

# TEXTILE MATERIALS WITH SENSORY PROPERTIES AND PHOTODYNAMIC ACTIVITY

Topic No: 1/6, Modification of textile materials

**Desislava Staneva<sup>1</sup>, Ivo Grabchev<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *University of Chemical Technology and Metallurgy, 1756 Sofia, Bulgaria*

<sup>2</sup> *Sofia University "St. Kliment Ohridski", Faculty of Medicine, 1407 Sofia, Bulgaria*

E-mail: grabcheva@mail.bg

## Abstract

The textbook "Textile materials with sensory properties and photodynamic activity" (ISBN 978-954-91951-6-3) is intended for the students of the Master's specialty "Medical Textiles" of the University of Chemical Technology and Metallurgy, as well as for all those who work in this field, conduct scientific research, apply these materials in practice and everyday life, or show interest in smart textile materials. It aims to introduce them to two modern and rapidly developing areas in the field of textile production, as well as to technologies for modifying textile materials to give them new properties such as sensory properties and photodynamic activity. Textile materials with sensory properties refer to the so-called intelligent textile materials, which can be used to monitor various vital functions, changes in health status and early diagnosis, as well as various changes in the environment. Their advantage is the ability to be worn constantly without causing discomfort. Their preparation is related to the use of different types of indicator dyes, therefore students need to familiarize themselves with the structure and principles of operation of optical sensors and their application in modifying textile materials. The essence and mechanism of action of photodynamic therapy are discussed. Various photosensitizers and their use in the preparation of textile materials with various medical applications (antimicrobial, self-cleaning, medicinal, etc.) are presented.

# ТЕКСТИЛНИ МАТЕРИАЛИ СЪС СЕНЗОРНИ СВОЙСТВА И ФОТОДИНАМИЧНА АКТИВНОСТ

Тема №1/6, Модифициране на текстилните материали

Десислава Станева<sup>1</sup>, Иво Грабчев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Химикотехнологичен и металургичен университет, 1756 София, България

<sup>2</sup>Софийски университет "Свети Климент Охридски", Медицински факултет,  
1407 София, България

E-mail: grabcheva@mail.bg

## Резюме

Учебникът "Текстилни материали със сензорни свойства и фотодинамична активност" (ISBN 978-954-91951-6-3) е предназначен за студентите от магистърската специалност „Медицински текстил“ на Химикотехнологичния и металургичен университет, както и за всички, които работят в тази сфера, провеждат научни изследвания, прилагат тези материали в практиката и ежедневието си или проявяват интерес към интелигентните текстилни материали. Той има за цел да ги запознае с две съвременни и бързоразвиващи се направления в областта на текстилното производство, както и с технологиите за модифициране на текстилните материали, за да им бъдат придадени нови свойства като сензорни свойства и фотодинамична активност. Текстилните материали със сензорни свойства се отнасят към т. нар. интелигентни текстилни материали, с помощта на които могат да се наблюдават различни жизнени функции, промяна в здравословното състояние и ранна диагностика, както и на различни промени в околната среда. Тяхно предимство е възможността да бъдат носени постоянно, без да създават дискомфорт. Получаването им е свързано с употребата на различни видове индикаторни багрила, затова студентите е необходимо да се запознаят със структурата и принципите на действие на оптичните сензори и приложението им при модифициране на текстилни материали. Разгледана е същността и механизма на действие на фотодинамичната терапия. Представени са различни фотосенсибилизатори и тяхната употреба при получаване на текстилни материали с различни медицински приложения (антимикробни, самопочистващи се, лечебни и др.).

## 1. Увод

### 1.1. Съвременни тенденции в развитието на текстилната промишленост

Текстил е събирателно название за всички продукти, произведени чрез плетене, тъкане, преплитане, пресоване, чрез химична, биотехнологична или термична обработка на различни естествени, изкуствени или синтетични влакна. Производството на текстил и текстилни изделия се нарича текстилна промишленост. Текстилят е едновременно краен продукт за потребление и суровина за други производства. Той намира приложение за: ежедневно, официално и спортно облекло, обувки, домашен текстил, в селското стопанство, транспорта, строителството, в индустрията, като геотекстил, при производството на защитни облекла и лични предпазни средства, за хигиенни материали и медицински изделия, и др.

Производството на текстил е занаят от дълбока древност. Няколко хилядолетия пр. н. ера хората са обработвали ръчно естествените влакна, в малки обеми, за задоволяване предимно на собствените си потребности. В края на 18 век и началото на 19 век, с внедряването на машинни технологии, скоростта на развитие и мащабът на текстилното производство биват силно повлияни от индустриалната революция.

България има вековни традиции в производството на преди, тъкани и текстилни изделия. През Възраждането, то от практика за самозадоволяване се превръща постепенно в занаят и манифактура, а в следствие и в съществен отрасъл на българската лека промишленост. Към 2006 г. текстилната

промишленост е сред отраслите, определящи експортния профил на страната. Днес тенденциите са свързани с въвеждане на ново оборудване и технологии, които да отговарят на екологичните и икономически изисквания за опазване на околната среда, енергийна ефективност, кръгова икономика, разработване на изделия с висока добавена стойност и задоволяващи съвременните потребителски изисквания.

Текстил може да се произвежда от много различни материали. В миналото, текстилят е бил произвеждан само от естествени (животински, растителни) влакна, а след индустриализацията в производството навлизат изкуствени и синтетични влакна, като добавка или като основно съдържание.

В световен мащаб текстилният сектор допринася значително за икономиката и произвежда жизненоважни стоки за хората, от производството на влакна до производството на облекло и др. изделия. Пазарът на текстилни изделия непрекъснато се увеличава, както и на този с медицинско приложение и с антимикробна активност.

Съвременните тенденции в развитието на текстилната индустрия са свързани с нарастване на интереса към текстил, произведен от естествени материали с растителен, животински и/или минерален произход. Освен добрите си експлоатационни качества, естествените влакна имат нисък екологичен отпечатък, тъй като се разграждат в околната среда с течение на времето. Много компании активно работят за превръщане на текстилното производство от линеен в кръгов процес. Това предполага използването на възобновяеми материали при производството на текстил, който

лесно да се рециклира и прилагане на пощадящи околната среда технологии. Непрекъснато нараства делът на онлайн пазаруването, както и търсенето на текстилни изделия с нова функционалност и потребителски показатели, включително интелигентна реакция спрямо промените в околната среда.

### **1.2. Текстилни материали със сензорни свойства**

През последните години традиционният текстил започна да играе нова роля в материалознанието. Изследователи от различни области на науката се обединяват с цел превръщането на един от най-старите познати и произвеждани от човека материали в ново поколение интелигентен материал.

Интелигентният текстил може да регистрира, реагира и да се адаптира спрямо променящите се условия чрез интегриране на вещества със специални свойства в неговата структура. За да има такива функции той трябва да притежава поне два компонента: сензорен и реагиращ. Външните влияния може да са електрични, термични, магнитни, химични, биологични или от друг произход. Такъв текстил има огромни възможности за приложение навсякъде, където наблюдението и бързата реакция са от жизнена важност, например в медицината, при опазване на околната среда, за предпазно облекло, в селското стопанство, в строителството, за военни цели, при космическите изследвания и др. Главната цел е той да бъде в помощ на човека и да го информира за настъпващите промени в заобикалящата го среда или в жизненото му състояние.

Понастоящем големи усилия и инвестиции са насочени към навременното откриване и предпазване от

различни замърсители във въздуха, водата и почвата. Това е причина за непрекъснато разработване на нови сензори с подобрени характеристики. Сред тях оптичните химични сензори се отличават с редица предимства. Те могат продължително да регистрират наличието на различни химични вещества и така намират многобройни приложения в химическата индустрия, медицината, строителството, селското стопанство и др. Интерес представляват тези сензори, които променят цвета си и така позволяват с „просто око“ да се установи наличието на дадено вещество. Сред другите оптични методи, използвани със сензорна цел, флуоресценцията се отличава със своята чувствителност и многобройни параметри, които могат да служат за аналитична информация и наличие на ефекти, които са непознати за другите спектроскопски методи.

Отлагането на сензорни молекули върху полимерни матрици осигурява условия не само за детекция на минимални концентрации от анализираното вещество, но също и за получаването на трайни във времето материали, които могат да се използват многократно, без да разрушават изследвания обект като реагират сравнително бързо на настъпилите промени в заобикалящата ги среда.

Една нова област в тази насока е изследване на възможностите за използване на текстилни материали като твърд носител на различни абсорбционни и флуоресцентни сензори. Текстилните материали притежават и някои други предимства като гъвкавост, добра проникваемост и оттам лесен контакт с анализираните вещества. Възможността да бъдат моделирани в разнообразни

форми и изделия им позволява да бъдат съвсем естествено носени от човек, без това да създава неудобство и дискомфорт, което е пък особено важно при биосензорите.

С помощта на оптичните сензори може да се проследяват промени в рН на различни течности, за детекция на тежки и преходни метални йони, аниони, неутрални молекули, разтворени и атмосферни газове.

### **1.3. Антимикробна фотодинамична активност на текстилните материали**

В съвременния свят се наблюдава значително търсене и интерес към производство на антимикробен текстил. Нарастващата осведоменост сред хората относно личната хигиена и рисковете за здравето, свързани с микроорганизмите, представлява един от ключовите фактори, движещи пазара на антимикробния текстил. Антимикробните текстилни материали са функционализирани активни текстилни материали, които потискат растежа на микроорганизмите или ги унищожават. Областите, в които могат да се прилагат са: здравеопазване, хигиена, медицински изделия, спортни облекла, домашен текстил, опаковки, автомобили и други превозни средства, при въздушните филтри и системите за пречистване на водата и др. Антимикробният текстил е доста популярен при спортното или активното модно облекло, включително чорапи. Към антимикробното спортно облекло има голям интерес, защото може да бъде полезно за предотвратяване на растежа на микробите и миризмата след изпотяване. Намират своето приложение при производството на лични предпазни средства, бебешки пелени, а също и за маски за лице. Под формата на различни

изделия са важна част при обзавеждането, облеклото и при различни дейности в здравните заведения. Дрехите, които се носят от пациентите и здравните работници, могат да бъдат носители на много микроби, които лесно се предават от един човек на друг. От антимикробни материали се изработват и превръзките за рани. Употребяват се и при третиране на различни кожни заболявания, както и при изработката на медицински изделия. Те се предпочитат също и във всички места, които са податливи на разпространението на микроби, включително редица обществени помещения и транспортни средства.

Един от методите, на който се възлагат големи надежди за справяне със съвременните предизвикателства на пост-антибиотичната ера, при която се увеличава смъртността от различни инфекциозни заболявания поради липса на подходящи терапевтични средства, е антимикробната фотодинамична терапия. Тя включва използването на фотосенсибилизатор, който се активира от светлина с определена дължина на вълната, в присъствие на кислород. В резултат се образува синглетен кислород ( $^1\text{O}_2$ ), който унищожават целевите клетки, включително ракови и микробни клетки. Синглетният кислород има кратък полуживот и дифузията му достига само няколко нанометра. Следователно, цитотоксичността му е ограничена до непосредствените клетки.

Установено е, че фотодинамичната терапия е ефективна срещу бактерии, гъбички, вируси, протозои и др. микроорганизми. Тя притежава потенциал за развитие, както от изследователска, така и от практическа гледна точка. Затова в процес е търсенето на нови

фотосенсibiliзатори или нови източници на светлина с по-целенасочено действие. Повечето фотосенсibiliзатори са багрила, които могат да бъдат подходящо приложени върху текстилните материали, за да им придадат антимикуробни свойства. Подобни материали са важна част от клиничната практика, здравните заведения и обществените пространства. Те могат да играят съществена роля при предотвратяване възникването вътреболнични инфекции или на епидемиологично или пандемично разпространение на различни микроорганизми.

## **Част I**

### **Модифициране на текстилните материали**

Съществува голямо разнообразие от технологии за модифициране на текстилните материали. Техният избор зависи от дизайна на текстилния материал, от неговия химичен състав и структура, от химикалите, които ще се използват, от наличното оборудване, както и от крайната му употреба. Други изисквания са свързани с консумацията на вода и отделените отпадни води, необходимата енергия и други екологични изисквания към работното място и условията за производство, от възможността за рециклиране на текстилното изделие. При използваните методи може да се цели образуване на ковалентни връзки между влакнестия материал и обработващите съединения (например багрила, различни биологично активни вещества и др.) и/или образуване на по-слаби връзки (йонни, водородни, Ван дер Ваалсови и др.).

В редица случаи, когато е необходимо

постигане на по-голяма устойчивост при условията на употреба е подходящо ковалентното свързване между багрилото и влакното. Ако се образуват по-слаби връзки, методите за обработка са по-опростени и може да не се прилага предварително модифициране на текстилния материал. В този случай под действие на външни въздействия, като промяна в рН, обработка с определен разтворител, промяна в температурата, тези връзки се разкъсват и багрилата или другите вещества се отделят от влакнестия материал. Съществуват области на приложение, когато това е подходящо. Например, когато текстилните материали се използват като носители на биологично активни вещества често се цели тяхното отделяне от влакнестия или композитен материал да става постепенно и контролирано, започвайки само при необходимост и при дадени условия.

За придаване на нови свойства на текстилните материали като сензорни свойства и фотодинамична активност към тях могат да се свържат, както нискомолекулни, така и високомолекулни (линейни и разклонени) вещества, а също органични и неорганични наночастици. За целта е възможно да се използват два подхода: при първия - се модифицират молекулите на багрилото или полимера, а при втория - се модифицира самия текстилен материал.

#### **I.1. Методи за въвеждане на нови функционални групи във влакнестите материали**

В литературата има описани различни подходи за въвеждане на нови функционални групи във влакнестите материали:

· **Химично разкъсване на глюкозидното ядро в състава на целулозната макромолекула**

По този начин в памучния текстилен материал или друг целулозен материал се въвеждат алдехидни групи чрез следната обработка. Памучния плат се обработва с 0.1 М разтвор на натриев периодат за 18 ч. на тъмно, при стайна температура, след което се промива с дестилирана вода.

· **Въвеждане на нови функционални групи с помощта на плазмена обработка**

С този метод могат да се въведат нови функционални групи в текстилни материали с различен състав (памук, полиамид, полиестер и др.). Азотсъдържащите функционални групи като амино, имино и др. или кислородсъдържащите групи като хидроксилни, карбоксилни и амидни групи могат да се образуват в зависимост от използвания газ (амоняк, азот, кислород, въздух и др.).

· **Химично модифициране на памучен плат с хлороацетил хлорид**

Хлороацетил хлоридът е двуфункционално съединение и притежава два различни по своята реактивоспособност хлорни атоми. По този начин памучният плат може да бъде модифициран с него в среда на диметилформаид. Въведените ацетилхлоридни групи по-нататък лесно образуват естери и амини чрез нуклеофилни реакции на заместване съответно с алкохоли или амини. Памучен плат се модифицира с до 10% (v/v)  $\text{ClCOCH}_2\text{Cl}$  в диметилформаид при  $60^\circ\text{C}$  за 2 ч., при което в целулозната макромолекула са въведени реактивоспособни хлорни атоми.

· **Ковалентно свързване на инициатор на полимеризация върху текстилния материал**

Ако инициаторът е свързан ковалентно към текстилния материал, тогава полимеризацията протича като повърхностно иницирана и полученият полимерен слой ще бъде по-стабилен. В този случай може да се използва известния метод за багрене с реактивни багрила.

· **Създаване на нови функционални групи в полиестерните влакна**

Чрез химична обработка на полиестерния материал в алкална среда с 4–20% разтвор на NaOH или KOH, със или без катализатор или със сярна киселина се разкъсват част от естерните връзки в полимера и така се създават по-голям брой крайни карбоксилни или хидроксилни групи. Друга възможност за въвеждането на нови амино групи в полиестерните макромолекули е чрез използване на етилендиамин за обработката му, което предизвиква неговата аминολиза.

Създаването на нови функционални групи в хидрофобния полиестерен материал може да стане и чрез по-контролиран и по-екологичен процес на ензимна обработка, при която се използват ензими като липази и кутинази, изолирани от различни биологични източници. По този начин се подобряват антистатичните свойства, омекването, способността за багрене и допълнително модифициране.

**1.2. Технологии за модифициране на текстилните материали**

Багренето на текстил също може да се разглежда като процес на модифициране на текстилните материали - влакна, прежда и плат, при който се използва багрилен разтвор. Той се състои

от багрило, вода и различни текстилни спомагателни средства (електролити, алкални вещества, мокрители, диспергатори, омекотители на водата и др. химикали). Целта на процеса на багрене е да се постигне равномерен цвят с добра устойчивост на условията, които са подходящи за крайната употреба на текстилния материал. Изборът на тип текстилен материал, клас на багрилото, начина на багрене и необходимата довършителна обработка са важни решения за постигането на задоволителна устойчивост на цвета на крайният продукт.

Съществуват различни методи за багрене и модифициране на текстилните материали, включващи традиционни и модерни техники. Някой от най-често използваните методи са:

· **Обработка в баня**

Тази процедура включва потапяне на текстилния материал в багрилния разтвор, нагриване и сушене след изваждане от обработващата баня. Използването на ултразвук и микровълни допълнително може да ускори процеса и да подобри фиксирането на багрилните молекули върху повърхността на влакната.

· **Напояване - сушене - термофиксиране**

Предимство на напояването като метод за нанасяне на багрилата е намаляване на използваната вода за обработка и полученото количество отпадъчни води след това. При този метод също може да се избегне етапа на термофиксиране и да се замени със студено отлежаване за определен период от време, с което процеса се забавя, но се пести енергия.

· **Покритие със спрей**

При метода, с използване на спрей, водата за обработка също е намалена като количество и методът е подобен на метода с напояване, тъй като след нанасянето на багрилния разтвор със спрей следва сушене и термофиксиране. Концентрацията на разтвора, диаметърът на дюзите и налягането на струята са параметри, с които може да се контролира количеството на отложеното върху материала багрило. Многократното напръскване може да доведе до неравномерно разпределение на прилаганите химикали. Ако при процеса протичат физико-химични взаимодействия между молекулите на багрилото и функционалните групи на влакната, етапите на сушене и фиксиране може да не са необходими. От друга страна устойчивостта на модифицирането не може да се сравни с тази постигната при методите, в които има потапяне в баня. Причината е бързината на процеса, което не позволява по-дълбоко проникване на разтвора в текстилната структура.

· **Покритие с пяна**

Друг метод е чрез прилагане на пяна образувана от въздух, повърхностно активно вещество или полимерна дисперсия и малко количество вода. Предимството на този метод е бързината, стабилността на продукта и по-малко необходимата енергия за сушене. Този метод се прилага при модифициране на памучен плат с хидрогел и магнитни наночастици, с използване на анионно повърхностно активно вещество за стабилизиране на наночастиците и предотвратяване на агломерирането им.



### · *Метод чрез печатане*

Този метод се използва при трансфер на полимерен разтвор върху текстилния материал по подобен начин на печатането с пигменти. По този начин част от площта остава необработена и може да се получат различни повтарящи се отпечатъци. Така полученият плат е по-мек, има висока абсорбируемост и през него преминават по-лесно флуидите през областите, които не са обработени.

### · *Нанасяне на директно покритие*

При нанасянето на покритие вискозна течност се разпределя равномерно върху повърхността на плата с острието на нож, след което покритието се изсушава или термофиксира. Дебелината на покритието зависи от разстоянието между острието на ножа и повърхността на плата.

### · *Зол-гел метод*

Зол-гел синтезът включва получаването на различни органични, неорганични и хибридни порести материали. Процесът винаги съдържа участието на прекурсори на получения материал, вода и катализатор. Прекурсорите за образуване на зола са метални елементи, заобиколени от различни реактивоспособни лиганди. Сред тях най-използвани са тетраетоксисилан, тетраметоксисилан. Водата е разтворител и страничен продукт на реакцията. Катализаторите може да са киселини или основи. Чрез метода могат да се получат многофункционални текстилни материали с хидрофобни или хидрофилни свойства, с UV защитни свойства, трудна горимост, антимикробна активност, немачкаемост и др., но запазвайки и останалите си свойства, осигуряващи комфорт на потребителя.

### Използвана литература

1. Optochemical nanosensors, edited by A. Cusano, F. Arreghi, M. Giordano, A. Cutolo, CRC Press Taylor&Francis Group, 2012, ISBN 9781439854891.
2. J.F. Kennedy, K. Bunko, 10 - The use of 'smart' textiles for wound care, edited by: S. Rajendran, In Woodhead Publishing Series in Textiles, Advanced Textiles for Wound Care, Woodhead Publishing, 2009, 254-274, ISBN 9781845692711.
3. Intelligent Textiles and Clothing for Ballistic and NBC Protection, Technology of cutting edge, edited by P. Kiekens, S. Jayaraman, Springer, 2012, ISBN 978-94-007-0576-0.
4. A. P. Demchenko, Introduction to Fluorescence Sensing, 2009, XXVI, p. 590, Chapter 12 (Opening New Horizons), p. 507-544, ISBN: 978-1-4020-9002-8.
5. Photodynamic Therapy. From Theory to Application, edited by Abdel-Kader, Mahmoud H., Springer, 2014, ISBN: 978-3-642-39628-1.
6. Mark Wainwright, Photosensitisers in Biomedicine, 2009, Wiley, ISBN: 978-0-470-74494-9.
7. Joseph R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3rd ed., Springer, 2006, ISBN-13. 978-0387312781.
8. A. Lang (Editor), Dyes and pigments: New research, Nova Science Publishers, 2009, ISBN 978-1-60692-027-5.
9. В. Василева, Багрила и текстилни спомагателни средства, изд. ХТМУ, 2002, ISBN 954-8954-23-0.
10. Georgiev NI, Bakov VV, Anichina KK, Bojinov VB. Fluorescent Probes as a Tool in Diagnostic and Drug Delivery Systems. Pharmaceuticals (Basel). 2023, 16(3), 381, DOI: 10.3390/ph16030381.
11. A. Lobnik, M. Turel, Šp. K. Urek (2012). Optical Chemical Sensors: Design and Applications, Advances in Chemical Sensors, Prof. Wen Wang (Ed.), InTech, ISBN: 978-953-307-792-5.
12. I. Grabchev, D. Staneva, I. Betcheva, Fluorescent dendrimers as sensors for biologically important metal ions, Current Medical Chemistry, 2012, 19, 4976-4983, DOI:

10.2174/0929867311209024976.

13. In: Handbook of Photomedicine, edited by M.R. Hamblin, Y. Huang, 2013, CRC Press, ISBN 9780429193842.

14. D. Staneva, I. Grabchev, Chapter 20, Dendrimer as antimicrobial agents, 2021, 363-384, Dendrimer-Based Nanotherapeutics, (edited by P. Kesharwani), Elsevier Inc., DOI: 10.1016/B978-0-12-821250-9.00016-0, ISBN 978-0-12-821250-9.

15. D. Staneva, I. Grabchev, Modification of textile with stimuli responsive polymers. Encyclopedia of Polymer Applications. (edited by M. Mishra), Taylor & Francis, 2018, ISBN 9781351019422.

16. Dodangeh, M.; Grabchev, I.; Staneva, D.; Gharanjig, K. 1,8-Naphthalimide Derivatives as Dyes for Textile and Polymeric Materials: A Review. *Fibers Polym.* 2021, 22, 2368–2379, DOI:10.1007/s12221-021-0979-9.

17. D. Staneva, E. Slaveva Vasileva-Tonkova, I. Grabchev, Chemical modification of cotton fabric with 1,8-naphthalimide for use as heterogeneous sensor and antibacterial textile, *J Photochem Photobiol A: Chemistry*, 2019, 382, 111924, DOI: 10.1016/j.jphotochem.2019.111924.

18. D. Staneva, R. Betcheva, J-M Chovelon, Fluorescent Benzo[de]anthracen-7-one pH-sensor in Aqueous Solution and Immobilized on Viscose Fabrics, *J Photochem Photobiol A: Chemistry*, 2006, 183, 159, DOI: 10.1016/j.jphotochem.2006.03.01

19. D. Staneva, R. Becheva, Synthesis and functional properties of new optical pH sensor based on benzo[de]anthracen-7-one immobilized on the viscose, *Dyes Pigments*, 2007, 74, 148-153, DOI: 10.1016/j.dyepig.2006.01.029.

20. D. Staneva, R. Betcheva, J-M Chovelon, Optical Sensor for Aliphatic Amines Based on the Simultaneous Colorimetric and Fluorescence Responses of Smart Textile, *J Appl Polymer Science*, 2007, 106, 1950-1956, DOI: org/10.1002/app.26724.

21. J. Zhou, B. Jiang, Ch. Gao, K. Zhu, W. Xu, D. Song, Stable, reusable, and rapid response smart pH-responsive cotton fabric based on

covalently immobilized with naphthalimide-rhodamine probe, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 355, 131310, DOI: 10.1016/j.snb.2021.131310.

22. G. J. Mohr, H. Müller, Tailoring colour changes of optical sensor materials by combining indicator and inert dyes and their use in sensor layers, textiles and non-wovens, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 206, 788-793, DOI: 10.1016/j.snb.2014.09.104.

23. W. Chen, J. Chen, L. Li, X. Wang, Q. Wei, R. A. Ghiladi, Q. Wang, Wool/Acrylic Blended Fabrics as Next-Generation Photodynamic Antimicrobial Materials, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(33), 29557-29568, DOI: 10.1021/acsami.9b09625.

24. Ch. Jiang, S. Dejarnette, W. Chen, F. Scholle, Q. Wang, R. A. Ghiladi, Color-variable dual-dyed photodynamic antimicrobial polyethyleneterephthalate (PET)/cotton blended fabrics, *Photochem Photobiol Sci*, 2023, 22, 1573–1590, DOI: 10.1007/s43630-023-00398-1.

25. Trovato V, Sfameni S, Rando G, Rosace G, Libertino S, Ferri A, Plutino MR. A Review of Stimuli-Responsive Smart Materials for Wearable Technology in Healthcare: Retrospective, Perspective, and Prospective. *Molecules*. 2022, 27(17), 5709, DOI: 10.3390/molecules27175709.

26. D. Staneva, A. I. Said, E. Vasileva-Tonkova, I. Grabchev, Enhanced Photodynamic Efficacy Using 1,8-Naphthalimides: Potential Application in Antibacterial Photodynamic Therapy, *Molecules*, 2022, 27, 5743, DOI: 10.3390/molecules27185743.

27. H. Manov, D. Staneva, E. Vasileva-Tonkova, P. Grozdanov, I. Nikolova, S. Stoyanov, I. Grabchev, Photosensitive dendrimers as a good alternative to antimicrobial photodynamic

therapy of Gram-negative bacteria, *J Photochem Photobiol, A: Chemistry*, 2021, 419, 113480, DOI: 10.3390/molecules27185743.

28. D. Staneva, H. Manov, E. Vasileva-Tonkova, R. Kukeva, R. Stoyanova, I. Grabchev, Enhancing the antibacterial activity of PAMAM dendrimer modified with 1,8-naphthalimides and its copper complex via light illumination,

Polymers for Advanced Technologies, 2022, 33 (10), 3161–3172, DOI: <https://doi.org/10.1002/pat.5768>.

29. D. Staneva, D. Atanasova, A. Nenova, E. Vasileva-Tonkova, I. Grabchev, Cotton fabric modified with a PAMAM dendrimer with encapsulated copper nanoparticles: Antimicrobial activity, *Materials*, 2021, 14(24), 7832, DOI: 10.3390/ma14247832.

30. N. Promphet, P. Rattanawaleedirojn, K. Siralermukul, N. Soatthiyanon, P. Potiyaraj, Ch. Thanawattano, J. P. Hinestroza, N. Rodthongkum, Non-invasive textile based colorimetric sensor for the simultaneous detection of sweat pH and lactate, *Talanta*, 2019, 192, 424–430, DOI: 10.1016/j.talanta.2018.09.086.

31. L. V. Langenhove, in *Smart textiles for medicine and healthcare: materials, systems and applications*, 2007, Elsevier, Amsterdam, ISBN: 9781845692633.

32. Bonizzoni M., Fluorescent Sensors Based on Indicator Displacement, *Comprehensive Supramolecular Chemistry II*, 2017, 8, 21–36, DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.12614-9.

33. Ibrahim N.A., Eid B.M., Abdellatif F.H.H. Advanced materials and technologies for antimicrobial finishing of cellulosic textiles, *Handbook of Renewable Materials for Coloration and Finishing*, 2018, 303–356. DOI: 10.1002/9781119407850.ch13.

34. Pragya A., Chatterjee K., Ghosh T.K., Sensors and actuators for textiles: From materials to applications, *Smart and Functional Textiles*, 2023, 469–531. DOI: 10.1515/9783110759747-012.

35. Kangazi M.K., Merati A.A. Biomedical applications of healthcare textiles, *Advances in Healthcare and Protective Textiles*, 2023, 23–56, DOI: 10.1016/B978-0-323-91188-7.00014-5

36. Sanz del Olmo N., Carloni R., Ortega P., García-Gallego S., de la Mata F.J. Metallodendrimers as a promising tool in the biomedical field: An overview, *Advances in Organometallic Chemistry*, 2020, 74, 1–52, DOI: 10.1016/bs.adomc.2020.03.001.

37. van der Schueren L., de Clerck K.

Coloration and application of pH-sensitive dyes on textile materials, *Coloration Technology*, 2012, 128 (2), 82–90, DOI: 10.1111/j.1478-4408.2011.00361.x

38. Demchenko A.P. Introduction to fluorescence sensing: Volume 2: Target recognition and imaging, *Introduction to Fluorescence Sensing: Volume 2: Target Recognition and Imaging*, Springer, 2023, 1–761, ISBN: 9783031190889.

39. De Meyer T., Steyaert I., Hemelsoet K., Hoogenboom R., Van Speybroeck V., De Clerck K. Halochromic properties of sulfonphthaleine dyes in a textile environment: The influence of substituents, *Dyes and Pigments*, 2016, 124, 249–257, DOI: 10.1016/j.dyepig.2015.09.007.

40. Simončič B., Tomšič B. Recent Concepts of Antimicrobial Textile Finishes, *Textile Finishing: Recent Developments and Future Trends*, 2017, 3–68, DOI: 10.1002/9781119426790.ch1.

41. Karlsen H., Dong T. Biomarkers of urinary tract infections: State of the art, and promising applications for rapid strip-based chemical sensors, *Analytical Methods*, 2015, 7 (19), 7961–7975, DOI: 10.1039/c5ay01678a.