Studii privind protecţia coloranţilor cationici derivaţi de la sistemul heterociclic 2-aminotiazolo[4,5-f]indazol folosind absorbantul de *UV* 2-(2'-hidroxi-5'-metil-3'-sulfofenil)-benzotriazol

CRISTIANA RĂDULESCU*, LAUR MANEA, ANA-MARIA HOSSU, ELENA IRINA MOATER, CORNELIU TĂRABĂ ª ANU-MIHĂILĂ
[1]Universitatea ''Valahia'' din Târgoviºte, Facultatea de ªtiinţe ºi Arte, B-dul Unirii, Nr. 18-22, 130082, Târgoviºte, România

This paper presents some studies concerning the protection of blue cationic dyes derivatives of compact condensed system 2-aminothiazolo[4,5-f]indazole. These dyes were obtained by synthesis and their tinctorial properties, especially the light resistance of cationic dyes were analyzed. For the improving of these properties 2-(2'-hidroxi-5'-metil-3'-sulfofenil)-benzotriazole, UV absorbent was used. The experimental researches, UV-VIS spectroscopy demonstrated the fact that by application of 2-(2'-hidroxi-5'metil-3'-sulfofenil)-benzotriazole UV protector on the dyed material with blue cationic dyes, the their UV resistance was categorically improved.

Keywords: cationic dye, 2-(2'-hidroxi-5'-metil-3'-sulfofenil)-benzotriazole, tinctorial properties, UV-VIS spectroscopy

Literatura de specialitate [1-4] evidenţiazã faptul cã pentru a mãri rezistenţa coloranţilor la acţiunea radiaţiilor *UV*, se pot folosi o serie de compuºi organici special sintetizaţi în acest scop, comercializaţi sub diverse denumiri (Tinuvin P, Tinuvin 8 SPT produse ale firmei Ciba-Geigy, Rayosan C sau CO produse ale firmei Clariant, antioxidanţi Eastman RMB etc), numiţi agenţi de protecţie împotriva radiaţiilor *UV* sau absorbanţi de *UV*.

In general, culoarea compuºilor sintetizaţi are o importanţã hotãrâtoare, deoarece rezistenţa slabã la luminã o prezintã în primul rând materialele vopsite în nuanţe pastel. Din aceastã cauzã, pe aceste suporturi nu se pot aplica alţi compuºi coloraţi, care ar duce la modificarea nuanţei lor [5,6].

Pentru a proteja efectiv materialele vopsite ºi nevopsite, ºi implicit coloranţii aplicaţi pe aceste materiale, absorbanţii de *UV* trebuie sã îndeplinească urmãtoarele condiţii [2-4]: sã absoarbã în *UV* apropiat ºi îndepãrtat; sã confere o stabilitate ridicatã a gradului de alb; sã îmbunãtãţească rezistenţa la luminã a coloranţilor ºi sã împiedice sau sã întârzie fotodegradarea suportului colorat; sã prezinte un efect de lungã duratã; sã fie stabili la luminã ºi la cãldurã; sã nu schimbe calitãţile fizico-chimice ale materialelor; sã fie solubili în apã, sã fie compatibili cu auxiliarii chimici utilizaţi la vopsire sau finisare ulterioarã; sã fie lipsiţi de toxicitate; sã aibã o distribuţie uniformã pe/sau în material.

Scopul acestui studiu este pe de o parte de a îmbunãtãţi performanţele tinctoriale ale coloranţilor cationici derivaţi de la sistemul heterociclic compact condensat 2 - aminotiazolo [4,5-f] indazol [7, 8], obţinuţi prin sintezã, dar ºi de a gãsi noi alternative de fotostabilizare a materialelor textile vopsite cu coloranţi cationici albaºtri, prin aplicarea absorbanţilor de *UV* .

Partea experimentalã

Materiale utilizate

Fibre poliacrilonitrilice, tip Melana, de 2,5 den, tratate în prealabil cu substanţe superficial active (produse neionogene) în scopul îmbunãtãţirii calitãţii fibrei (randamentul la prelucrare, încãrcarea electrostaticã, comportarea la murdãrire - reţinerea de umiditate, comportarea la vopsire).

Fibrele Melana au fost spãlate cu amestec de surfactanţi (anionic - 30% alchilsulfonat de sodiu ca dodecilbenzensulfonat de sodiu sau alchil benzensulfonat liniar ºi neionic - 70% acid gras etoxilat) la 60ºC, timp de 1/2 orã; dupã spãlare fibrele se clãtesc cu apã caldã, (50-60ºC), apoi cu apã rece, de douã sau de trei ori, iar în final se storc ºi se usucã la 60ºC. Operaţia asigurã eliminarea substanţelor existente în fire din procesul de preparare a acestora, dar ºi a murdãriei de pe materialul crud.

Selectarea coloranţilor cationici în vederea aplicãrii lor pe fibre s-a efectuat ţinând cont de urmãtoarele criterii [9-11]: afinitatea faţã de fibra textilã; culoarea colorantului; stabilitatea în timp a coloranţilor sintetizaţi. Testele preliminare au arãtat cã afinitate convenabilã faţã de fibra textilã prezintã coloranţii derivaţi de la sistemul compact condensat 2-aminotiazolo[4,5-f]indazol prezentaţi în tabelul 1. Aceºti coloranţi cationici au fost sintetizaţi ºi caracterizaţi de autori în articole publicate anterior [12].

Pregãtirea coloranţilor cationici s-a realizat prin prepararea unor soluţii apoase 1% ºi 2% din fiecare colorant cationic albastru (compuºii **1** – **9**).

De asemenea, s-au pregãtit substanţele auxiliare necesare procesului de vopsire: soluţie 2% acid acetic 80%; soluţie 10% Na_2SO_4 calcinat; agent de retardare pentru uniformizarea vopsirii: sare cuaternarã de amoniu cu catene C_{12}-C_{14} .

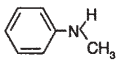
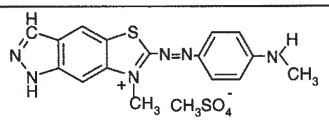
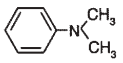
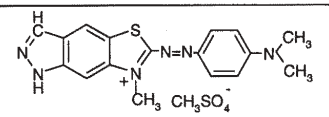
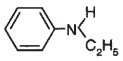
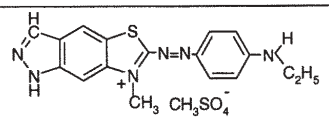
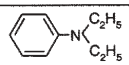
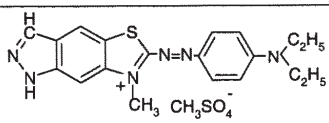
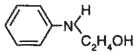
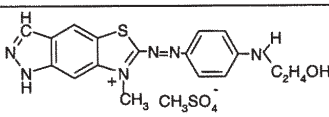
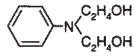
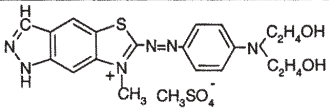
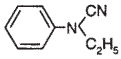
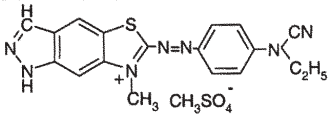
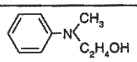
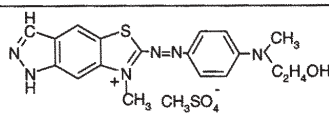
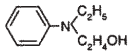
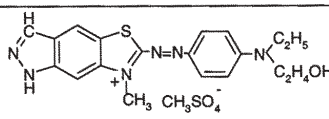
Vopsirea fibrelor Melana cu coloranţi cationici

În reactorul de vopsire se introduce soluţia de colorant cationic albastru 1% sau 2% (procedeul a fost acelaºi pentru coloranţii **1 – 9**), acidul acetic 2% (se verificã *p*H-ul acid ~3,5-4,5 al bãii de vopsire), sulfatul de sodiu calcinat, soluţie 10%; se adaugã apã caldã, de 60ºC, pânã la completarea flotei (raportul de flotã 1:40), apoi se introduc fibrele Melana, spãlate, în prealabil cu apã caldã (60ºC) ºi,

* Tel.: 0729851455

Tabelul 1

COLORANÞII CATIONICI ALBA ªTRI DERIVAÞI DE LA SISTEMUL HETEROCICLIC COMPACT CONDENSAT 2-AMINOTIAZOLO[4,5,f]INDAZOLO OBÞINUÞI PRIN SINTEZÃ [12]

Nr.	Componenta de cuplare	Colorant cationic	Culoare λ_{max} [nm]
1			Albastru-deschis 593 nm
2			Albastru 596 nm
3			Albastru 589 nm
4			Albastru-violet 591 nm
5			Albastru 592 nm
6			Albastru-închis 598 nm
7			Albastru-închis 603 nm
8			Albastru 600 nm
9			Albastru-închis 604 nm

de asemenea, se introduce agentul de retardare. Temperatura băii de vopsire se ridică în 30 min la 70^{0}C, apoi în alte 30 min până la ~100^{0}C, cu o viteză de un grad/min. După vopsire se lasă flota de vopsire să se răcească la temperatura de 60^{0}C, se scot fibrele ºi se clătesc în porþiuni cu apă caldă (50-60^{0}C) de câteva ori ºi cu apă rece (20^{0}C). Ultima apă de spălare trebuie să fie incolură; materialul se stoarce ºi apoi se usucă la temperatura camerei.

Aplicarea agentului protector de UV

Agenþii protectori de *UV* sunt compuºi chimici care absorb radiaþiile *UV* împiedicând sau întârziind degradarea substraturilor pe care sunt aplicaþi.

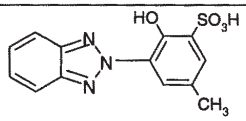
Pentru fotostabilizarea fibrelor poliacrilonitrilice tip Melanã ºi pentru îmbunătăþirea performanþelor tinctoriale ale coloranþilor cationici **1 - 9** aplicaþi pe fibrã s-a ales un agent protector de *UV* din clasa benzotriazolilor alchil-fenil sulfonici, produs al firmei Ciba-Geigy, cu structura ºi proprietăþile prezentate în tabelul 2, þinând cont de următoarele criterii: culoarea absorbantului de *UV*; variaþia absorbþiei reziduale în funcþie de concentraþia compusului (s-a considerat cã poziþia maximului de absorbþie, trebuie sã se situeze conform literaturii între 220-340 nm, domeniu în care degradarea este maximã); stabilitatea în timp a absorbantului de *UV* la acþiunea radiaþiilor *UV*.

S-a ales acest agent protector de *UV, 2-(2'-hidroxi-5'-metil-3'-sulfofenil)-benzotriazol*, deoarece prezintã o serie de avantaje, cum ar fi: are o bunã solubilitate în apã; se aplicã în timpul vopsirii sau după vopsire la *p*H < 3 ºi t = 20 -70^{0}C timp de 30 min.; se poate aplica singur sau în combinaþie cu alþi compuºi; este foarte stabil la luminã ºi temperaturã; este stabil în baia de vopsire; incolor, deci nu denaturează culoarea; are capacitate de egalizare ºi migrare bunã; prezintã rezistenþe bune la spălare, ºamponare ºi curãþare uscatã.

S-a testat în ce mãsurã influenþează absorbantul de *UV* ales coloranþii cationici albaºtri **1 – 9**. Pentru acesta la soluþiile 2% ale coloranþilor cationici **1** – **9** s-a adãugat soluþia 2% de absorbant de *UV*, 2-(2'-hidroxi-5'-metil-3'-sulfofenil)-benzotriazol, la un raport colorant:absorbant =

Tabelul 2

STRUCTURA ªI PROPRIETÃÞILE AGENTULUI PROTECTOR DE UV 2-(2'HIDROXI-5'-METIL-3'-SULFOFENIL)-BENZOTRIAZOL

Structura	Denumire chimică	Denumire comercială	λ_{max} [nm]	$lg[I_0/I]$	Fotostabilitatea relativă
	*2-(2'-hidroxi-5'-metil-3'-sulfofenil)-benzotriazol*	*TINUVIN 8 (SPT)*	297 330	2,082 1,941	10

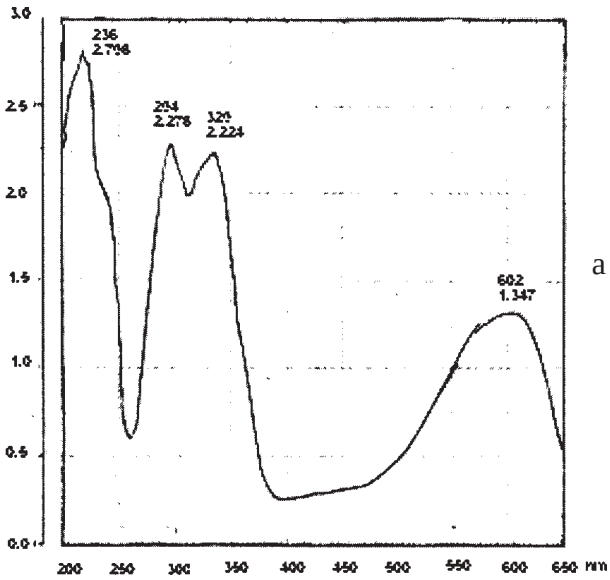
Tabelul 3

REZULTATELE FOTOLIZEI COLORANÞILOR CATIONICI **1 - 9** ÎN PREZENÞA ABSORBANTULUI DE *UV*

Compus	Timp de iradiere [h]					
	0		124		248	
	λ_{max} [nm]	$lg[I_0/I]$	λ_{max} [nm]	$lg[I_0/I]$	λ_{max} [nm]	$lg[I_0/I]$
2-(2'-hidroxi-5'-metil-3'-sulfofenil)-benzotriazol	297 330	2,182 1,941	297 330	1,852 1,843	297 332	1,412 1,496
Colorant cationic albastru **1** + 2-(2'-hidroxi-5'-metil-3'-sulfofenil)-benzotriazol	296 329 *598*	2,312 2,291 1,399	299 328 *604,5*	2,267 2,212 1,143	298 327,5 *603*	1,994 1,986 1,117
Colorant cationic albastru **2** + 2-(2'-hidroxi-5'-metil-3'-sulfofenil)-benzotriazol	294 329 *602*	2,278 2,224 1,347	297 328 *605,5*	2,243 2,203 1,109	296 327,5 *604*	1,982 1,981 1,324
Colorant cationic albastru **3** + 2-(2'-hidroxi-5'-metil-3'-sulfofenil)-benzotriazol	295 328 *595*	2,302 2,192 1,210	299,5 327 *600*	2,138 2,102 0,919	298,5 326,5 *598*	1,948 1,911 0,972
Colorant cationic albastru **4** + 2-(2'-hidroxi-5'-metil-3'-sulfofenil)-benzotriazol	294,5 329,5 *598*	2,298 2,223 1,313	297,5 328,5 *602,5*	2,112 2,002 1,104	295,5 328 *601*	1,908 1,845 0,916
Colorant cationic albastru **5** + 2-(2'-hidroxi-5'-metil-3'-sulfofenil)-benzotriazol	295,5 328 *600*	2,245 2,100 1,273	299,5 327,5 *605*	2,072 2,033 1,182	298 326 *603*	1,936 1,903 0,923
Colorant cationic albastru **6** + 2-(2'-hidroxi-5'-metil-3'-sulfofenil)-benzotriazol	293,5 328,5 *605*	2,255 2,196 1,292	298 327 *609*	2,035 1,902 1,215	297 326,5 *607*	1,932 1,815 1,062
Colorant cationic albastru **7** + 2-(2'-hidroxi-5'-metil-3'-sulfofenil)-benzotriazol	296,5 329 *607*	2,349 2,310 1,318	299 328 *611*	2,175 2,021 1,143	298 236,5 *608*	1,903 1,819 0,993
Colorant cationic albastru **8** + 2-(2'-hidroxi-5'-metil-3'-sulfofenil)-benzotriazol	297 329,5 *608*	2,383 2,223 1,322	300 328 *612,5*	2,094 2,019 1,062	298 327 *610*	1,945 1,913 0,974
Colorant cationic albastru **9** + 2-(2'-hidroxi-5'-metil-3'-sulfofenil)-benzotriazol	296,5 329,5 *609,5*	2,391 2,240 1,424	299 328,5 *614*	2,281 2,039 1,392	297,5 328 *612*	1,961 1,942 1,006

1:1. Soluþiile (volume de 10 mL) s-au fotolizat în cuve de cuarþ, într-o camerã de iradiere prevãzutã cu lãmpi cu vapori de mercur, ce emit luminã cu λ = 254 nm, releu programare, rãcire cu gheaþã. S-a urmãrit efectul exercitat de absorbant asupra coloranþilor selectaþi, prin mãsurarea absorbanþelor maxime la anumite intervale de timp dupã iradiere. Rezultatele obþinute au fost centralizate în tabelul 3. În figura 1 sunt ilustrate absorbanþele maxime dupã iradiere pentru colorantul cationic **2** ºi agentul de protecþie împotriva radiaþiilor *UV* 2-(2'-hidroxi-5'-metil-3'-sulfofenil)-benzotriazol.

Aplicarea absorbantului de *UV* pe fibrele Melana nevopsite, pregãtite în prealabil (spãlate cu amestec de surfactanþi ºi uscate la 60ºC), s-a realizat relativ uºor: la temperatura de 25ºC s-a adãugat în baia de tratare 60 g/L Na_2SO_4 ºi soluþie 1% agent de protecþie, 2-(2'-hidroxi-5'-metil-3'-sulfofenil)-benzotriazol, în porþiuni; apoi, s-a adãugat o soluþie 3% Na_2CO_3 pânã la un *p*H = 9-9,5; amestecul obþinut se agitã timp de 30 min, dupã care fibrele textile se clãtesc mai întâi cu apã caldã ºi apoi cu apã rece, în porþiuni egale.



a

Fig. 1a. Fotoliza colorantului cationic albastru **2** (prezentat ilustrativ) în prezenþa absorbantului 2-(2'-hidroxi-5'-metil-3'-sulfofenil)-benzotriazol la 0 ore

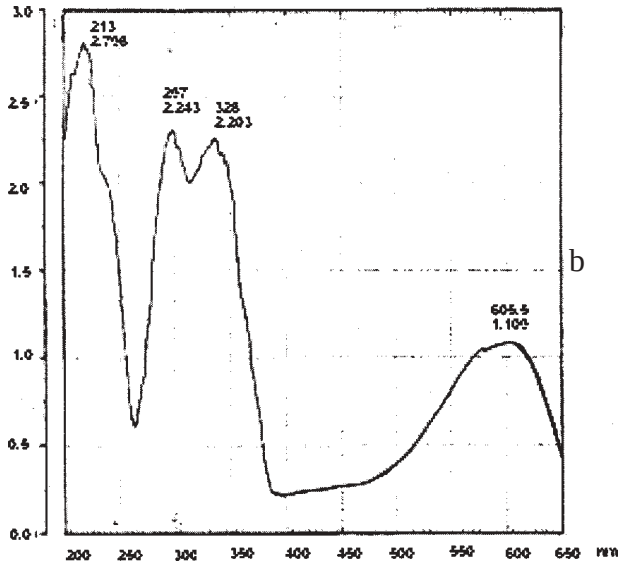


Fig. 1b. Fotoliza colorantului cationic albastru **2** (prezentat ilustrativ) în prezenţa absorbantului 2-(2'-hidroxi-5'-metil-3'-sulfofenil)-benzotriazol după 124 h

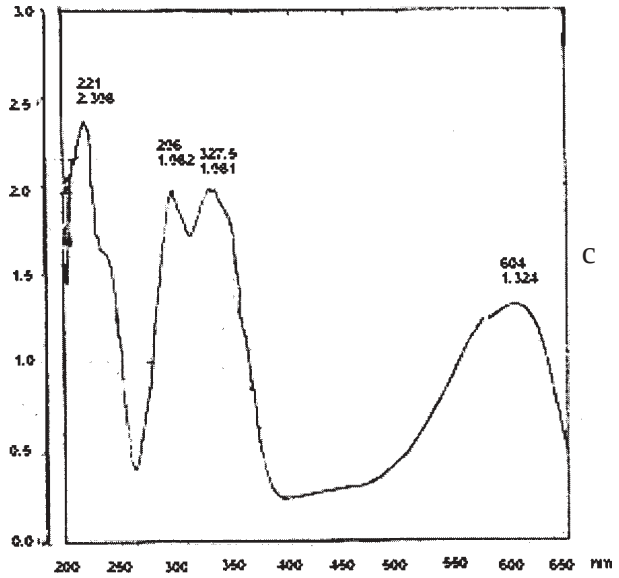


Fig. 1c. Fotoliza colorantului cationic albastru **2** (prezentat ilustrativ) în prezenţa absorbantului 2-(2'-hidroxi-5'-metil-3'-sulfofenil)-benzotriazol după 248 h

Aplicarea absorbantului de *UV* pe fibrele textile vopsite s-a realizat în două moduri: *a)* soluţia 2% de absorbant de *UV* se introduce în baia de vopsire odată cu soluţia de colorant cationic, la un raport de flotă de 1:40, alături de substanţele auxiliare; *b)* după vopsirea fibrelor Melana cu coloranţii cationici **1 – 9**, s-a efectuat tratamentul de aplicare a absorbantului prin fierbere 30 min, la *p*H ~ 3,5 -4; fibrele se clătesc cu apă caldă şi apă rece, apoi se usucă la temperatura obişnuită.

Fibrele Melana tratate cu absorbant de *UV* vopsite sau nevopsite au fost, de asemenea, supuse fotolizei cu acelaşi sistem utilizat şi la fotoliza coloranţilor cationici cu acelaşi absorbant 2-(2-hidroxi-5'-metil-3'-sulfofenil)-benzotriazol. Fotodegradarea s-a determinat prin măsurarea la anumite intervale de timp a capacităţii de absorbţie prin înregistrarea spectrelor pe un spectrofotometru *UV-VIS Specord 210 Analytik Jena* analizându-se apoi rezistenţa la lumină faţă de scara de gri.

Rezultate şi discuţii

Abordarea problematicii vopsirii fibrelor poliacrilonitrilice şi conceperea unei noi clase de coloranţi trebuie să pornească de la cunoaşterea structurii fizice şi chimice a substratului şi a partenerului colorant. O importanţă deosebită o prezintă studiul interacţiei dintre cei doi parteneri, ştiut fiind faptul că fiecare etapă parcursă la vopsirea fibrei poliacrilonitrilice poate deveni determinantă de viteză într-un context tehnologic dat:

- migrarea colorantului din soluţie spre suprafaţa exterioară a fibrei (atracţie electrostatică capete de lanţ -cation colorat).
- interacţia electrostatică şi generarea de săruri la suprafaţa exterioară a fibrei (proces reversibil).
- migrarea colorantului spre suprafaţa interioară a fibrei şi eliberarea centrilor anionici de la capetele de lanţ din substrat, fapt ce permite reluarea procesului de la început.

Numai admiţând aceste etape putem justifica posibilitatea realizării unor vopsiri intense atunci când numărul de echivalenţi de colorant fixat este cu mult mai mare decât numărul anionilor prezenţi la capetele de lanţ ale fibrei.

Introducerea în structura coloranţilor cationici a unor centri suplimentari protonabili, de bazicitate relativ redusă, urmează să favorizeze procesul de decuplare atunci când colorantul ajunge pe suprafaţa exterioară a fibrei. Colorantul eliberat migrează în acest caz, cu uşurinţă spre interiorul substratului.

Soluţionarea problemelor de vopsire, care au constituit obiectul unui mare număr de studii, a fost posibilă prin folosirea coloranţilor cationici noi sintetizaţi, ale căror culori variază de la albastru-deschis la albastru-întunecat, care manifestă o mare afinitate pentru substrat, afinitate dublată de o capacitate rapidă de desorbţie de pe centrii activi primari. Astfel, capetele de lanţ ionizabile contribuie, în prima etapă a procesului tinctorial, la mărirea vitezei de migrare a colorantului din soluţia apoasă spre suprafaţa exterioară a fibrei.

În general, selecţia coloranţilor cationici s-a bazat pe criteriul referitor la afinitatea coloranţilor cationici faţă de fibră, deoarece este cel care influenţează cel mai mult posibilitatea de vopsire a fibrei Melana. Având în vedere structura/complexitatea moleculei aferentă coloranţilor cationici albaştri sintetizaţi (prezentaţi în tabelul 1), aceştia trebuie să fie intens coloraţi, (coloraţia este dată de sistemele cromofore), astfel încât culorile obţinute pe fibrele poliacrilonitrilice, tip Melana, să fie strălucitoare şi rezistente în timp la lumină. Dacă se produce fenomenul de decolorare prin expunere la lumină a fibrei vopsite, înseamnă ca a avut loc o distrugere mai mult sau mai puţin avansată a colorantului. Acest proces de degradare a colorantului pe fibră este dependent de structura lui şi de natura fibrei textile folosită.

Prezenţa grupelor donoare de electroni în moleculele coloranţilor cationici poate conduce la o deplasare a maximului de absorbţie la lungimi de undă mai mari şi implicit la o scădere a rezistenţei la lumină (coloranţii **5 - 9**). Coloranţi cu structurile **1 - 9** au o viteză de difuziune în fibra poliacrilonitrilică destul de bună, funcţie de configuraţia sterică a moleculei şi a masei moleculare a fiecărui compus.

Afinitatea coloranţilor cationici sintetizaţi depinde de prezenta grupelor funcţionale din moleculă, de gradul de dispersare al colorantului şi de natura fibrei supusă vopsirii.

Analiza nuanţei vopsirilor

- Pentru fibrele poliacrilonitrilice tip Melana, analiza nuanţei vopsirilor s-a efectuat calitativ prin aprecieri cu

Tabelul 4

REZISTENÞELE* COLORANÞILOR CATIONICI ALBAªTRI **1 - 9** PE FIBRELE POLIACRILONITRILICE

Colorant cationic	Rezistenţa la apă rece	Rezistenţa la lumină	Rezistenţa la spălare 40°C	Rezistenţa la transpiraţie acidă (pH=5,5)	Rezistenţa la transpiraţie alcalină (pH=8)	Călcare uscată	Frecare uscată
1	4/5	4/5	4	4/5	4/5	4/5	4/5
2	4/5	4/5	4	4/5	4/5	4/5	4/5
3	4/5	4/5	3/4	4/5	4/5	4/5	4/5
4	4/5	4/5	4	4/5	4/5	4/5	4/5
5	4/5	4	3/4	4	4	4	4
6	4/5	4	3/4	4	4	4	4
7	4/5	4	4	4/5	4/5	4/5	4/5
8	4/5	4	3/4	4	4	4	4/5
9	4/5	4	3/4	4	4	4	4/5

* *Măsurarea acestor rezistenţe s-a făcut în conformitate cu standardele în vigoare.*

Tabelul 5

VALORILE REZISTENÞELOR LA LUMINĂ ALE MOSTRELOR MELANA TRATATE ªI NETRATATE

Timpul de expunere la iradiere a fibrelor Melana [ore]	100	200	300
Fibre Melana albe, nevopsite, netratate cu absorbant de *UV*	4	3	2 - 3
Fibre Melana vopsite cu colorantul **2** netratate cu absorbant de *UV*	4/5	4	3
Fibre Melana vopsite şi tratate ulterior cu absorbant 2-(2'-hidroxi-5'-metil-3'-sulfofenil)-benzotriazol	5	5	4
Fibre Melana vopsite şi tratate concomitent cu absorbant 2-(2'-hidroxi-5'-metil-3'-sulfofenil)-benzotriazol	5	4	4

scara de gri, conform standardelor în vigoare, rezultatele fiind exprimate prin note de la 1 la 5. Datele obþinute au fost centralizate în tabelul 4.

· S-a constatat cã, rezistenþa la luminã a coloranþilor cationici, creºte, dacã se lucreazã cu soluþie de colorant 2%; acest aspect determinã o îmbunãtãþire a rezistenþei vopsirilor cu 1/ 2 -1 ton.

· Coloranþii cationici albaºtri **1 - 9** vopsesc fibrele poliacrilonitrilice tip Melana în nuanþe de albastru, respectiv albastru-violet; culorile pe fibrã sunt vii, chiar strãlucitoare (cazul nuanþei albastru-violet), cu rezistenþe bune la luminã, la transpiraþie ºi la frecãri uscate, proprietãþi uºor mai slabe prezintã în cazul spãlãrii cu apã la 40°C.

Fotostabilizarea fibrelor Melana ºi îmbunãtãþirea rezistenþei la luminã a coloranþilor cationici albaºtri **1 – 9** s-a realizat prin folosirea absorbantului 2-(2'-hidroxi-5'-metil-3'-sulfofenil)-benzotriazol. Absorbþia radiaþiilor *UV* de cãtre acest absorbant ales este posibilã datoritã rotaþiei libere a grupãrii hidroxilice ºi a existenþei unei tautomerii ceto-enolice. Evident cã alegerea acestui absorbant s-a fãcut având la bazã o serie de consideraþii teoretice privind structura chimicã a 2-(2'-hidroxi-5'-metil-3'-sulfofenil)-benzotriazolului, care vin sã susþinã aceastã opþiune, cum ar fi:

-prezenþa grupei hidroxil în poziþia *orto* pe nucleul benzenic permite formarea unor legãturi de hidrogen intramoleculare puternice, între heteroatomul electronegativ ºi atomul de hidrogen de la gruparea oxidril; de asemenea, prezenþa grupei -OH în poziþia *orto* conduce la douã maxime de absorbþie în *UV* pentru acest absorbant; prezintã o absorbþie puternicã între 300 - 340 nm, regiune în care îngãlbenirea este maximã. Se cunoaºte faptul cã nu se pot folosi absorbanþi de *UV* fãrã grupe hidroxi, deci care nu pot forma legãturi de hidrogen intramoleculare, deoarece au o stabilitate micã la iradiere.

-grupa sulfonicã se gãseºte la o anumitã distanþã de legãturile de hidrogen intramoleculare, iar pe nucleul benzenic existã o grupã metil voluminoasã; grupa metil, datoritã efectului inductiv respingãtor de electroni, mãreºte densitatea de electroni din poziþia para faþã de legãtura azoicã, ceea ce favorizeazã formarea unei legãturi de hidrogen intermoleculare, care determinã deplasarea benzilor de absorbþie spre lungimi de undã mai mari ºi valori mai ridicate ale coeficientului molar de extincþie.

-polaritatea substratului.

Eficienþa absorbantului de *UV* ales, depinde ºi de stabilitatea în timp a acestuia la acþiunea radiaþiilor *UV* (tabelul 3). Deci, conform datelor obþinute, stabilitatea în timp a absorbantului 2-(2'-hidroxi-5'-metil-3'-sulfofenil)-benzotriazol la acþiunea radiaþiilor *UV* este mare, fiind necesare peste 248 h de expunere, pentru a se înregistra o scãdere considerabilã a absorbþiei (iradierea s-a realizat pânã la 300 de ore).

Adãugarea de absorbant de *UV* la soluþiile coloranþilor cationici albaºtri **1- 9** împiedicã degradarea coloranþilor, dar asigurã ºi menþinerea unei capacitãþii de absorbþie la valori de aproximativ 2,5 ori mai mari faþã de soluþiile coloranþilor fãrã absorbant. Absorbantul 2-(2'-hidroxi-5'-metil-3'-sulfofenil)-benzotriazol nu reacþioneazã cu coloranþii cationici studiaþi, deoarece ordinea de descreºtere a eficienþei absorbantului rãmâne aceeaºi ca ºi în cazul înregistrãrii spectrelor *UV* numai pentru absorbantul singur. Degradarea coloranþilor cationici creºte proporþional cu timpul de iradiere, acest aspect fiind demonstrat atât de scãderea coeficientului molar de extincþie (tabelul 3) cât ºi de deplasarea maximelor de absorbþie spre lungimi de undã mai mici, precum ºi de apariþia unor maxime de absorbþie suplimentare, ceea ce indicã apariþia unor compuºi secundari.

Introducerea absorbantului 2-(2'-hidroxi-5'-metil-3'-sulfofenil)-benzotriazol în soluþiile coloranþilor albaºtri prezintã urmãtoarele avantaje: creºterea capacitãþii de absorbþie a coloranþilor dupã expunere la radiaþii *UV*; în domeniul *UV* intensitatea de absorbþie pentru protectorii de *UV* este cu mult mai mare decât intensitatea de absorbþie a coloranþilor cationici, ceea ce demonstreazã cã energia radiaþiilor *UV* este preluatã în primul rând de absorbanþii *UV*; prezenþa absorbantului de *UV* deplaseazã

uºor maximul de absorbþie al coloranþilor cationici din vizibil (fig. 1) spre lungimi de undã mai mari (efect batocrom).

Evaluarea degradãrii fibrelor Melana vopsite ºi nevopsite, tratate ºi netratate cu agent de protecþie la luminã *UV* , în urma expunerii la radiaþii cu surse artificiale de iradiere, s-a realizat prin analiza mostrelor expuse radiaþiilor, determinându-se nuanþa vopsirilor, gradul de decolorare ºi rezistenþa la luminã (tabelul 5).

Fibrele Melana netratate cu absorbant de *UV* se degradeazã mult mai repede faþã de fibrele vopsite, deci se remarcã un efect de protecþie al colorantului faþã de luminã. Pentru probele vopsite, introducerea agentului de protecþie la luminã, ulterior vopsirii sau concomitent, conduce la modificări de maxim un ton pe scara de gri (nota 4/5 pânã la 4). Se remarcã faptul cã o influenþã deosebitã o are ºi *p*H-ul din baia de tratare. Cu cât *p*H-ul este mai acid, cu atât fotostabilizarea fibrei este mai bunã.

Fibrele Melana tratate cu absorbantul 2-(2'-hidroxi-5'-metil-3'-sulfofenil)-benzotriazol, pe durata expunerii la radiaþii *UV*, nu a condus la decolorări semnificative.

Concluzii

În aceastã lucrare s-au efectuat studii privind aplicarea unor absorbanþi de *UV* pe materiale tip Melana, care imitã tuºeul lânii, vopsite în prealabil cu coloranþi cationici albaºtri, produse sintetizate în acest scop ºi publicate în lucrări anterioare de cãtre autori. Noutatea cercetãrilor o reprezintã gãsirea unor alternative de fotostabilizare a fibrelor vopsite prin aplicarea unor absorbanþi de *UV*. Alegerea absorbantului de *UV* potrivit pentru îmbunãtãþirea rezistenþei la radiaþiile *UV* a fibrei nevopsite ºi a celei vopsite, precum îmbunãtãþirea performanþelor tinctoriale ale coloranþilor cationici albaºtri, a necesitat un studiu atent de literaturã. Testele efectuate au demonstrat cã aplicarea pe fibrele Melana a unor coloranþi cationici adecvaþi, precum ºi a unor agenþi protectori de *UV* conduce la o îmbunãtãþire remarcabilã a rezistenþei culorilor închise la acþiunea radiaþiilor solare.

Bibliografie

1. KURAMOTO,N., J. Soc. Dyes and Col., 106, 1990, p. 181
2. *** CIE tehnical raport: Sunscreen Testing, pub. No. CIE 90-1991
3. REINERT, G., Melliand Textilber, 1, 1998, p. 58
4. PALACIN, F., Textilveredlung, 11/12, 1996, p. 12
5. FLORU, L., LANGFELD, H.W., TARABASANU-MIHAILA, C., Coloranti azoici, 1981, Editura Tehnica, Bucureºti
6. TĂRĂBĂªANU-MIHĂILĂ, C., FLORU,L., URSEANU, F., SEBE, I., Chimia ºi tehnologia coloranþilor organici, 1980, Editura Tehnicã, Bucureºti
7. RĂDULESCU, C., Sisteme Heterociclice Compact Condensate, 2004, Editura Bibliotheca, Târgoviºte
8. RADULESCU C., TARABASANU MIHAILA C., Rev. Chim. (Bucureºti), **55,** nr. 1, 2004, p. 25
9. RĂDULESCU, C., HOSSU, A.M., IONIÞĂ, I., Dyes and Pigments, **71**, nr. 2, 2006, p. 123
10. RĂDULESCU, C., HOSSU, A.M., IONIÞĂ, I., Dyes and Pigments,, 65, nr. 2, 2005, p. 175
11.RADULESCU, C., TARABASANU-MIHAILA, C., Rev. Chim. (Bucureºtl), **55**, nr. 2, 2004, p. 102
12.RĂDULESCU, C., TĂRĂBĂªANU-MIHAILĂ, C., HOSSU, A.-M., IONIÞĂ, I., Rev. Chim. (Bucureºti), **55** nr. 12, 2004, p. 1006

Intrat în redacþie: 12.04.2007