

*В диссертационный совет Д 212.144.06 при
федеральном государственном бюджетном
образовательном учреждении высшего
образования*

*«Российский государственный университет
имени А.Н.Косыгина (Технологии. Дизайн.
Искусство.)»*

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

**на диссертационную работу Анны Евгеньевны Третьяковой
«Разработка научных основ и экологичной технологии колорирования
текстильных материалов из природных волокон», представленную
на соискание ученой степени доктора технических наук по специаль-
ности 05.19.02: Технология и первичная обработка текстильных
материалов и сырья**

Диссертационная работа выполнена на кафедре реставрации и химической обработки материалов в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский государственный университет имени А.Н.Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство.)»

Актуальность темы диссертационного исследования. Одной из наиболее актуальных проблем современности является снижение экологической нагрузки на окружающую среду. В этом отношении к сложностям, возникающим при производственной деятельности текстильно-отделочных предприятий, относятся, прежде всего, сбросы загрязненных сточных вод, содержащих красители и другие токсичные вещества, газообразные выбросы в атмосферу, а также возможность нахождения подобных веществ на текстильных материалах и изделиях. С учетом строгой регламентации международных стандартов безопасности и качества текстильной продукции, необходим поиск и разработка экологически адаптированных технологий колорирования и отделки текстиля, чему и посвящена диссертационная работа А.Е.Третьяковой.

Данная работа обращена к текстильным материалам из природных (хлопок, лен, шерсть, шелк) волокон, изделия из которых в настоящее время имеют повышенную востребованность в силу высокого уровня потребительских свойств и комфортности. Это обстоятельство также свидетельствует об актуальности, разрабатываемого автором, научно-технологического направления.

Нельзя не отметить ряд перспективных задач, решаемых соискателем

путем использования новых подходов и интенсифицирующих систем (комплексообразующих катионов металлов, комплексонов, редокс-систем, поликарбоновых кислот и их композиций, катализаторов и природных красителей) в процессах колорирования и отделки текстильных материалов из природных волокон. Среди этих задач необходимо выделить: повышение окрашиваемости (снижение десорбции красителя), исключение применения токсичных соединений хрома, создание совмещенной технологии колорирования и бесформальдегидной заключительной отделки, снижение экологической нагрузки на окружающую среду.

Вместе с тем, такие актуальные и инновационные технологические решения автора могут получить более полную оценку лишь при условии расширенного применения на текстильных предприятиях, но выполнение данного условия в настоящее время достаточно затруднительно.

Актуальность разработанного автором направления могла бы быть обоснована более убедительно при наличии информации о том по каким программам (планам, грантам и т.п.) выполнялась диссертационная работа.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций. Автор диссертационной работы достаточно корректно использует известные научные положения и современные методы, принятые в области химической технологии волокнистых материалов, неорганической, органической и физической химии, при получении и объяснении результатов с последующей обоснованной формулировкой выводов и рекомендаций на базе всестороннего и глубокого анализа свойств катионов металлов и комплексообразующих соединений, процессов и закономерностей модификации природных волокон, влияния поликарбоновых кислот и редокс-систем на процессы колорирования и отделки текстильных материалов.

Обоснованность научных положений и выводов по работе не вызывает сомнений, так как базируется на классических законах физико-химии, термодинамики, комплексообразования с участием катионов металлов и фундаментальных положениях теорий крашения, печати и заключительной отделки волокнистых материалов. Обоснованность положений, выводов и рекомендаций в работе А.Е.Третьяковой подтверждается также широким спектром экспериментальных исследований, выполненных с применением современных методов и приборной техники.

Достоверность и научная новизна результатов, полученных в диссертационной работе, обеспечивается использованием разнообразных методов проведения эксперимента и обработки полученных данных, включая применение адсорбционной и ИК-спектроскопии, методов термического, рентгено-структурного анализа, атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии, определения и расчета термодинамических и кинетических параметров изучаемых явлений и процессов, математического планирования эксперимента и др.

Использованные автором методы и приборы характеризуются необходимой степенью точности и позволили получить достоверные и воспроизводимые результаты.

Опираясь на базовые теоретические представления о структуре и свойствах катионов металлов, комплексообразующих соединений, поликарбоновых кислот, комплексонов, природных красителей и волокон, сущности физико-химических процессов, лежащих в основе целенаправленной модификации волокон и полимерных материалов с целью повышения эффективности их колорирования и отделки, автор диссертации достигает высокого уровня достоверности полученных результатов и подтверждает эффективность разработанных технологических процессов, имеющих повышенную степень экологической безопасности.

Главным научным результатом в диссертационной работе А.Е.Третьяковой является теоретическое обоснование и раскрытие механизмов действия системы «краситель-металл-волокно», а также бифункциональных и полидентантных комплексонов, поликарбоновых кислот и природных красителей, обеспечивающих повышение качества колорирования и заключительной отделки текстильных материалов из природных волокон при реализации созданных автором технологий.

При более детальном рассмотрении некоторых положений, характеризующих **научную новизну** выполненного исследования, можно выделить следующие позиции:

- формирование на волокне некомпланарной системы «краситель-металл-волокно» повышает окрашиваемость субстрата и изменяет его пространственную структуру с улучшением физико-механических показателей;
- выявлен «сшивающий механизм» действия катионов металлов, комплексонов и поликарбоновых кислот по отношению к гидрофильным природным волокнам, который, в частности, объясняет снижение сминаемости материалов из целлюлозных волокон;
- применение поликарбоновых кислот, образующих сложноэфирные межмолекулярные связи в структуре целлюлозного волокна позволяет реализовать совмещенный способ колорирования и малосминаемой отделки хлопчатобумажных и льняных тканей с исключением выделения токсичного формальдегида;
- раскрыта взаимосвязь между строением молекул красителей и поликарбоновых кислот и результатами колорирования и отделки текстильных материалов. С сорбционно-диффузионных позиций обоснована повышенная устойчивость формируемых окрасок, предложена сорбционная модель крашения целлюлозных волокон в присутствии поликарбоновых кислот;
- показана целесообразность введения в красильную ванну катионов s, p и d-металлов при крашении природными красителями в присутствии редокс-систем с исключением токсичного хрома и сохранением естественных цвето

вых параметров окрасок. Отмечена роль стехиометрического фактора, влияющего на скорость крашения природными красителями.

Указанные позиции отличаются новизной и защищены патентом РФ.

Значимость для науки и практики полученных автором результатов и возможности их использования. Автором диссертационного исследования внесен заметный вклад в дальнейшее развитие теории и практики химической технологии текстильных материалов на основе природных волокон.

Основные теоретические позиции, касающиеся механизмов интенсифицирующего действия катионов металлов, комплексообразующих и карбоксилсодержащих соединений по отношению к процессам крашения, печатания и заключительной отделки материалов из целлюлозных и белковых волокон, а также практические рекомендации, изложенные автором в диссертационной работе, могут служить методологической базой для дальнейшего совершенствования и внедрения прогрессивных отделочных технологий с целью повышения качества текстильной продукции и улучшения показателей ресурсосбережения и экологической безопасности текстильно-отделочных предприятий.

Практическая значимость результатов диссертационной работы А.Е.Третьяковой достаточно очевидна. Автором разработаны новые технологии колорирования и заключительной отделки (главным образом, несминаемой) хлопчатобумажных, льняных, шерстяных и шелковых материалов, обеспечивающие получение более интенсивных и устойчивых окрасок различными классами красителей за счет применения катионов щелочноземельных, редкоземельных и переходных металлов. При этом полностью исключается применение токсичных соединений хрома и, соответственно, их поступление в сточные воды.. Применение поликарбоновых кислот и комплексонов позволяет выстроить совмещенные ресурсосберегающие технологии крашения и малосминаемой отделки хлопчатобумажных и льняных тканей с улучшением качества окрасок, показателей сминаемости, мягкости грифа и прочности обработанных тканей. Важно отметить, что при этом решается известная и острая «проблема формальдегида» существующая при применении традиционных отделочных препаратов на основе N-метилольных соединений. Представляет интерес и технология росписи тканей в технике холодного батика, расширяющая возможности художественно-колористического оформления текстиля.

Крупным достижением автора является создание способов крашения с использованием природных красителей с беспротравными экологически безопасными агентами (редокс-системами), что позволило расширить цветовую гамму окрасок с сохранением их естественных оттенков и высоких показателей устойчивости к свету и другим внешним воздействиям.

Результаты диссертационной работы автор рекомендует к использованию в учебном процессе при подготовке специалистов по ряду направлений обучения. Вместе с тем, в работе нет документального подтверждения проведения производственных испытаний и внедрения разработанных технологий, которое в рамках докторской диссертации должно иметь место.

В целом, с ориентацией на развитие отечественной текстильной промышленности, можно сказать, что авторские научные и прикладные аспекты, отраженные в рассматриваемой диссертации, имеют направления эффективного потенциально-расширенного применения в сфере науки (текстильная химия и технология), образования и промышленного производства.

Краткий анализ содержания диссертационной работы с оценкой ее достоинств и недостатков

Диссертация А.Е.Третьяковой состоит из введения, пяти глав, выводов и рекомендаций, списка информационных источников (305 наименований), содержит 173 рис. и 74 табл. Общий объем диссертации составляет 413 с.

В целом, структура диссертации имеет традиционный характер и соответствует существующим требованиям.

Во введении к диссертации соискатель раскрывает значимость инновационного развития технологий колорирования и облагораживания текстильных материалов, обеспечивающих выпуск отечественной конкурентоспособной продукции. Здесь же автор формулирует актуальность, цель и задачи диссертационного исследования, отмечает позиции его научной новизны и практической значимости. Представлена информация об апробации результатов работы на конференциях и их освещении в публикациях. Указана структура и объем диссертационной работы.

В первой главе приведены сведения о комплексообразующих соединениях в области химической технологии. Затронуты вопросы модификации целлюлозных волокон применительно к процессам их заключительной отделки (преимущественно формоустойчивой и малосминаемой), осуществлен сравнительный анализ эффективности применения отделочных препаратов различного химического строения, отмечена перспективность использования поликарбоновых кислот, исключаящих выделение токсичного формальдегида и хорошо рассмотрен механизм их взаимодействия с целлюлозным волокном в присутствии катализаторов (фосфатов, боратов, цианидов и др.).

Наряду с этим, автор рассматривает еще одну группу препаратов – комплексонов, способных образовывать структуры с катионами металлов в водных растворах. Соискатель подчеркивает, что комплексоны с различными функциональными группами (ЭДТА, ОФДФ, ИТМФ и др.) позволяют повысить окрашиваемость субстрата водорастворимыми анионными краси-

телями при варьировании концентрации электролитов и амилолитических энзимов.

Исходя из тематики и задач, поставленных в диссертационной работе, автором уделено повышенное внимание обзору строения и свойств редкоземельных, щелочноземельных и переходных металлов и их способности к комплексообразованию, в том числе, с волокнообразующими полимерами и красителями, что можно рассматривать как основу интенсификации сорбционного крашения, а также как направленную модификацию структуры природных волокон (целлюлозы хлопка и льна, кератина шерсти и фиброина шелка) с улучшением свойств материалов на их основе.

В первой главе представлена подробная информация о природных красителях, к которым в последние годы все чаще обращаются специалисты химики-колористы. Отмечено их цветовое разнообразие, приведены классификация и химическое строение таких красителей. Описан механизм взаимодействия природных красителей с протравами, выделены технологические особенности производства природных красителей, а также специфика их практического применения. Такой обстоятельный подход к натуральным красителям со стороны автора вполне оправдан с учетом общепризнанной в настоящее время перспективности их использования.

Несколько странным и не вполне логичным выглядит отсутствие анализа информации первой главы (литературного обзора), на основании которого, обычно, осуществляется постановка задачи экспериментального исследования и определяются его основные этапы.

Также трудно поддается объяснению тот факт, что автор не выделяет в отдельную главу (методическую часть) характеристику объектов и методов исследования, как это принято при составлении структуры диссертации.

Далее в диссертационной работе А.Е.Третьяковой следуют главы 2-5, в которых представлены результаты экспериментальных исследований:

Глава 2: «Исследование комплексообразующей роли металлов в процессах колорирования текстильных материалов»;

Глава 3: «Исследование процессов крашения водорастворимыми красителями в присутствии комплексонов и катионов металлов»;

Глава 4: «Исследование влияния поликарбоновых кислот в процессе крашения целлюлозных волокон прямыми красителями»;

Глава 5: «Процессы комплексообразования в крашении текстильных материалов природными красителями»

Содержание этих глав подчинено главной идее диссертационной работы, а именно, модификации природных волокон и материалов с помощью катионов металлов, комплексонов, поликарбоновых кислот, редокс-систем и др. для повышения эффективности процессов колорирования (в том числе, природными красителями) и отделки с улучшением их экологических характеристик.

Принимая во внимание ограниченный формат отзыва, ниже выделяются только наиболее существенные положительные результаты, полученные автором в рассматриваемых главах диссертационного исследования:

- раскрыта взаимосвязь между электронным строением металлосодержащих комплексов красителей (без атомов хрома) и качеством окраски природных волокон с разработкой на этой основе технологий крашения в присутствии катионов металлов;

- выявлено образование сложных комплексов в системе «краситель-катион металла-волокно» с объяснением механизма их влияния на сродство и диффузию красителей. Доказано, что катионы металлов связывают макромолекулы волокнообразующих полимеров (целлюлоза, фиброин) с повышением их степени кристалличности и механической прочности;

- экспериментально подтверждено участие s,p,d, f-металлов в крашении шерстяных волокон с увеличением их прочности и яркости формируемых окрасок, вследствие изменения компланарности образованных наноразмерных комплексов;

- установлено сшивающее действие катионов металлов по отношению к загустителям и печатным краскам с сохранением необходимой степени их структурированности и тиксотропности, обеспечивающей высокое качество узорчатой расцветки текстиля;

- отмечено, что комплексоны проявляют эффект стехиометрического удерживания красителя на волокне с повышением прочностных показателей окрасок, а также увеличивают устойчивость целлюлозных материалов к смятию и изменению тактильных свойств;

- на основе применения поликарбоновых кислот создана совмещенная технология крашения и несминаемой отделки с исключением выделения формальдегида и повышением колористических показателей окрасок на хлопчатобумажных и льняных материалах. Дана оценка влияния размеров и структуры этих кислот на качество крашения и отделки, доказано, что свободные карбоксильные группы являются дополнительными центрами сорбции красителей и участвуют в образовании сложноэфирных связей;

- определена позитивная роль катионов металлов в крашении текстильных материалов природными красителями. Доказана совместимость природных и синтетических красителей, имеющая значение в процессах реставрации тканей. Разработана беспротравная технология крашения льняных и шелковых материалов природными красителями в присутствии редокс-систем, обеспечивающая получение ярких окрасок с естественным цветовым тоном. Рекомендованы типы и структуры природных красителей для получения более прочных окрасок, среди которых лучшие результаты относятся к хромофорным системам с протяженным компланарным строением (каратиноиды, антрахиноиды, флаваноиды и др.).

В целом, автором разработаны эффективные, экологичные технологии колорирования и отделки текстильных материалов из природных волокон, то

есть достигнута цель диссертационного исследования.

Получение соискателем широкого спектра оригинальных и важных результатов, имеющих теоретическое и прикладное значение, послужило основой создания новых технологий колорирования и отделки волокнистых материалов, которые могут быть реализованы на установленном оборудовании текстильно-отделочных предприятий, а также использоваться для художественно-колористического оформления и реставрации текстиля.

Основные результаты диссертационной работы обобщены в 12 выводах.

Наряду с указанными достоинствами диссертационной работы А.Е.Третьяковой, имеется ряд вопросов и замечаний по ее содержанию и оформлению, которые требуют пояснений и уточнений и могут рассматриваться как недостатки выполненного исследования:

1. Поскольку синтетические волокна содержат функциональные группы идентичные природным, встает вопрос об универсальности разработанных автором технологий. Применимы ли они для колорирования и отделки синтетических текстильных материалов?
2. Во многих случаях изменение свойств исследуемых объектов (накрашиваемость, прочность волокон, вязкость печатных красок и др.) автор непосредственно связывает с количеством электронов на уровнях атомов (ионов) металлов. Это не совсем корректно, правильнее говорить об изменении свойств атомов (или ионов) (например, их способности к комплексообразованию), а затем переходить к объяснению макроэффектов крашения, печатания и заключительной отделки
3. На с. 164 говорится о снижении сродства и диффузии красителя к волокну с уменьшением прочности окрасок и здесь же указывается на повышение их устойчивости на 0.5-2 балла. Как объяснить это противоречие?
4. Сделано заключение о том, что катионы металлов изменяют цветовые характеристики окрасок, что не противоречит известным положениям теории цветности. Было бы желательно иметь информацию как именно меняется цвет в присутствии конкретного катиона металла
5. Как доказано образование дополнительных «мостиков» между макромолекулами кератина шерсти при ее обработке катионами металлов ?
6. При изучении процесса росписи тканей автор не затрагивает вопроса фиксации красителей (запаривание под давлением), а это существенно влияет на колористические и прочностные показатели окрасок. Чем можно объяснить более высокую деструкцию фиброина при росписи шелковых тканей по сравнению с процессом их крашения ?

7. При использовании бифункциональных активных красителей автор оперирует показателем «накрашиваемость». В данном случае целесообразнее использовать показатель «степень ковалентной фиксации», который лучше характеризует эффективность применения активного красителя
8. При исследовании реологических свойств загустителей и печатных красок используется показатель «динамическая устойчивость системы» (ДУС), для определения которого необходимы выпрямленные кривые течения в логарифмических координатах, но они не представлены. Для более полной картины реологического состояния объектов можно было воспользоваться рядом дополнительных показателей («степень структурированности», «степень тиксотропного восстановления структуры», «кинетическая устойчивость системы»). Как уже отмечено, неудачны такие выражения, как «влияние числа электронов на вязкость печатной краски» (с. 196) или «с увеличением числа электронов текучесть печатной краски снижается» и др.
9. Необходимо уточнить: какие пакеты программ использовались при компьютерном моделировании системы « Co^{2+} - прямой краситель-целлюлозное волокно»
10. Следует дать объяснение интересному явлению повышения интенсивности окраски и равномерности распределения красителя в объеме шелкового волокна в присутствии катионов La^{2+} (метод световой микроскопии)
11. Установлено (с. 256), что ионы металла вызывают деструкцию гидратцеллюлозного волокна, а композиция «ион металла+лимонная кислота» его упрочняет. В чем здесь дело ?
12. Чем обоснована необходимость применения смеси поликарбоновых кислот, тем более, что она повышает жесткость обработанной ткани.
13. Желательно пояснить характер влияния восстановителей на процесс крашения природными красителями. Было бы целесообразно указать для каких волокнистых материалов наиболее пригодны те или иные виды таких красителей.
14. Как уже отмечено в отзыве, к недостаткам работы следует отнести отсутствие выделенной методической части и заключения по первой главе диссертации, а также информации и соответствующих документов об испытаниях и внедрении разработанных автором технологий с оценкой их технико-экономической эффективности и степени экологической безопасности
15. В тексте диссертации много ошибок, опечаток, иллюстрационный материал оформлен не в полном соответствии с требованиями, некоторые графические зависимости (рис. 2.16 и др.) носят неоднозначный характер и трудно поддаются трактовке. На с. 166

указано: «..... от содержания щелочноземельных металлов в диапазоне от 20 до 20%» и др.

Соискателю следовало более тщательно и внимательно отнестись к оформлению диссертационной работы.

Несмотря на достаточно большое количество поставленных вопросов и замечаний (в том числе, достаточно существенных), диссертационное исследование, выполненное А.Е.Третьяковой заслуживает положительной оценки в силу своей многогранности, наличия новых, оригинальных подходов и решений к проблеме повышения эффективности отделочных технологий и обеспечения их экологической безопасности.

Общая оценка работы

В целом, диссертационная работа А.Е.Третьяковой базируется на достаточном объеме исходных данных, результатах теоретических и экспериментальных исследований, выполненных на высоком научно-техническом уровне, имеет научную и практическую значимость и представляет собой завершенное исследование.

Автором осуществлен вклад в развитие теории интенсифицированных процессов колорирования и отделки текстильных волокнистых материалов, созданы эффективные экотехнологии крашения, печатания и заключительной отделки текстиля, которые могут представлять интерес для отечественных текстильных фирм и предприятий.

Результаты диссертационного исследования А.Е.Третьяковой нашли отражение в большом числе опубликованных работ (248), включая 36 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ и 14 учебных пособий.

Основные положения работы доложены, обсуждены и получили положительную оценку на очень многих международных и всероссийских конференциях и семинарах, соответствующих профилю текстильной химии и технологии.

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют специальности 05.19.02: «Технология и первичная обработка текстильных материалов и сырья» в пунктах: 15 (физико-химические основы технологических операций обработки текстильных материалов в отделочном производстве), 17 (основные принципы колорирования текстильных изделий), 19 (оптимизация и моделирование технологических процессов изготовления и первичной обработки текстильных материалов и сырья).

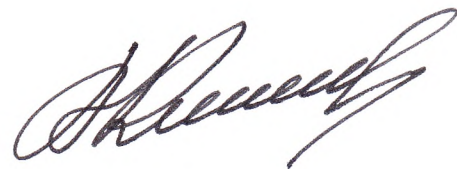
Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы. В нем присутствуют основные позиции, выносимые автором на защиту, которые дают возможность получить цельное представление о научной и практической значимости выполненного диссертационного исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа А.Е.Третьяковой «Разработка научных основ и экологичной технологии колорирования текстильных материалов из природных волокон» соответствует критериям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., так как является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных теоретических и прикладных исследований в области химической технологии текстильных волокнистых материалов с применением современных методов физико-химических исследований, математического планирования и обработки результатов эксперимента автором на базе всесторонней оценки свойств комплексообразующих катионов металлов, комплексонов, поликарбоновых кислот, природных красителей, редокс-систем и катализаторов изложены научно обоснованные технологические решения по созданию эффективных и экологически адаптированных процессов колорирования и заключительной отделки текстильных материалов из натуральных волокон, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие экономики страны, так как их применение позволяет повысить показатели ресурсосбережения и экологической безопасности при работе текстильно-отделочных предприятий, уровень качества и конкурентоспособности отечественной текстильной продукции.

На основании вышеизложенного считаю, что автор диссертационной работы, Анна Евгеньевна Третьякова, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.19.02: «Технология и первичная обработка текстильных материалов и сырья»

**Официальный оппонент, заведующий
кафедрой химической технологии и ди-
зайна текстиля Санкт-Петербургского
государственного университета промыш-
ленных технологий и дизайна, Заслу-
женный деятель науки РФ, доктор тех-
нических наук, профессор**



А.М.Киселев

191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18
СПбГУПТД
Тел/факс: (812) 310 19 30; тел. моб.: 8.921-793-84-00
E-mail: color_textiles@mail.ru

