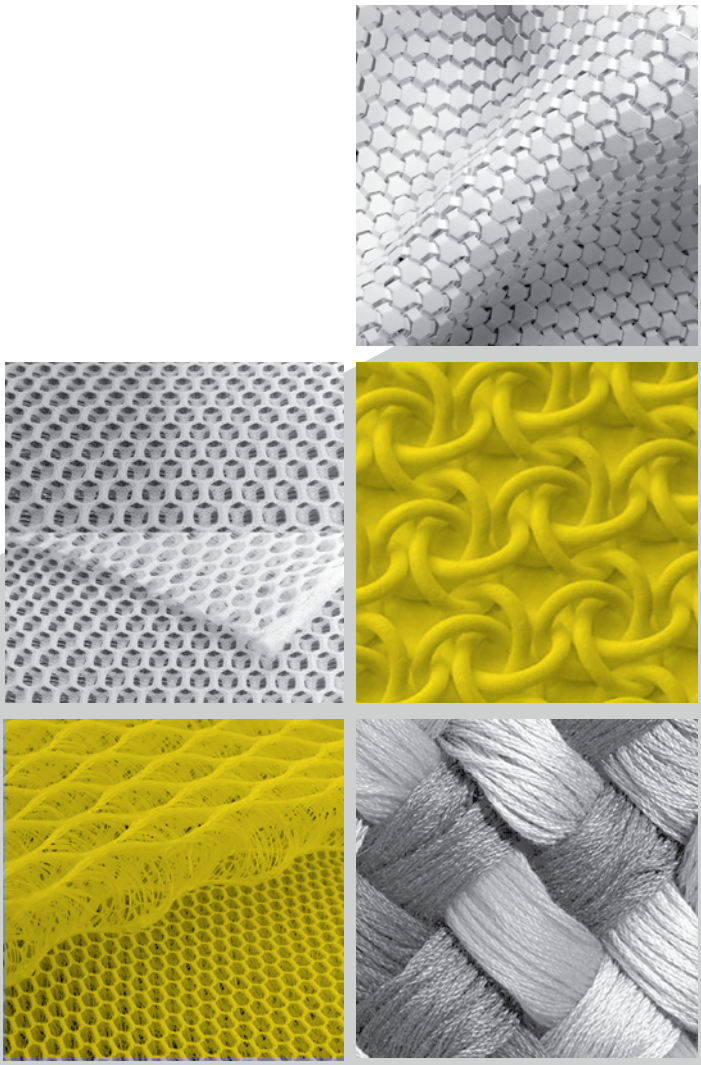
ТЕКСТИЛ И ОБЛЕКЛО

2
2023
година
LXXV
от 1949 г.

TEXTILE AND GARMENT MAGAZINE

open access

НТС
ПО ТЕКСТИЛ,
ОБЛЕКЛО
И КОЖИ
www.tok.fnts.bg



ISSN 1310-912X (Print)
ISSN 2603-302X (Online)
www.bgtextilepublisher.org
https://doi.org/10.53230/tgm.1310-912X.2023.0002

mika des 00392-001 donka

Основа: 37.1/1 см
Вътък: 26.4/1 см
Сплитка: 8x8; 8 Нищелки

'eave www.arahne.si
yPro 9.7m E.Miroglio
main:arahne 2.6.2023

модел на основа[388]: 48A 14B 48A 6B 10A 10B10A 14B 22A 10B10A 14B10A 46B 10A14B10A10B 22A 14B10A10B10A6B

A 1/50 Nm 720 Z	B 1/50 Nm 720 Z
73153 MELVI MELVI H099 *	73153 MELVI MELVI H3W3 *

модел вътък[272]: 40a 10b 40a 4b 6a 6b6a 8b 12a 6b6a 8b10a 38b 10a8b6a6b 12a 8b6a6b6a4b

a 1/50 Nm 720 Z	b 1/50 Nm 720 Z
73153 MELVI MELVI H099 *	73153 MELVI MELVI H3W3 *

ТЕКСТИЛ И ОБЛЕКЛО

НТС по текстил, облекло и кожи

www.tok.fnts.bg

БРОЙ 2/2023

УДК

СЪДЪРЖАНИЕ

678 ТЕКСТИЛНИ МАТЕРИАЛИ СЪС СЕНЗОРНИ СВОЙСТВА И ФОТОДИНАМИЧНА АКТИВНОСТ, Тема №2/6, Текстилни материали със сензорни свойства
Десислава Станева, Иво Грабчев 33

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

677 РАЗРАБОТВАНЕ НА ПОЛИМЕРНИ ОПЛЕТЕНИ СТЕНТОВЕ
Сабер Бен Абдесалем, Хиба Жазири, Софиен Моктар, Фредерик Хайм, Набил Шакфе 54

https://doi.org/10.53230/tgm.1310-912X.2023.00002.02

Научна област. Статиите отразяват разработки и решения от текстилната наука и практика. Те се отнасят към някоя от областите според УДК:

33 Икономика. Икономически науки.
377 Специално образование. Професионално образование. Професионални училища.
378 Висше образование/ Висши учебни заведения.
677 Текстилна промишленост. Технология на текстилните материали.
678 Промишленост на високомолекулярните вещества. Каучукова промишленост. Пластмасова промишленост.
687 Шивашка промишленост.
745/749 Приложно изкуство. Художествени занаяти. Интериор. Дизайн.
658.512.23 Художествено конструиране (промишлен дизайн).

Адрес на редакцията:
1000 София, ул."Г. С. Раковски" 108, стая 407, тел.: 02 980 30 45
e-mail: textilejournal.editor@fnts.bg
www.bgtextilepublisher.org

ISSN 1310-912X (Print)
ISSN 2603-302X (Online)
https://doi.org/10.53230/tgm.1310-912X.2023.0002

Банкова сметка:
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИ СЪЮЗ ПО ТЕКСТИЛ, ОБЛЕКЛО И КОЖИ
ИН по ДДС: BG 121111930
Сметка IBAN: BG43 UNCR 9660 1010 6722 00

Печат и предпечат:
АГЕНЦИЯ КОМПАС ООД

РЕДАКЦИОННА КОЛЕГИЯ

доц. д-р инж. Ивелин Рахнев, главен редактор доц. д-р инж. Мария Спасова, ИП-БАН, технически редактор

проф. д-р инж. Христо Петров, ТУ-София
проф. д-р инж. Андреас Хараламбус, Колеж-Сливен (ТУС)
проф. д-р инж. Снежина Андонова, ЮЗУ-Благоевград
проф. дтн инж. Радостина Ангелова , ТУ-София
проф. д-р инж. Златина Казлачева, ФТТ-Ямбол
доц. д-р инж. Десислава Грабчева, ХТМУ-София
доц. д-р инж. Стела Балтова, МВБУ-София
доц. д-р инж. Анна Георгиева, ХТМУ-София
доц. д-р инж. Капка Манасиева, ВСУ-Варна
доц. д-р инж. Румен Русев, ФТТ-Ямбол
доц. д-р инж. Красимир Друмев, ТУ-Габрово
доц. д-р Ивелина Вардева, СИЕНСИС-София
д-р Незабравка Попова-Недялкова, НБУ-София
д-р Николай Божилов, НХА-София

ЧУЖДЕСТРАНЕН НАУЧЕН КОМИТЕТ

проф. дтн Жан-Ив Дреан - УЮЕ, Мюлуз, Франция
проф. дтн инж. А. Сезай Сарач, ТУ-Истанбул, Турция
проф. дтн инж. Йордан Кьосев, ТУ-Дрезден, Германия
проф. д-р инж. Горан Дембоски, Ун. “Св. св. Кирил и Методий”, Скопие, С. Македония
доц. д-р инж. ВУ Ти Хонг Кхан, ХУНТ, Ханой, СР Виетнам
проф. д-р инж. Сабер Бен Абдесалем, НИУ - Монастир, Тунис

ИНФОРМАЦИЯ ЗА АВТОРИТЕ

ПРАВИЛА ЗА ДЕПОЗИРАНЕ И ПУБЛИКУВАНЕ НА СТАТИИ

Подаването на докладите трябва да се адресира до редакцията на имейл (textilejournal.editor@fnts.bg);

Докладите трябва да са написани на български език от български автори и на английски (работен) език за чуждестранни автори.

Споразумение за прехвърляне на авторски права трябва да бъде подписано и върнато на нашата редакция по поща, факс или имейл, колкото е възможно по-скоро, след предварителното приемане на доклада. С подписването на това споразумение авторите гарантират, че целият труд е оригинален и не е бил публикуван, изпраща се само в списанието и че целият текст, данни, фигури и таблици, включени в труда са оригинални и непубликувани преди това или подавани другаде в каквато и да е форма. Процесът на рецензиране започва след получаване на този документ. В случай, че докладът вече е представян на конференция, той може да бъде публикуван в нашето списание, само ако не е бил публикуван в общодостъпни материали от конференцията; при такива случаи трябва да се направи съответното изявление, което се поставя в редакционните бележки в края на статията.

Общ стил и оформление

Обемът на доклада не трябва да надхвърля 12 стандартни страници (А4) в една колона (страница от 3600 знака), вкл. Таблици и фигури. Форматът е MS Office Word (normal layout). Рецензентите си запазват правото да съкратят статията, ако е необходимо, както и да променят заглавията.

Заглавието на доклада не трябва да надхвърля 120 знака.

Пълните имена на авторите, както и **пълните наименования на институциите,** в която работят - факултет, катедра, университет, институт, компания, град и държава трябва да са ясно посочени. Авторът за кореспон-денция и неговият/нейният имейл трябва да са указани.

Резюмето на доклада е на английски и не трябва да надхвърля една страница.

Ключовите думи трябва да са в рамките на 4 до 6.

Фигурите *и илюстрациите се номерират последователно (с арабски цифри) и трябва да са споменати в текста. Фигурите се влагат в текста с формат* ***JPG с минимум 300 dpi.*** *Фигурите трябва да бъдат интегрирани в текста в* ***редактируема форма.***

Таблиците, *със заглавие и легенда по желание, трябва да бъдат номерирани последователно и трябва да са споменати в текста.*

Бележките под линия *трябва да се избягват.*

Препратките (цитирана литература) *трябва да се цитират последователно по ред на появяване в текста, изписани чрез транслитерация на латиница, като се използват цифри в квадратни скоби според* ***системата Ванкувър.***

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 (вариращa 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.

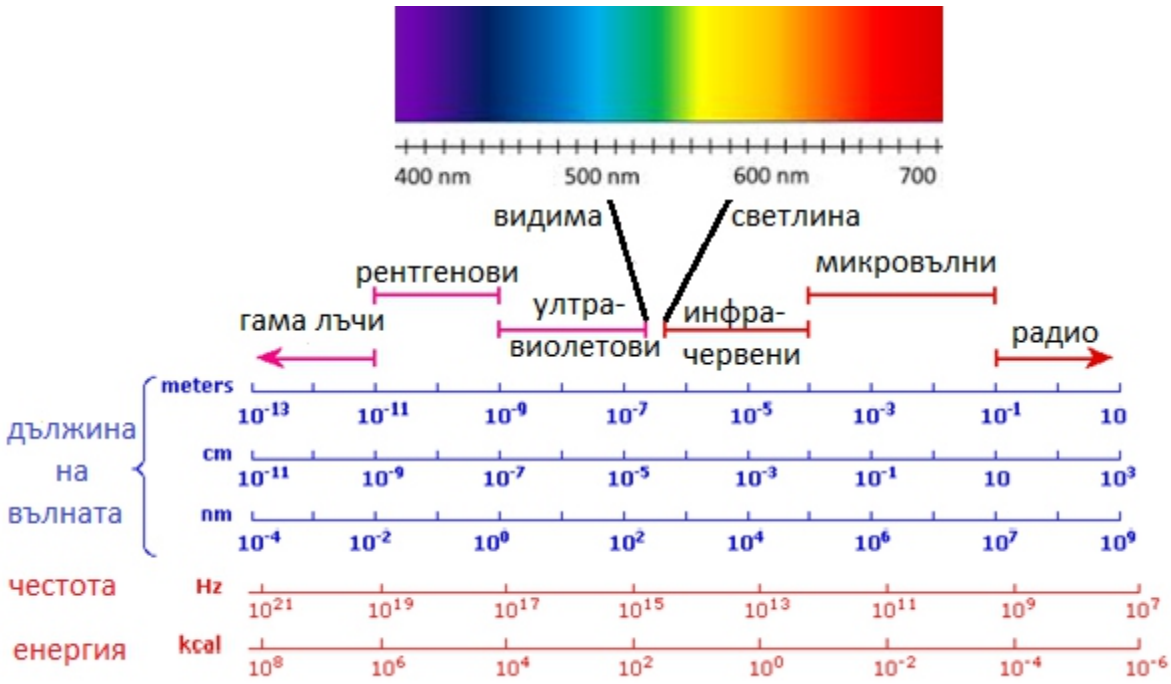
1.4. Електромагнитно лъчение

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

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

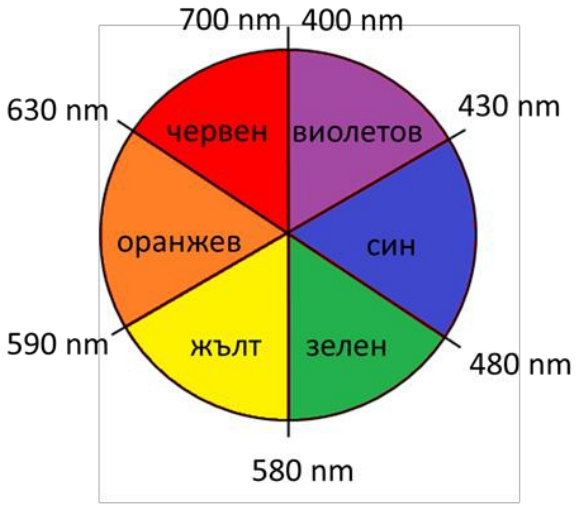
където ν е честотата на електромагнитното лъчение; h – константата на Планк ($h=6,626.10^{-34} J.s$), λ – дължината на вълната, c – скоростта на светлината във вакуум ($c = 2,998.10^{8}$ m.s^{-1}).

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.

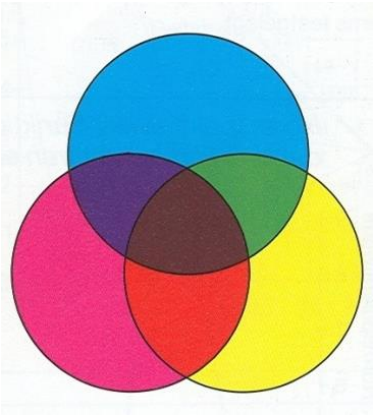
Фиг. 4. Бяла светлина и адитивно смесване на цветни потоци светлина

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.

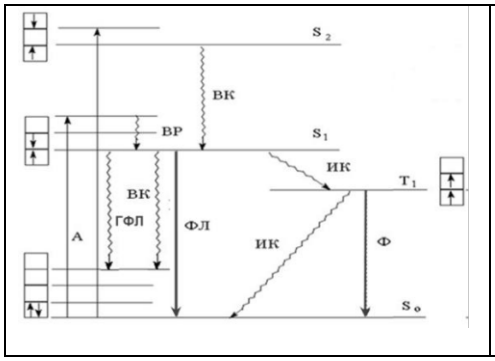
1. **Теория на валентните връзки** – Според тази теория електронните двойки, образуващи валентната връзка се локализират при определени атоми в молекулата.
2. **Теория на молекулните орбитали** – Според тази теория електроните на валентната връзка са разположени в системата на молекулните орбитали с 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):

$$\Delta E = E_в - E_н \qquad (2)$$

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.

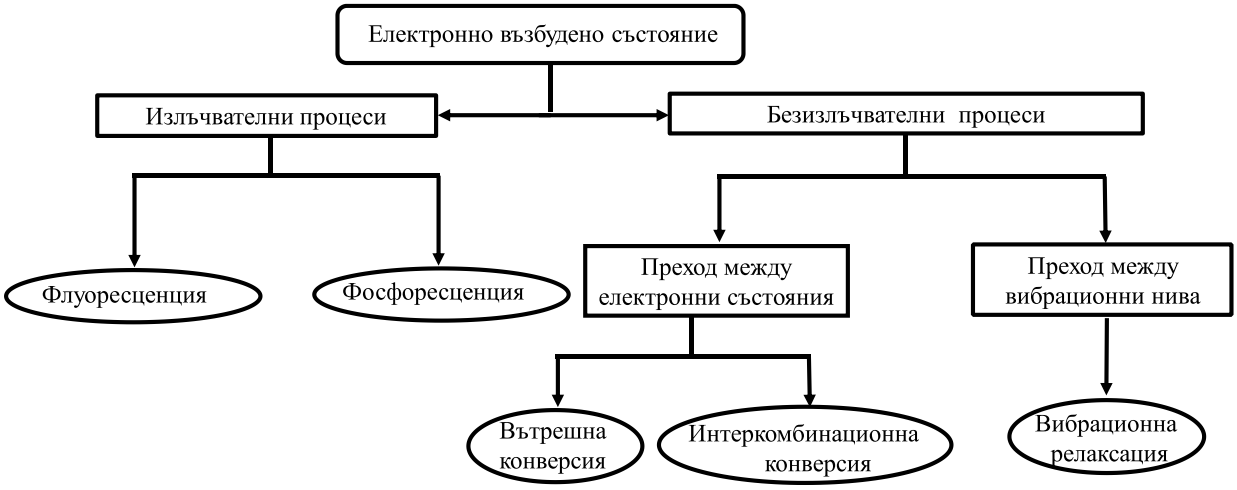
Синглетните състояния, където електроните са с противоположен спин са обозначени с [S], съответно [S_0, S_1, S_2 …..]. Обозначението на триплетните състояния, където електроните са с еднакъв спин е с [T], съответно [T_1, T_2, T_3…..]. Вибрационни нива са свързани с всяко енергетично ниво. Вертикалните 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 ($\nu = 0$) 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.

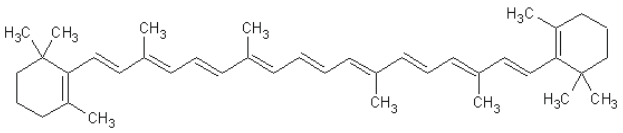
Съществуват определени изисквания съгласно, които едно органично съединение може да има цвят.

– 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

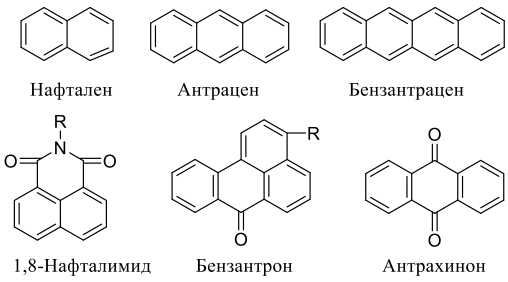
На фигура 8 е представена химичната структура на β-каротен като представител на хромофор с отворена система от спрегнати двойни връзки. При наличие на спрегнати двойни връзки се образува общ електронен облак, който има повишена подвижност, поради което е необходима и по-малка енергия за преминаване на 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

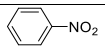
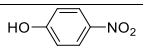
На фигура 9 са представени хромофори със затворена система от спрегнати двойни връзки. Нарастването на броя на двойните връзки се променя в реда: нафтен, антрацен и бензантрацен, което води до изместване на максимумите в абсорбционните им спектри. Стойността на максимумите с най-голяма дължина на вълната 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.

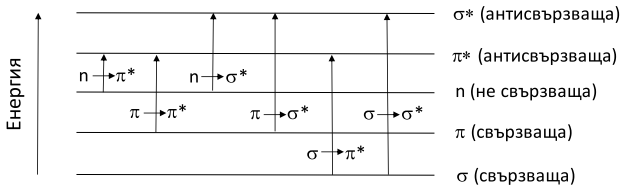
Таблица 1. Абсорбционни максимуми и моларна абсорбируемост на фенол, нитробензен и 4-нитрофенол

Съединение	λmax, nm	ε
	275	1 450
	268	7 800
	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 $\sigma \rightarrow \sigma^*$. При съединения, съдържащи двойна връзка има π електрони и при тях е възможен преходът $\pi \rightarrow \pi^*$, за който е необходимо електромагнитно излъчване с по-малка дължина на вълната. При съединения, съдържащи необобщени електронни двойки, неучастващи във валентна връзка, при σ хетероатоми O, N, S са възможни преходите $n \rightarrow \sigma^*$ и $n \rightarrow \pi^*$, 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 π и π^* орбиталите, следователно възбуждането се оказва по-лесно осъществимо, отколкото в други молекули. Наличието на хетероатоми в химичната структура влияе благоприятно на флуоресцентната 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 $n \rightarrow \pi^*$ 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 M, 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:

A – измерената светлинна абсорбция

I – интензивност на преминалата през разтвора светлина

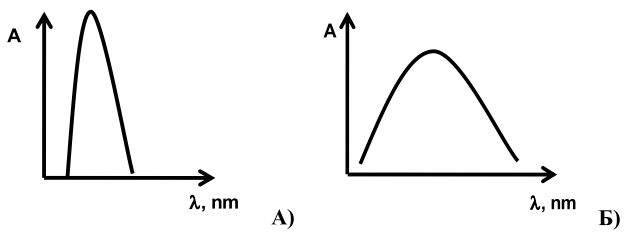
I_0 – интензивност на падналата светлина

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

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

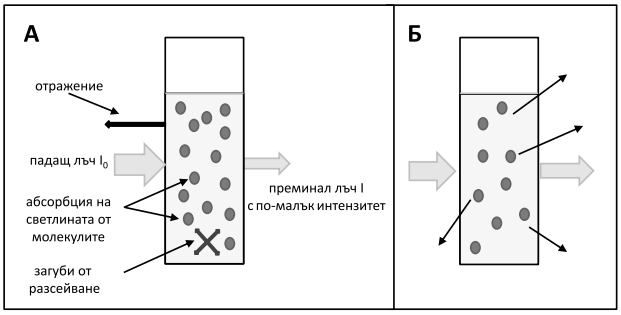
ε – моларна абсорбируемост, L mol^{-1} cm^{-1}

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 (ν_A -ν_F) може да се определи в cm^{-1} с уравнение (4):

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

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.

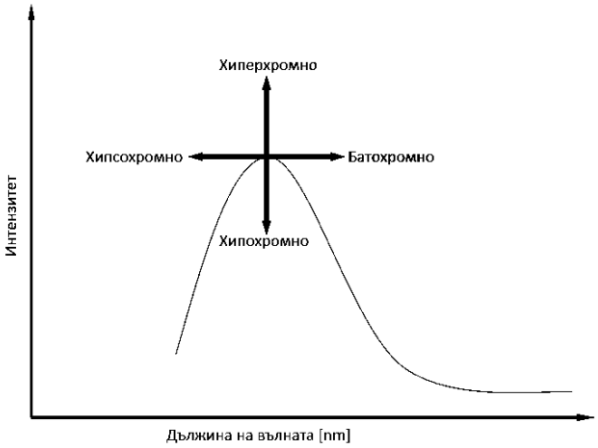
1.6.3.2. Солватохромизъм

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}.

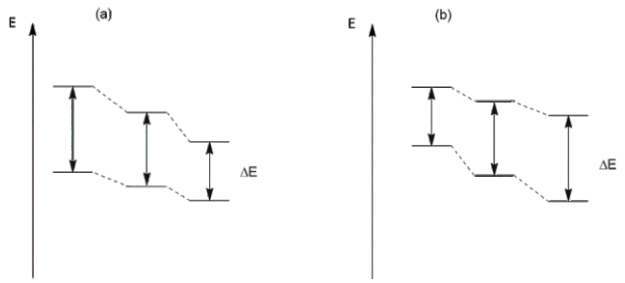
1.6.3.3. Фактори, влияещи на флуоресценцията

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.

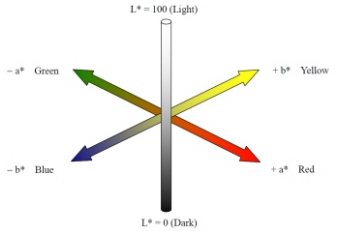
Спинът на електрона е един от основните фактори, определящи фотофизичните процеси. Преходът между нива с различна мултиплетност е много неефективен и не оказва съществено влияние върху флуоресцентните свойства. Фактор се оказва допълнителната енергия, необходима за обръщане на спина. В присъствието на 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:

$$L^* = 116\,(Y/Y_0)^{1/3} - 16 \qquad (7)$$

$$a^* = 500\,[(X/X_0)^{1/3} - (Y/Y_0)^{1/3}] \qquad (8)$$

$$b^* = 200\,[(Y/Y_0)^{1/3} - (Z/Z_0)^{1/3}] \qquad (9)$$

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.

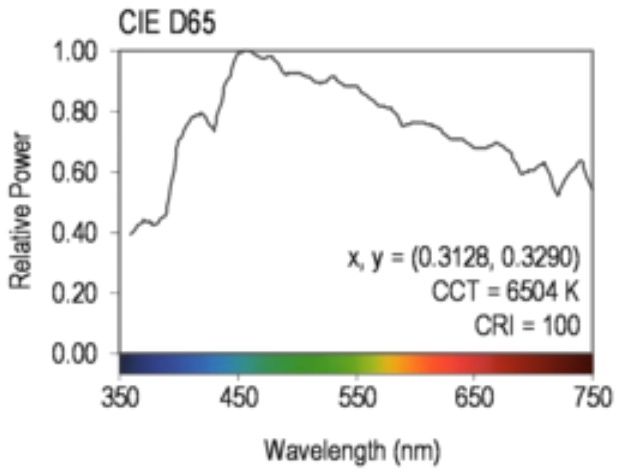
$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}, \qquad (10)$$

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 K.



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 (K) 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: 10.2174/0929867311209024976.

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.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, *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/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.

https://doi.org/10.53230/tgm.1310-912X.2023.00002.02

РАЗРАБОТВАНЕ НА ПОЛИМЕРНИ ОПЛЕТЕНИ СТЕНТОВЕ

Сабер Бен Абдесалем, Хиба Жазири, Софиен Моктар, Фредерик Хайм, Набил Шакфе

DEVELOPMENT OF POLYMERIC BRAIDED STENTS

Saber Ben Abdessalem[1], Hiba Jaziri[1], Sofiene Mokhtar[1], Frederic Heim[2,3], Nabil Chakfé[3]

[1]University of Monastir, ENIM, Textile Materials and Processes Research Unit (MPTex), Monastir, Tunisia
[2]Université de Haute-Alsace, Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles (LPMT), Mulhouse, France
[3]Groupe Européen de Recherche sur les Prothèses appliquées à la Chirurgie Vasculaire (GEPROVAS), Strasbourg, France

Metallic stents have been largely used over the last decades to treat vascular diseases like coronary artery or peripheral vessel stenosis. Although they remain the gold standard for vascular treatment, they are subjected to in-vivo complications such as corrosion, structural failure, fractures, and re-stenosis due especially to the material which is used. Polymeric stents were developed as an alternative to replace commercial metallic ones presenting several failures caused especially by the used metals. Among those materials, the polyethylene terephthalate (PET) have been used to develop stents since PET is suitable for several biomedical uses such as vascular prosthesis. Braiding technique was used since it provides flexible structures. In this paper methods and materials for the development and characterization of PET braided stents were given and the main results were highlighted. Results bring out that PET braided stents show very promising structural and mechanical performances comparing to metallic stents. They guarantee in particular a good flexibility and stability to cyclic loadings predicting their long term behavior. As a conclusion, PET-braided vascular stents show a huge potential to replace commercial stents but their manufacturing parameters should be carefully chosen.

Keywords: Polymeric stents, non-biodegradable, PET, braiding.

Introduction

Despite advances in cardiovascular stent materials and designs to decrease post-deployment complications, starting from the "Wallstent" implanted in 1986 (1) until today, problems such as corrosion, structural failure and fractures causing inflammation, early thrombosis and in-stent re-stenosis are still existing '(2),(3),(4),(5),(6),(7).

These complications are mainly due to the metallic material used as well as to the structure itself, more precisely, to a poor tolerance of the organism to their long-term presence, to an excessive rigidity causing a high mechanical stress on the vessel wall, to a lack of flexibility especially in tortuous arteries or to a low resistance to fatigue caused by in-vivo cyclic displacements due to the blood flow, etc. For this, stents are classified by the European authorities as the most implantable medical devices showing important risks of local and general complications after implantation.

Research is advancing on all fronts, especially towards the use of other materials. Among the solutions that could be promising in reducing complications related to commercial stents, several research groups developed and characterized polymeric vascular stents, braided or knitted, using non-biodegradable polymers such as polyethylene terephthalate (PET), polypropylene (PP), polyurethane (PUR), polyamide (PA), etc. (6) (8) (9) (10) (11) (12). From the results, PET-braided stents are found to be the best candidates to replace metallic stents.

This study gives a review about polymeric non-biodegradable stents, and then summarizes and discusses the main findings about PET-braided vascular stents.

Materials and Methods

A literature review was performed in order to compare between findings of the different studies held about non-biodegradable polymeric stents. First of all, we should point on the main problems encountered with commercial stents.

Weaknesses of commercial stents

Bare metallic stents (BMS) have been largely used over the last decades to treat successfully vascular diseases like stenosis. Generally, 316L stainless steel and Nitinol Ni-Ti alloy stents are the most common commercial ones. 316L stainless steel is used because it is cheap and easily processed (13) and Nitinol is well known for its shape memory effect and flexibility which is 10 to 20 times greater than stainless steel '(2).

Although metallic stents remain the gold standard for vascular treatment, they are subjected to chemical and mechanical fatigue inducing in-vivo complications after a certain time of implantation. Studies have proved the possibility of immunologic reactions of the host tissues to the significant release of metallic ions (5) (14) . Corrosion, fretting wear and fracture have been also found in metallic stents (14). In fact, due to in vivo cyclic displacements, some Nitinol self expanding stents showed fracture occurrences of up to 50% after one year especially on the superficial femoral artery (4). Moreover, deformations have been observed in stainless steel stents due to the lack of flexibility '(2).

Metallic Drug Eluting Stents (DES) were then developed in order to reduce early in-stent restenosis rates found in BMS. However, they have shown increased stent thrombosis and endothelial dysfunction when compared with BMS (15). Also, they could delay healing of the vascular wall, which have raised concerns about the long-term safety (16).

Currently, bioresorbable stents are under development to reduce complications of previous stents. Bioresorbable polymeric stents (BRS) (15) and biodegradable

magnesium alloy stents (BMgS) were developed, with the idea that they would gradually disappear after providing healing of the arterial wall. Multiple clinical trials confirmed an increased rate of thrombosis and myocardial infarctions with BRS (17) (18). Observations report that BRS problems may be partially explained by relatively weak bioresorbable polymer material, low radial strength leading to strut disruption (17), asymmetric material degradation from local stress concentration and microstructural damage from stent crimping and implantation. Magnesium alloys offer superior mechanical properties and uniform degradation behavior to polymeric materials. However, they are prone to the same asymmetric strains and degradation introduced by crimp(18).

Towards non-biodegradable polymeric stents

Several research studies have been carried out with the aim of avoiding the complications encountered with commercial vascular stents in use today. According to the literature, the development of non-biodegradable polymeric stents is one of the most promising avenues. Indeed, synthetic non-biodegradable polymers used for medical purposes have proven their effectiveness in various medical applications (vascular prosthesis, sutures, artificial ligaments, etc.) thanks to their interesting properties, namely good biocompatibility, the possibility of modifying their composition and their physical and mechanical properties, their low friction coefficients, the possibility of modifying their surface chemically or physically, etc. Furthermore, they do not cause carcinogenicity, immunogenicity, teratogenicity or toxicity. In addition, polymers are less rigid than metallic materials, which would limit the long-term stress exerted on the vessel wall, and consequently reduce the risk of restenosis.

In this axis, several research groups have studied the potential of non-biodegradable polymeric stents, braided or knitted, in polyethylene terephthalate (PET) (6) (8) (9) (10) (19), in polypropylene (PP) (6) (11), polyurethane (PUR)(12) "(20) and polyamide PA (6). These studies are summarized in Table 1.

Table 1. Studies reporting the development of non-biodegradable polymeric vascular stents.

Authors	Year	Material and technique used
Van der Giessen et al. (8)	1992	PET- braided stent for coronary arteries.
Irsale and Adanur (9)	2006	PET- braided stents, tubular for the coronary arteries and bifurcated for the aneurysm.
Yuksekkaya and Adanur (10)	2009	PET- braided stents.
Schreiber et al. (12)	2010	PUR-braided stent.
Freitas et al. (11)	2010	PP braided and knitted stents for coronary arteries.
Singh and Wang **(20)**	2015	Knitted stent composed of elastic parts in PUR and rigid parts in PET.
Rebelo et al. (6)	2015	PET, PA and PP braided stents for coronary arteries.
Jaziri et al. (19)	2019	PET-braided stents for peripheral arteries.

After the analysis of results described by these studies, we can conclude that braiding technique and PET polymer are the most suitable to develop non-biodegradable vascular stents. In fact, braided stents had the best results in terms of dimensional stability, lateral strength and recovery of the original shape than knitted stents (11). In addition, the most significant disadvantage of knitted stents is the difficulty of their removal from the human body. When placed in an organ, it is difficult to bend and remove the dilated knitted stent (21). Singh and Wang "(20) also developed a knitted stent composed of elastic parts in PUR and rigid parts in PET in order to improve their mechanical behavior. However, the problem detected when using PUR is that it has shown phenomena that should be minimized, namely relaxation and creep stresses. Also, because of its mechanical properties much lower than those of Nitinol, PUR must be used with thicker fibers (6). Rebelo et al. (6) demonstrated that PET braided stent showed better mechanical performances than PA and PP stents, comparable to those of commercial Nitinol stents.

For all these reasons, we will focus on the materials and methods used to develop and characterize PET-braided stents.

Development of PET-braided vascular stents

The objective is to develop PET braided vascular stents able to replace metallic stents in use today and able to maintain the integrity of their structure and physical and mechanical properties in short and long term.

Braided stents were manufactured using a vertical or horizontal braiding machine. The possible braiding parameters to vary in order to obtain the ideal stent design are the wire (monofilament) diameter, the stent internal diameter (or more precisely the mandrel diameter which is a cylindrical support for the produced braid), the braiding angle, the braiding pattern and the number of wires in the braid. After braiding, PET stents should be stabilized in a heat-setting machine in order to fix the filament helical geometry in the stent.

In this work, PET monofilaments (TROFIL®, MONOFIL-TECHNIK GmbH, Germany) were used to develop polymeric braided stents. Stents were braided with a 24-carriers horizontal braiding machine (Steeger HS100/24, Steeger GmbH, Wuppertal, Germany) using cylindrical mandrels as a support for the braided structures. In order to obtain stable structures, the stents were stabilized in a dry-heat stenter (Heraeus UT6120, Geminibv, Netherlands) at 180C during 75 min. All the braided stents are open loop stents (Figure 1(A)). 2.1.2.

Various parameters were considered in the design of the stents for comparison and optimization purpose: (1) braiding angle: defined as the angle α between the braid axis and the monofilament axis (Figure 1(B)) (2) filament crossing pattern, (3) stent diameter, and (4) filament diameter. Two braiding angle ranges were taken into account: low (between 30 and 40) and high (between 50 and 60). These ranges are not defined more precisely here because the final braiding angle after the relaxation of the braid varies. In fact, open braided structures (with very low cover factor) can have a wide range of stable relaxed states, represented as pairs of diameter and braiding angle.

Any axial force leads to change of the angle in the structure.25 During the manufacturing, the braiding angle is adjusted by the control of the relation between the mandrel diameter, the rotation speed of the horn gears and the braiding velocity. In the current case, the take-off velocity was set between 0.8 mm/s and 1 mm/s in order to obtain angle values between 45 and 65, which are standard values in the field of stents.

However, this limitation did not prevent the interpretation of the results as the differences regarding the stent behavior were significant between the two angle ranges.

Regarding the braiding pattern, two interlacements were compared: a more rigid one (diamond [1:1–2]) and a more flexible one (regular [2:2–1]), both represented in (Figure 1(B), (C)). Actually, the overall rigidity of a stent influences the movement between neighbor filaments and is expected to affect the fatigue and friction properties in the structure. Plain pattern (1:1–1) (simple 1/1 wire crossing) was excluded from the study because its production, for the same number of filaments as the other samples, would require double larger braiding machine with 48 carriers, arranged in 1 full – 3 empty arrangement (partial occupation). Such machine was not available in the laboratory. The preliminary tests with 12 wires in plain pattern led to too loose braids if the same mandrel diameter was used. In order to take various anatomic con- figurations into account, three mandrel diameters (stent's internal diameters) were considered (6, 10, and 14 mm).

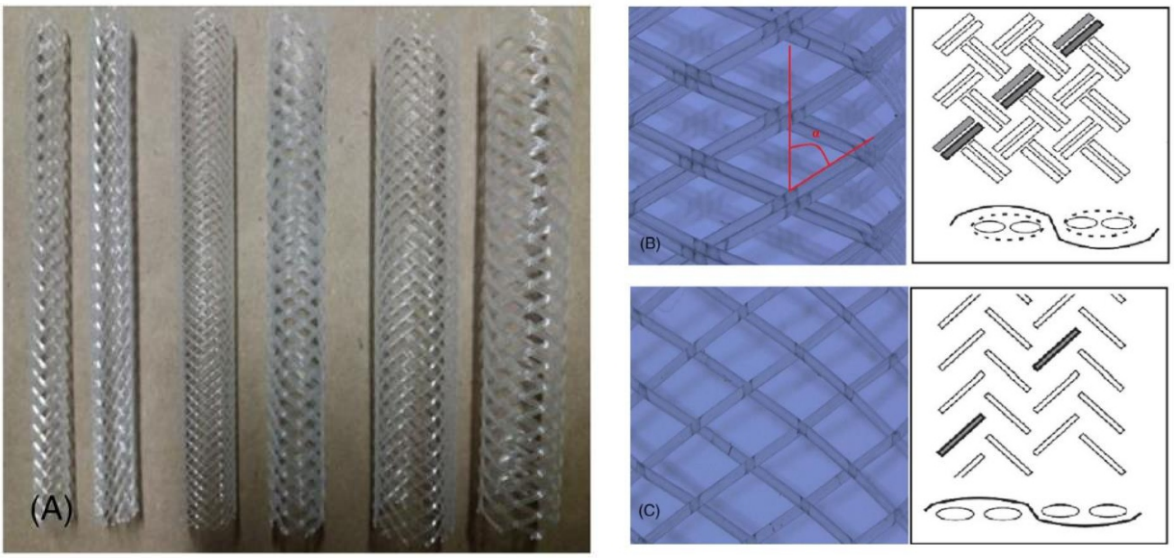


Figure 1. (A) Some developed stents (B) “Diamond 1: 1-2” braiding pattern (C) “Regular 2: 2-1” braiding pattern

Evaluation of stents key performances

In order to compete with commercial stents, PET-braided stents should meet certain criteria. They should have the capacity to support the arterial wall while avoiding all the risks and complications encountered with commercial stents. In fact they have to be enough flexible, elastic, resistant to radial and longitudinal compression and fairly stable structurally and mechanically over the whole period of its implantation. Table 2 summarizes the key performances to be assessed.

Table 2. Stents main performances and their in-vitro assessment methods.

Studied performance	Measurement method	Measured characteristic
Ability to adapt to the anatomy of the implantation site and uniformity of the stent	Cover factor calculation (6)	Cover factor
Flexibility	3 points bending test, (*ASTM F2606-08*) Measurement of the bending diameter (6)	Bending force Bending stiffness Percentage of unchanged bending diameter
Crush resistance	Compression between parallel plates test (*ISO 25539-2:2012)*	Lateral compression force
Resistance to longitudinal compression	Longitudinal compression test (22)	Longitudinal compression force
Elongation	Longitudinal elongation test (22)	Elongation Longitudinal rigidity
Resistance to radial compression	Static and dynamic radial compression tests *(ASTM F3067 – 14)*	Static and dynamic maximal radial forces Percentage of radial force change after dynamic compression Percentage of the diameter's elastic recovery
Fatigue resistance	Accelerated fatigue test	Percentage of radial force loss after fatigue Percentage of the diameter's elastic recovery after fatigue

The cover factor $CF_{\%}$ of a vascular stent is defined as the ratio between the stent area covered by the material used and the total stent area (6) (23). In other words, it is the amount of fibrous material deposited on the surface of the mandrel during the braiding operation. Vascular stents should have a cover factor between 20 and 30 % (i.e., porosity of approximately 70-80 %) (24) (25) to minimize surface thrombosis (26). The $CF_{\%}$ is calculated as follows:

$$\mathbf{CF\%} = [\,\mathbf{1} - \left(\mathbf{1} - \frac{\emptyset_f\,\mathbf{N}}{\mathbf{2\pi}\,\emptyset_s\,\mathbf{cos\alpha}}\right)^{\mathbf{2}}\,] \times \mathbf{100} \qquad \textbf{Eq.1}$$

With:

$Ø_f$: Monofilament diameter (mm) ; N : Number of wires ; α : Braiding angle (°) : It represents the angle between the wires and the longitudinal axis of the braided structure (6) and measured by image processing (*Fig.2*).

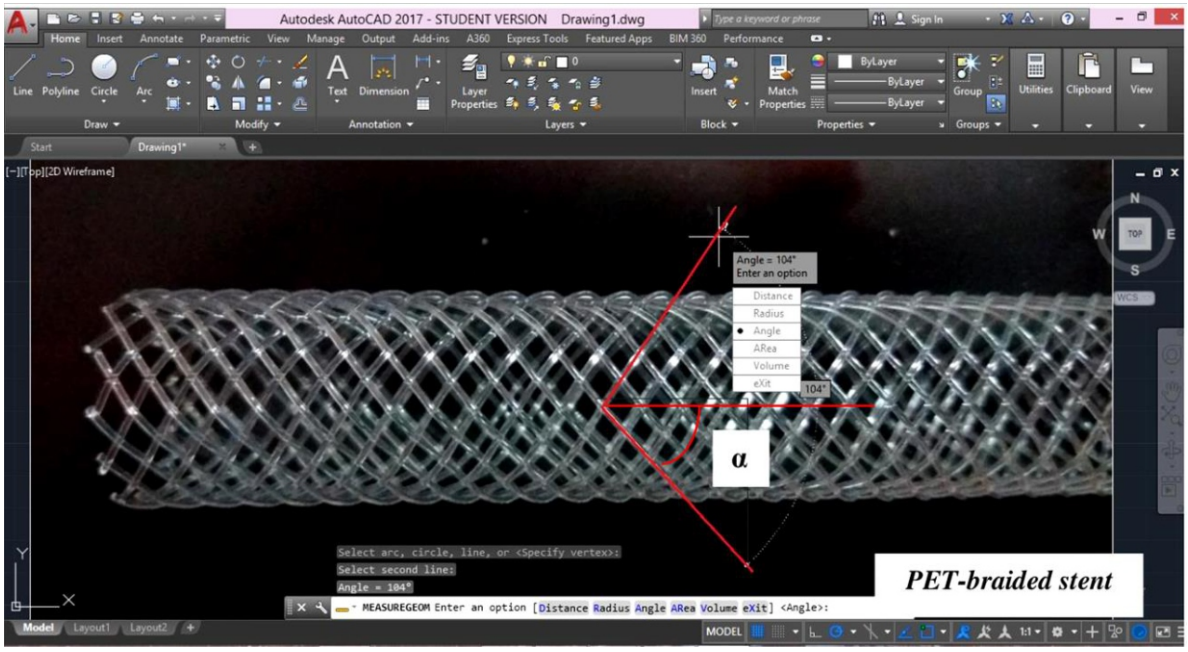


Fig. 2. PET-braided stent showing the braiding angle α.

Flexibility is one of the main performances for vascular stents since they could be subjected to bending actions, especially when implanted in the peripheral arteries (27) (28) (29). For this, they must show a minimum bending stiffness which is measured via a three-point bending test (*ASTM F2606-08*) (*Fig.3.A)*, and they must have the ability to maintain at least 75% of the original diameter when flexed (6) (30). For that, the percentage of the unchanged bending diameter is calculated as the ratio between the diameter at the midpoint of the bent section (*Fig.3.B)* and the initial stent diameter.

The lateral compression strength should be sufficient to prevent the stent crush after implantation, so in order to measure it, a lateral compression between plates test is performed (*ISO 25539-2:2012)* (*Fig.3.C)*. In addition, stents should be resistant to longitudinal compression otherwise they will be easily compressed at their ends and should be elastic enough. For purpose, longitudinal compression and extension tests were performed according to recommendations of *"GoreMedical®"(22)* (*Fig.3.D.E)*.

Additionally, the radial compression behavior should be assessed in particular the radial force and the diameter's elastic recovery. In fact, the radial force is the load the stent can sustain before permanent deformation occurs or the stent is completely destroyed (13). Furthermore, every stent should recover 100% of its initial diameter after radial loading. For those reasons, a radial compression test using a dedicated radial compression machine is performed *(ASTM F3067 – 14)* (*Fig.3.F)*. The long term behavior of PET-braided stents could be predicted by performing a dynamic radial compression test and an in-vitro axial fatigue test (*Fig.3.F.G)*.

Fig. 3. Characterization methods: (A) Three points bending test (B) Unchanged bending diameter measurement (C) Parallel plates compression test (D) longitudinal compression test (E) Elongation test (F) radial compression test (G) Accelerated fatigue test.

Results and Discussion

All studies about PET-braided stents have demonstrated the huge influence of the braiding parameters on the stents performances(6)(9)(10)(19) "(31). The cover factor of PET-braided stents is an important parameter that must be taken into account when designing the stent (10) and could be in the same range as the metallic braided stents if the braiding parameters were chosen correctly(6)(19). Jaziri et al. (19), developed a PET stent having a cover factor of 35 %, larger than what is obtained for a metallic braid (20%) used as reference in order to have similar radial strength. Actually, polymer material being less stiff than Nitinol, it is necessary to increase the quantity of material involved in the braid to obtain a similar radial strength. For that purpose it is necessary to increase either the diameter of the filaments involved in the braid or the number or filaments over the circumference, or the braid angle which all contribute to increasing the cover factor.

Regarding the bending behavior of PET-braided stents, bending stiffness can be between 10 and 20 times less stiff than Nitinol braided metallic stents. With respect to the

bending diameters, different PET-braided stents were characterized by values around 95% of the nominal diameter (above the 75% minimum expected for commercial peripheral stents)(19).

Lateral and longitudinal compression forces are highly dependent on manufacturing parameters. Furthermore, the braiding angle has been found to be the braiding parameter which directly influences the mechanical properties of the developed braids (6) (9) "(31). Stents with a higher braiding angle are more resistant to lateral compression. For higher braiding angles, the wires are deposited more and more towards the transverse axis, resulting in greater resistance to transverse forces acting during lateral compression "(31). In addition, a higher braiding angle also improved the cover factor and compactness of the stent resulting in a higher resistance to lateral forces (6). In addition, stents with larger monofilament diameter have a higher longitudinal compression force due to their high flexural rigidity, as in longitudinal compression stents are also subjected to flexion and buckling (6). Also, stents with higher elongation showed lower longitudinal rigidity "(31).

Comparing with commercial Nitinol stents (22), developed PET stent show lateral and longitudinal compression forces and percentage of elongation in the same range of commercial stents and even higher in some cases "(31).

All of the previously mentioned studies have investigated the structural and mechanical properties of developed PET stents only in a static state, which can predict their behavior only in the short term (during and immediately after implantation). However, the investigation of the PET-braided stents behavior under cyclic loadings, in particular their behavior to dynamic radial compression and to in-vitro fatigue, have been reported only with Jaziri et al. (19) (32). Results of cyclic radial compression tests showed that the PET-braided stents present a 100% elastic recovery after 20 % diameter compression over 2000 repetitive loading cycles despite the friction that occurs in the braid. Regarding the radial force, it is highly influenced by the stent design and the braiding angle in particular. Furthermore, it came out that radial strength remains stable after long term repeated fatigue stress up to 100.000 cycles with no wire breakage. Compared to metallic braided stents, it was observed that polymeric stents are more flexible and less subjected to inter-wire wear due to friction(32).

Conclusion

This study demonstrates that PET braided stents have the potential to mimic the mechanical performance of commercial metallic stents, if all of their design and manufacturing parameters are carefully chosen. In fact, the combination between PET and braiding could guarantee flexibility and radial strength at the same time. PET admits a low stiffness compared to metals (elastic modulus of PET of 2500 MPa against 80 GPa for Nitinol), and it is widely used in medical applications because of its interesting characteristics. Braiding technique can increase the flexibility of stents, especially in mobile environments such as the superficial femoral artery (SFA) and could limit the crushing of stents in a tortuous implantation environment, or what is called as the "kinking phenomenon". This could be a promising solution especially in the stenting of peripheral arteries which remains a challenging surgical procedure. Further work is now necessary to determine the most suitable stent design and further animal tests are important in the next step in order to assess in-vivo long term behavior of these devices.

References

1. Sigwart U, Puel J, Mirkovitch V, Joffre F, Kappenberger L. Intravascular stents to prevent occlusion and restenosis after transluminal angioplasty. N Engl J Med 1987; 316: 701–6.
2. Duerig T, Pelton A, Stöckel D. An overview of nitinol medical applications. Mater. Sci. Eng. A 1999; 273: 149–60.
3. Marrey RV, Burgermeister R, Grishaber RB, Ritchie RO. Fatigue and life prediction for cobalt-chromium stents: A fracture mechanics analysis. Biomaterials 2006; 27: 1988–2000.
4. Pelton AR, Schroeder V, Mitchell MR, Gong X-Y, Barney M, Robertson SW. Fatigue and durability of Nitinol stents. J Mech Behav Biomed Mater 2008; 1: 153–64.
5. Kapnisis KK, Halwani DO, Brott BC, Anderson PG, Lemons JE, Anayiotos AS. Stent overlapping and geometric curvature influence the structural integrity and surface characteristics of coronary nitinol stents. J Mech Behav Biomed Mater 2013; 20: 227–36.
6. Rebelo R, Vila N, Fangueiro R, Carvalho S, Rana S. Influence of design parameters on the mechanical behavior and porosity of braided fibrous stents. Mater. Des 2015; 86: 237-247.
7. Dordoni E, Petrini L, Wu W, Migliavacca F, Dubini G, Pennati G. Computational Modeling to Predict Fatigue Behavior of NiTi Stents: What Do We Need?. J. Funct. Biomater 2015; 6: 299-317.
8. Giessen WJ van der, Slager CJ, Beusekom HMMV, Schenau DSVI, Huijts RA, Schuurbiers JC, et al. Development of a Polymer Endovascular Prosthesis and its Implantation in Porcine Arteries. J. Interv. Cardiol 1992; 5: 175–86.
9. Irsale S, Adanur S. Design and Characterization of Polymeric Stents. J. Ind. Text 2006; 35: 189-200.
10. Yuksekkaya ME, Adanur S. Analysis of Polymeric Braided Tubular Structures Intended for Medical Applications. Text. Res. J 2009; 79: 99–109.
11. Freitas AFDP, Araujo MD de, Zu WW, Fangueiro RME. Development of weft-knitted and braided polypropylene stents for arterial implant. J. Text. Inst 2010; 101: 1027–34.
12. Schreiber F, Schuster P, Borinski M, Vogt F, Blindt R, Gries T. Improving the mechanical properties of braided shape memory polymer stents by heat setting. Autex Res. J 2010; 10: 73-76.
13. Liu Y, Yang J, Zhou Y, Hu J. Structure Design of Vascular Stents. In: "Multiscale simulations and mechanics of biological materials", Li S, Qian D (eds.), John Wiley & Sons, 2013.
14. Høl PJ, Gjerdet NR, Jonung T. Corrosion and metal release from overlapping arterial stents under mechanical and electrochemical stress - An experimental study. J Mech Behav Biomed Mater 2019; 93: 31–5.
15. Balla S, Aggarwal K, Nistala R. Bioabsorbable coronary stents--are these the next big thing in coronary angioplasty? Recent Pat Cardiovasc Drug Discov 2010; 5: 86–90.
16. El-Mokadem M, El-Ramly M, Hassan A, Boshra H, AbdelWahab A. Comparison between catheter-based delivery of paclitaxel after bare-metal stenting and drug-eluting stents in coronary artery disease patients at high risk for in-stent restenosis. Cardiovasc Revasc Med 2017; 18: 596–600.
17. Omar WA, Kumbhani DJ. The Current Literature on Bioabsorbable Stents: a Review. Curr Atheroscler Rep 2019; 21: 1-9.
18. Chen C, Chen J, Wu W, Shi Y, Jin L, Petrini L, et al. In vivo and in vitro evaluation of a biodegradable magnesium vascular stent designed by shape optimization strategy. Biomaterials 2019; 221: 119414.
19. Jaziri H, Mokhtar S, Chakfe N, Heim F, Abdessalem SB. Elastic recovery of polymeric braided stents under cyclic loading: Preliminary assessment. J Mech Behav Biomed Mater 2019; 98: 131–6.

20. Singh C, Wang X. A biomechanically optimized knitted stent using a bio-inspired design approach. Text. Res. J 2016; 86: 380-392.

21. Shomura Y, MD. Composite Material Stent Comprising Metallic and Non-metallic Materials. In: "Advances in Composite Materials for Medicine and Nanotechnology", Attaf B (ed.), IntechOpen, Croatia, 2011.

22. Mechanical Properties of Nitinol Stents and Stent-grafts. Comparison of 6 mm Diameter Devices. Available from: https://docplayer.net/14090234-Mechanical-properties-of-nitinol-stents-and-stent-grafts-comparison-of-6-mm-diameter-devices.html

23. Kyosev Y, Aurich M. Investigations about the braiding angle and the cover factor of the braided fabrics using Image Processing and Symbolic Math Toolbox of Matlab. In: "Advances in Braiding Technology", Kyosev Y (ed.), Woodhead Publishing, 2016.

24. Hoi Y, Ionita CN, Tranquebar RV, Hoffmann KR, Woodward SH, Taulbee DB, et al. Flow modification in canine intracranial aneurysm model by an asymmetric stent: studies using digital subtraction angiography (DSA) and image-based computational fluid dynamics (CFD) analyses. Proc SPIE Int Soc Opt Eng 2006; 6143: 61430J.

25. Rebelo R, Vila N, Fangueiro R, Carvalho S, Henriques M. Development of braided fiber-based stents. Stud Health Technol Inform 2014; 207: 135–44.

26. Schampaert E, Moses JW, Schofer J, Schlüter M, Gershlick AH, Cohen EA, et al. Sirolimus-Eluting Stents at Two Years: A Pooled Analysis of SIRIUS, E-SIRIUS, and C-SIRIUS With Emph

EDITORIAL BOARD

Assoc. Prof. Ivelin Rahnev, PhD, Editor in Chief Assoc. Prof. Maria Spasova, PhD, IP - BAS, Sofia, technical editor

Prof. Hristo Petrov, PhD, TU - Sofia
Prof. Andreas Charalambus, PhD, TU - Sofia
Prof. Snezhina Andonova, PhD, SWU - Blagoevgrad
Prof. Radostina A. Angelova, DSc, TU - Sofia
Prof. Zlatina Kazlatcheva, PhD, FTT - Yambol
Assoc. Prof. Desislava Grabcheva, PhD, UCTM - Sofia
Assoc. Prof. Stela Baltova, PhD, IBS - Botevgrad
Assoc. Prof. Anna Georgieva, PhD, UCTM - Sofia
Assoc. Prof. Kapka Manasieva, PhD, VFU - Varna
Assoc. Prof. Rumen Russev, PhD, FTT - Yambol
Assoc. Prof. Krasimir Drumev, PhD, TU - Gabrovo
Assoc. Prof. Ivelina Vardeva, PhD, CNSYS – Sofia
Dr. Nezabravka Popova-Nedyalkova, NBU - Sofia
Dr. Nikolay Bozhilov, NAA – Sofia

FOREIGN SCIENTIFIC COMMITTEE

Prof. Jean-Yves Drean, DSc, UHA-ENSISA-LPMT, Mulhouse, France
Prof. A. Sezai Sarac, DSc, TU-Istanbul, Turkey
Prof. Dr. Yordan Kyosev, DSc, TU-Dresden, Germany
Prof. Goran Demboski, PhD, U "Ss. Cyril and Methodius" - Skopje, N Macedonia
Assoc. Prof. VU Thi Hong Khanh, PhD, HUST - STLF, Vietnam
Prof. Saber Ben Abdessalem, PhD, ENI-Monastir, Tunisie

INFORMATION FOR AUTHORS

RULES FOR DEPOSITING AND PUBLISHING ARTICLES

Submission of a manuscript should be addressed to the Editorial Office via e-mail (textilejournal.editor@fnts.bg), the paper should be written in Bulgarian from Bulgarian authors and in English (working language) for foreigners.

Copyright Transfer Agreement must be signed and returned to our Editorial Office by mail, fax or e-mail as soon as possible, after the preliminary acceptance of the manuscript. By signing this Agreement, the authors warrant that the entire work is original and unpublished, it is submitted only to this journal and all the text, data, Figures and Tables included in this work are original and unpublished and have not been previously published or submitted elsewhere in any from. Please note that the reviewing process begins as soon as we receive this document. In the case when the paper has already been presented at a conference, it can be published in our magazine only if it has not been published in generally available conference materials; in such case, it is necessary to give an appropriate statement placed in Editorial notes at the end of the article.

General style and layout

Volume of a manuscript submitted should not exceed 12 standard journal pages in single column (3600 characters page), including tables and figures. Format is MS Office Word (normal layout). The editors reserve the right to shorten the article if necessary as well as to alter the title.

Title of a manuscript should not exceed 120 characters.

Full names and surnames of the authors, as well as full **names of the authors' affiliation** – faculty, department, university, institute, company, town and country should be clearly given. Corresponding author should be indicated, and their e-mail address provided.

Abstract of a manuscript should be in English and no longer than one page.

Key-words should be within 4-6 items.

For papers submitted in English (any other working language), the authors are requested to submit a copy with a title, abstract and key words in Bulgarian.

Figures and illustrations with a title and legend should be numbered consecutively (with Arabic numerals) and must be referred in the text. Figures should be integrated in the text with format **JPG at 300 dpi minimum,** and in **editable form.**

Tables with a title and optional legend should be numbered consecutively and must be referred in the text.

Acknowledgements may be included and should be placed after Conclusions and before References.

Footnotes should be avoided.

References (bibliography) should be cited consecutively in order of appearance in the text, using numbers in square brackets, according to the **Vancouver system.**

ТЕКСТИЛ И ОБЛЕКЛО

НТС по текстил, облекло и кожи

www.tok.fnts.bg

БРОЙ 2/2023

UDC

CONTENTS

678 TEXTILE MATERIALS WITH SENSORY PROPERTIES AND PHOTODYNAMIC ACTIVITY, Topic No: 2/6 Textile materials with sensory properties
Desislava Staneva, Ivo Grabchev 33

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

677 DEVELOPMENT OF POLYMERIC BRAIDED STENTS
Saber Ben Abdessalem, Hiba Jaziri, Sofiene Mokhtar, Frederic Heim, Nabil Chakfe 54

https://doi.org/10.53230/tgm.1310-912X.2023.00002.02

Subject area. The papers reflect developments and solutions in textile science and practice. They refer to one of the UDC topics:

33 Economics. Economic sciences.
377 Special Education. Vocational education. Vocational schools.
378 Higher Education / Higher Education Institutions.
677 Textile Industry. Technology of textile materials.
678 Industry of High Molecular Substances. Rubber industry. Plastic industry.
687 Tailoring (apparel) Industry.
745/749 Applied Art. Art Crafts. Interior. Design.
658.512.23 Artistic design (industrial design).

Address: Bulgaria, 1000 Sofia, 108 G. S. Rakovski str., room 407, tel. +359 2 980 30 45
e-mail: textilejournal.editor@fnts.bg
www.bgtextilepublisher.org

ISSN 1310-912X (Print)
ISSN 2603-302X (Online)
https://doi.org/10.53230/tgm.1310-912X.2023.0002

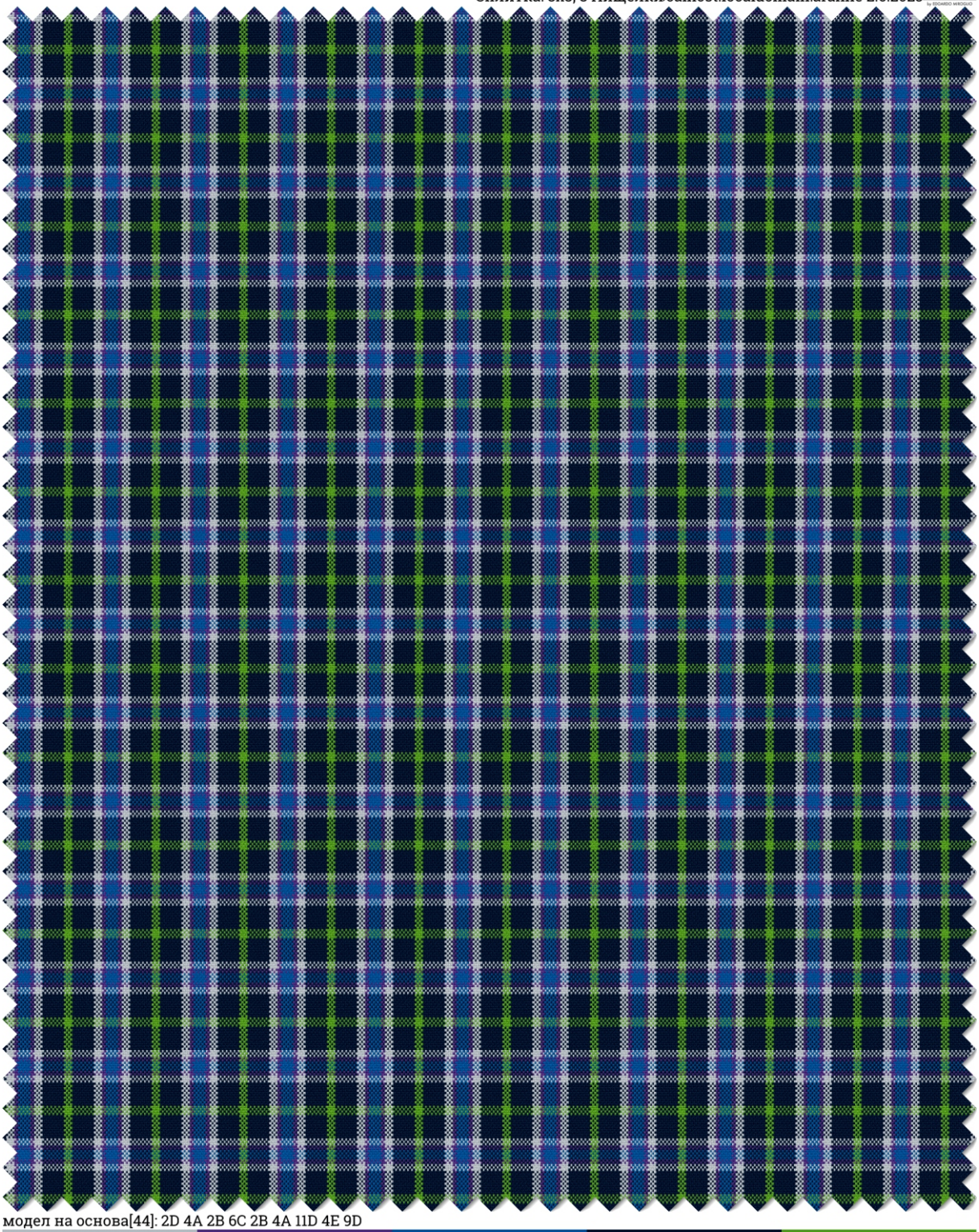
Bank account:
Scientific Engineering Union of Textile, Garment and Leathers
VAT identification number: BG 121111930
Account IBAN: BG43 UNCR 9660 1010 6722 00

Prepress and Printing:
COMPASS AGENCY Ltd.

rosasdes -max mara/

Основа: 25.1/1 см
Вътък: 21.5/1 см
Сплитка: 8x8; 8 Нищелки

ArahWeave www.arahne.si
DobbyPro 9.7m E.Miroglio
localhost.localdomain:arahne 2.6.2023



модел на основа[44]: 2D 4A 2B 6C 2B 4A 11D 4E 9D

A 2/32 Nm 720 S	B 2/32 Nm 720 S	C 2/32 Nm 720 S	D 2/32 Nm 720 S	E 2/32 Nm 720 S
83748-000 010	83748-000 18-3520 Purple Heart	83748-000 52N	83748-000 550	83748-000 16-0237 Foliage

модел вътък[38]: 3a2b4c2b3a10d4e10d

a 2/32 Nm 720 S	b 2/32 Nm 720 S	c 2/32 Nm 720 S	d 2/32 Nm 720 S	e 2/32 Nm 720 S
83748-000 010	83748-000 18-3520 Purple Heart	83748-000 52N	83748-000 550	83748-000 16-0237 Foliage

EM

by EDOARDO MIROGLIO