https://doi.org/10.53230/tgm.1310-912X.2023.00002.01

TEXTILE MATERIALS WITH SENSORY PROPERTIES AND PHOTODYNAMIC ACTIVITY

Topic No: 2/6 Textile materials with sensory properties

Desislava Staneva[1], Ivo Grabchev[2]

[1] *University of Chemical Technology and Metallurgy, 1756 Sofia, Bulgaria*
[2] *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.ith various medical applications (antimicrobial, self-cleaning, medicinal, etc.) are presented.

ТЕКСТИЛНИ МАТЕРИАЛИ СЪС СЕНЗОРНИ СВОЙСТВА И ФОТОДИНАМИЧНА АКТИВНОСТ

Тема №2/6, Текстилни материали със сензорни свойства

Десислава Станева[1], Иво Грабчев[2]

[1] Химикотехнологичен и металургичен университет, 1756 София, България
[2] 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.).

Част II

Текстилни материали със сензорни свойства

II.1. Сензори – основни понятия и класификация

1.1. Определение за сензор

Според IUPAC химичният сензор или хемосензор се дефинира като устройство, което трансформира химична информация (варираща от концентрацията на определена проба до пълен композиционен анализ) в аналитично полезен сигнал. По този начин хемосензорът предоставя информация в реално време за присъствие на определени компоненти в многокомпонентни системи.

1.2. Основни понятия

Структурата и действието на сензорите се описват от следните основни понятия:

· **Аналит** – вещество, присъстващо в изследваната проба, което може да бъде определено качествено и/или количествено и към което е насочено действието на сензора.

Рецептор – структура в състава на сензора, която разпознава и взаимодейства с аналита и въздейства върху сигналната единица. Голямото разнообразие от

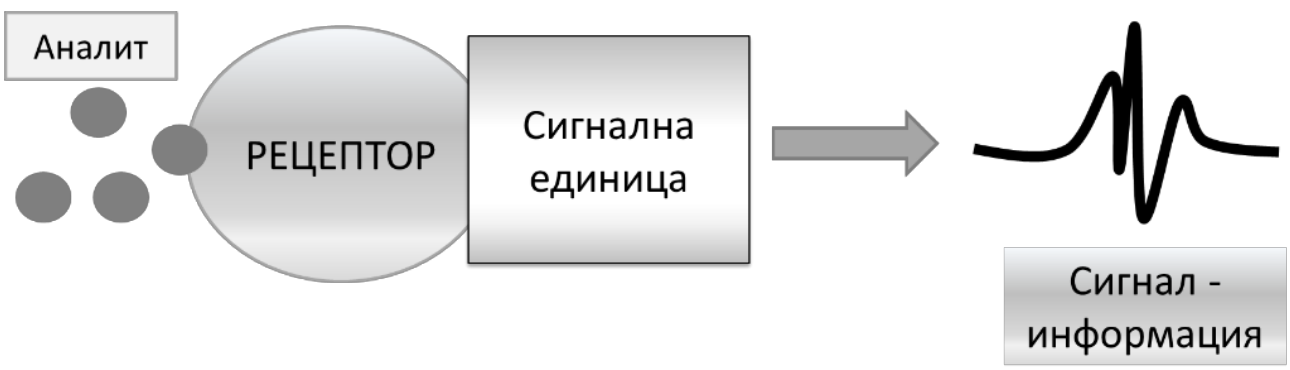
· рецептори позволява при дизайн на сензора да се избере най-подходящия, съгласно целите на практическото приложение.

· **Сигнална единица** – химична структура, която при оптичните сензори се нарича хромофор или флуорофор, който си взаимодейства с електромагнитното лъчение чрез поглъщане и/или излъчване на светлина и се променя в резултат на свързването на аналита с рецептора чрез изменение в електронната си плътност, чрез преструктуриране и др.

· **Сигнал –** физично явление, което може да бъде наблюдавано от човек или регистрирано с помощта на апарат.

1.3. Структура и действие на сензор

На фигура 1 е представена схематично структурата на сензор, който се състои от рецептор и сигнална единица. Свързването на рецептора със съответния аналит се предава като информация от сигналната единица. При оптичните сензори тази информация се изразява в промяна на цвета и/или флуоресценцията.



Фиг. 1. Структура и действие на сензор

Съществуват голям брой сензори за различни аналити и въпреки това търсенето на нови съединения е актуално, тъй като изискванията към тях са разнообразни, в зависимост от задачата, която трябва да изпълняват. По-важните характеристики, които определят приложението на сензорите са следните:

- Чувствителност (най-малкото определено количество от аналита);
- Обратимост;
- Динамичност;
- Линейна зависимост от концентрацията на аналита (определя работния интервал, в който сензора може да се използва);
- Време на отговор;
- Многократно приложение;
- Технически параметри, свързани с областите на приложение;
- Цена.

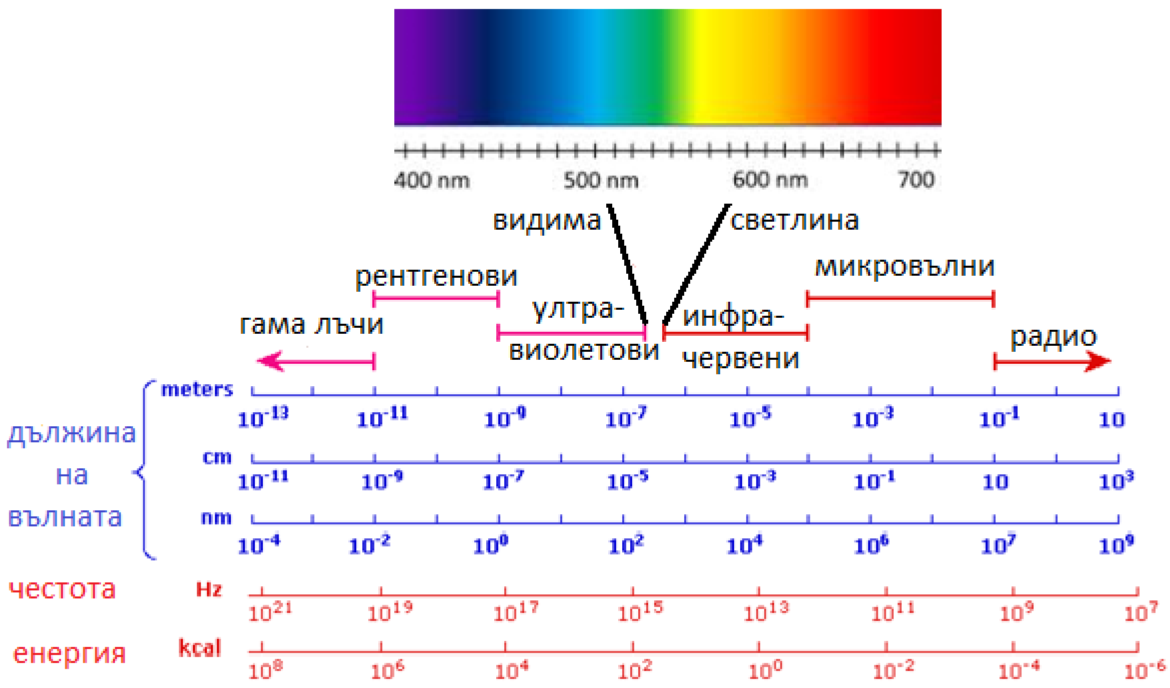
1.4. Електромагнитно лъчение

Слънчевата светлина е електромагнитен поток от фотони (кванти), чиято енергия се определя със следното уравнение (1):

$$E = h\nu = hc/\lambda \qquad (1)$$

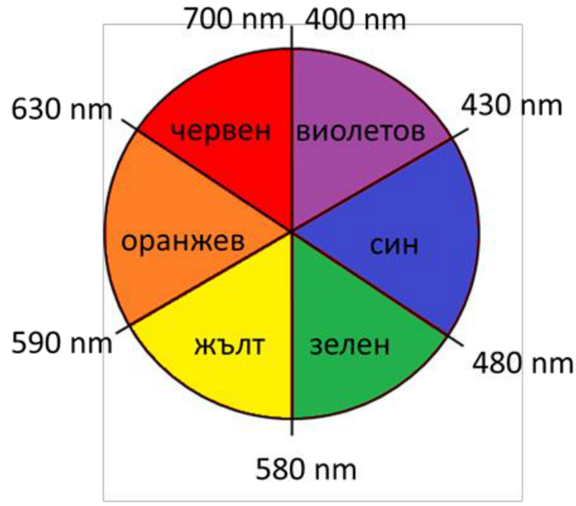
където ν е честотата на електромагнитното лъчение; h – константата на Планк ($h=6,626.10^{-34} J.s$), λ – дължината на вълната, c – скоростта на светлината във вакуум ($c = 2,998.10^{8}$ m.s^{-1}).

На фигура 2 са представени отделните области на електромагнитното лъчение. Гама лъчите имат малка дължина на вълната и голяма енергия, докато радиовълните имат малка енергия и голяма дължина на вълната. Видимата област представлява много малка част от целия електромагнитен спектър и се намира между ултравиолетовата и инфрачервената област на спектъра.



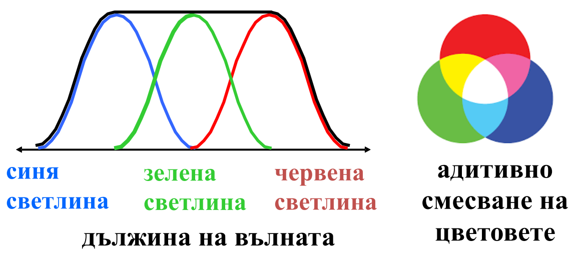
Фиг. 2. Области на електромагнитното лъчение

Нейният обхват започва от около 400 nm (виолетова светлина) до 700 nm (червена светлина). Преходът между две съседни области във видимата светлина е плавен, а цветът и обхватът на всяка от тях е показан на фигура 3.



Фиг. 3. Основни цветове на видимата светлина и област, която обхващат

Бялата светлина се получава при смесването на червена, зелена и синя светлина с еднакъв интензитет. Този цветови модел е известен като адитивно смесване на цветни потоци светлина, както е показано на фигура 4.



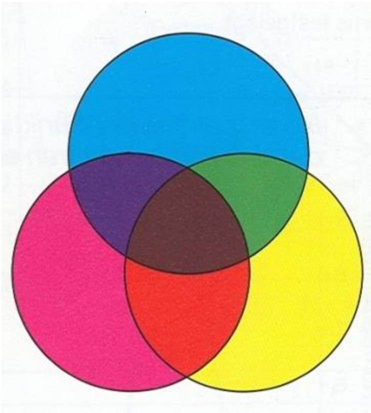
Фиг. 4. Бяла светлина и адитивно смесване на цветни потоци светлина

Вторичните цветове на светлината се получават чрез комбиниране на два основни цвята светлина в равни количества:

червено + синьо = пурпурен (маджента);

синьо + зелено = циан;

червено + зелено = жълто.



Фиг. 5. Субтрактивно смесване на цветовете на цветни вещества

При работа с цветни вещества (при багрене и печат) се използва друг цветови модел, известен като субтрактивното смесване на цветовете. Цветните вещества поглъщат определени дължини на вълните от бялата светлина и едновременно отразяват други дължини на вълните. Подобно на адитивния модел и при субтрактивното смесване на цветовете от 3 основни цвята в различна концентрация: синьо-зелено (циан), пурпурно (маджента) и жълто, теоретично може да се получи много широк спектър от производни цветове, които са по-тъмни от изходните. Едновременното сместване на цветни вещества с жълт, циан и маджента цвят води до получаването на тъмнокафяв цвят, както е показано на фигура 5.

1.5. Електронни преходи в молекулите на органичните съединения при взаимодействието им с електромагнитното лъчение

Химичният строеж на молекулата

определя нейните функционални свойства и начинът й на взаимодействие с електромагнитното лъчение. Две са съвременните теории, които дават количествена оценка на връзката между структурата и цвета/луминесценцията на органичните съединения.

1. **Теория на валентните връзки –** Според тази теория електронните двойки, образуващи валентната връзка се локализират при определени атоми в молекулата.

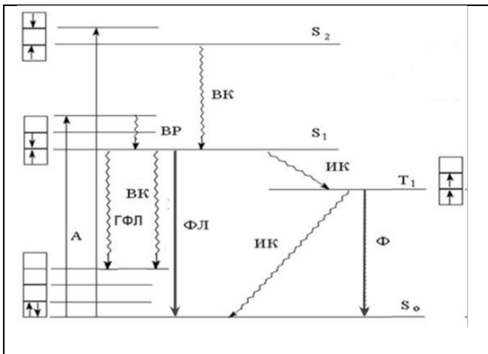
2. **Теория на молекулните орбитали –** Според тази теория електроните на валентната връзка са разположени в системата на молекулните орбитали с дискретна енергия.

Електронните, вибрационни и ротационни преходи са трите основни прехода в молекулите, всеки от които се характеризира с определена енергия. Необходимо условие за осъществяване на преход на електроните в молекулите на химичните съединения от нормално (HOMO) във възбудено (LUMO) състояние е погълнатите фотони да са с енергия равна на разликата между енергията на възбуденото състояние Ев и енергията на нормалното състояние на молекулата Ен, съгласно уравнение (2):

$$\Delta E = Eв - Eн \qquad (2)$$

Енергетичните нива в молекулата се представят графично чрез диаграмата на Яблонски, която е представена на фигура 6. Тя е опростена визуализация на възможните фотохимични процеси, а именно: абсорбция, флуоресценция фосфоресценция, вътрешна конверсия, вибрационна релаксация, интеркомбинационна конверсия, гасене на флуоресценцията.

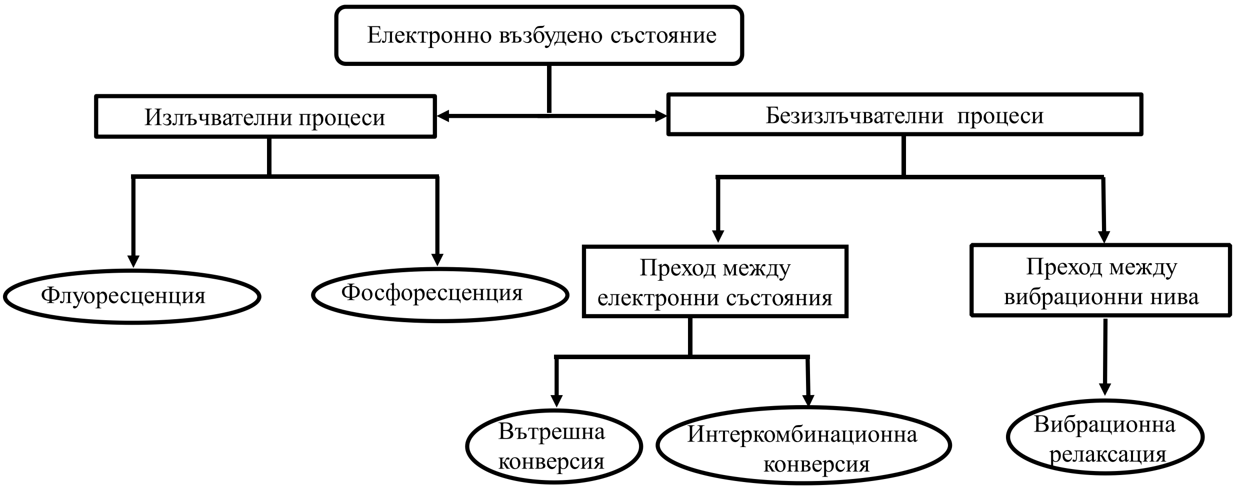
Синглетните състояния, където електроните са с противоположен спин са обозначени с [S], съответно [S_0, S_1, S_2 …..]. Обозначението на триплетните състояния, където електроните са с еднакъв спин е с [T], съответно [T_1, T_2, T_3…..]. Вибрационни нива са свързани с всяко енергетично ниво. Вертикалните стрелки, насочени нагоре, отговарят на абсорбция на фотони, започваща от най-ниското енергетично състояние S_0, поради факта, че повечето молекули са в това основно електронно състояние при нормални условия. Абсорбцията на фотон води до електронен преход на кое да е вибрационно ниво ($\nu = 0$, 1, 2) на дадено електронно състояние (S_1, S_2). Флуоресцентна емисия обаче се наблюдава единствено от основното вибрационно състояние на възбуденото електронно ниво, т.е. трябва да се осъществи вибрационна релаксация в рамките на S_1 нивото.



А – абсорбция
ФЛ – флуоресценция
Ф – фосфоресценция
ВК – вътрешна конверсия
ВР – вибрационна релаксация
ИК – интеркомбинационна конверсия
ГФЛ – гасене на флуоресценцията

Фиг. 6. Диаграма на Яблонски

Познати са няколко възможни начина, по които електронът може да отдаде излишната си енергия и да се върне в основното си състояние (S_0), които са показани на фигура 7.



Фиг. 7. Възможни процеси на дезактивация на фотовъзбудените молекули

Процесите на дезактивация протичат успоредно един с друг, като големината на скоростните константи определя приносите на всеки един от тях.

- **Излъчвателна дезактивация**

При нея излъчването е в основата на възстановяване на основното състояние. Ако дезактивацията на възбудената молекула е от синглетно състояние (S_1), процесът протича много бързо и се нарича ***флуоресценция*** – продължителността на дезактивацията е от 10^{-9} до 10^{-6} sec. Тя представлява релаксация при преход между нива с еднаква мултиплетност ($S_1 \rightarrow S_0$). Ако дезактивацията на възбудената молекула е от триплетно състояние (T_1) в основно синглетно състояние (S_0), процесът е с по-голямо времетраене и се нарича ***фосфоресценция*** – продължителност на дезактивацията от 10^{-5} до 10^{-1} sec. Този преход е съпроводен с обръщане на спина на електрона. Ниският диполен момент на прехода предопределя и слабия интензитет на фосфоресценцията. Освен с ниската си вероятност, фосфоресценцията се характеризира с бавна емисия на светлинни кванти, отново дължаща се на забраната по мултиплетност, докато флуоресценцията протича бързо заради голямата вероятност за преход. При изключване на източника на възбуждане излъчването се преустановява при флуоресценцията, но остава известно време при фосфоресценцията.

- **Безизлъчвателна дезактивация**

Когато молекулата има възможност за трептения и ротации, абсорбираната енергия може да се преобразува в кинетична при сблъсък с други молекули. Това явление се нарича вибрационна релаксация (ВР) и е пример за безизлъчвателно възстановяване на основното състояние на молекулата. Електроните от по-горните вибрационни нива (ν = 1, 2) преминават на нулевото вибрационно ниво (ν = 0) на дадено електронно състояние (напр. S_1), при което вибрационната енергия също се превръща в кинетична. Друг вид безизлъчвателни преходи се наблюдават, когато вибрационните нива на възбуденото и основното състояние са с равна енергия, при което става директен преход, без да е съпроводен с излъчване на светлинна енергия. Процесът се нарича вътрешна конверсия (ВК) и се осъществява между състояния с еднаква мултиплетност. В разтвор този процес е следван от вибрационна релаксация до най-ниското енергетично ниво, като енергията от нея може да се прехвърли върху близко разположените молекули на разтворителя.

Сходен на него процес е така наречената интеркомбинационна конверсия (ИК). Механизмът е идентичен с този на вътрешната конверсия, но протича между нива с различна мултиплетност – ($S_1 \rightarrow T_1$), следвано от други процеси. Преходи от такъв тип са забранени по симетрия, но в някои случаи спин-орбиталните взаимодействия могат да бъдат достатъчно силни и да го направят възможен. Вероятността за ИК зависи от участващите S и T състояния.

1.6. Химичен строеж на сигналната единица (хромофор/ флуорофор)

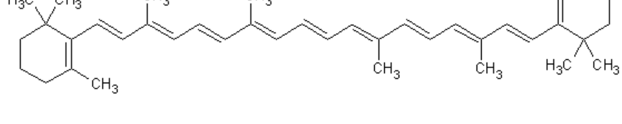
Сигналната единица (органична молекула) в състава на сензора взаимодейства с електромагнитното лъчение чрез абсорбция на светлинна енергия. Когато тази енергия е с големина, отговаряща на видимата светлина, тогава сигналната единица се нарича хромофор и взаимодействието на сензора с аналита води до променя в цвета му, което може да се наблюдава с невъоръжено око. Ако след абсорбция на електромагнитното лъчение, хромофорът излъчва светлина, то той се нарича флуорофор.

Съществуват определени изисквания съгласно, които едно органично съединение може да има цвят.

- Да съдържа отворена или затворена система от спрегнати двойни връзки, която относително лесно преминава от основно във възбудено състояние, поглъщайки електромагнитни кванти;
- В системата от спрегнати двойни връзки да бъдат включени електрондонорни (ЕД) и електронакцепторни (ЕА) групи, които повишават делокализацията й, с което се намалява значително енергията на прехода от основно във възбудено състояние.

Отворена система от спрегнати двойни връзки

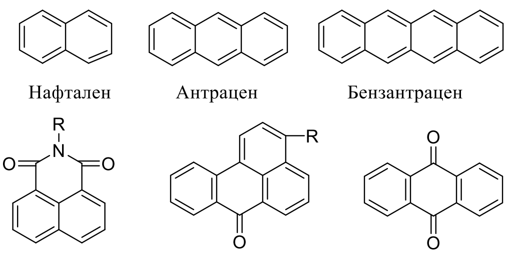
На фигура 8 е представена химичната структура на β-каротен като представител на хромофор с отворена система от спрегнати двойни връзки. При наличие на спрегнати двойни връзки се образува общ електронен облак, който има повишена подвижност, поради което е необходима и по-малка енергия за преминаване на молекулата във възбудено състояние. Колкото по-голям е броя на спрегнатите двойни връзки, толкова абсорбционните спектри се изместват във видимата част на спектъра. В случая представения β-каротен съдържа 11 спрегнати двойни връзки и цвета му е оранжев.



Фиг. 8. Химична структура на β-каротен

Затворена система от спрегнати двойни връзки

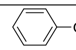
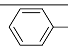
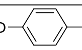
На фигура 9 са представени хромофори със затворена система от спрегнати двойни връзки. Нарастването на броя на двойните връзки се променя в реда: нафтен, антрацен и бензантрацен, което води до изместване на максимумите в абсорбционните им спектри. Стойността на максимумите с най-голяма дължина на вълната в трите хромофора са съответно 311 nm, 370 nm и 480 nm. В резултат цветът на бензантрацена е оранжев, тъй като абсорбционните му максимуми са във видимата област на електромагнитния спектър, докато нафтенът и антраценът са безцветни. Включването в молекулата на хромофора на ЕД и ЕА групи води до делокализация на електронната плътност. Колкото по-голяма е поляризацията на молекулата, толкова по-интензивна е абсорбцията на ивиците от видимата част на спектъра.



Фиг. 9. Хромофори със затворена система от спрегнати двойни връзки: нафтален, антрацен, бензантрацен, 1,8-нафталимид, бензантрон, антрахинон

В таблица 1 са представени три съединения: фенол, нитробензен и 4-нитрофенол. Фенолът притежава ЕД хидроксилна група, а нитробензенът – ЕА нитро група. Вижда се, че абсорбционните им максимуми са приблизително еднакви, но моларната им абсорбируемост (ε) е различна. Включването на ЕД и ЕА групи в двата срещуположни края на бензеновото ядро води до образуването на дипол, в резултат на което настъпва изместване на максимумите в абсорбционния спектър към по-голяма дължина на вълната и нарастване на моларната абсорбируемост.

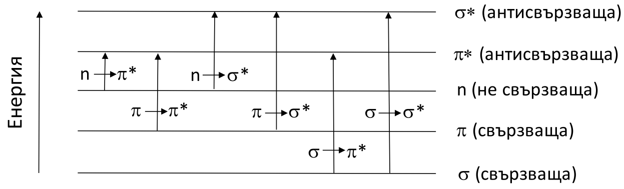
Таблица 1. Абсорбционни максимуми и моларна абсорбируемост на фенол, нитробензен и 4-нитрофенол

Съединение	λmax, nm	ε
 OH	275	1 450
 NO_2	268	7 800
HO  NO_2	312	12 000

Видове електрони, изграждащи сигналната единица на сензора и възможни електронни преходи при абсорбция на електромагнитното лъчение

За да се осъществи процес на възбуждане на електроните в молекулата, е необходимо енергията на фотона да бъде точно равна на енергията, определена от ширината на HOMO-LUMO зоната или ΔE, съгласно уравнение (2). Големината на тази енергия зависи от вида на електроните, които участват в изграждането на молекулите. Те биват три вида и възможните електронни преходи, в които могат да участват при преминаване на молекулата от нормално във възбудено състояние са показани на фигура 10. Електроните, които образуват проста σ – връзка между атомите се наричат сигма електрони. Те се намират в основно състояние на σ – свързващо ниво. Електроните, които образуват сложни (двойни и тройни) връзки се означават като π – електрони. Те се намират в основно състояние на π – свързващо ниво.

То е с по-голяма енергия от тази на σ – свързващото ниво. Електроните, които не участват в образуването на връзки, т.е. свободните електронни двойки, се означават с *n* и заемат т.н. несвързващи орбитали, чиято енергия е по-голяма от тази на σ и π – свързващите нива. При наситените въглеводороди, които са изградени само от σ електрони е възможен прехода s → s*. При съединения, съдържащи двойна връзка има π електрони и при тях е възможен преходът p → p*, за който е необходимо електромагнитно излъчване с по-малка дължина на вълната. При съединения, съдържащи необобщени електронни двойки, неучастващи във валентна връзка, при s хетероатоми O, N, S са възможни преходите n → s* и n → p*, от които вторият изисква най-малко енергия. При делокализираните системи, изградени от дълги вериги от спрегнати двойни връзки (редуващи се двойни и прости връзки) спрежението води до сближаване на енергиите на p и p* орбиталите, следователно възбуждането се оказва по-лесно осъществимо, отколкото в други молекули. Наличието на хетероатоми в химичната структура влияе благоприятно на флуорецентната емисия, което се дължи на неподелени електронни двойки при тези атоми. Освен че биха могли да се спрегнат с налични двойни връзки, те осъществяват и забранения преход от несвързваща към антисвързваща орбитала. В този случай несвързващата орбитала се намира на по-високо енергетично ниво от свързващата, то прехода n → π* е по-енергетично изгоден въпреки различната симетрия. Енергията на участващите орбитали определя фотофизичните свойства на молекулите, които могат да бъдат определени чрез спектрални измервания.



Фиг. 10. Възможни електронни преходи при преминаване на молекулата от нормално във възбудено състояние

1.6.1. Цветни съединения – хромофори, спектрофотометрия и колориметрия

1.6.1.1. Измерване на цвета на хромофорите в разтвор

При цветните съединения валентните електрони преминават във възбудено състояние при поглъщане на фотони от видимата част на спектъра, т.е. осъществяват се електронни абсорбционни преходи. Промяната на трептенията на атомите в молекулата съответства на Инфрачервената област на електромагнитния спектър. Възприятието за цвят се получава от не абсорбираната част на слънчевия спектър. В таблица 2 са представени областите от видимия спектър, които се абсорбират от дадено цветно вещество и съответния негов наблюдаван цвят.

Таблица 2. Абсорбционни максимуми, абсорбционен и наблюдаван цвят

λ max, nm	абсорбиран цвят	наблюдаван цвят
400 - 430 nm	виолетов	жълто – зелен
430 - 480 nm	син	жълт
480 - 490 nm	зелено – син	оранжев
490 - 500 nm	синьо - зелен	червен
500 – 540 nm	зелен	пурпурен
540 - 580 nm	жълто – зелен	виолетов
580 - 590 nm	жълт	син
590 - 630 nm	оранжев	зелено - син
630 - 700 nm	червен	синьо - зелен

Със спектрофотометър се измерва абсорбцията на електромагнитното лъчение от разтвора или светлопоглъщането. В резултат се получава абсорбционен спектър. Пропускането на светлинен лъч, с интензитет I_0, през разтвор на изследваното вещество води до абсорбция на част от лъчението от молекулите му. В резултат интензитетът на преминалия светлинен поток I е по-нисък от този на изходния I_0. Очевидно, колкото по-дебел е слоят, през който преминава лъча, толкова по-голяма ще бъде абсорбцията и съответно по-нисък крайния интензитет. Броят на молекулите, които фотоните ще срещнат, зависи от концентрацията им в разтвора. Понеже всяка молекула има различна способност да взаимодейства със светлинните кванти, необходимо е да бъде въведен и още един коефициент, който да характеризира това свойство, а именно моларна абсорбируемост. Едно съединение има моларна абсорбируемост единица, когато в кювета с дебелина 1 cm и разтвор с концентрация 1 М, измерената абсорбция е равна на 1. Обобщавайки казаното, абсорбцията на светлинен поток от разтвор зависи от дебелината на кюветата, концентрацията и моларната абсорбируемост. Количеството на абсорбираната от веществата светлинна енергия се определя съгласно закона на Буге-Ламберт-Беер, представен с уравнение (3):

$$A = \lg (I/I_0) = \varepsilon.c.b \qquad (3)$$

където:

А – измерената светлинна абсорбция

I – интензивност на преминалата през разтвора светлина

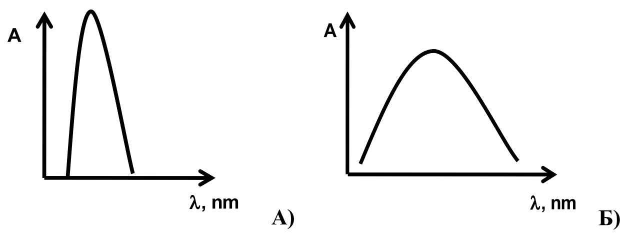
I_0 – интензивност на падналата светлина

b – дебелина на поглъщащия слой или дължина на кюветата, cm

C – концентрация на цветното вещество, mol L^{-1}

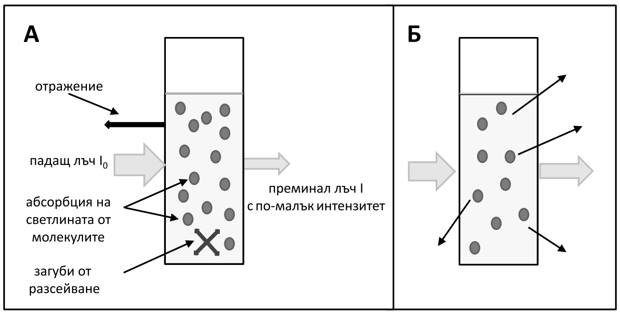
ε – моларна абсорбируемост, L mol^{-1} cm^{-1}

Моларната абсорбируемост **ε** е константа, която зависи от химическия строеж на веществото, поради което е много важна специфична негова характеристика. Вероятността за преход влияе върху стойността на моларната абсорбируемост и отразява интензивността на абсорбцията. За да се получи качествено и достатъчно наситено оцветяване на текстилните материали, цветните съединения трябва да имат стойности на $\varepsilon \geq 10^4$.



Фиг. 11. Абсорбционни спектри на:
А) трифенилметаново багрило;
Б) азобагрило

Примери за абсорбционни спектри на две групи багрила са представени на фигура 11. Основните характеристики на абсорбционния спектър са: абсорбционен максимум; интензивност на абсорбцията и форма на абсорбционната крива. Върху възприятието за цвят оказва влияе не само абсорбционния максимум и интензивността на абсорбция, но също така и формата на абсорбционната крива. Тясна ивица със стръмни склонове /фигура 11А/ и добре оформен пик принадлежи на чист и брилянтен цвят на разтвора. Отсъствието на добре изразен максимум и полегати склонове на кривата са характерни за мътен цвят /фигура 11Б/.



Фиг. 12. А) Явления, протичащи при попадане на електромагнитно лъчение върху клетка, съдържаща абсорбиращо вещество; Б) Разсейване на светлината в зависимост от разпределението на багрилните молекули в субстрата

Попадналото електромагнитно лъчение върху клетката (фигура 12А), съдържаща абсорбиращо вещество намалява интензитета си в резултат протичането на следните явления:

- отражение на част от лъчението от външната и вътрешната страна на материала, от който е изготвена клетката
- абсорбция на част от лъчението от намиращите се в клетката вещества
- разсейване на част от лъчението от материала на клетката или пък от суспендирани частици, намиращи се в нея
- увеличаване на разстоянието между частиците води до намаляване на разсейването, което е показано на фигура 12Б.

1.6.2. Луминесценция и луминесцентни съединения

Луминесценцията обобщава поредицата от процеси, свързани с излъчването на погълнатата енергия под формата на светлина, в резултат на електронни преходи на молекулите на дадено съединение в зависимост от условията, при които се намират.

Флуоресценцията има няколко особени характеристики:

- различен цвят, който се определя от позицията на флуоресцентния максимум λ_{max}: при λ_{max}=435 nm, наблюдаваният цвят е жълт; при λ_{max}=455 nm, цветът е оранжев; при λ_{max}=550 nm – цветът е червено – виолетов.
- интензитетът на флуоресценция зависи от източника на светлина. Колкото е по-голямо съдържанието на по-къси вълни (λ<375 nm), толкова по-интензивна е флуоресценцията. Когато източникът не съдържа UV лъчи, флуоресцират само тези съединения, които поглъщат във видимата област. Разпределението на електронната плътност за всяка една химична структура е уникално, обуславящо и нейните специфични флуоресцентни свойства и характеристики. Това от своя страна дава възможност за идентификацията на молекулата. Ако се подходи в обратния ред т.е. да се избере конкретна енергетична разлика на граничните орбитали, може да се получи съединение с емисия при желана дължина на вълната.

Друга особеност е чувствителността на

флуоресцентната емисия спрямо различни въздействия и възможността й да бъде „включвана” и „изключвана”. Това може да се дължи на различни причини като концентрационно гасене, присъствие на различни съединения, промяна в средата и др. Например интензивността на флуоресценцията не е право пропорционална на концентрацията на флуоресциращото вещество, а минава през максимум. Причина за този “ефект на самопогасяване” е, че възбудените молекули не се дезактивират чрез излъчване, а чрез предаване на енергия на съседните молекули.

Флуоресцентната спектроскопия е известна още като флуорометрия или спектрофлуорометрия и е вид електромагнитна спектроскопия. Тя анализира флуоресценцията на пробата при облъчване с; монохроматична светлина.

Видове луминесценция

Според вида на възбуждане се различават няколко основни типа луминесценция:

- Фото-луминесценция;
- Радио-луминесценция;
- Електро-луминесценция;
- Трибо-луминесценция;
- Хеми-луминесценция.

От фотофизична гледна точка най-интересна е фотолуминесценцията, при която като източник на възбуждане се използват светлинни лъчи от ултравиолетовата и видимата спектрална област. Най-общо веществата, притежаващи свойството да излъчват флуоресцентна емисия се наричат флуорофори. Електронните спектри на флуорофорите отразяват енергетични преходи от основното и възбуденото състояние на молекулите, като преходът от основно във възбудено състояние се характеризира с абсорбционен спектър, а преходът от възбудено в основно състояние е излъчвателен. Във възбудено състояние молекулите притежават два несдвоени електрона, които могат да имат еднаква (паралелна) или различна (антипаралелна) спинова ориентация, което определя и съответната мултиплетност на възбуденото състояние (фигура 6).

1.6.3. Фотофизични характеристики на молекулите

С помощта на абсорбционните и флуоресцентни спектрофотометри се измерват съответно абсорбционния и флуоресцентен спектър на съединенията. По този начин се определят експериментално основните фотофизични характеристики на хромофорите и/или флуорофорите. Това са абсорбционният и флуоресцентният максимум, моларната абсорбируемост, квантовият добив и Стоксовото отместване.

1.6.3.1. Стоксово отместване

Подробният преглед на диаграмата на Яблонски (фигура 6) показва, че енергията на излъчването обикновено е по-ниска от тази на абсорбция. Разликата между по-богатия на енергия пик (абсорбционния максимум) и по-ниско енергетичния пик (флуоресцентния максимум) се дефинира като Стоксово отместване на името на неговия откривател Sir G. G. Stokes през 1852 г. от университета в Кеймбридж. Този параметър показва различията в свойствата и структурата на основното състояние S_0 и първото възбудено синглетно състояние S_1 на хромофорните системи. Тъй като абсорбцията и емисията се обуславят от едни и същи преходи в дадена молекула, абсорбционният и емисионният спектър са почти огледално симетрични, като емисионният спектър е изместен към по-дълговълновата част на електромагнитния спектър, което е показано на фигура 13

Фиг. 13. Стоксово отместване като функция от абсорбционния и флуоресцентен спектър

Отклоненията от това правило най-често са резултат от различни вътрешно- и междумолекулни преноси, например промяна в структурата на молекулата във възбудено състояние и преразпределение на електронната плътност. Разликата в енергиите на нивата при абсорбция е по-висока от тази при флуоресценция и числено, Стоксовото отместване (n_A -n_F) може да се определи в cm^{-1} с уравнение (4):

$$(\nu_A - \nu_F) = \frac{}{\lambda_A} - \frac{}{\lambda_F} \ .10^7, cm^{-1} \qquad (4)$$

където λ_A е дължината на вълната на абсорбционния максимум, а λ_F е дължината на вълната на флуоресцентния максимум.

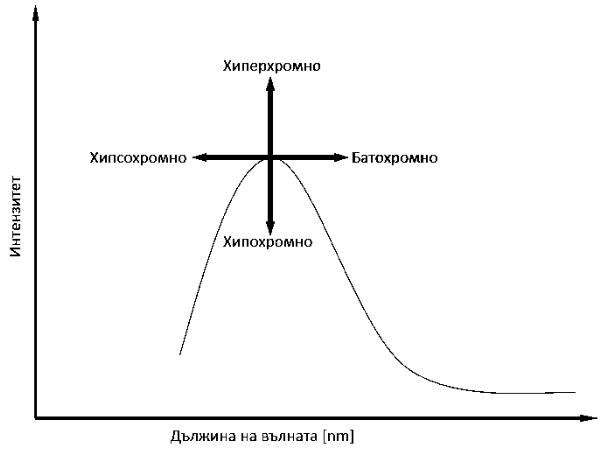
Стоксовото отместване обикновено варира в широки граници 20 ÷ 200 nm и се дължи на безизлъчвателна загуба на енергия, съпътстваща флуоресценцията. Влияние върху стойността на този параметър оказват различни фактори, един от които е полярността на разтворителя. В полярни разтворители флуоресцентният максимум обикновено е отместен към по-големите дължини на вълната, тъй като полярните разтворители стабилизират повече възбуденото състояние. При абсорбция на електромагнитно лъчение поради преразпределение на електронната плътност, диполният момент на молекулите се променя. Това налага преориентация на диполите на разтворителя, която да съответства на новото разпределение на електронната плътност във възбудената молекула. Вследствие на тези взаимодействия, част от енергията на възбуденото състояние се разсейва и емисионният спектър се отмества към по-големи дължини на вълната.

1.6.3.2. Солватохромизъм

Произходът на солватохромното отместване в електронно-абсорбционните спектри е свързан с промяна на електростатичните и дисперсионни сили между разтворителя и молекулите на разтворения в него хромофор.

UV/Vis/NIR абсорбционен спектър на химичното съединение може да бъде повлиян от заобикалящата го среда, в това число и разтворителят би могъл да доведе до промяна в позицията на максимумите на абсорбционните и емисионни ивици. Този феномен е наречен солватохромизъм за първи път от Hantz, като през годините са правени опити за промяна на наименованието, поради разминаванията с първоначалния смисъл, придаден от Hantz, но терминът е толкова широко използван в литературата, че неговата промяна би била изключително трудна.

Изразяването на промените в спектъра става чрез специфични спектроскопски термини, които имат за цел да покажат посоката на изместване и са представени на фигура 14.



Фиг. 14. Схематично означение на промените в абсорбционния максимум и моларната абсорбируемост на една абсорбционна ивица

Солватохромизмът е промяна в цвета на багрилния разтвор при промяна в полярността на разтворителя:

· отрицателен солватохромизъм – при него цветът на багрилото се измества хипсохромно с намаляване на полярността на разтворителя;

· положителен солватохромизъм – при него цветът на багрилото се измества батохромно с повишаване полярността на разтворителя.

Понастоящем в резултат на интензивни изследвания е показано, че е налице селективна или преференциална солватация на полярните молекули, което се дължи на два фактора:

· неспецифична асоциация между молекулите на разтворителя и разтвореното вещество в т.нар. "микрообкръжение" на молекулата;

· специфична асоциация на молекулите на разтворителя и разтвореното вещество (водородни връзки и/или донорно-акцепторни взаимодействия).

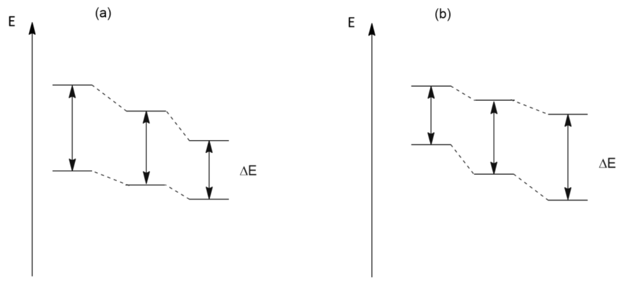
Изменението в спектрите на луминофорите може да бъде и резултат от взаимодействието между молекулите на разтвореното вещество, например, поява на ексимерна флуоресценция, гасене на флуоресценцията и др. Това са т. нар. концентрационни ефекти, които могат да се избегнат, като се работи с разредени разтвори с ниски концентрации от порядъка на 10^{-5} - 10^{-6} mol L^{-1}.

1.6.3.3. Фактори, влияещи на флуоресценцията

При разтваряне на флуоресцентно съединение в разтворители с различна полярност може да се наблюдава явлението флуоресцентен солватохромизъм. Той се дължи на достатъчно голямата промяна в разпределението на електронната плътност (оттам и диполния момент) между основно и възбудено състояние, предизвикана от взаимодействието с разтворителя. Оптималната геометрия на атомите от веществото и от разтворителя е различна, а както вече беше казано, електронните преходи протичат за време, по-кратко от необходимото за промяна на ядрените координати. Оказва се, че солватационните ефекти са най-силно изразени в случая на разтваряне на полярно съединение в полярен разтворител. Той е способен да предизвика възникването на индуциран диполен момент, който се наслагва върху собствения диполен момент на молекулата. Освен това, S_0 и S_1 не са солватирани еднакво ефективно поради неравновесната геометрия на възбуденото състояние. Солватацията включва богата гама от възможни взаимодействия, които водят до образуване на водородни връзки, Ван дер Ваалсови взаимодействия, хидрофобни взаимодействия и др. Това са някои от причините енергетичната разлика да се промени в различен разтворител, откъдето и дължината на вълната съответно на абсорбцията и флуоресцентната емисия е различна.

Ако при електронния преход има повишение на собствения диполен момент на молекулата, абсорбцията, съответно емисията, се наблюдава при по-голяма дължина на вълната (фигура 15). Случаят на батохромно отместване се означава като положителен солватохромизъм. Този ефект е отрицателен, когато диполният момент на молекулата се понижава при възбуждане, което съответства на хипсохромно отместване към по-късовълновата област.

За практически цели е важно да се установи в кой разтворител флуоресцентните свойства се наблюдават най-добре.



Фиг. 15. Влияние на полярността на разтворителя върху енергетичната разлика HOMO-LUMO. (a) Диполният момент на молекулата във възбудено състояние е по-висок от този в основно. (b) Диполният момент на молекулата във възбудено състояние е по-нисък от този в основно

1.6.3.4. Квантов добив на флуоресценция

Количествена характеристика за способността на веществата да излъчват абсорбираната светлинна енергия е флуоресцентният квантов добив. Той показва каква част от възбудените молекули се връщат в основно състояние (S_0) чрез излъчване на фотон. Измерва се в диапазона от 0 до 1 или от 0 % до 100 % и се дефинира като отношението между броя фотони, излъчени при релаксация (N^{fl}) към общия брой абсорбирани фотони (N^{abs}) по уравнение (5).

$$\Phi_F = \frac{N^{fl}}{N^{abs}} \qquad (5)$$

Практически квантовият добив на флуоресценция се определя спрямо стандарт с познат квантов добив, съгласно уравнение (6),

$$\Phi_F = \Phi^{st} \frac{n_D^{st^2}}{n_D^2} \frac{A_{st}}{A} \frac{I}{I_{st}}, \qquad (6)$$

където n_D е коефициентът на пречупване на разтворителя, I е флуоресцентният интензитет и A е абсорбцията в максимума. Величините с индекс *st* описват стандарта, а тези без индекс се отнасят до аналита.

Голямо влияние върху стойностите на квантовия добив оказва температурата. Най-често повишаването ѝ води до понижаване в квантовия добив и времето на живот на възбуденото състояние. Това се дължи на факта, че при по-високи температури се благоприятства вибрационната релаксация. Други фактори, влияещи върху квантовия добив са: полярността на разтворителя, pH на средата, присъствие на метални йони или други съединения, гасящи или усилващи флуоресценцията. Квантовият добив е по-висок в твърди проби, отколкото в течни, което се дължи на намаляването на вероятността за безизлъчвателно преминаване към основно състояние с увеличаване вискозитета на средата.

1.6.3.5. Влияние на комплексообразувателя

Оценка на ефективността на взаимодействието лиганд-метал и стабилността на комплекса може да се направи, прилагайки теорията за твърди и меки киселини и основи. Атомите с ниска поляризуемост имат по-малък атомен радиус, съответно по-концентриран заряд. Техните орбитали са по-малки от тези на атомите с висока поляризуемост и по-ниска електроотрицателност. Първите се наричат твърди, а вторите са познати като меки киселини или съответно основи. Поради това *s* елементите и по-леките *d* елементи предпочетено взаимодействат с атоми на неметали от VI A и VII A група на периодичната система – азот, кислород, хлор и т.н. Орбиталите на меките основи – *p* елементите и по-тежките *d* елементи – се припокриват най-ефективно с орбитали на меки киселини, представители на които са сярата и фосфора.

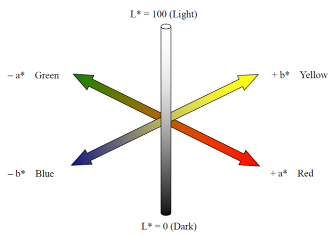
Спинът на електрона е един от основните фактори, определящи фотофизичните процеси. Преходът между нива с различна мултиплетност е много неефективен и не оказва съществено влияние върху флуоресцентните свойства. Фактор се оказва допълнителната енергия, необходима за обръщане на спина. В присъствието на по-тежки атоми, обаче, поради спин-орбиталното взаимодействие, спин-замърсяването на орбиталите става по-голямо и преходът от синглетно в триплетно състояние се облекчава. Наблюдаваната интеркомбинационната конверсия се проявява в по-голяма степен за сметка на понижаването на флуоресцентния интензитет.

1.7. Измерване на цвета на хромофорите върху твърда матрица (текстил, хартия, полимерен филм и др. материали)

Цветът на текстилните материали се получава при багрене с различни багрила и може да бъде количествено охарактеризиран с помощта на колориметър. Цветът е резултат от взаимодействието на светлинен източник, предмет и наблюдател. Обективността и респективно количествената оценка на цветът зависи от три фактора:

- вид на светлинния източник, при който се наблюдава оцветената повърхност;
- взаимодействието на лъчението от светлинния източник с частиците на багрилото;
- способността на лъчението (погълнато, отразено и разсеяно от оцветената повърхност) да предизвика психофизиологична реакция в човешкото око и мозък.

При взаимодействието на бяла светлина и оцветена повърхност, част от светлинните лъчи се отразяват, а други се пречупват. Пречупените лъчи претърпяват абсорбция и разсейване. Стандартната колориметрична система CIE (Comission Internationale de l'Eclairage), създадена през 1976 г и известна още като CIE L*a*b* (фигура 16) позволява триизмерно представяне на възприемания цвят при стандартни условия на наблюдение и при точно стандартизирани светлинни източници.



Фиг. 16. Триизмерно CIELAB цветно пространство

Централната вертикална ос на цветното пространство, представя L* или координатите, свързани със светлостта, които приемат стойност от 0 (черно) до 100 (бяло). Двете цветни координати a* и b*, представят съответно червено/зеления и жълто/синия цвят. Пресечната точка на трите оси отговаря на сив цвят. Ако при две различни въздействия се получат точки с координати, които съвпадат, то тогава няма цветна разлика между наблюдаваните обекти.

Качествена и количествена оценка на всички цветните и бели тъкани може да се получи чрез изчисляване на цветови координати L*, a*, b*, използвайки уравнения 7-9:

$$L^* = 116\,(Y/Y_0)^{1/3} - 16 \quad (7)$$
$$a^* = 500\,[(X/X_0)^{1/3} - (Y/Y_0)^{1/3}] \quad (8)$$
$$b^* = 200\,[(Y/Y_0)^{1/3} - (Z/Z_0)^{1/3}] \quad (9)$$

където X_0, Y_0, Z_0 са тристимулните стойности на определена ахроматична светлина, използвана при осветяване, а X, Y, Z са стойностите, дефинирани за цветните тъкани. Стойностите на Y_0 се нормализират по такъв начин, че $Y_0 = 100$.

Разликата в цвета ΔE* се изчислява съгласно уравнение 10 и се използва за количествено определяне на цвета.

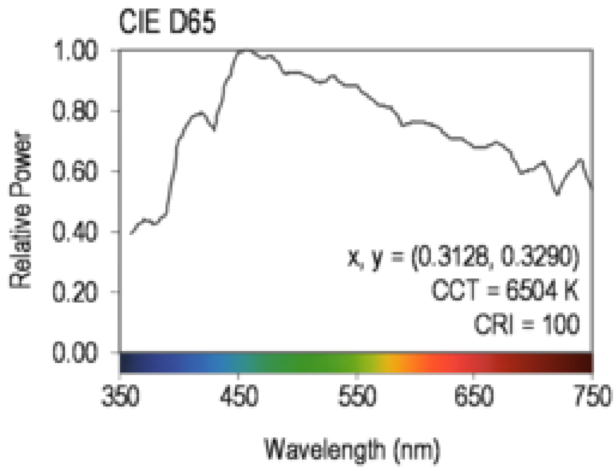
$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}, \quad (10)$$

където ΔL*, Δa*, Δb* са разликата в координатите на контролната тъкан и обработената с багрила тъкан.

Нарастване на цветната разлика ΔE* е свързано с увеличаване на разстоянието между двете точки, с които се описва цвета на изследваните мостри.

В текстилното производство, приложение са намерили различни флуоресцентни съединения. Например оптическите избелители притежават способност да абсорбират енергия от УВ част на спектъра и да излъчват синя светлина във видимата област. Тяхното използване води до повишаване степента на белотата, тъй като добавянето на флуоресценция към общата интензивност на отражението е причина оптически избелените материали да проявяват степен на белота по–голяма от 100 %. Освен оптическите избелители, за багрене в текстилното производство се използват и флуоресцентни багрила, които излъчват жълто-зелена, оранжева или червена флуоресценция. С тях се получават сигнални предпазни облекла, подобряващи видимостта на носещия ги. Освен различния нюанс на флуоресцентната емисия, който се определя от позицията на флуоресцентния максимум, флуоресценцията притежава и други характерни особености. Необходимо е източникът на светлина да излъчва с голяма интензивност в областта на поглъщане на материала, което да предизвика възбуждането на максимален брой багрилни молекули, които след това да се дезактивират чрез излъчване на погълнатата светлина. Например при облъчване с 365 nm УВ светлина на текстилен материал, обработен с оптически избелител, се наблюдава флуоресценция с максимум при 440±10 nm.

Естествената светлина притежава голямо съдържание на УВ лъчение, което е подходящо за измерване на флуоресценцията и за осветяване се използва източника D65 (фигура 17). Той имитира дневната слънчева светлина с разширен УВ диапазон с цветна температура приблизително 6 500 К.



Фиг. 17. Графично представяне на светлината, излъчвана от CIE стандартен светлинен източник D65

Установено, че флуоресцентната емисия може да бъде определена чрез разликата в спектралните криви на отражение, които се получават при облъчване с източник на светлина D65. Ако нарастването на флуоресцентния максимум става правопропорционално с нарастване на изследваното вещество, то това позволява количественото му определяне.

Теорията на Кубелка-Мунк се използва за анализ на спектрите на отражение, получени от слабо абсорбиращи образци. Тя изразява зависимостта на отражението от концентрацията. Концентрацията на багрилото в изследваните мостри може да се определи със следното уравнение (11):

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-Rx)^2}{2.Rx} \qquad (11)$$

където:

K - коефициент на поглъщане;

S - коефициент на разсейване;

Rx – отражение.

Уравнението на Кубелка-Мунк се прилага за охарактеризиране цветовете на различни цветни покрития в текстилната и хартиената и др. промишлености. При тези приложения се приема, че разсейването (S) на багрилото или пигмента зависи от свойствата на субстрата, докато абсорбцията (К) зависи от свойствата на цветното съединение.

Използвана литература

1. Optochemical nanosensors, edited by A. Cusano, F. Arrequi, 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, Curent Medical Chemistry, 2012, *19*, 4976-4983, DOI: 10.2174/092986731120902497 6.

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.jphotochem2019.111924.

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.2006.03.011.

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, *10*6, 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/molules27185743.

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. Siralertmukul, 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.