

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Степиной Ирины Васильевны

на тему «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. Современное строительное материаловедение все более отчетливо смещает фокус в сторону разработки материалов с низким углеродным следом, возобновляемой сырьевой базой и возможностью повторного использования. Лигноцеллюлозные строительные материалы (ЛЦСМ) – древесина и композиты на основе древесного и недревесного растительного сырья – идеально вписываются в эту парадигму. Однако присущие им недостатки (горючесть, низкая биостойкость, гигроскопичность) существенно ограничивают сферы их применения и требуют разработки эффективных и экологически безопасных методов защиты.

Диссертационное исследование Степиной И.В. посвящено созданию физико-химических основ модифицирования ЛЦСМ с использованием элементоорганических соединений (ЭОС). Выбор ЭОС в качестве модификаторов представляется крайне обоснованным: они способны образовывать прочные ковалентные связи с компонентами лигноуглеводного комплекса (ЛУК) благодаря бифункциональной природе (органический радикал обеспечивает совместимость, неорганическая часть – реакционную способность). Это открывает путь к получению материалов с пролонгированными защитными свойствами, что особенно важно для ответственных строительных конструкций и объектов культурного наследия.

Особую актуальность работе придает использование в качестве сырья не только традиционной древесины, но и инвазивного недревесного растения – борщевика Сосновского, что позволяет решать одновременно две задачи: утилизацию агрессивного сорняка и создание новых «зеленых» теплоизоляционных материалов. Таким образом, представленная работа находится в русле глобальных тенденций устойчивого развития и импортозамещения, что делает её тему безусловно актуальной для строительной отрасли.

Научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, являются глубоко обоснованными как теоретически, так и экспериментально. Автор корректно использует фундаментальные законы физической химии и строительного

материаловедения. Обоснованность подтверждается:

- многоуровневым подходом к исследованию: от молекулярного уровня (ИК-, РФЭС-, ЯМР-спектроскопия) до макроскопических свойств (механические, теплофизические, биологические испытания);
- применением современных методов планирования эксперимента и математической обработки данных, что позволило получить статистически значимые зависимости;
- сопоставлением результатов, полученных различными независимыми методами, что обеспечивает их непротиворечивость и надежность;
- апробацией разработанных решений в реальных условиях (реставрация памятников архитектуры, производство теплоизоляционных плит), что подтверждает практическую состоятельность предложенных технологий.

Предложенная автором концепция, базирующаяся на пяти принципах модифицирования, логически вытекает из проведенных исследований и представляет собой стройную теоретическую конструкцию. Кинетические модели процессов силилирования, дифференцирующие области протекания реакций, верифицированы экспериментальными данными и могут быть использованы для прогнозирования свойств материалов.

Достоверность результатов не вызывает сомнений благодаря использованию аттестованного оборудования, стандартных и общепринятых методик, достаточного объема выборок и воспроизводимости данных. Результаты климатических испытаний и промышленной апробации подтверждают заявленные свойства материалов в условиях, приближенных к реальной эксплуатации.

Научная новизна диссертационной 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 компонен-

тами 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 P и Si после климатических испытаний; установлено, что комбинации ДМФ+ПЭГС, ДМФ+ПМСН, ТИТ (трихлорэтилфосфит)+ПЭГС обеспечивают синергетический эффект, проявляющийся в повышении термостойкости (E_a терморазложения возрастает практически в 2 раза, до 363 кДж/моль для ДМФ+ПЭГС), биостойкости (полное подавление роста грибов родов *Penicillium* и *Aspergillus*), огнезащитной эффективности (отнесение ко II группе, увеличение выхода зольного остатка более чем в 15 раз для ДМФ+ТЭС) и долговременной гидрофобности (сохраняется после 30 суток контакта с водой).

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

говременную 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 ($\sim 140\text{--}420\text{ }^{\circ}\text{C}$) и повышения термической устойчивости карбонизированного остатка (сдвиг температуры максимума окисления на $\sim 35^{\circ}\text{C}$, 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 состоит в создании целостной научной базы для направленного изменения свойств ЛЦСМ с помощью ЭОС. Разработанные принципы, кинетические модели и механизмы реакций расширяют представления о поведении природных полимеров при химическом модифицировании. Установленные корреляции между природой модификатора, его структурой, кинетическими параметрами и эксплуатационными свойствами имеют фундаментальное значение для строительного материаловедения и химии природных соединений.

Практическая значимость подтверждается следующим:

- разработаны и прошли промышленную апробацию 6 составов защитных средств («Фоскос», «Фоскос+», «Ксилостат», «Ксилостат+», «АФБ», «АФБ+»), на

3 из них получены патенты РФ, на все разработаны технические условия. Составы обеспечивают грибостойкость 0 баллов и II группу огнезащитной эффективности.

- Предложены две технологические схемы модифицирования: двухстадийная (ФОС+КОС) для древесины и «мягкая» (БАС) для сохранения структуры материала. Оптимизированы температурно-временные параметры процессов.

- Разработана технология производства теплоизоляционных плит на основе модифицированного борщевика Сосновского с полиуретановым связующим. Полученные материалы имеют $\lambda=0,055$ Вт/(м·°С), прочность при сжатии до 0,40 МПа, полностью биостойки и обладают повышенной термостойкостью (сдвиг температуры разложения на +65 °С).

- Разработанный подход позволяет снизить экологическую нагрузку за счет использования инвазивного сырья и замены токсичных антисептиков на малотоксичные ЭОС.

- Экономическая эффективность обеспечена увеличением срока службы материалов в 1,4 раза (по расчетам по уравнению Журкова), что снижает эксплуатационные затраты.

Структура и содержание диссертационного исследования

Во введении обосновывается актуальность темы, связанная с необходимостью создания экологичных и долговечных «зеленых» строительных материалов на основе возобновляемого лигноцеллюлозного сырья. Формулируются цель и задачи работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость. Описываются методология исследования, личный вклад автора, апробация результатов и структура диссертации.

В 1 главе представлен подробный аналитический обзор литературы по теме диссертации. Рассматриваются строение, свойства и проблемы эксплуатации лигноцеллюлозных материалов (низкая биостойкость, горючесть, гидрофильность). Анализируются существующие методы защиты древесины и пути их модернизации. Особое внимание уделено обзору элементоорганических соединений (ЭОС) – фосфорорганических, кремнийорганических и бороорганических – как перспективных модификаторов для придания материалам новых свойств. В конце главы формулируются выводы о недостаточной изученности физико-химических механизмов взаимодействия ЭОС с компонентами растительного сырья, что и определяет цель дальнейшего исследования.

Глава 2 посвящена формированию теоретического фундамента для повышения эксплуатационной стойкости лигноцеллюлозных строительных материалов

(ЛЦСМ) путём модифицирования элементоорганическими соединениями (ЭОС). В ней последовательно обоснована роль «зелёных» материалов в современных строительных технологиях, выполнен анализ отечественной нормативной базы и намечены пути её совершенствования в области защиты и модифицирования древесины. Выявлены ключевые проблемы использования лигноцеллюлозного сырья и определены направления повышения его эффективности. Детально рассмотрены процессы деградации древесины во времени, что позволило сформулировать научные предпосылки для выбора фосфор-, кремнийорганических и боразотных соединений в качестве модификаторов поверхности. Завершает главу анализ состава и структуры различных видов ЛЦСМ с позиций их восприимчивости к модифицированию ЭОС, что в совокупности создаёт целостную теоретическую основу для последующих экспериментальных исследований.

В 3 главе изложены результаты экспериментальных исследований по модифицированию материалов ФОС и КОС. Изучено влияние химической природы модификаторов на кинетику процесса. Основным результатом является обоснование и разработка двухэтапной технологии модифицирования (сначала фосфорилирование, затем силилирование). Доказано, что предварительное модифицирование ФОС создает реакционноспособный «мостик», который значительно повышает эффективность последующего закрепления КОС на поверхности (увеличивается степень модифицирования и снижается энергия активации процесса). Оценено влияние внешних факторов (влажность, температура) на защитные свойства. Предложена модель для прогнозирования долговечности модифицированной древесины на основе кинетических параметров терморазложения.

Глава 4 посвящена синтезу и применению нового класса модификаторов – боразотных соединений (БАС). Описан процесс получения БАС с четырехвалентным атомом бора и проведен анализ их химического строения. Подробно исследован механизм взаимодействия БАС с целлюлозой. Установлено, что модифицирование происходит по интеркристаллитному механизму без разрушения макроструктуры («мягкое» модифицирование). Доказано образование гидролитически устойчивых координационных связей $B \leftarrow N$, что обеспечивает прочную фиксацию модификатора в структуре материала. Выявлено, что обработка БАС приводит к увеличению степени кристалличности целлюлозы и изменению ее надмолекулярной структуры.

В 5 главе представлена комплексная оценка свойств модифицированных материалов. Исследованы: физико-механические свойства и гидрофобность: показано значительное снижение водопоглощения и улучшение гидрофобных

свойств; биостойкость: подтверждено полное подавление роста плесневых и деструктурирующих грибов (0 баллов по ГОСТ) для ряда составов; термическая стойкость: проанализированы процессы пиролиза, показано повышение температуры начала разложения и снижение скорости окисления, для БАС установлен сдвиг температурного максимума окисления на 35 °С; адгезия: изучено влияние модификации на сцепление лакокрасочных материалов с древесиной; токсичность: проведена оценка безопасности разработанных составов. Сделаны выводы о высокой эффективности ЭОС как средства комплексной защиты.

Глава 6 посвящена практическому применению полученных результатов (гл. 3–5) для создания композиционных теплоизоляционных материалов на основе недревесного растительного сырья – инвазивного растения борщевика Сосновского. Описано модифицирование этого сырья моноэтаноламинборатом (МЭАБ). Проведен анализ совместимости модифицированного растительного сырья с различными полимерными связующими (ПУ, ПВА, казеин) на основе расчета параметров растворимости. Разработаны составы биостойких теплоизоляционных материалов (ТИМ), которые характеризуются низкой теплопроводностью ($\lambda=0,055 \text{ Вт/(м}\cdot\text{°C)}$), удовлетворительной прочностью и повышенной термической стойкостью.

В заключительной 7 главе обобщаются технологические аспекты внедрения разработок. Представлены технологические схемы получения защитных составов («Фоскос», «Ксилостат», «АФБ» и др.) и особенности их нанесения. Описана модернизация технологии производства теплоизоляционных материалов на основе модифицированного борщевика. Проведено технико-экономическое обоснование, показавшее увеличение срока службы материалов и снижение затрат на обслуживание. Приведены данные по апробации и внедрению результатов на реальных объектах (включая реставрацию памятников архитектуры) и в учебный процесс. Отмечена финансовая поддержка исследований.

Таким образом, диссертация Степиной И.В. представляет собой завершенное, логически выстроенное исследование, выполненное на высоком научном уровне. Структура работы (введение, 7 глав, заключение, список литературы и приложения) полностью соответствует цели и задачам. Объем работы (620 стр., 100 таблиц, 145 рисунков) свидетельствует о масштабности проведенных исследований. Содержание автореферата полностью отражает основные результаты диссертации.

К достоинствам работы относятся:

- широкий спектр исследований – от синтеза новых соединений до создания

готовых изделий.

- Глубокая интерпретация экспериментальных данных с привлечением современных физико-химических представлений.

- Высокая практическая направленность, подтвержденная актами внедрения.

- Четкость формулировок научных положений и выводов.

Замечания и вопросы:

1. Не противоречит ли заявляемая экологичность концепции «зелёного» строительства (раздел 2.1) потенциальной способности модификаторов вымываться из древесины в процессе эксплуатации и загрязнять окружающую среду? Как в теоретическом обосновании решается проблема фиксации ЭОС на поверхности?

2. При анализе проблем использования лигноцеллюлозного сырья (раздел 2.3) перечислены различные ограничения. Какие именно из этих проблем принципиально решаются за счёт модифицирования ЭОС, а какие остаются вне зоны действия предложенного подхода и требуют иных технологических решений?

3. При оценке долговечности модифицированных ЛЦСМ по уравнению Журкова автор использует энергию активации терморазложения. Однако для прогнозирования срока службы в реальных условиях следовало бы также учитывать влияние влажности и биологических факторов, что не отражено в модели. Как учитывалось влияние этих факторов?

4. В работе отсутствуют данные о сравнительной эффективности предложенных составов в условиях различных климатических зон (влажный тропический, морской и др.), что могло бы расширить область применения.

5. Учитывая, что на рынке существуют эффективные огнебиозащитные составы на основе четвертичных аммониевых солей, гуанидинов и фосфорных кислот, в чем принципиальное преимущество элементоорганических систем, кроме «малотоксичности»? Есть ли у них недостатки (например, более высокая стоимость, сложность нанесения)?

6. Желательно было бы более подробно описать экономическую эффективность производства теплоизоляционных материалов на основе борщевика по сравнению с традиционными утеплителями (минеральная вата, пенопласт).

Указанные замечания не снижают общей высокой оценки работы и носят дискуссионный характер.

Аннотация соответствует содержанию диссертации, все основные положения, выводы и практические результаты в ней отражены. Структура аннотации логична, приведены необходимые таблицы и рисунки, иллюстрирующие ключе-

вые зависимости.

Диссертация и автореферат по структуре и оформлению в целом соответствуют требованиям ГОСТ Р 7.0.11-2011. Имеются мелкие технические недочеты, которые не являются существенными.

Диссертация Степиной И.В. полностью соответствует **пункту 10** Положения о присуждении ученых степеней, поскольку 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 – создана новая концепция комплексного модифицирования ЛЦСМ, раскрыты физико-химические механизмы взаимодействия ЭОС с компонентами ЛУК, установлены новые кинетические закономерности.

Работа Степиной И.В. соответствует **пункту 11** Положения о присуждении ученых степеней, так как содержит решение научной проблемы, имеющей важное хозяйственное значение: повышение долговечности, био- и огнестойкости строительных материалов на основе возобновляемого сырья, утилизация инвазивных растений, разработка экологически безопасных защитных средств, что вносит значительный вклад в развитие строительной индустрии и достижение целей устойчивого развития. Положения **пункта 14** соблюдены: все заимствования имеют ссылки на первоисточники, а основные научные результаты получены лично автором и опубликованы в рецензируемых изданиях.

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 решена важная научная проблема создания эффективных и экологически безопасных защитных средств для ЛЦСМ, разработаны технологии их применения, а также предложены новые композиционные материалы на основе модифицированного недревесного растительного сырья, что имеет существенное значение для устойчивого развития строительной отрасли.

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.

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

Официальный оппонент:

Доктор технических наук по специальности 05.23.05 - Строительные материалы и изделия, доцент, старший научный сотрудник, научно-исследовательская лаборатория пробоподготовки и встречного синтеза, Федеральное государственное казенное военное образовательное учреждение высшего образования «Военная академия радиационной, химической и биологической защиты имени Маршала Советского Союза С.К. Тимошенко (г. Кострома)» Министерства обороны Российской Федерации

Сусоева

Сусоева Ирина Вячеславовна

«23» июля 2026 г.

Личную подпись старшего научного сотрудника Сусоевой И.В. заверяю.
Начальник отдела кадров Военной академии РХБ защиты А.А. Изотенков

« 23 » июля 2026 г.

Федеральное государственное казенное военное образовательное учреждение высшего образования «Военная академия радиационной, химической и биологической защиты им. Маршала Советского Союза С.К. Тимошенко (г. Кострома)» Министерства обороны Российской Федерации

156015, г. Кострома, ул. Горького, 16.

Телефон: 8-915-903-8670,

E-mail: i.susoeva@yandex.ru

