфорилирования на свойства древесины, дается оценка долговечности модифицированным материалам.

Глава 4 представляет собой описание исследования, направленного на модифицирование лигноцеллюлозных материалов биологически активными соединениями. В главе представлены синтез биологически активных соединений, анализ структуры модифицированных лигноцеллюлозных материалов, описаны механизмы взаимодействия соединений с целлюлозой и древесиной.

Глава 5 содержит оценку эксплуатационной стойкости лигноцеллюлозных материалов, модифицированных элементоорганическими соединениями, (физико-механические свойства, биостойкость, термостойкость, адгезия, оценка токсичности).

Глава 6 посвящена композиционным материалам на основе модифицированного растительного сырья. В ней описаны процессы модифицирования, совместимость лигноцеллюлозных материалов с полимерами, представлены теплофизические и эксплуатационные свойства.

В главе 7 рассматриваются вопросы модернизации технологий, технико-экономического обоснования и внедрения результатов исследования.

Заключение содержит обобщение основных результатов работы и выводы.

Приложения включают перечень нормативных документов, Заключение внешних организаций, копии титульных листов ТУ, Акты выпуска опытных партий, Акты внедрения, Справку о внедрении результатов научных исследований в учебный процесс.

Научная новизна диссертационной работы

Предложена концепция комплексного управления процессами модифицирования компонентов лигноцеллюлозных строительных материалов элементоорганическими соединениями, базирующаяся на следующих основных принципах: химического взаимодействия компонентов и гидролитической устойчивости образующихся связей с учётом функциональности элементоорганических соединений; управления полярностью и гидрофобностью материалов; обеспечения экологичности и технологичности строительных материалов и процессов. Модифицирование компонентов лигноцеллюлозного материала позволяет обеспечивать формирование устойчивого полифункционального барьерного слоя на молекулярном уровне, что делает возможным получать строительные материалы с улучшенными эксплуатационными свойствами: повышенными биологической устойчивостью, термостойкостью и гидрофобностью, а также, минимальным воздействием на окружающую среду.

Установлены кинетические закономерности и механизмы химического взаимодействия фосфорорганических и кремнийорганических соединений с компонентами лигноцеллюлозных материалов: доказано, что предварительное фосфорилирование, в частности, диметилфосфитом, создает реакционноспособный «мостик» для последующих взаимодействий, существенно снижающий энергию активации силилирования полиметилсиликонатом натрия и полиэтил-гидридсилоксаном от 1,5 до 10 раз и повышающий степень модифицирования: содержание кремния в материале возрастает в 1,8 раза. При этом выявлено, что для тетраэтоксисилана доминирующим фактором в процессе модифицирования являются диффузионные ограничения, а предварительное фосфорилирование не оказывает положительного влияния на кинетику силилирования. Установлено химическое взаимодействие между молекулами фосфорорганических и кремнийорганических соединений в растворах, играющее ключевую роль в формировании комплексных защитных систем.

Научно обосновано и экспериментально подтверждено технологическое решение двухстадийного модифицирования лигноцеллюлозных материалов фосфорорганическими и кремнийорганическими соединениями, как эффективного метода комплексной защиты: доказано, что предлагаемая технология обеспечивает формирование гидролитически устойчивых химических связей модификатора с подложкой, недостижимое при одностадийной обработке, что подтверждается отсутствием вымывания фосфора и кремния после климатических испытаний; установлено, что комбинации диметилфосфита с полиэтилгидридсилоксаном, диметилфосфита с полиметилсиликонатом натрия, трихлорэтилфосфита с полиэтилгидридсилоксаном обеспечивают синергетический эффект, проявляющийся в повышении термостойкости (E_a терморазложения возрастает в 2 раза – до 363 кДж/моль для системы диметилфосфит+полиэтилгидридсилоксан), 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 системы диметилфосфит+тетраэтоксисилан) и долговременной гидрофобности (сохраняется после 30 суток контакта с водой).

Предложен механизм интеркристаллитного модифицирования целлюлозы биологически активными соединениями, сопровождающийся увеличением степени кристалличности целлюлозной матрицы без нарушения ее макроструктуры (так называемое «мягкое» модифицирование): доказано образование координаци-

онных связей В←N, обеспечивающих гидролитическую стабильность связи модификатора с подложкой преимущественно через первичные ОН-группы целлюлозы; установлено, что модифицирование биологически активными соединениями приводит к увеличению степени кристалличности (с 47,7 до 50,1%), 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 элементоорганическими соединениями на эксплуатационные свойства лигноцеллюлозных строительных материалов: выявлено, что двух-стадийное модифицирование фосфорорганическими и кремнийорганическими соединениями является эффективным методом, обеспечивающим стабильную и долговременную гидрофобность древесины (после 30 суток водонасыщения), значительно превосходя по эффективности одностадийную обработку кремнийорганическими соединениями и биологически активными соединениями; доказано, что поверхностное модифицирование биологически активными соединениями повышает термостойкость древесины за счет подавления образования горючих летучих продуктов на втором этапе термического разложения (~140–420 °С) и повышения термической устойчивости карбонизованного остатка (сдвиг температуры максимума окисления на ~35°С, снижение скорости окисления в ~2 раза).

Установлено, что введение фенильного заместителя в состав биологически активных соединений позволяет снизить рабочую концентрацию модификатора. Состав с 10%-ной концентрацией моноэтаноламинфенилбората обеспечивает гарантированную защиту древесины от действия плесневых и дереворазрушающих грибов, в то время как при использовании не содержащих фенольных групп соединений необходимы составы ~ 50% концентрации.

Разработаны научные основы создания «зеленых» биостойких композиционных строительных материалов на основе модифицированного недревесного растительного сырья, полученного из инвазивного борщевика Сосновского и синтетических полимерных связующих. Установлено, что химическое модифицирование измельченных стеблей борщевика моноэтаноламинборатом приводит к деполимеризации гемицеллюлозы и лигнина при сохранении целлюлозного каркаса, что способствует фиксации модификатора в структуре материала и повышению его плотности. Научно обоснован выбор оптимальных пар «модифицирован-

ное сырье – связующее» («модифицированный борщевик Сосновского – казеиновый клей, избыток»); «модифицированный борщевик Сосновского – полиуретан, избыток») на основе расчета параметров взаимной растворимости и испытаний адгезионной прочности.

Теоретическая значимость работы

Разработанная концепция комплексного управления процессами модифицирования лигноцеллюлозных строительных материалов закладывает научный фундамент для целенаправленного проектирования защитных средств и композиционных материалов на всех этапах их жизненного цикла. Установленные кинетические закономерности, механизмы реакций и корреляции «структура – свойства» расширяют фундаментальные представления о взаимодействии элементоорганических соединений с природными полимерами. Предложенные принципы, модели и подходы могут быть использованы для прогнозирования поведения лигноцеллюлозных строительных материалов в различных условиях эксплуатации и для разработки новых «зеленых» технологий модифицирования поверхности, отвечающих требованиям устойчивого развития.

Практическая значимость полученных результатов

Разработаны и внедрены 6 малотоксичных защитных составов для древесины, обеспечивающих комплексную защиту лигноцеллюлозных строительных материалов. Обеспечено увеличение срока службы модифицированных материалов в 1,4 раза, снижение эксплуатационных затрат.

Разработаны технологии получения защитных составов на основе биологически активных соединений, модернизированы технологии модифицирования лигноцеллюлозных строительных материалов (двух-стадийная обработка фосфорорганическими и кремнийорганическими соединениями, «мягкое» модифицирование биологически активными соединениями), оптимизированы технологические параметры.

Созданы теплоизоляционные строительные композиты на основе модифицированного борщевика Сосновского с улучшенными теплофизическими, механическими и биологическими свойствами, что решает проблему утилизации инвазивного растения.

Разработан пакет нормативно-технической документации (ТУ, технологические регламенты), осуществлено внедрение на реальных строительных объектах (в

том числе объектах культурного наследия) и на предприятиях.

Результаты исследований используются в учебном процессе при подготовке бакалавров, магистров и аспирантов строительного профиля.

Достоверность результатов обеспечивается комплексным подходом с использованием взаимодополняющих физико-химических методов анализа; большим объемом экспериментальных данных и их статистической обработкой; использованием метрологически аттестованного оборудования и стандартных методик; сопоставлением теоретических расчетов с экспериментальными данными; положительными результатами промышленной апробации и внедрения на реальных объектах.

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Обоснованность положений, выводов и рекомендаций, установленных в работе, подтверждается грамотной методологической постановкой диссертационной работы, комплексным подходом к решению обозначенной задачи, глубоким анализом научной литературы, теоретическим обоснованием предлагаемых решений, основанном на выводах известных российских и зарубежных учёных, не противоречившим установленным известным положениям и принципам, методически обоснованными исследованиями и результатами, полученными с помощью современных физико-химических методов и стандартных методик, использованием современного лабораторного оборудования, обеспечивающим адекватность и воспроизводимость результатов. обсуждением результатов работы на конференциях различного уровня и их апробацией в промышленных условиях.

Личный вклад автора

Работа выполнена самостоятельно соискателем учёной степени. Экспериментальные исследования, научные и практические результаты, трактовка их, объяснения и анализ, апробация результатов получены и выполнены лично автором.

Замечания по диссертационной работе

По диссертации и автореферату имеются следующие замечания и вопросы:

1. В главе 2 автор описывает феноменологическую модель деградации древесины во времени, основанную на анализе образцов памятников деревянного зодчества возрастом до 500 лет. Однако идентичность изначального состава и условий

эксплуатации этих образцов (температура, влажность, доступ кислорода, микробиота) не могли быть однозначно установлены и контролируемы. Корректно ли экстраполировать полученные зависимости на процессы деградации современных строительных конструкций, и учитывалось ли это при построении модели?

2. В теоретической части (глава 2) сформулированы пять принципов модифицирования, однако не приведена четкая методика их количественной оценки и взаимосвязи между ними. Например, как количественно оценить принцип гидролитической устойчивости и как он коррелирует с другими принципами?

3. При исследовании модифицирования целлюлозы биологически активными соединениями автор делает вывод о преимущественной этерификации первичных ОН-групп (С6) на основании снижения оптической плотности пика $\sim 1030 \text{ см}^{-1}$ (С6-О) относительно $\sim 1060 \text{ см}^{-1}$ (С3-О) в ИК-спектрах. Однако вторичные ОН-группы (С2, С3) также могут участвовать в реакции, особенно при длительной выдержке. В работе не приведены данные о селективности реакции в зависимости от параметров времени и температуры. Проводились ли исследования кинетики реакции биологически активных соединений с различными ОН-группами целлюлозы, и как меняется соотношение замещенных ОН-групп (С2, С3, С6) при изменении условий модифицирования (температура, время, концентрация)?

4. В главе 5 биостойкость оценивается по ГОСТ 9.048-89, где используется шкала от 0 до 5 баллов. При этом автор не указывает, проводилась ли количественная оценка интенсивности роста плесневых грибов, например, микробиологическими методами или по потере массы, а ограничивается простой визуальной балльной оценкой. В связи с этим уточняющий вопрос: проводилась ли дополнительная количественная оценка биостойкости (например, измерение потери массы образцов, скорость роста колоний микромицет и др.) для подтверждения результатов визуальной балльной оценки, что особенно важно для образцов с пограничными значениями (1–2 балла)?

5. Для выбора оптимальных пар «модифицированное сырье – связующее» автор использует расчет параметров взаимной растворимости по методике, разработанной в ИНЭОС РАН. Однако данная методика разработана для синтетических полимеров и может не полностью учитывать особенности природных полимеров (полидисперсность, наличие примесей, кристалличность и др.). Проводилась ли верификация расчетных данных методом, более чувствительным к межфазным взаимодействиям (например, контактный угол, адгезионная прочность)?

6. В главе 5 приводится оценка токсичности некоторых биологически активных соединений, но эти данные не сопоставлены с токсичностью традиционных защитных составов (например, на основе солей меди, хрома, мышьяка) и не представлены значения ПДК для разработанных составов. Проводились ли исследования по определению ПДК для разработанных биологически активных соединений в воздухе рабочей зоны и в водной среде?

Указанные замечания и вопросы носят, тем не менее, частный характер и направлены на получение дополнительных сведений и разъяснений по работе и уточнение ее методических и прикладных аспектов. Замечания не затрагивают фундаментальных положений и основных выводов, сделанных автором работы, не снижают её общей положительной оценки, научной и практической ценности. Ответы на поставленные вопросы позволят сделать исследование еще более понятным, удобным для практического применения и завершенным.

**Заключение о соответствии диссертации критериям,
установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней**

Диссертационная работа соискателя Степиной И.В. «Физико-химические основы модифицирования лигноцеллюлозных строительных материалов элементоорганическими соединениями» представляет собой законченный научный исследовательский труд, подготовленный на высоком научном уровне, включающий в себя значительный объем проведенных исследований и полученных экспериментальных данных, имеющих теоретическую и практическую значимость. Рассмотренная в диссертационной работе научная проблема, связанная с разработкой физико-химических основ модифицирования лигноцеллюлозных строительных материалов элементоорганическими соединениями, является весьма актуальной. В работе решена важная и актуальная задача строительной отрасли, направленная на повышение долговечности и эксплуатационной устойчивости теплоизоляционных строительных материалов с использованием отходов растительного сырья. Предложенные в диссертации инновационные подходы к ее решению в полной мере соответствуют принципам устойчивого развития и рационального использования природных ресурсов РФ.

Таким образом, диссертационная работа Степиной И.В. «Физико-химические основы модифицирования лигноцеллюлозных строительных материалов элементоорганическими соединениями» соответствует требованиям п.п. 9–11, 13, 14

«Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г., № 842 в действующей редакции, предъявляемым к диссертационным работам, представленным на соискание ученой степени доктора технических наук, а ее автор, Степина Ирина Васильевна, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.1.5. Строительные материалы и изделия.

Официальный оппонент:

доктор технических наук
(05.23.05 – Строительные материалы и изделия),
профессор, профессор кафедры технологии
строительных материалов и метрологии
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный
архитектурно-строительный университет»
Адрес: 190005, г. Санкт-Петербург,
2-я Красноармейская ул., д. 4.
Телефон: +7(812)316-00-84,
e-mail: Lar.ma2011@yandex.ru



Матвеева Лариса Юрьевна

« 13 » июля 2026 г.

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

« 13 » июля 2026 г.



Л. Ю. Матвеева

Подпись Л.Ю. Матвеевой заверяю:

