

В диссертационный совет Д 212.144.06
ФГБОУ ВО «Российский государственный
университет им. А.Н. Косыгина (Технологии.
Дизайн. Искусство)»

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора технических наук,
профессора **Одинцовой Ольги Ивановны**
на диссертационную работу Третьяковой Анны Евгеньевны
на тему «Разработка научных основ и экологичной технологии
колорирования текстильных материалов из природных волокон»,
представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по
специальности 05.19.02 «Технология и первичная обработка текстильных
материалов и сырья»

Актуальность темы диссертационного исследования. Одной из наиболее значимых проблем современности является снижение экологической нагрузки на окружающую среду. К числу экологических проблем возникающих на этапе эксплуатации текстильных отделочных предприятий относятся, прежде всего, сбросы сточных вод, содержащие соли хрома, красящие и другие органические вещества в водоемы, выбросы в атмосферу, обращение с опасными химическими веществами, высокое энергопотребление.

В рецензируемой диссертационной работе решается ряд проблем отделочного производства текстильной отрасли, связанных с экологичностью технологии, снижением потребления химических реагентов и воды, энергосбережением, а также использованием возобновляемых природных ресурсов для повышения качества готовой текстильной продукции. В совокупности это все может удовлетворять возрастающему в последние годы экологическому контролю производства с точки зрения окружающей среды и для потребителя с позиции требований к готовой текстильной продукции согласно Экотекс-100.

Преимущества возобновляемых природных ресурсов очевидны: натуральные волокна растительного и животного происхождения обладают высокими гигиеническими свойствами, а также уникальными физико-химическими и физико-механическими свойствами. Исследуемые добавки с комплексобразующими свойствами также можно отнести к природным ресурсам: соли металлов, комплексоны и поликарбоновые кислоты. Предложены параметры экологичной бесформальдегидной технологии совмещенного крашения и малосминаемой отделки, осуществлено теоретическое обоснование использования комплексобразующих препаратов, их влияние на свойства волокон, получаемой окраски красителями различных классов (прямые, активные и кислотные).

В работе рассмотрен вопрос о более полном уникальном использовании природных красителей, обладающих интересными возможностями изменять цвет с помощью различных протрав и технологических приемов, кроме того, автору удалось решить проблему устойчивости окраски текстильных материалов к стиркам и трению, поскольку природные красители не обладают высокой субстантивностью при экологичности процессов.

В представленной работе научно обоснованы технологические решения в области колорирования и заключительной отделки текстильных материалов из природных волокон, направленные на минимизацию антропогенного воздействия предприятий текстильной промышленности на окружающую среду, что является чрезвычайно актуальным.

Важной позицией, укрепляющей представление об актуальности диссертационного исследования А.Е. Третьяковой, является то, что разработанные технологии позволяют проводить процессы колорирования при пониженной температуре и с более низким поступлением красителей и токсичных препаратов в сточные воды, что свидетельствует о высоком уровне показателей ресурсосбережения и экологической безопасности.

Структура диссертации: работа состоит из введения, пяти глав, основных выводов и результатов, списка используемых источников из 305 наименований.

Цель работы согласуется с актуальностью решаемой проблемы и заключается в создании научных основ и практических технологий для получения высококачественной конкурентоспособной отечественной текстильной продукции из природных волокон, отвечающей высоким потребительским требованиям, обеспечивающей пониженную нагрузку на экологию окружающей среды с уменьшением затрат на материальные и энергетические ресурсы.

В **первой главе** представлен информационный анализ современной отечественной и зарубежной литературы в области малосминаемой отделки N-метилольными препаратами и органическими поликарбоновыми кислотами, изучен механизм «сшивки» целлюлозы и полисахаридов указанными препаратами в присутствии катализаторов различной природы.

Рассмотрено применение комплексонов в отделочных процессах текстильного производства, в том числе и колорировании. Показано преимущество комплексонов для стабилизации пероксида водорода, что позволяет достигать высокой степени белизны и капиллярности при сохранении прочности текстильного материала. Обоснована целесообразность введения комплексона в красильный раствор.

Достаточно большая часть литературного обзора посвящена процессам комплексообразования с участием катионов металлов (s-, p-, d-, f-металлы), , показаны хелатирующие свойства металлов по отношению к молекулам различных красителей. Отмечены пути модификации свойств природных волокнообразующих полимеров с помощью катионов металлов.

Собраны классификационные признаки природных красителей, изучены возможности их экстрагирования и применения в крашении текстильных материалов, приведены пути преодоления недостатков природных красителей.

Вторая глава посвящена комплексообразующей роли металлов в процессах крашения и печати текстильных материалов из природных волокон. Автором показано, что введение металлов в красильную ванну водорастворимых красителей (прямых, активных, кислотных и хромовых) обеспечивает рост интенсивности окраски и повышение ее стойкости к физико-химическим обработкам. Проведен анализ влияния природы металлов (радиуса иона, количества электронов на внешней электронной орбитали) на окрашиваемость текстильного материала с целью выявления закономерности воздействия катионов металлов на процессы крашения и результаты колорирования текстильных материалов. Проведенные расчеты скорости диффузии красителей в волокнистый субстрат и сродства красителей к целлюлозе волокна в присутствии поливалентных металлов (Al^{3+} , Zr^{4+} , La^{3+} и Ce^{4+}) показал образование малоподвижных комплексов и решающую роль стехиометрического фактора.

В случае крашения шерсти обосновано преимущество двухстадийной технологии с предварительной обработкой в растворе солей s-, p-, d- и f-металлов перед одностадийной, которое заключается в упрочнении волокнистого материала примерно в 1,7-7,5 раза и резкого повышения окрашиваемости.

Показано преимущество введения ионов металлов в процессы крашения натурального шелка различными классами красителей (прямые, активные и кислотные) по различной технологии (периодическому способу и батику – ручной росписи), которая обеспечивает повышение светостойкости окрашенных образцов.

Введение ионов металлов в печатную краску на основе природного полимера – альгината натрия – оптимизирует реологические показатели, обеспечивающие высокую четкость контуров печатного рисунка и его стойкость к трению и стиркам.

Исследование физико-химического механизма влияния катионов металлов на процессы колорирования различными современными методами анализа (спектральными, атомно-абсорбционным, дифференциально-термическим и термогравиметрическим, рентгеноструктурным, электрохимическим, микроскопии, компьютерного моделирования) позволило автору обосновать образование сложной комплексной системы между катионом металла, молекулами красителя и волокном, причем ион металла выступает в роли «мостика» между участниками комплексообразования (ион металл, краситель и волокно).

Основные результаты использования комплексонов в процессах крашения представлены в **третьей главе**. Показано, что введение комплексонов в красильную ванну совместно с катионами металлов приводит как к образованию более ярких комплексов с молекулой

красителя, так и к увеличению устойчивости целлюлозного материала к сминающей нагрузке. Автором выдвигается предположение, что комплексоны, имеющие гидроксильные и карбоксильные группы способны образовывать с ОН-группами целлюлозного волокна простые и сложные эфирные связи с последующей модификацией надмолекулярной структуры, сопровождающейся межмолекулярной сшивкой макромолекул.

В **четвертой главе** выделена еще одна группа полидентатных соединений – поликарбоновых кислот, которые позволили разработать совмещенную технологию крашения и бесформальдегидной малосминаемой отделки. Осуществлен анализ совместимости различных поликарбоновых кислот и катализаторов этерификации целлюлозы, а также ряда красителей, что позволило автору предложить термофиксационную одностадийную технологию колорирования и бесформальдегидной малосминаемой отделки хлопчатобумажных и льняных тканей с использованием прямых или активных красителей. Показано, что введение поликарбоновых кислот обеспечивает повышенную прочность текстильного материала по сравнению с традиционной отделкой N-метилольными препаратами с одновременным приданием в ряде случаев достаточно упругого грифа. Применение поликарбоновых кислот обосновано с точки зрения Экотекс-100 и санитарных норм, предъявляемых к сточным водам.

Процессы комплексообразования в крашении природными красителями текстильных материалов изучены в **пятой главе**. Поскольку субстантивность природного красителя является главной проблемой, то предложен следующий подход к ее решению: замена токсичного хрома на более «мягкие» металлы с точки зрения экологии (Cu^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+}), которые в ряде случаев обеспечивают достаточно прочные окраски. Автором предложено для природных красителей, имеющих карбонильную группу, исключить протравы из технологического процесса, а применять редокс-системы, переводящих природные красители в растворимое состояние (аналог кубовых красителей). Произведен достаточно широкий выбор окислительно-восстановительных реагентов. Разработана технология крашения льняных и шелковых тканей природными красителями по протравному и беспротравному способам.

В заключение диссертации приведены основные выводы и результаты по работе.

Проведенные исследования позволили сформулировать научную новизну диссертационной работы и определить достоверность полученных результатов.

Научная новизна диссертационного исследования.

Наиболее значимым научным результатом работы А.Е. Третьяковой являются новая трактовка механизмов интенсификации крашения текстильных материалов из натуральных волокон при использовании комплексонов и построение на этой основе эффективных технологий колорирования и заключительной отделки.

При более детальном рассмотрении некоторых положений, характеризующих научную новизну выполненного исследования, можно выделить следующее:

- во-первых, автором теоретически обосновано образование комплексов волокна, красителя и катиона металла, обеспечивающих существенное повышение интенсивности окраски за счет формирования некопланарного строения комплексной системы;
- во-вторых, обоснован «сшивающий» механизм действия катионов металлов комплексонов и поликарбоновых кислот в структуре волокон природного происхождения, что обеспечивает высокие показатели малосминаемости текстильных материалов при сохранении гигроскопичности, гигиеничности и воздухопроницаемости;
- в-третьих, впервые доказана возможность совмещения крашения целлюлозных материалов водорастворимыми (прямыми, активными) красителями в присутствии комплексонов или поликарбоновых кислот с малосминаемой отделкой;

Можно также отметить рекомендации автора по введению катионов s-, p- и d-металлов, редокс-систем в красильную ванну природных красителей для исключения из процесса токсичного хрома и получения колористически ценных окрасок с возможным сохранением исходного естественного цветового тона природного сырья.

Данные положения отличаются новизной, защищены патентом РФ на разработанный совмещенный способ крашения и малосминаемой бесформальдегидной отделки хлопчатобумажных тканей.

Достоверность научных положений

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в работе, подтверждается использованием экспериментальных данных, полученных различными методами, сопоставлением полученных результатов с данными, приведенными в работах отечественных и зарубежных исследователей, статистической достоверностью результатов измерений, согласованием экспериментальных и теоретических результатов.

Диссертационная работа Третьяковой А.Е. оригинальна и содержит новые подходы к решению проблемы интенсификации процессов колорирования натуральных текстильных материалов с использованием природных и синтетических красителей, а также совмещению операций заключительной отделки и крашения.

Степень обоснованности научных положений и выводов.

Научные положения и выводы основаны на большом экспериментальном материале. Правильность теоретических выводов подтверждена адекватностью проведенных расчетов и анализов с применением современных методов исследований (спектральных в УФ-, VIS и ИК-областях, ААС, ДТА и ТГА, рентгеноструктурных, электрохимических, микроскопии, компьютерного моделирования).

Представленные в диссертации результаты научных исследований прошли всестороннюю апробацию на российских и международных научных

конференциях, подтверждены публикациями (84 статьи и 14 учебников), 1 патентом РФ на изобретения.

Практическая значимость заключается в разработке экологичных технологий крашения текстильных материалов различного ассортимента из хлопкового, льняного, шерстяного и шелкового волокна в присутствии катионов металлов, комплексонов и поликарбоновых кислот. Это позволяет обеспечить ряд повышения таких качественных показателей как: улучшение колористических параметров окраски, ее стойкости к внешним воздействиям, малосминаемости, прочности текстильного материала к разрывной нагрузке. Предложенные реагенты – поликарбоновые кислоты и катионы металлов, природные красители – являются более безопасными, доступными и постоянно возобновляемыми по ресурсам. Автор доказывает возможность исключения канцерогенных и токсичных солей хрома в процессах крашения шерстяных тканей, что позволит снизить экологическую нагрузку на окружающую среду.

Разработанные совмещенные технологии крашения и заключительной малосминаемой отделки текстильных материалов из целлюлозных волокон с участием поликарбоновых кислот и комплексонов исключают выделение токсичного формальдегида и обеспечивают высокую интенсивность получаемой окраски, устойчивость целлюлозосодержащего материала к смятию с одновременным приданием текстильному материалу эластичного грифа и повышенных прочностных характеристик.

Растущие тенденции запросов к экологическому текстилю приводит к расширению спектра использования природных красителей. Разработанные способы крашения природных волокон природными красителями отличаются от традиционных использованием катионов относительно безопасных металлов и беспротравных редокс-систем, которые могут расширить получаемую цветовую гамму, обеспечить устойчивость получаемой окраски к стиркам и прочность самого волокна.

Следует отметить, что автор не только осуществил серьезный вклад в развитие теории интенсификации крашения текстильных материалов, но и создал эффективные технологии колорирования текстиля, совмещенные с малосминаемой отделкой, реализация которых способствует выпуску конкурентоспособной продукции.

По работе имеются **замечания**:

1. Замечания к литературному обзору: нет анализа научных трудов, опубликованных за последние 10 лет; в первую очередь это касается зарубежных публикаций. Кроме того, в литературном обзоре нет ссылок на работы сотрудников каф. ХТВМ ИГХТУ профессора Л.В.Шарниной и профессора И.Б. Блиничевой, в которых оценивается возможность применения комплексообразователей различной химической природы для исключения операции хромирования при крашении белковых волокон. В

частности такие варианты рассматриваются в докторской диссертации Л.В. Шарниной, разработанные технологии защищены патентами.

2. Стр. 154, рис 2.3 –показано влияние добавок Co^{2+} на к/с окрашенной ткани, однако в тексте идет обсуждение (и в подписи к рисунку) влияния катионов кобальта на диффузию прямого алого в волокно.

3. Стр.155, Автор, описывая влияние катионов металлов на интенсивность окраски хлопчатобумажной ткани активным желтым 2 КТ, не приводит результатов крашения (dk/k,%) без введения ионов металлов, что затрудняет понимание материала диссертации. Подобное замечание можно сделать и к рис.2.19, стр.181.

4. Стр.158,рис.2.7. Подпись под рис. не соответствует приведенным данным. «Влияние содержания катионов поливалентных металлов на прочностные свойства хлопчатобумажной ткани», а приведено влияние размеров катионов поливалентных металлов на прочностные свойства хлопчатобумажной ткани.

5. Стр.161, Введение катионов поливалентных металлов замедляет диффузию прямого зеленого ЖХ в волокно, вместе с тем возрастает интенсивность окраски по сравнению с эталонным образцом, для более полного выявления причин такого влияния необходимо было изучить срезы окрашенных целлюлозных волокон.

6. Стр. 164-165, Необходимо было привести цветовой тон образцов, окрашенных в присутствии катионов металлов прямыми красителями, так как известно, что при их использовании зачастую происходит резкое изменение цветового тона целлюлозного материала.

7. Стр. 172, Чем объясняется резкое снижение прочности шерстяного волокна при крашении по одностадийному способу кислотным ярко-красным антрахиноновым Н8С?

8. В процессе исследования для различных волокнистых материалов при крашении одним и тем же классом красителей автор применяет различный набор катионов металлов, например при крашении шелка использовали ионы ванадия, марганца, железа, кобальта и меди, а для целлюлозных текстильных материалов помимо этих ионов были использованы $-\text{Al}^{3+}$; $-\text{Ni}^{2+}$; $-\text{Zr}^{4+}$. Чем это объясняется?

9. Является ли перспективным использование солей лантоноидов с экономической точки зрения, так как известно, что стоимость их очень высока?

10. Стр. 191 рис. 2.27. Несколько некорректно название рисунка –Влияние ионов металлов на накрашиваемость в процессах печатания. На интенсивность узорчатой расцветки? Далее по тексту автор также рассуждает о накрашиваемости в процессе печатания текстильных материалов, что не совсем корректно.

11. Стр. 390 вывод № 2: Не ясна роль катиона металла - он является мостиком между красителем и волокном, что, впрочем, известный факт, или между линейными макромолекулами волокнообразующего полимера? При чем степень кристалличности волокна во втором случае может наоборот

падать (и прочность снижаться) именно из-за разрыва связей между макромолекулами и «вклинивания» туда металла. Для более четкого доказательства сшивающего действия ионов металлов на макромолекулы волокна необходимо было провести дополнительные исследования, например, рентгеноструктурный анализ волокнистого полимера.

12. Стр. 390 вывод № 3. Не ясно, каким образом образование комплекса полимера с металлом может влиять на конформацию полимера? Без данных рентгеноструктурного анализа это сложно утверждать.

13. При использовании комплексообразователей в процессах крашения существует проблема, которая ограничивает их практическое применение, и которую подробно освещал в своих работах профессор Г.Е. Кричевский, а именно: сорбция волокнообразующими полимерами ионов металлов происходит достаточно быстро и обычно они прочно фиксируются волокном. При взаимодействии с ними теряют подвижность в волокне и способность мигрировать молекулы красителя, что мешает выравниванию окраски. Практически при этом получают окраски с высокой прочностью и интенсивностью, но крайне неравномерные. В связи с этим необходимо было привести данные по равномерности получаемых окрасок.

Несмотря на значительное количество поставленных вопросов, они не изменяют общего положительного впечатления о диссертационной работе Третьяковой Анны Евгеньевны, а скорее свидетельствуют о ее многогранности и многочисленности оригинальных и интересных подходов и результатов, реализованных и полученных при ее выполнении

Общая оценка диссертационной работы

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

По содержанию представленного материала, его изложению, тщательности и глубине проработки теоретических и прикладных положений в области химической технологии волокнистых материалов она является завершенным трудом, имеющим существенное значение для дальнейшего развития научных основ интенсификации и повышения эффективности технологий колорирования и заключительной отделки текстильных материалов. Результаты диссертационного исследования Третьяковой А.Е нашли отражение в 248 опубликованных работах, включая 36 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Основные положения работы доложены, обсуждены и получили положительную оценку на научных конференциях и семинарах соответствующего профиля.

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют специальности 05.19.02: технология и первичная обработка текстильных материалов и сырья в пунктах 15 (физико-химические основы основных технологических операций обработки текстильных материалов в отделочном

производстве), 17 (основные принципы колорирования текстильных изделий).

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

Заключение

Диссертационная работа Третьяковой А.Е. на тему «Разработка научных основ и экологичной технологии колорирования текстильных материалов из природных волокон» по структуре и содержанию является завершенной научно-квалификационной работой, в которой изложены обоснованные теоретически и доказанные экспериментально технологические решения в области интенсификации процессов крашения и заключительной отделки текстильных материалов, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие текстильной промышленности страны, что полностью соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК РФ, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842. На основании вышеизложенного считаю, что Третьякова Анна Евгеньевна заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.19.02 «Технология и первичная обработка текстильных материалов и сырья».

Отзыв подготовил:

Официальный оппонент,
д-р техн. наук, профессор, заведующий
кафедрой химической технологии
волокнистых материалов федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Ивановский государственный
химико-технологический университет».

 Одинцова Ольга Ивановна

Ивановский государственный
химико-технологический университет
Адрес: 153000, г. Иваново,
пр. Шереметевский, д. 7
тел. +7(4932)32-92-41
сайт: www.isuct.ru
E-mail: odolga@yandex.ru



04.12.2017г.