

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор по стратегическому развитию и науке

ФГАОУ ВО «Северный (Арктический)

федеральный университет

имени М.В. Ломоносова»

Д.т.н., доцент

Марьяндышев П. А.

2026 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»

на диссертационную работу Степиной Ирины Васильевны
«Физико-химические основы модифицирования лигноцеллюлозных строительных материалов элементоорганическими соединениями»,
представленную на соискание ученой степени доктора технических наук
по специальности 2.1.5. Строительные материалы и изделия

Актуальность темы диссертационного исследования

Диссертационная работа Степиной И.В. направлена на повышение эксплуатационной стойкости лигноцеллюлозных строительных материалов (ЛЦСМ), которые в силу своей природной структуры обладают низкой био-, термо- и водостойкостью. В условиях реализации стратегии декарбонизации и устойчивого развития строительной отрасли, задача перехода к «зеленым» технологиям с использованием возобновляемого сырья приобретает государственное значение. Работа обладает высокой актуальностью, так как предлагает научно обоснованный переход от эмпирического подбора антисептиков и антипиренов к целенаправленному молекулярному дизайну поверхности ЛЦСМ с применением элементоорганических соединений (ЭОС). Особую значимость работе придает исследование инвазивного сырья (борщевика Сосновского) в качестве источника сырья для производства биостойких теплоизоляционных материалов.

Значимость полученных автором диссертации результатов для развития соответствующей отрасли науки. Диссертационное исследование Степиной И.В. вносит фундаментальный вклад в развитие строительного материаловедения, а также смежных наук – химии древесины и технологии переработки возобновляемой биомассы. Совокупность полученных результатов формирует новое научное направление – физико-химический дизайн поверхности лигноцеллюлозных материалов с помощью элементоорганических соединений. Это обеспечивает переход от эмпирического подбора защитных составов к целенаправленному молекулярному конструированию материалов с прогнозируемыми эксплуатационными характеристиками.

Значимость для науки конкретизируется в следующих достижениях.

1. Впервые обоснована и экспериментально подтверждена система из пяти принципов управления процессами модифицирования лигноцеллюлозных материалов элементоорганическими соединениями (направленное химическое взаимодействие, гидролитическая устойчивость, функциональность, управление полярностью и смачиваемостью, экологичность и технологичность). Эта система закладывает методологию проектирования защитных средств нового поколения и составляет теоретический базис для раздела «химическое модифицирование древесины» в строительном материаловедении.

2. Выявлен полихронный характер реакций силилирования целлюлозы и древесины, количественно охарактеризован эффект предварительного фосфорилирования (снижение энергии активации силилирования в 1,5–10 раз). Эти результаты углубляют теорию реакционной способности природных биополимеров и могут служить основой для расчёта технологических режимов обработки.

3. Доказано, что за счёт образования гидролитически устойчивых координационных связей $B \leftarrow N$ происходит увеличение степени кристалличности целлюлозной матрицы без нарушения её макроструктуры. Это вносит принципиально новые представления о возможности повышения эксплуатационной стойкости древесины при сохранении её природной архитектуры и открывает перспективы для создания материалов с уникальным комплексом свойств.

4. Предложена феноменологическая модель деградации древесины во времени и обосновано использование энергии активации терморазложения как интегрального параметра термостойкости. На этой базе с применением уравнения Журкова впервые выполнено количественное прогнозирование увеличения срока службы модифицированных конструкций (в 1,4 раза), что развивает научные подходы к оценке долговечности строительных материалов.

5. С помощью расчёта параметров растворимости и межфазной энергии научно обоснован и экспериментально подтверждён выбор оптимальных пар «модифицированное сырьё – полимер», что вносит вклад в теорию адгезии применительно к композитам на основе целлюлозных наполнителей и создаёт инструментарий для инжиниринга «зелёных» теплоизоляционных материалов.

6. Впервые синтезирован и всесторонне исследован ряд борзотных аминокомплексов, содержащих четырёхвалентный атом бора. Показано, как варьирование органических заместителей (в частности, введение фенильной группы) позволяет управлять эффективной концентрацией модификатора, что создаёт научную платформу для разработки экологически безопасных защитных средств.

В целом, результаты диссертации Степиной И.В. не только решают крупную прикладную проблему повышения надёжности и долговечности строительных конструкций из древесины и растительного сырья, но и обогащают отрасль науки фундаментальными знаниями о химии поверхности лигноцеллюлозных материалов, механизмах их модифицирования и деградации, что будет стимулировать дальнейшие исследования как в области строительного материаловедения, так и в смежных дисциплинах.

Рекомендации по использованию результатов и выводов, приведенных в диссертации. Полученные Степиной И.В. данные могут быть использованы в строительной отрасли следующим образом.

Разработанные защитные составы на основе элементоорганических соединений

(«Фоскос», «Фоскос+», «Ксилостат», «Ксилостат+», «АФБ», «АФБ+») рекомендовать к серийному производству на предприятиях, выпускающих средства огне- и биозащиты древесины. Технические условия и патенты РФ обеспечивают нормативную базу для внедрения.

Технологию двухстадийной обработки древесины фосфор- и кремнийорганическими соединениями, а также технологию «мягкого» модифицирования боразотными соединениями рекомендовать для применения на деревообрабатывающих предприятиях при выпуске конструкционных и отделочных материалов с пролонгированной био-, термо- и водостойкостью.

Технологию производства теплоизоляционных композитов на основе модифицированного недревесного растительного сырья (борщевика Сосновского) и полимерных связующих (полиуретанового, казеинового) рекомендовать к опытно-промышленному внедрению на заводах теплоизоляционных материалов как эффективный способ утилизации инвазивной биомассы и получения экологичных «зеленых» утеплителей с низкой теплопроводностью ($\lambda = 0,055 \text{ Вт/(м} \cdot ^\circ\text{С)}$) и высокой биостойкостью (100%).

Рекомендации для проектных, строительных и реставрационных организаций.

При реставрации объектов культурного наследия и защите современных деревянных конструкций применять состав «Фоскос» для защиты от биокоррозии в условиях повышенной влажности.

Для обеспечения комплексной защиты (биостойкость + огнезащита) использовать составы «Ксилостат» и «АФБ» с поверхностным нанесением на элементы чердачных помещений, стропильных систем и наружных конструкций.

В качестве критериев эффективности и долговечности защитных средств рекомендовать оценку энергии активации терморазложения и прогнозирование срока службы по уравнению Журкова, что позволяет уже на стадии лабораторных испытаний отбраковывать неэффективные рецепты.

Рекомендации для образовательных учреждений высшего образования.

Материалы диссертации, включая концепцию пяти принципов модифицирования и кинетические модели, рекомендовать для включения в учебные курсы по строительному материаловедению, химии древесины и технологии композиционных материалов для бакалавриата, магистратуры и аспирантуры.

Разработанные методики оценки совместимости модифицированного сырья с полимерными связующими на основе параметров растворимости использовать в лабораторных практикумах и курсовом проектировании.

Перспективные направления дальнейших исследований.

Адаптация разработанных принципов и технологий к более широкому кругу лигноцеллюлозного сырья: отходам сельского хозяйства (солома, косяра, лузга), быстрорастущим энергетическим культурам.

Углубление физико-химического понимания процессов модифицирования с привлечением методов молекулярного моделирования для прогнозирования реакционной способности новых ЭОС.

Проведение полномасштабных натурных испытаний и оценки жизненного цикла

разработанных материалов и конструкций на их основе для подтверждения экологических преимуществ.

Изложенные рекомендации подчеркивают высокую практическую ценность и существенный задел для дальнейшего развития научного направления, созданного автором диссертации.

Цель работы и степень обоснованности научных положений. В диссертационной работе Степиной И.В. сформулирована и успешно достигнута **цель** – разработка физико-химических основ модифицирования лигноцеллюлозных строительных материалов элементоорганическими соединениями для создания «зеленых» композитов с пролонгированными защитными свойствами, а именно с повышенной биостойкостью, термостойкостью и гидрофобностью.

Поставленная цель полностью соответствует заявленной научной проблеме – отсутствию систематизированных принципов управления химическим составом и свойствами лигноцеллюлозных материалов при их обработке ЭОС, а также паспорту специальности 2.1.5. Строительные материалы и изделия.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций оценивается как высокая, что подтверждается следующими факторами.

- Методологической базой, сочетающей фундаментальные положения строительного материаловедения, физической и органической химии, физико-химии полимеров. Исследование выполнено с применением комплекса современных высокоточных методов анализа (ИК-спектроскопия, РФЭС, ЯМР, РСА, РЭМ, ДСК/ТГА), что обеспечивает взаимодополняющую и непротиворечивую информацию о составе, структуре и свойствах материалов.

- Репрезентативностью экспериментальных данных, полученных на большом объеме образцов с использованием метрологически аттестованного оборудования, стандартизированных методик и процедур статистической обработки, гарантирующих достоверность и воспроизводимость результатов.

- Системным характером исследования, охватывающего полный цикл: от теоретического обоснования и формулировки принципов – через синтез модификаторов, кинетические и структурные исследования – к оценке эксплуатационных характеристик, разработке технологий, технико-экономическому обоснованию и промышленному внедрению.

- Апробацией и публикациями: основные результаты доложены более чем на 20 представительных международных и всероссийских конференциях; по теме диссертации опубликовано 87 работ, включая 42 статьи в журналах из «Белого списка», статьи Q1 и Q2 (Web of Science), получено 4 патента РФ.

- Внедрением: разработанные составы и технологии прошли опытно-промышленную проверку и внедрены на ряде предприятий (ООО «Технобалт Ltd», АО «Апрелевский завод теплоизделий»), а также применены при реставрации объектов культурного наследия (музей-усадьба «Мураново», музей архитектуры им. А.В. Щусева, Свято-Троицкая Сергиева Лавра), что подтверждено соответствующими актами.

- Соответствием фундаментальных результатов прикладным задачам: разработанная на основе кинетических и термодинамических параметров модель деградации и про-

гноза долговечности верифицирована климатическими испытаниями; расчётное увеличение срока службы материалов согласуется с результатами ускоренных испытаний.

Таким образом, сформулированные в диссертации научные положения, выводы и рекомендации являются всесторонне обоснованными, что свидетельствует о зрелости автора как учёного и высокой достоверности полученных результатов.

Научная новизна работы

1. 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.

2. 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.

3. 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, ТИГ (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).

4. 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.

5. Установлены закономерности влияния модифицирования ЭОС на эксплуатационные свойства ЛДСМ: 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).

6. Установлено, что введение фенильного заместителя в состав БАС приводит к снижению рабочей концентрации модификатора. Состав с 10%-ной концентрацией моноэтанолламин(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 диэтанолламин(НВ)боратов (МЭАБ/ДЭАБ соответственно), необходимы составы с 50% концентрацией.

7. 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 моноэтанолламин(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.

Достоверность результатов подтверждается большим объемом экспериментальных данных, применением арсенала современных методов анализа (РФЭС, ЯМР, РСА, ДСК/ТГА), а также успешным внедрением разработок на объектах культурного наследия и в промышленных условиях.

Анализ содержания диссертации. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы из 631 источника и семи приложений. Объем работы (620 страниц) и её структура отражают системный подход автора: от анализа состояния вопроса и теоретического обоснования – к экспериментальным исследованиям, разработке технологий, технико-экономическому обоснованию и внедрению. Логика изложения строго подчинена решению поставленных задач.

Глава 1. Состояние вопроса. Выполнен глубокий аналитический обзор, охватывающий условия эксплуатации деревянных конструкций, развитие научных направлений, методы модифицирования и современные модификаторы. Автор убедительно показы-

васт, что ключевым пробелом является отсутствие систематизированных физико-химических принципов подбора и оценки эффективности ЭОС для комплексной защиты ЛЦСМ. Глава служит полноценным обоснованием цели и задач работы.

Глава 2. Теоретические основы повышения эксплуатационной стойкости ЛЦСМ за счёт модифицирования ЭОС. Наиболее важным результатом главы является формулировка пяти принципов концепции управления модифицированием (направленного химического взаимодействия, гидролитической устойчивости, функциональности, управления полярностью и экологичности). Проведён анализ нормативной базы, проблем использования лигноцеллюлозного сырья и механизмов деградации древесины во времени. Обоснован выбор классов ЭОС (ФОС, КОС, БАС) как модификаторов, способных формировать стабильный полифункциональный барьерный слой.

Глава 3. Модифицирование ЛЦСМ фосфор- и кремнийорганическими соединениями. Представлены результаты детального кинетического исследования силилирования целлюлозы и древесины. Доказан синергетический эффект предварительного фосфорилирования, впервые проведён расчёт энергии активации процессов. Раздел 3.4 логично завершает главу прогнозированием долговечности по термодинамическим и кинетическим параметрам терморазложения.

Глава 4. Модифицирование ЛЦСМ боразотными соединениями. Синтезированы новые боразотные аминокомплексы, изучено их строение методами ЯМР и ИК-спектроскопии. Наиболее ценной частью главы является доказательство механизма «мягкого» интеркристаллитного модифицирования целлюлозы, сопровождающегося увеличением степени кристалличности и формированием гидролитически устойчивых координационных связей В←N. Показано влияние фенильного заместителя на эффективность защиты.

Глава 5. Эксплуатационная стойкость модифицированных ЭОС ЛЦСМ. Проведён комплекс испытаний физико-механических свойств, гидрофобности, грибостойкости, огнезащитной эффективности и термической стойкости. Результаты пиролиза и термогравиметрии доказывают, что разработанные составы (особенно двухстадийная обработка ДМФ+ПЭГС) повышают энергию активации терморазложения практически в 2 раза и обеспечивают II группу огнезащитной эффективности по ГОСТ Р 53292-2009. Раздел 5.5 о повышении адгезии ЛКМ к модифицированной БАС древесине и раздел 5.6 о токсичности БАС демонстрируют комплексный подход к оценке безопасности и технологичности материалов.

Глава 6. Композиционные материалы на основе модифицированного недревесного лигноцеллюлозного сырья. Решена задача создания «зелёных» теплоизоляционных материалов с использованием борщевика Сосновского. Обоснован выбор оптимальных пар «модифицированное сырьё – связующее» на основе расчёта параметров растворимости, что является примером успешного применения физико-химического подхода к инжинирингу композитов. Получены материалы с теплопроводностью 0,055 Вт/(м·°С), высокой биостойкостью и удовлетворительной прочностью.

Глава 7. Модернизация и технико-экономическое обоснование технологий. Разработаны технологические схемы получения защитных составов «Фоскос», «Ксилостат», «АФБ» и др., а также технологии производства теплоизоляционных плит. Приведено ТЭО, подтверждающее экономическую целесообразность внедрения, что подкреплено актами производственных испытаний и внедрения на объектах культурного наследия и в

промышленности.

Замечания по диссертационной работе:

1. Один из разработанных принципов – «управление полярностью и смачиваемостью». Насколько он конфликтует с принципом «гидролитической устойчивости» в условиях переменной влажности? Может ли снижение полярности (гидрофобизация) поверхности препятствовать глубокому проникновению водных растворов модификаторов (например, ДМФ, БАС) при последующих стадиях обработки?

2. В 3 главе утверждается, что предварительное фосфорилирование ДМФ создает «реакционноспособный мостик», снижающий энергию активации силилирования. Каков химический состав и строение этого «мостика»? Это фиксируется спектрально? Не является ли снижение энергии активации следствием простого набухания структуры и увеличения доступности реакционных центров, а не образования специфической химической связи?

3. При анализе модифицирования ФОС и КОС автор концентрируется преимущественно на древесине хвойных пород (исторические объекты). Возникает вопрос, как специфика химического строения лигнина лиственных пород или недревесного сырья (солома, костра) влияет на кинетику и эффективность предложенной двухстадийной обработки.

4. Автором разработаны теплоизоляционные материалы на основе инвазивного растения – борщевика Сосновского, модифицированного БАС и полимерного связующего. Чем обоснован выбор связующего? Не является ли казеиновый клей менее стабильным и более подверженным биопоражению, что нивелирует эффект от модификации сырья, особенно в условиях повышенной влажности?

5. В чем заключается преимущество разработанных защитных составов на основе боразотных соединений от составов на основе фосфор- и кремнийорганических соединений? Перечислите технологические особенности производства и применения тех и других.

Заключение

Несмотря на высказанные замечания, диссертационная работа Степиной Ирины Васильевны является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена крупная научная проблема разработки физико-химических основ модифицирования лигноцеллюлозных материалов элементоорганическими соединениями, имеющая важное значение для строительной отрасли страны. Работа полностью соответствует требованиям п.п. 9–11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней» от 24 сентября 2013 г. № 842, утвержденном Постановлением правительства РФ (в действующей редакции), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.1.5. Строительные материалы и изделия.

Заведующий кафедрой строительных материалов, инженерных конструкций, доктор технических наук (по специальности 2.1.5. Строительные материалы и изделия), доцент

Thomas

Фролова
Мария Аркадьевна

«3» сентября 2026 г.

Полное название: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»

Адрес: 163002, Архангельская область, г. Архангельск, Набережная Северной Двины, д. 17.

E-mail: rector@narfu.ru

Сайт: <https://narfu.ru/>



Личную подпись Фроловой М.А.
 заверяю: ученый секретарь ученого совета САФУ
Рамс Е.Б. Раменская
 3 " сентября 2026г.