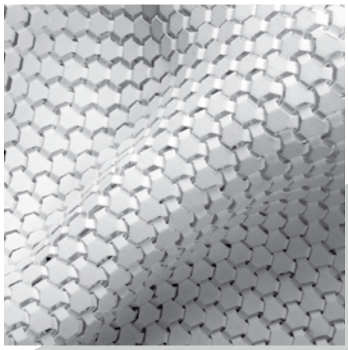
ТЕКСТИЛ И ОБЛЕКЛО

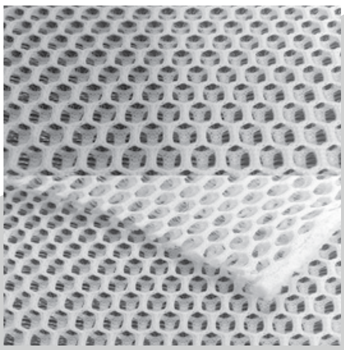
3
2023
година
LXXV
от 1949 г.

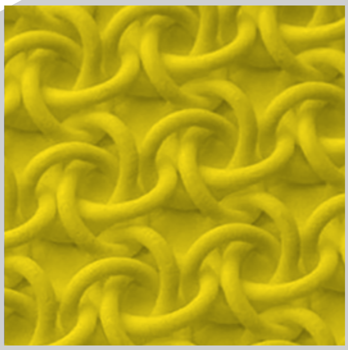
open access

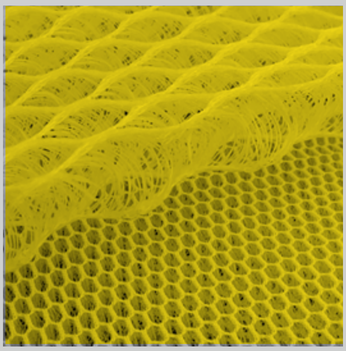
TEXTILE AND GARMENT MAGAZINE

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







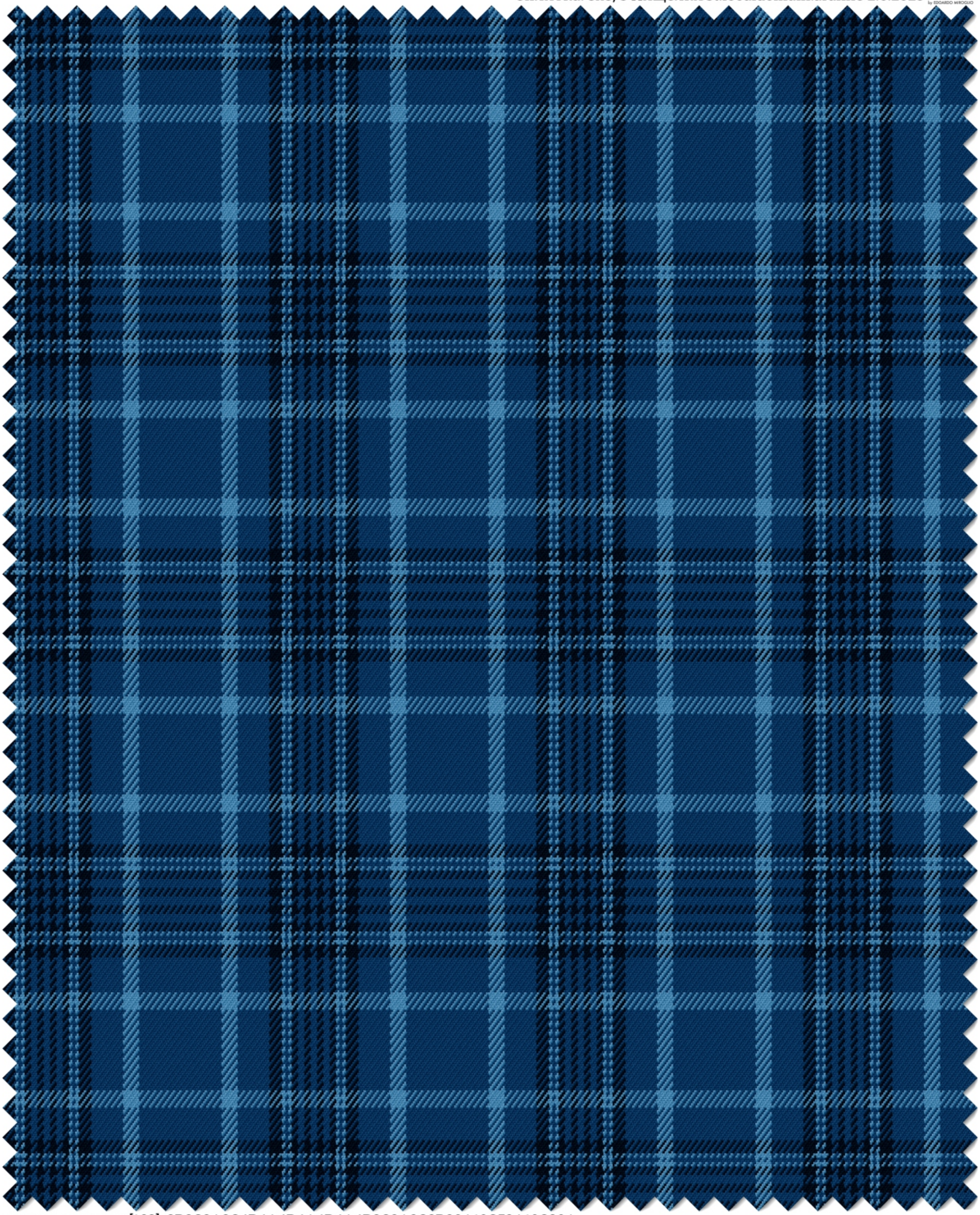


ISSN 1310-912X (Print)
ISSN 2603-302X (Online)
www.bgtextilepublisher.org
https://doi.org/10.53230/tgm.1310-912X.2023.0003

stemma-i4-00420-044/

Основа: 31.5/1 см
Вътък: 23/1 см
Сплитка: 8x8; 8 Нищелкиst.localdomain:arahne 2.6.2023

ArahWeave www.arahne.si
DobbyPro 9.7m E.Miroglio



модел на основа[168]: 8B2C2A2C4B4A4B4A4B4A4B2C2A2C8B20A10C52A10C20A

A 2/32 Nm 720 S 84926-000 539	B 2/32 Nm 720 S 84926-000 574	C 2/32 Nm 720 S 84926-000 51L

модел вътък[136]: 6b 2c 2a 2c 3(4b 4a) 4b 2c 2a 2c 6b 3a 12a 8c 37a 8c 16a

a 2/32 Nm 720 S 84926-000 539	b 2/32 Nm 720 S 84926-000 574	c 2/32 Nm 720 S 84926-000 51L

ТЕКСТИЛ И ОБЛЕКЛО

НТС по текстил, облекло и кожи

www.tok.fnts.bg

БРОЙ 3/2023

УДК **СЪДЪРЖАНИЕ**

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.2023.0003

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

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 (A4) 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.2023.00003.01

TEXTILE MATERIALS WITH SENSORY PROPERTIES AND PHOTODYNAMIC ACTIVITY

Topic No: 3/6, Textile materials with sensory properties. Optical chemosensors. Structure and principle of action. Types of chemosensors and analytes

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.

ТЕКСТИЛНИ МАТЕРИАЛИ СЪС СЕНЗОРНИ СВОЙСТВА И ФОТОДИНАМИЧНА АКТИВНОСТ

Тема №3/6, Текстилни материали със сензорни свойства. Оптични хемосензори. Структура и принцип на действие. Видове хемосензори и аналити

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.).

II.2. Оптични хемосензори. Структура и принцип на действие

Навсякъде около нас се срещат устройства, чиято цел е да регистрират и преработват различна по вид и важност информация. Важно място сред тях заемат оптичните сензори, работещи чрез поглъщане и излъчване на фотони, които могат да бъдат регистрирани чрез подходящи аналитични методи и апаратури. Сензорите, които функционират на базата на флуоресцентна емисия, са подходящи за анализ на различни по природа частици и вещества като катиони, аниони и неутрални съединения, които могат да бъдат с органичен или с неорганичен произход. Разпознаването на аналитите се обуславя, както от структурното съответствие, така и от термодинамичните параметри на взаимодействието – ентропия и енталпия на свързване и др., при което се получават различни надмолекулни структури.

2.1. Определение за оптичен сензор

Оптичните сензори са част от хемосенсорите, които представляват молекула или надмолекулна структура, която е способна селективно да свързва изследвания аналит и да предоставя оптична информация (промяна в цвета или флуоресценцията) относно това свързване.

Оптичните сензори се основават на различни оптични принципи (абсорбция, отражение или флуоресценция), покривайки широка спектрална област (ултравиолетова, видима, близка инфрачервена и инфрачервена), т.е. те се отнасят към сензорите, при които електромагнитното лъчение се използва, за да се получи аналитичен сигнал, който чрез трансдуктор (преобразувател) може да се превърне в електричен сигнал. По този начин чрез колориметричен и флуоресцентен анализ могат да бъдат открити и проследени голям брой химични и биохимични аналити. Следователно, подходящият дизайн на оптичните сензори осигурява важна информация, което ги прави широко прилагани в аналитичната химия, биохимия, медицина, екология, осигуряване на безопасни условия на труд и др.

Величините на оптичните сензори, които могат да бъдат изследвани за получаване на аналитична информация са:

- промяна в дължината на вълната на погълнатата или излъчена светлина;
- интензивност на светлината;
- време на живот във възбудено състояние;
- рефракция;
- светлоразсейване;
- дифракция;
- поляризация.

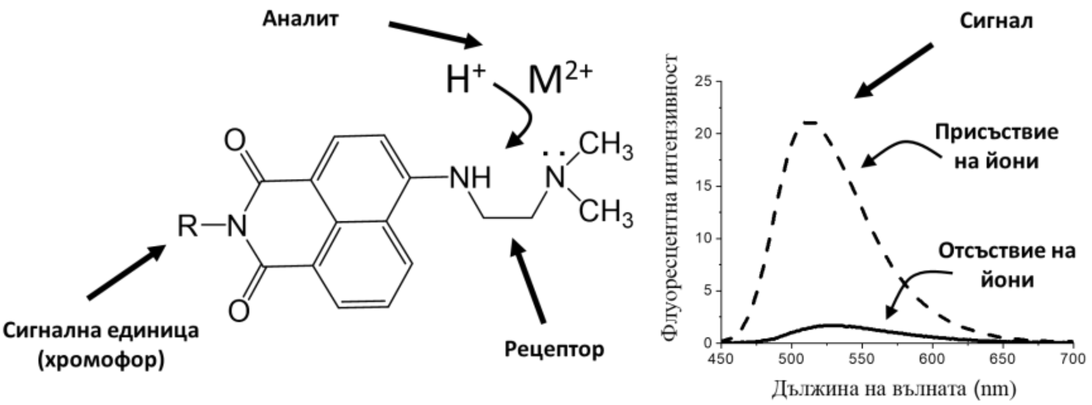
Оптичните сензори се използват за проследяване на:

- pH на средата;
- катиони;
- аниони;
- неутрални молекули;
- кислород, амини и други газообразни вещества;
- глюкоза и други ензимни субстрати.

Една от често прилаганите структурни схеми при дизайна на оптичните сензори включва флуорофор и рецептор, разделени чрез мост. Мостът може да бъде с различна дължина и химични свойства – наситен или ненаситен, дори в някои случаи се ползват арилови структури и системи от кондензирани ядра. При сензорите, в които се наблюдава фотоиндуциран електронен трансфер, оптималният избор за мост е етиленовият. Той е достатъчно къс, за да позволи преноса на електрон, но не позволява резонансно спрежение между рецептор и флуорофор. Рецепторите са структурите, които разпознават и улавят аналита, като за метални катиони те трябва да съдържат атоми с неподелени електронни двойки, чрез които да се осъществи координационна връзка. Често това са азотни атоми от третични амини, кислородни или серни атоми.

Флуорофорът е третият структурен елемент от сензорната молекула. Той е този, който преобразува химичната информация за концентрацията или природата на съединението чрез излъчване на светлина с определена дължина на вълната и съответен интензитет.

На фигура 18 е представена химичната структура на флуоресцентен сензор за аналити като метални йони (M^{2+}) или протони (H^{+}), със сигнална единица 1,8-нафталимид и рецептор – *N,N*-диметиламино група ($N(CH_3)_2$). Сигналът, който се регистрира с помощта на флуориметър е промяна в интензитета на флуоресценция на разтвора на сензора. В отсъствие на аналити, той излъчва слаба флуоресценция, а в присъствието им, флуоресценцията се усилва неколкократно.



Фиг. 18. Флуоресцентен сензор за протони и метални йони

2.2. Видове оптични сензори

Оптичните сензори, които до момента са разработени и са намерили практическо приложение, са главно два типа: нискомолекулни съединения и високомолекулни съединения (линейни и разклонени полимери). Сред флуоресцентните хемосензори най-разпространени са тези за откриване на: протони, катиони или аниони, наречени също йонофлуорофори и тези за откриване на неутрални молекули.

2.3. Структура на оптичните сензори

В научната литература като оптични сензори се определят и двете структури:

- аналитично устройство (включва електроника за контрол и обработка на софтуер и други необходими елементи, за да може сигнала не само да се запише, но да бъде и разбираем);
- проектирана молекула (молекула или надмолекулна единица, която е способна селективно да свързва целевата мишена и да предоставя информация относно това свързване).

И двете системи предоставят информация в реално време за присъствие на определени компоненти в многокомпонентни системи.

2.4. Принципна схема на действие на оптичен сензор

Принципната схема на действие на оптичния сензор, получен чрез отлагане на индикаторно багрило върху текстилен материал е показана на фигура 19. Обикновено действието на оптичния химически сензор се състои от два етапа:

1. Първият етап е свързан с химическо разпознаване, при което рецепторът, свързан с трансдукционен елемент, взаимодейства с аналита.
2. При втория етап, трансдукторът (преобразувателят) превежда оптичния сигнал, произведен от рецептора в измерим сигнал, който е подходящ за обработка чрез усилване, филтриране, запис, изображение и др.

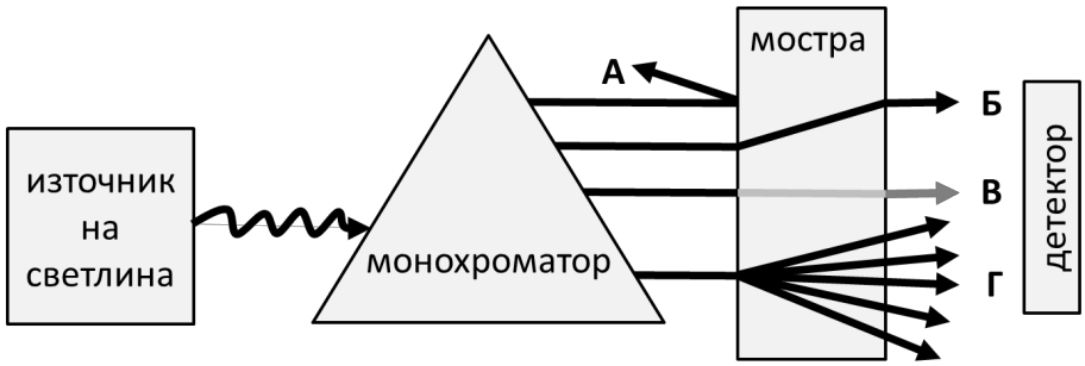
Рецепторът идентифицира даден параметър, например концентрацията на дадено съединение, pH и т.н., и осигурява оптичен сигнал, пропорционален на величината на този параметър. Функцията на рецептора в много случаи се изпълнява от тънък слой, който е в състояние да взаимодейства с молекулите на аналита, да катализира селективно дадена реакция или да участва в химично равновесие заедно с аналита.

Фиг. 19. Принципна схема на действие на текстилен оптичен сензор

2.5. Оптични принципи на детекция (откриване) на аналити

От практическа гледна точка само част от електромагнитното лъчение е приложимо за целите на сензорите, като взаимодействието на електромагнитното лъчение с аналита е показано на фигура 20, където:

А – отражение на светлина;
Б – рефракция на светлина;
В – абсорбция на светлина;
Г – излъчване на светлина (флуоресценция или фосфоресценция).



Фиг. 20. Видове оптични принципи на детекция

2.6. Функции на оптичния молекулен сензор

- **1 функция** - чрез рецептора си да взаимодейства с аналита селективно, разпознавайки го спрямо другите обекти със сходна структура, съдържащи се в изследваната система.
- **2 функция** - да "визуализира" това взаимодействие, докладвайки за него чрез осигуряване на сигнал, който лесно да бъде улавян и анализиран. Структурата, отговорна за възпроизвеждането на този сигнал, се нарича хромофор (репортер).

Рецепторът и хромофорът могат да бъдат комбинирани в една молекула. Хромофорът променя електрохимичните или спектроскопските си свойства при взаимодействие с аналита.

2.7. Хромофори – индикаторни багрила

Интерес представляват сензорите, съдържащи специални багрила, които променят цвета си под влияние на различни външни въздействия и позволяват с "просто око" да се установят настъпили изменения в наблюдаваните обекти. Друго оптично свойство, което намира приложение при изготвяне на сензори е флуоресценцията. Флуоресцентният анализ се отличава с високата си чувствителност и дава възможност за проследяване на голям брой параметри, носители на разнообразна информация.

За получаването на хромни текстилни материали е необходимо използването на багрила, които обратимо променят цвета си при определени условия като промяна в pH, наличие на различни вещества (катиони, аниони, молекули), при промяна в температурата или под действие на различни лъчения. Тези багрила биват:

2.7.1. pH индикатори

Киселинно-основните индикатори са разтворими органични съединения, които променят цвета или луминесценцията си в зависимост от концентрацията на H^+ йони (pH на средата). Причина за промяната в цвета на индикатора е приемането или отдаването на протон от молекулата му, при което съответната основна и киселинна форма имат различен цвят. Тези индикатори се използват за колориметрично определяне на pH във водни разтвори, за определяне края на реакцията между киселини и основи или други реакции, при които участват H^+.

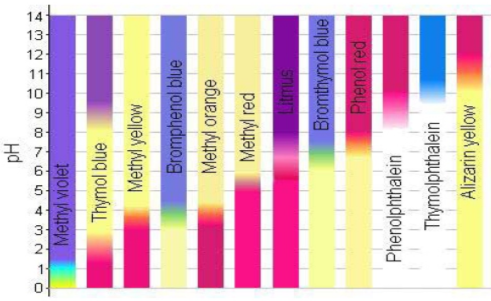
Ако индикаторът (HIn) е слаба киселина, то във воден разтвор се наблюдава равновесието, представено с уравнение 12.

$$HIn + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^- \qquad (12)$$

С уравнение 13 е представен случая, когато индикаторът (In) е слаба основа.

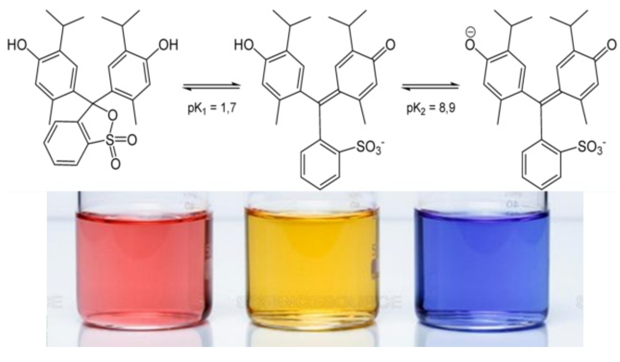
$$In + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HIn^+ \qquad (13)$$

pH областта, в която индикаторът променя цвета си се нарича интервал на превръщане на индикатора и обхваща приблизително 2 pH единици. На фигура 21 са показани някои от най-разпространените индикатори и промяната в цвета им.

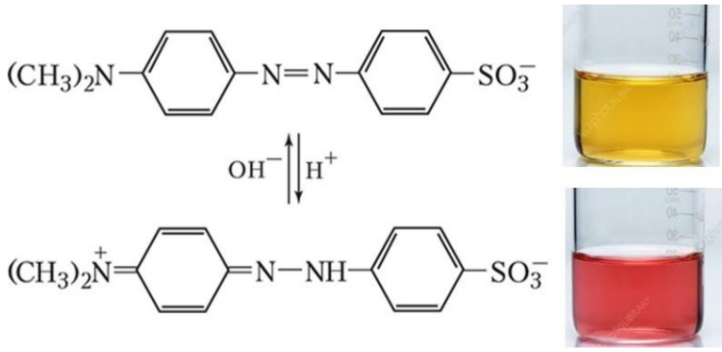


Фиг. 21. pH индикаторни багрила и промяната в цвета им

Според химичната си структура pH индикаторните багрила могат най-общо да се разделят на две групи: триарилметанови багрила (метилово виолетово, тимолово синьо, бромфенолово синьо, бромтимолово синьо) и азо-багрила (метилоранж, метилово червено). Различните багрила променят цвета си при различно pH в зависимост от структурата си. В повечето случаи това се дължи на наличието на електрондонорни заместители като хидроксилна или амино група в молекулата на индикатора. Промяната в структурата под действие на pH и на цвета на съответния воден разтвор на индикаторните багрила са представени на фигура 22 за багрилото тимолово синьо и на фигура 23 за багрилото метилово оранжево.



Фиг. 22. Промяна в структурата и цвета на индикаторно багрило тимолово синьо в зависимост от pH на разтвора (представител на триарилметановите багрила)

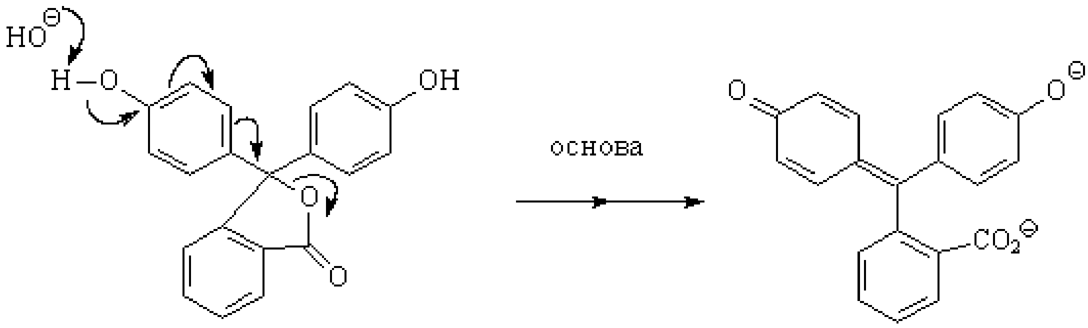


Фиг. 23. Промяна в структурата и цвета на индикаторно багрило метилоранж в зависимост от pH на разтвора (представител на азо-багрилата)

• pH чувствителни хидрокси багрила

При багрилата, които съдържат хидроксилна група, в резултат на депротонирането ѝ, се наблюдава промяна на цвета в алкална среда. Едновременното наличие на електрондонорни и електронакцепторни заместители, свързани чрез спрегната система от двойни връзки увеличава възможността за йонизация, а оттам нараства зависимостта на цвета от pH на средата. На фигура 24 е представено азо багрило, а на фигура 25 е показана промяната в структурата на фенолфталеин, което е едно от най-широко използваните триарилметанови индикаторни багрила в алкалната област.

Фиг. 24. Хидрокси багрило



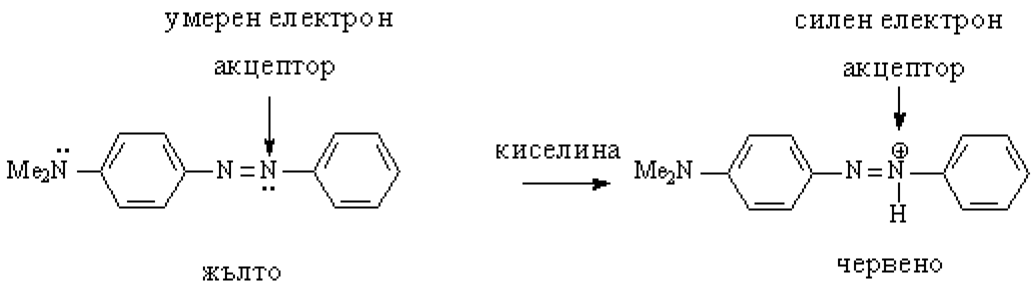
безцветно, поради липса на спрягане чрез централния въглероден атом

пурпурно, напълно спрегнато

Фиг. 25. Хидрокси багрило с отваряне на пръстена

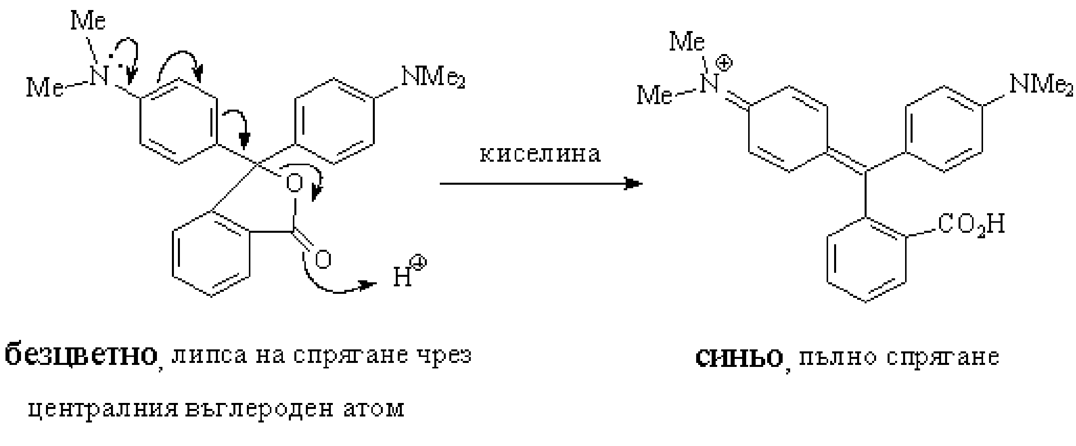
● **pH чувствителни амино багрила**

Аминоазобагрилата лесно се протонират в кисела среда като е възможна появата на азо-амониева тавтомерия. Багрилата, при които е по-стабилна азониевата форма като метилоранж се използват като pH индикатори. Азониевата форма е по-тъмна и по-ярка в сравнение с амониевата форма и промяната в цвета добре се определя от човешкото око (фигура 26).



Фиг. 26. Аминоазо багрила

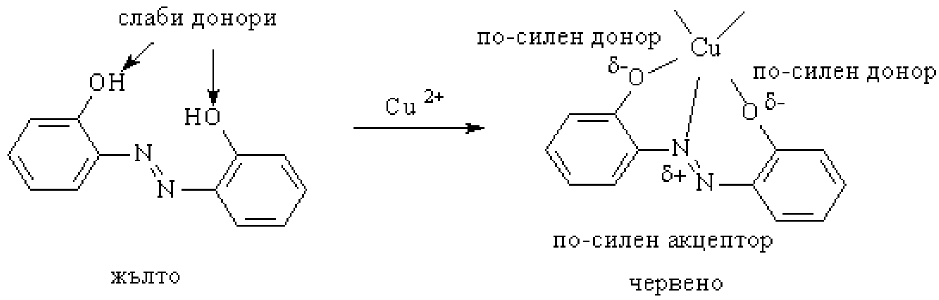
На фигура 27 е показано аминолактоново багрило, при което отварянето на лактоновия пръстен в кисела среда е съпроводено с промяна на цвета в син, поради увеличаване дължината на системата от спрегнати двойни връзки.



Фиг. 27. Аминолактоново багрило с отваряне на пръстена

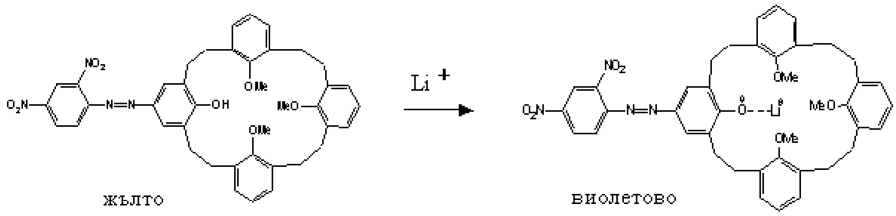
2.7.2. Металохромни багрила

Металохромните багрила съдържат лигандни атоми в хромофора си, така че при комплексообразуване с метален йон се променя спрегнатата система от двойни връзки на хромофора и се влияе върху преходите, които се осъществяват в молекулата, което води до углъбяване на цвета. Металните йони, използвани като комплексообразуватели, са най-често Cu, Co, Ni, Cr, Fe, Al, които имат незаети d-орбитали. На фигура 28 е представена промяната, която настъпва в цвета на азобагрило, съдържащо хидроксилни заместители при прибавянето на Cu^{2+}.



Фиг. 28. Металохромни багрила

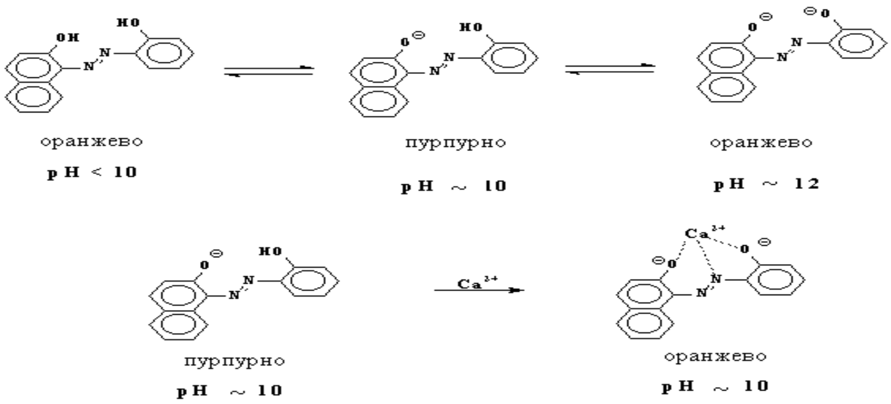
- **хромойонофори** са металохромни багрила, съдържащи краун етери. На фигура 29 е представено азобагрило като структурата на рецептора е подбрана така, че да може специфично да комплексообразува с литиеви йони, при което се наблюдава промяна в цвета от жълт във виолетов.



Фиг. 29. Хромойонофор, комплексообразуващ с Li^+

- багрила, индикатори на метални йони при определено pH

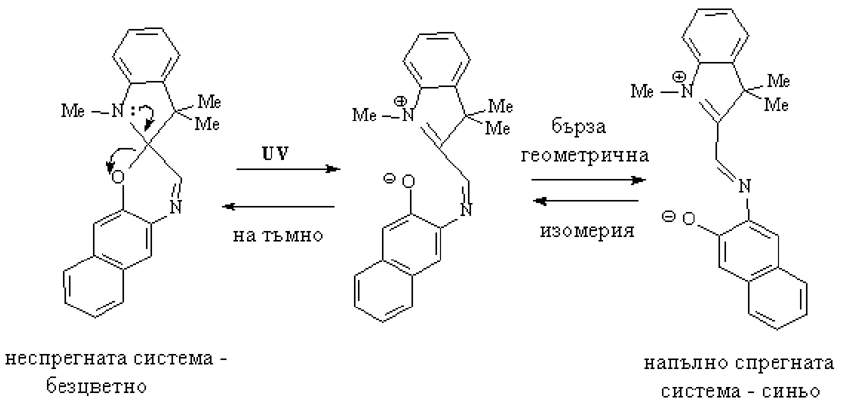
На фигура 30 е представено багрило, което при pH ~ 10 има пурпурен цвят и може да комплексообразува с калциеви йони. Това променя цвета му в оранжев. В случая е необходимо използването на буферен разтвор за изследването, тъй като при pH ~ 12 или pH < 10 багрилото също променя цвета си в оранжев.



Фиг. 30. Индикатор за калциеви йони

2.7.3. Фотохромни багрила

При фотохромните багрила под въздействие на светлината от УВ или видимата област на електромагнитния спектър се наблюдава промяна в цвета. Този процес е обратим, тъй като багрилата възвръщат първоначалния си цвят в резултат на термична реакция, извършваща се на тъмно (фигура 31).



Фиг. 31. Промени, които настъпват при фотохромните спиропиранови багрила

2.7.4. Термохромни оцветители

При термохромните оцветители се наблюдава промяна в цвета с промяна на температурата. Те могат да се разделят на следните две групи:

Микрокапсулирани течни кристали

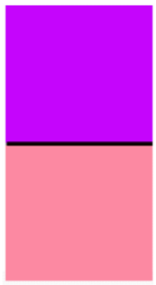
Характеризират се с:

- непрекъсната промяна в цвета с промяна на температурата
- широк температурен интервал на промяна
- изискват тъмен фон

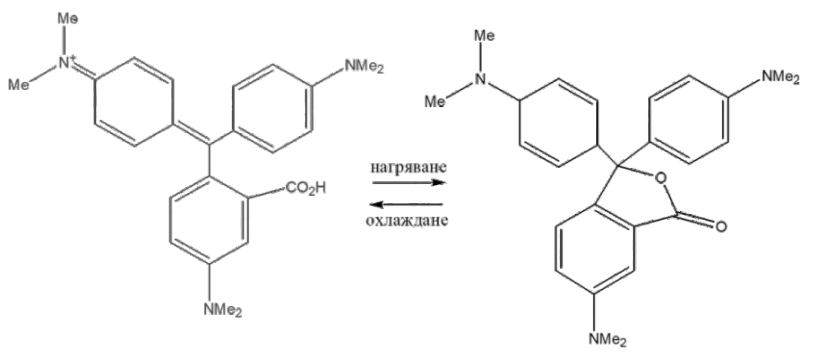
- ниска интензивност на цвета

Микрокапсулирани багрила

- Характеризират се с:
- преминаване само между два цвята при промяна на температурата
- рязка промяна на цвета в тесен температурен интервал
- интензивен цвят



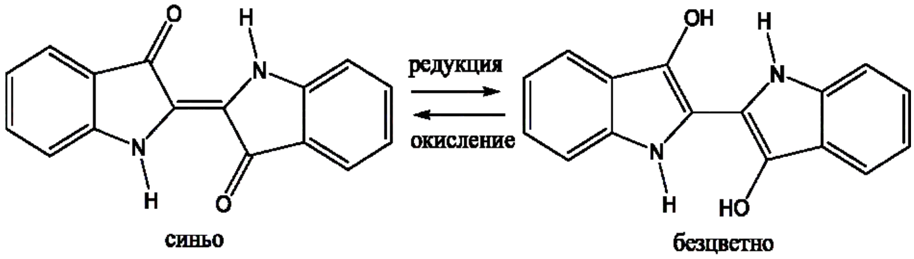
Най-известният вид багрила са спиролактоновите. На фигура 32 е представена промяната, която настъпва в структурата на термохромното багрило.



Фиг. 32. Термохромно багрило (pH чувствителено багрило кристалвиолет лактон)

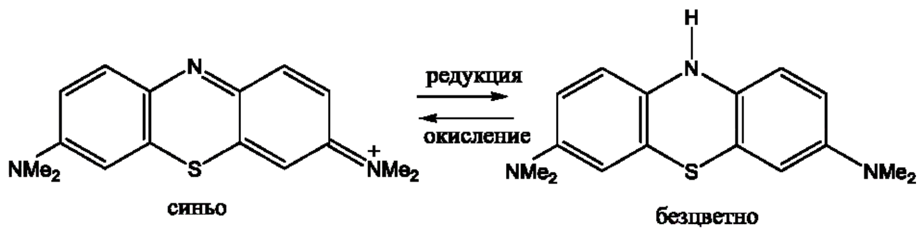
2.7.5. Редокси багрила

При редукцията на индигото се засяга системата от спрегнати двойни връзки в молекулата и се присъединява водород към крайните кислородни атоми на тази система. Поради това левкосъединението на индигото е безцветно. То е нетрайно на въздуха и обратно се окислява до индиго (фигура 33):



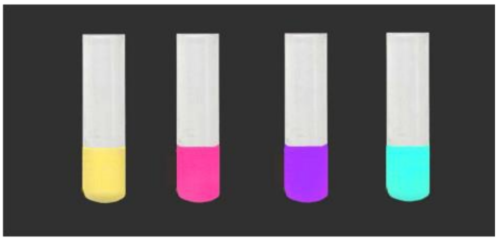
Фиг. 33. Промени в структурата и цвета на индигото

Багрилото метиленово синьо (фигура 34) освен за багрене на памук, коприна и акрилонитрил се използва като индикатор при някои окислително-редукционни процеси.

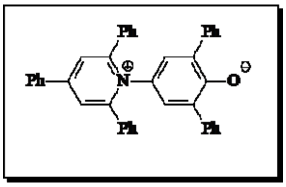


Фиг. 34. Промени в структурата и цвета на багрилото метиленово синьо

2.7.6. Солватохромни багрила



Бетаиновото багрило проявява добре изразен солватохромизъм с хипсохромно изместване повече от 350 nm при промяна на разтворителя от дифенилетер във вода. То е използвано при въвеждането на емпиричния параметър Ет(30) [kcal/mol] за определяне полярността на разтворителя. По-големите стойности на Ет(30) отговарят на по-висока полярност на разтворителя. На фигура 35 е показана промяната в цвета на бетаиново багрило в различни разтворители (от λ=810 nm, Ет(30) = 35.3 за дифенилетер до λ=453 nm, Ет(30) = 63.1 при водата). Наблюдава се негативен солватохромизъм и хипсохромно изместване с повече от 350 nm. По този начин може визуално да се оцени полярността на разтворителя.



Фиг. 35. Промяна в цвета на бетаиновото багрило в зависимост от полярността на разтворителя

II.3. Видове хемосензори и аналити

Функцията на сензорите е да осигуряват информация за физическото, химическото и биологическо състояние на околната среда. В последните години интензивно се търсят нови сензори за детекция на токсични газове и изпарения на работното място или замърсители в естествените водоизточници от отпадни промишлени води или от селското стопанство. Сензорите се използват и за проследяване протичането на редица химични и биологични процеси.

Съществуват различни видове сензори, но разработването на хромен текстилен материал насочва вниманието към оптическите химически сензори. Те имат редица предимства спрямо другите конвенционални сензори, включващи прост дизайн, устойчивост на електромагнитни и електрични влияния, способност за непряк анализ.

Важни свойства, които характеризират предимствата на даден сензор са:

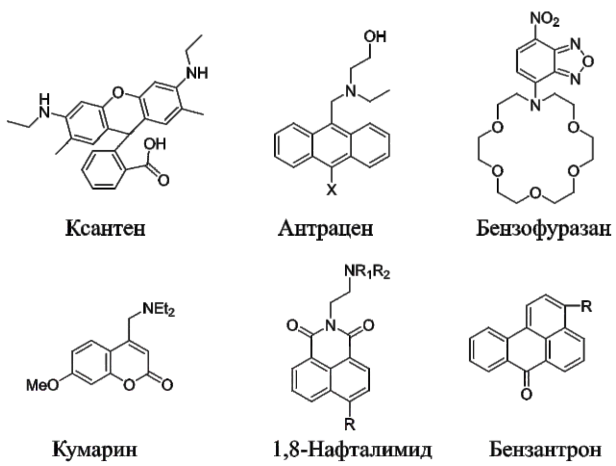
- чувствителност
- селективност
- време за реакция
- обратимост
- устойчивост във времето и пространството и др.

Хемосензорите могат да се класифицират според:

- структурата си (вид на сигналната единица и начин на свързване на сигналната единица и рецептора);
- принципа си на действие (В резултат на взаимодействието на рецептора с аналита настъпва преразпределение на енергията в молекулата и се наблюдава промяна в спектралния сигнал, което дава възможност да се тълкува природата на аналита.);
- вида на аналита, за който ще се използват (За всеки аналит се проектира съответен рецептор, което позволява постигане на висока селективност).

3.1. Според структурата си

3.1.1. Вид на хромофора



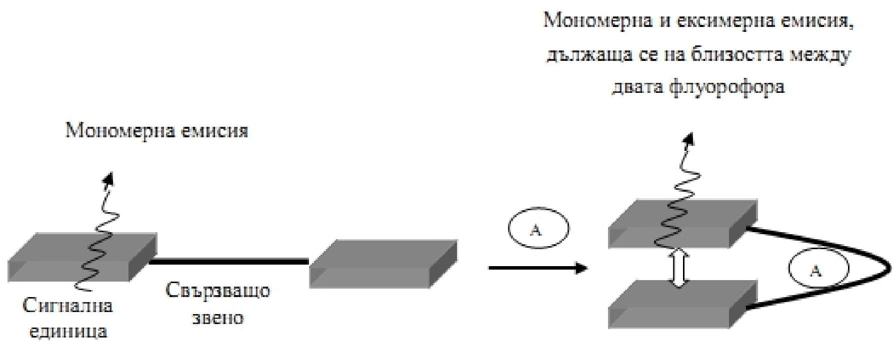
Фиг. 36. Химични структури на флуорофори, използвани при дизайна и синтеза на сензори

Едни от най-често използваните флуорофори при дизайн и синтез на съединения със сензорни свойства са производните на ксантен, антрацен, бензофуразан, кумарин, 1,8-нафталимид и бензантрон и др. Химичните им структури са представени на фигура 36.

3.1.2. Начин на свързване на сигналната единица и рецептора

Класификацията на хемосензорите може да бъде направена и въз основа на начина на свързване на сигналната единица и рецептора. Молекулните флуоросензори, чувствителни към метални йони могат да бъдат разпределени в пет групи според структурните си особености:

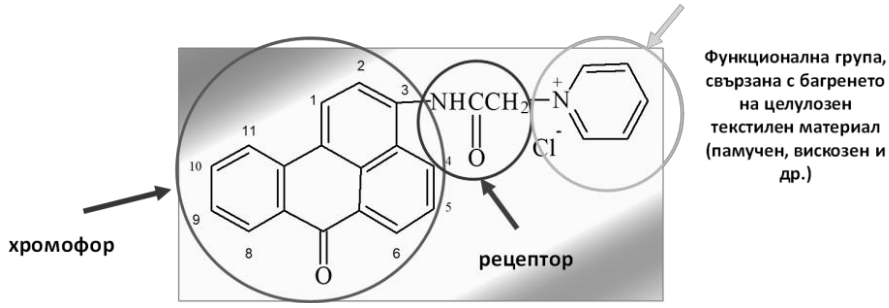
1. флуоресцентни лиганди, при които рецепторът и флуорофорът са идентични;
2. флуоресцентни съединения, в които лигандът и основният хромофор са в директно електронно взаимодействие;
3. композит от типа флуорофор – мост – рецептор, в който свързващия и сигналния компонент са електронно разделени от т.нар. мост (спейсър);
4. възможно е флуорофорната и рецепторните единици да формират междумолекулен ексиплекс или ексимер, а формирането на комплекс с аналита да причини значителни междумолекулни геометрични промени, като например да повлияе на отношението на емисията на ексимер към мономер (фигура 37);
5. взаимодействие между слабо флуоресцентно съединение и редокс-активен метален йон, което води до получаването на интензивно флуоресциращ продукт.



Фиг. 37. Анион-индуцирано формиране на ексимер, при което анионната координация благоприятства разполагането на двата флуорофора в съседство.

3.1.3. В зависимост от вида на сигналната единица

Хемосензорите могат да бъдат колориметрични и/или флуоресцентни. При колориметричния сензор сигналната единица е цветно съединение, а при флуоресцентния сензор (флуоросензор) – сигналната единица е флуорофор. Понякога сензорите могат едновременно да променят цвета и флуоресценцията си. Структурата на подобен хемосензор, който променя едновременно цвета и флуоресцентната си емисия при промяна в pH на средата и при наличие на алифатни биогенни амини (метиламин, диметиламин или триметиламин) е показана на фигура 38.

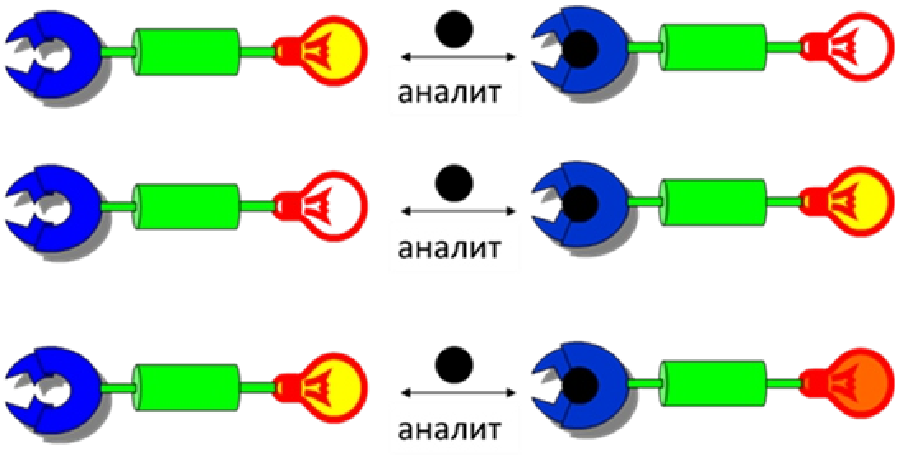


Фиг. 38. Багрило, производно на бензантрона, подходящо за багрене на целулозни текстилни материали като реактивно багрило

Хромофорът на хемосензора е производен на 3-аминобензантрон, рецепторът е амидна група, свързана директно към хромофора, а пиридиновият заместител участва при образуване на ковалентна връзка на багрилото към целулозните макромолекули, изграждащи съответния текстилен материал, който се багри.

3.2. Според принципа на действие

Оптичните сензори са вид светлоулавящи системи и имат различни принципи на действие според фотофизичните си отнасяния, които са показани на фигура 39. Съществуват такива, които са на принципа „включено-изключено или „on-off", тъй като в свободно състояние флуоресцират, а при взаимодействие с аналит, флуоресценцията се гаси. Други сензори действат по обратния начин – „изключено-включено" или „off-on" и при тях флуоресценция се наблюдава след свързването им с метален йон. При третия вид оптични флуоресцентни сензори се наблюдава промяна в цвета и/или на флуоресценцията.

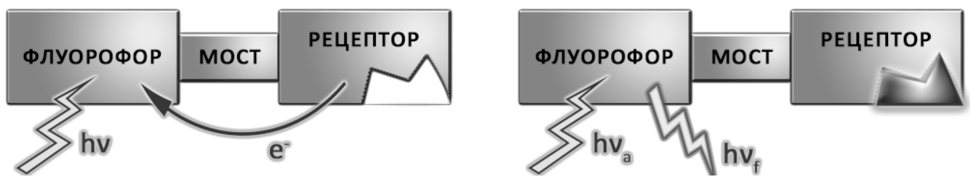


Фиг. 39. Принципна схема на действие на флуоресцентен оптичен сензор

В резултат на взаимодействието на рецептора с аналита настъпва преразпределение на енергията в молекулата и се наблюдава промяна в спектралния сигнал, което дава възможност да се тълкува природата на аналита. Молекулните сензорни системи, в които флуоресценцията се контролира под въздействието на различни външни стимули и преминава между „включено“ и „изключено“ състояние, могат да се проектират съгласно следните принципи:

А) фотоиндуциран електронен трансфер (ФЕТ);
Б) парамагнитно флуоресцентно гасене (ПФГ);
В) фотоиндуциран пренос на заряд (ФПЗ);
Г) флуоресцентен резонансен енергиен трансфер (ФРЕТ);
Д) образуване на ексимери и ексиплекси.

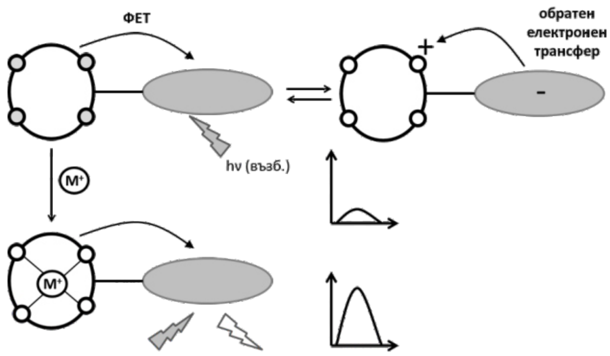
3.2.1. Фотоиндуциран електронен трансфер (ФЕТ)



Фиг. 40. Схематично представяне на механизъм на фотоиндуциран електронен трансфер

Познаването на електронната структура на фрагментите, изграждащи сензорната молекула, позволява да се предскаже механизмът на неговото действие, като по този начин е възможно теоретичното моделиране на сензор за дадени цели (фигура 40).

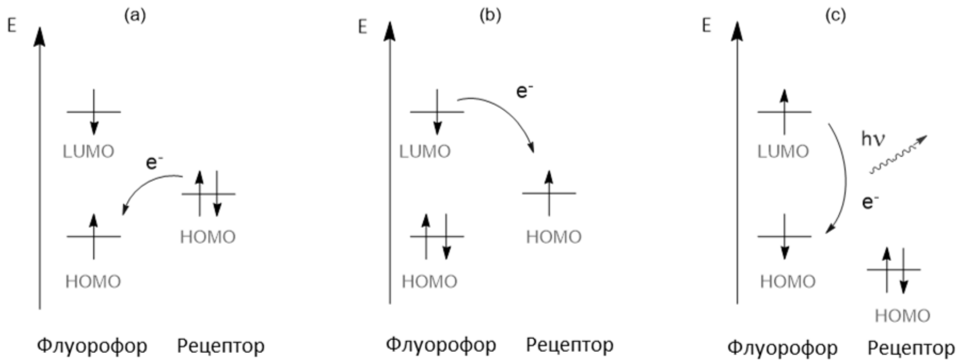
ФЕТ възниква при обмен на електрон между два фрагмента от молекулата и в резултат от протичането му, флуоресценцията се гаси. Това се описва като изключено (***off***) състояние на сензора. При блокиране на преноса на електрони, единственият възможен път за релаксация на флуорофора е излъчената флуоресценция. По този начин сензорът преминава във включено (***on***) състояние. Схематично тези процеси са представени на фигура 41.



Фиг. 41. Схематично представяне на механизъм на ФЕТ

В резултат на взаимодействието на рецептора със субстрата и преноса на енергията през моста (спейсера) се наблюдава промяна в спектралния сигнал, което дава възможност да се тълкува природата на аналита.

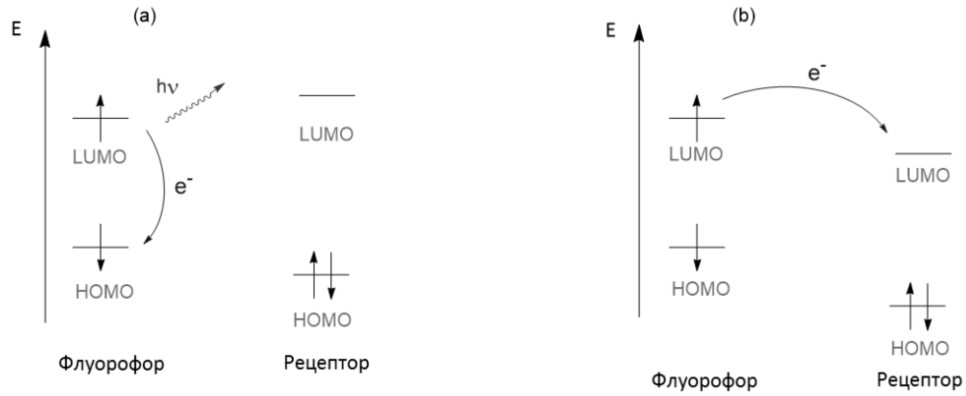
С помощта на квантовомеханични изчисления се прави оценка на енергиите на молекулните орбитали, описващи електронната плътност, локализирана съответно около флуорофора и около рецептора. Поради отсъствието на резонансно спрежение между двата структурни фрагмента може условно да бъдат определени HOMO и LUMO всеки от тях. Сравнявайки енергиите на тези орбитали, се определя дали сензорът ще флуоресцира преди или след координиране на аналит. Важно е орбиталите от двата фрагмента да бъдат близки по енергия, за да се повиши стойността на интеграла на припокриване и следователно да има по-голяма вероятността за преход. По-често срещаният от двата механизма е случаят на off-on сензорите (фигура 42). При възбуждане на електрон от HOMO орбиталата на флуорофора, тя става полузаета и е способна да приеме електрон, за да се възстанови електронната двойка. Когато рецепторният фрагмент на сензора е подбран така, че неговата HOMO да е много близка по енергия до бившата HOMO на флуорофора, електрон от рецептора прескача и попълва електронната празнина. На следващата стъпка възбуденият електрон от LUMO на флуорофора прескача към донора и сключва електронна двойка при него, като в резултат сензорът е възстановил основното си състояние, а електрон от флуорофора е преминал върху орбитала на рецептора и обратно.



Фиг. 42. Орбитални преходи при (ФЕТ) при off-on сензори.
(a) и (b) – Двата етапа на ФЕТ. (c) Блокиране на ФЕТ.

За да се свърже аналит, се координират неподелени електронни двойки от рецептора. В следствие, енергията на HOMO орбиталата на донора пада под тази на граничните орбитали на флуорофора и е енергетично неизгодно да протече електронен трансфер. Релаксацията се осъществява чрез връщане на възбудения електрон в свободно състояние, съпътствано с освобождаване на фотон.

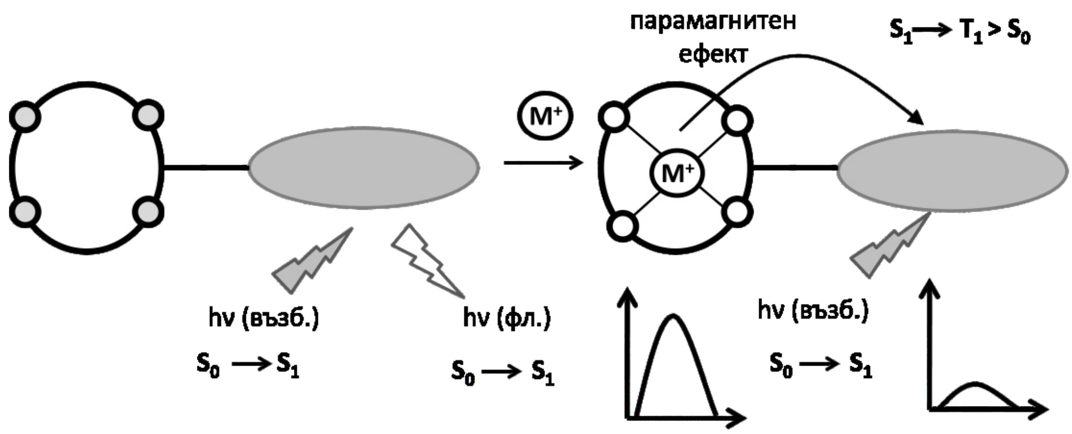
При втория основен тип флуоресцентни сензори (on-off), се наблюдава обратното съотношение на енергиите на орбиталите преди и след комплексообразуване (фигура 43). В свободно състояние HOMO на рецептора е по-ниско лежаща и електронен трансфер не може да се осъществи, затова сензорът свети. След координиране LUMO на рецептора става по-ниско енергетична от LUMO на флуорофора и тя позволява да протича фотоиндуциран електронен трансфер.



Фиг. 43. Орбитални преходи при ФЕТ при *on-off* сензори.
(a) Блокиране на ФЕТ. (b) ФЕТ с участие на LUMO на рецептора.

3.2.2. Парамагнитно флуоресцентно гасене (ПФГ)

В голямото разнообразие от метални комплекси забранената интеркомбинационна конверсия започва да се проявява в присъствие на метални йони с парамагнитни свойства в близост до флуорофора. Този феномен се нарича парамагнитен ефект и принципно води до гасене на флуоресцентната емисия например при d^9 Cu (II) йон.

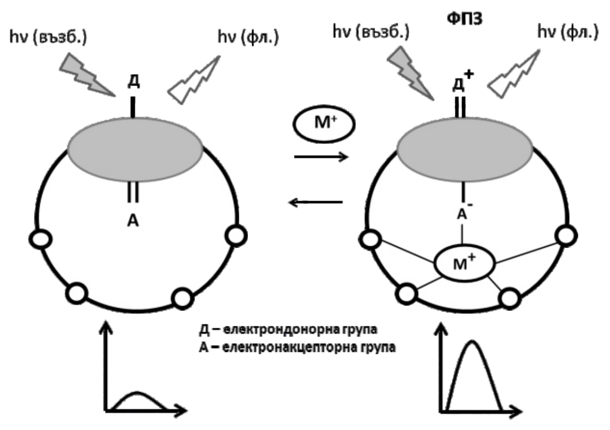


Фиг. 44. Принципна схема на парамагнитно флуоресцентно гасене

Металните комплекси, съдържащи тези йони претърпяват интерсистемна конверсия чрез възбуждане, от S_1 до T_1 състояние на флуорофора, което е дезактивирано чрез бимолекулен безизлъчвателен процес. По тази причина класически проби като Cu(II) и други силно парамагнитни йони като Fe(III), Cr(III), Co(II) обикновено са съпроводени с гасене на флуоресценцията (фигура 44).

3.2.3. Фотоиндуциран пренос на заряд

Механизмът фотоиндуциран пренос на заряд (ФПЗ) включва пренос на електрон между електрондонор към електроакцептор, което води до засилване на интензитета на излъчваната флуоресценция. ФПЗ сензорите претърпяват частичен пренос на заряд от спрегнатата π-система. Всички ФПЗ сензори показват обединени рецептор и флуорофор, за разлика от ФЕТ сензорите, където частицата, която е донор на електрони е разделена от флуорофора чрез мост (фигура 45).



Фиг. 45. Принципна схема на процеса фотоиндуциран пренос на заряд

Поради тази причина при ФПЗ сензорите комплексо-образуването с метален йон води до промяна в нивата на енергията на електроните, причинявайки „включване“ или „изключване“ на флуоресценцията, както и промяна в позицията на максимумите на абсорбция и емисия, в зависимост от вида на флуорофора, металния йон, както и комплекса между тях. Това представлява обмен на електрон между два фрагмента от молекулата и в резултат от протичането му, флуоресценцията се гаси. Това се описва като изключено (*off*) състояние на сензора. При блокиране на преноса на електрони, единственият възможен път за релаксация на флуорофора се оказва флуоресценцията. По този начин сензорът се включва (*on* състояние).

3.2.4. Флуоресцентен Резонансен енергиен трансфер (ФРЕТ)

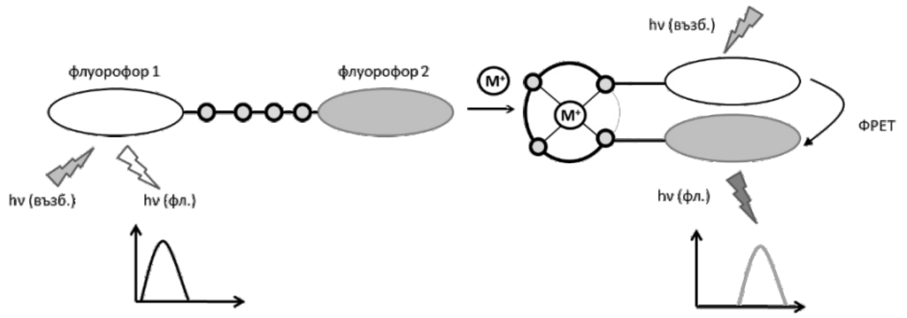
ФРЕТ е дистанционно зависимо взаимодействие между електронно възбудено състояние на един флуорофор и друг флуорофор, в който възбуждането се прехвърля от донорна молекула към акцепторна молекула без излъчване на фотоните (фигура 46).

ФРЕТ се нуждае от някои основни условия:

- Резонансният енергиен трансфер не се осъществява в резултат на емисия на донора и реабсорбцията и от акцептора, тоест при резонансен енергиен трансфер няма междинен фотон.
- Връзката между донора и акцептора се осъществява чрез дипол-диполно взаимодействие.

- Стойността на енергийния трансфер е силно зависима от разстоянието между донора и акцептора и ширината на спектралното им припокриване.

Резонансният енергиен трансфер може да се осъществи когато донорните и акцепторните молекули са на не по-голямо разстояние от100 Å една от друга (за предпочитане на 20-50 Å).



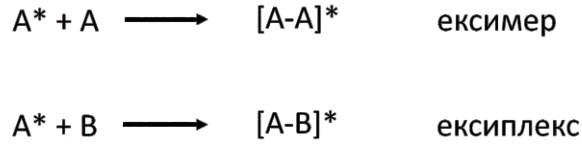
Фиг. 46. Схематично представяне на механизъм на Резонансния енергиен трансфер

Това представлява обмен на електрон между два фрагмента от молекулата. В резултат от протичането му флуоресценцията се гаси. Това се описва като изключено (*off*) състояние на сензора. При блокиране на преноса на електрони, единственият възможен път за релаксация на флуорофора се оказва флуоресценцията. По този начин сензорът се включва (*on* състояние).

3.2.5. С образуване на ексимери и ексиплекси

Ексимерът е комплекс, който се образува при взаимодействието на флуорофор във възбудено състояние с флуорофор със същата структура в основно състояние. Важен момент е, че емисионният спектър е батохромно отместен в сравнение с този на мономера и в много случаи се наблюдава двойна емисия на мономера и ексимера. Следователно формирането на ексимер или разкъсването на ексимер под влияние на анализираното вещество се отразява в емисионната ексимерна ивица. Допуска се, че плоските силно спрегнати π-системи като пирен и антрацен имат тенденция да образуват ексимери. Допълнителни изисквания за формиране на ексимери е, че двата мономера трябва да са разположени наблизо, за да се осъществи взаимодействие.

Когато молекулата във възбудено състояние A* координира с молекулата B в основно състояние се получава: ексимер ако A = B или ексиплекс, ако двата флуорофора са различни $A \neq B$ (фигура 47).



Фиг. 47. Образуване на ексимер и ексиплекс

3.3. Според вида на аналита, за който ще се използват

Съществува голямо разнообразие от аналити, които се откриват в многокомпонентни проби. Всеки аналит има своите специфични особености.

Съдържанието на аналитите в пробите също може да варира. Тези фактори определят вида на сензора и неговата приложимост за определяне на съответния аналит. В случая характеристики на сензора като чувствителност, линеен обхват, селективност са част от факторите, които определят проектирането на съответния сензор и приложението му за анализ на целевия аналит. Рецепторите са структурите, които разпознават аналита. Изборът им е съгласно целите на практическо приложение. В рамките на сензора те запазват способността си да се координират с аналитите благодарение на наличието на моста между флуорофор и рецептор, който предотвратява възникването на спрежение между тях и промяната на химичните им свойства. За всеки аналит се проектира съответен рецептор, което позволява постигане на висока селективност.

Аналитите могат да се класифицират в зависимост от различни критерии.

1. Според структурата си:
- Катиони;
- Аниони;
- Неутрални молекули.

2. Според средата, в която се откриват аналитите:
- В разтвор;
- В газова среда;
- В твърда среда.

Използвана литература

1. Optochemical nanosensors, edited by A. Cusano, F. Arrequi, M. Giordano, A. Cutolo, CRC Press Taylor&Francis Group, 2012, ISBN 9781439854891.

2. J.F. Kennedy, K. Bunko, 10 - The use of 'smart' textiles for wound care, edited by: S. Rajendran, In Woodhead Publishing Series in Textiles, Advanced Textiles for Wound Care, Woodhead Publishing, 2009, 254-274, ISBN 9781845692711.

3. Intelligent Textiles and Clothing for Ballistic and NBC Protection, Technology of cutting edge, edited by P. Kiekens, S. Jayaraman, Springer, 2012, ISBN 978-94-007-0576-0.

4. A. P. Demchenko, Introduction to Fluorescence Sensing, 2009, XXVI, p. 590, Chapter 12 (Opening New Horizons), p. 507-544, ISBN: 978-1-4020-9002-8.

5. Photodynamic Therapy. From Theory to Application, edited by Abdel-Kader, Mahmoud H., Springer, 2014, ISBN: 978-3-642-39628-1.

6. Mark Wainwright, Photosensitisers in Biomedicine, 2009, Wiley, ISBN: 978-0-470-74494-9.

7. Joseph R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3rd ed., Springer, 2006, ISBN-13. 978-0387312781.

8. A. Lang (Editor), Dyes and pigments: New research, Nova Science Publishers, 2009, ISBN 978-1-60692-027-5.

9. В. Василева, Багрила и текстилни спомагателни средства, изд. ХТМУ, 2002, ISBN 954-8954-23-0.

10. Georgiev NI, Bakov VV, Anichina KK, Bojinov VB. Fluorescent Probes as a Tool in Diagnostic and Drug Delivery Systems. Pharmaceuticals (Basel). 2023, *16(3),* 381, DOI: 10.3390/ph16030381.

11. A. Lobnik, M. Turel, Šp. K. Urek (2012). Optical Chemical Sensors: Design

and Applications, Advances in Chemical Sensors, Prof. Wen Wang (Ed.), InTech, ISBN: 978-953-307-792-5.

12. I. Grabchev, D. Staneva, I. Betcheva, Fluorescent dendrimers as sensors for biologically important metal ions, Curent Medical Chemistry, 2012, *19*, 4976-4983, DOI: 10.2174/092986731120902497 6.

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

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

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

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

17. D. Staneva, E. Slaveva Vasileva-Tonkova, I. Grabchev, Chemical modification of cotton fabric with 1,8-naphthalimide for use as heterogeneous sensor and antibacterial textile, J Photochem Photobiol A: Chemistry, 2019, *382*, 111924, DOI: 10.1016/j.jphotochem2019.111924.

18. D. Staneva, R. Betcheva, J-M Chovelon, Fluorescent Benzo[de]anthracen-7-one pH-sensor in Aqueous Solution and Immobilized on Viscose Fabrics, J Photochem Photobiol A: Chemistry, 2006, *183*, 159, DOI: 10.1016/j.jphotochem.2006.03.011

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

20. D. Staneva, R. Betcheva, J-M Chovelon, Optical Sensor for Aliphatic Amines Based on the Simultaneous Colorimetric and Fluorescence Responses of Smart Textile, J Appl Polymer Science, 2007, *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.2023.00003.02

ПОЛИМЕРНИ КОМПОЗИТНИ ЕЛЕКТРОПРЕДЕНИ НАНОВЛАКНА С НАНО ПЪЛНИТЕЛИ

А. Сезай Сарач
Истанбулски технически университет, Полимерна наука и технологии, Маслак, Истанбул Турция

POLYMERIC COMPOSITE ELECTROSPUN NANOFIBERS WITH NANO FILLERS

A.Sezai Sarac
Istanbul Technical University, Polymer Science & Technology, Maslak, Istanbul, Turkey
e-mail: sarac@itu.edu.tr

Abstract
CNT- and Fe-based nanofillers were applied to optimize the properties of polymer matrices in fiber form and investigate their effects in a comparative way. Electrospinning was successfully used to fabricate nanofibers of iron oxide/poly(m-anthranilic acid)/poly(ε-caprolactone) and CNT/poly(styrene–butadiene–styrene) (SBS) composite elastomers, which were then thermomechanically, morphologically, and spectroscopically characterized.

Keywords: Electrospun nanofibers, carbon nanotube, poly(styrene–butadiene–styrene), iron oxide, poly(ε-caprolactone)

Introduction

Electrospinning is one of the processing methods for deriving micro- and nanofibers from polymer solutions and melts by the presence of electrical forces[1]. Electrospun fibrous polymer–matrix composite membranes with a high surface area due to high pore density serve a broad range of applications,i.e., medical and tissue engineering, electromagnetic interference shielding, and batteries and catalytic applications as smart textile products. Smart textile products have a crucial role in their development such as medical textiles, protective clothing, touch screen displays, flexible fabric keyboards, and sensors.

CNTs are a unique class of nanomaterials with exceptional mechanical, electrical, and thermal properties. When embedded into a polymer matrix, they can significantly improve the composite's overall performance, including its strength, stiffness, toughness, conductivity, and heat resistance. CNT-embedded polymer composites have a wide range of potential applications, i.e., aerospace, automotive, electronics, and energy, due to lightweight and heat resistance.

CNT-containing polymeric composite fiber mats can contribute especially to health and medical applications i.e., bone reconstruction, where sensing and soft surface are required, and for the development of fiber and textile structures with enhanced breathability as a delivery tool for drugs and biomolecules to enhance cell recovery. CNTs feature a unique one-dimensional structure and high aspect ratio, lightweight, and good electrical conductivities. The mechanical properties of CNTs-filled fibers are improved compared to the conventional fibers, produced by electrospinning [2,3].

Iron-based polymeric composites are also used in a wide variety of applications, including, electromagnetic shielding, magnetic resonance imaging (MRI) as contrast agents, drug delivery, sensors, and energy storage.

This study compares the effects of separately applied CNT- and iron-based nanofillers in fiber form on the optimized properties of polymer matrices.

Experimental

Details of fabrication by electrospinning, and material properties are given in our recent publications[2-5]. Advanced characterization techniques such as X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), high-resolution scanning electron microscopy(HRSEM), high-resolution differential scanning calorimetry, Dynamic mechanical analyses(DMA), Fourier-transform infrared spectroscopy(FTIR), Raman spectroscopy, and X-ray diffractometry(XRD) are employed to investigate the mechanism of interaction between nanofiller and polymer matrices.

In the case of CNT filler poly(styrene–butadiene–styrene) (SBS) (Mw ~ 140 000 g mol^{-1})-, polystyrene (PStyr, Mw ~ 192 000 g mol−1) and polybutadiene(PBu Tg = 95 °C, Mw ~ 200 000 g mol^{-1})-polyethylene oxide (PEO, Tg =-67°C, Mw of ~100,000 g.mol^{-1}) matrices are used .

Fe_2O_3 (NP; Sigma Aldrich) nanoparticles embedded in polyanthranilic acid(P3ANA) and poly(ε-caprolactone) (PCL, Mw: 80 000 g mol−1) matrices.

Results & Discussion

The results indicate that the inclusion of CNTs into SBS decreases the fiber thickness by an order of magnitude, from micro to nanoscale, while a transition from a porous to non-porous and rough morphology is attained[4].HRSEM and energy-dispersive X-ray (EDX) supported the findings of the thermomechanical analysis by examining the influence of composition and CNT inclusion.

Polymer blends, nanofillers, and processing parameters affect the fiber

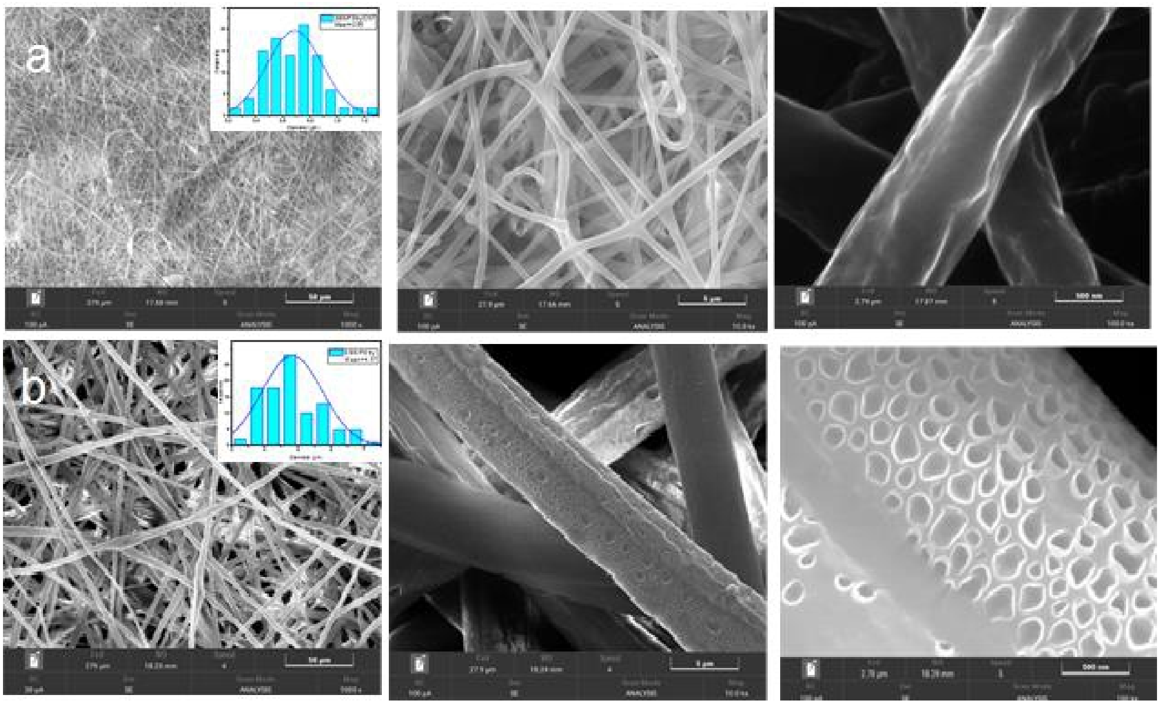


Fig.1. SEM images of the SBS/PStyr (a), CNTincluded SBS/PStyr (b) composite fibers with different magnifications (Insets: diameter distributions) (Reproduced with permission from Royal Society of Chemistry, Sarac B., Gürbüz R., Micusik M., Omastova M., Rezvan A., Yüce E., Xi L., Eckert J., Ozcan A., Sarac A.S., Styrene–butadiene–styrene-based stretchable electrospun nanofibers by carbon nanotube inclusion, *Mol. Syst. Des. Eng*., 2023,8, 911-921)

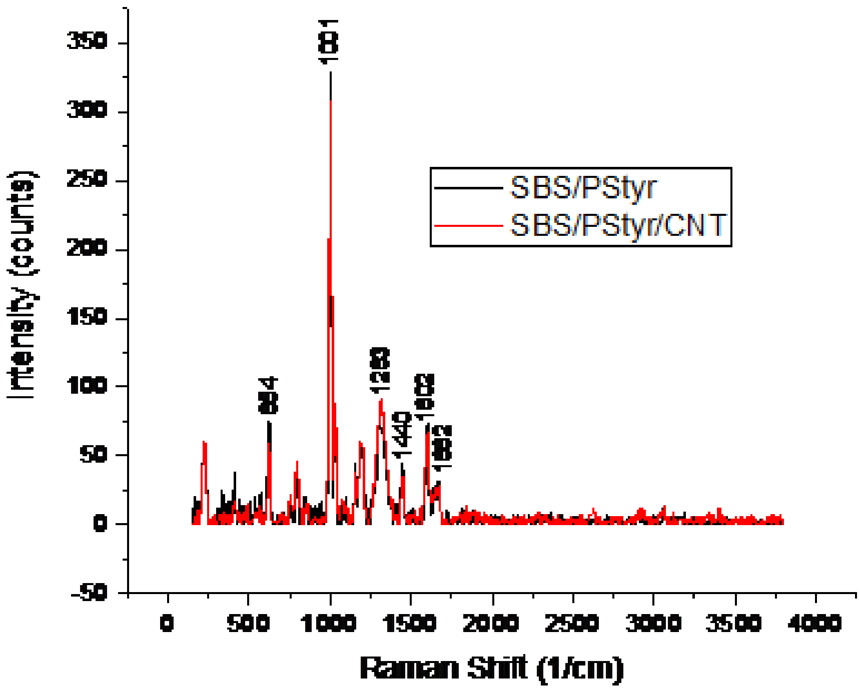


Fig.2 . Comparison of the Raman plots for SBS/PStyr and SBS/PStyr/CNT samples. (Reproduced with permission from Royal Society of Chemistry, Sarac B., Gürbüz R., Micusik M., Omastova M., Rezvan A., Yüce E., Xi L., Eckert J., Ozcan A., Sarac A.S., Styrene–butadiene–styrene-based stretchable electrospun nanofibers by carbon nanotube inclusion, *Mol. Syst. Des. Eng.*, 2023,8, 911-921)

morphology,i.e., CNTs are included in the blends to enhance electrical conductivity and interfacial reinforcement and for better micro-crack control and higher friction and thermal conductivity.

Homogeneous fibers and distribution are obtained for the SBS/PStyr case compared to the PStyr/PBu and in the presence of CNT, fiber diameters are drastically decreased by the presence of CNT in the case of SBS/PStyr (Fig.1)

The CNT inclusion into PStyr/PBu changes the thermal properties by shifting the glass transition of the PBu peak to much lower temperatures. The drop in the absorbance in FTIR and the intensity drop in Raman spectroscopy account for the inclusion of CNTs even in small quantities(Fig.2). Furthermore, the Raman spectroscopy results indicate that intramolecular interactions between additional PStyr and PBu in SBS limited the interaction of CNTs compared to the PStyr/PBu blend.

The XPS results concluded that the major structural, thermal, and morphological changes happen with the addition of CNTs to the SBS/PStyr sample. The inclusion of 1.25 wt% CNTs eliminates the semi-crystallinity of SBS/PStyr, indicating that even small quantities of CNTs can retard the

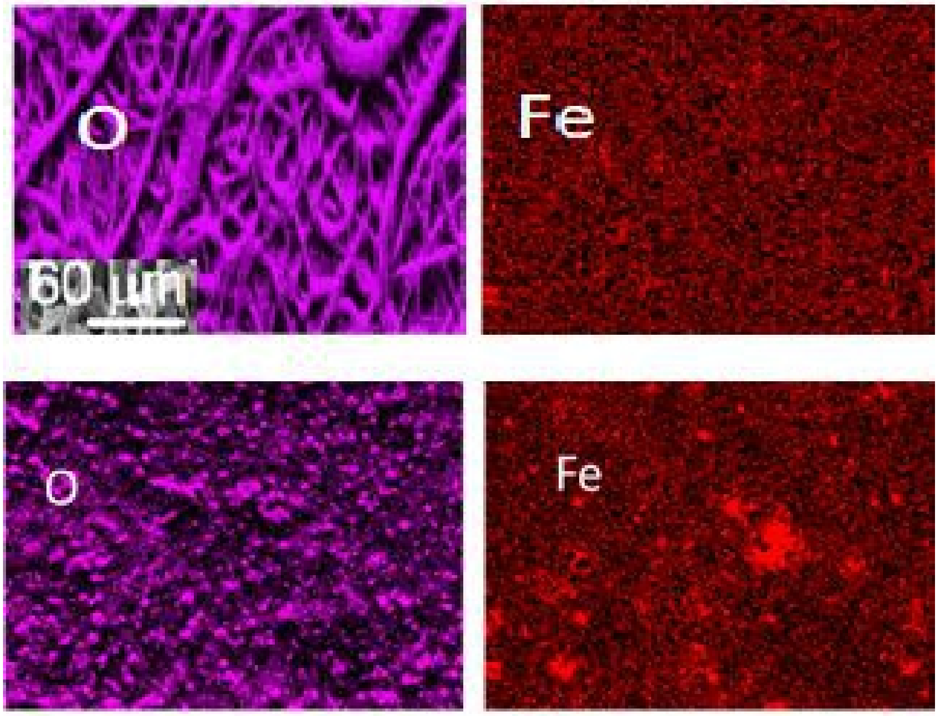


Fig.3. EDX of 5% Fe_2O_3 in PCL (above) and, 5% Fe_2O_3 /10% P3ANA in PCL (bottom Fig.) (Reproduced with permission from Royal Society of Chemistry, Iron oxide – poly (m-anthranilic acid)–poly(ε-caprolactone) electrospun composite nanofibers: fabrication and properties, Huner K., Sarac B., Yüce E., Rezvan A., Micusik M.,Omastova M., Eckert J., Sarac A.S., *Mol. Syst. Des. Eng.*, 2023,8, 394-406)

crystallization process. In FTIR, the decreased absorbance of both SBS/PStyr and PStyr/PBu reveals the presence of CNTs.

Employed advanced characterization techniques,i.e., XPS, XRD, and Raman spectroscopic results(Fig.2) enlighten the mechanism of interaction between CNTs and the SBS tri-block copolymer matrix through the determination of the morphology, pi–pi* interactions, and the crystallinity of the synthesized fibers with the presence of CNT fillers.

The glass transition (Tg) of the PBu peak is determined to be changing between −96 and −72 °C, whereas the Tg of polystyrene is not majorly influenced by copolymerization nor by CNT addition.

The inclusion of iron and carboxylic acid-functionalized polyaniline into polymeric polycaprolactone structures enhanced the electron-donating ability which in turn increases the compound conductivity and may induce reversible redox chemistry, allowing them to be used in electrochemical immunosensors[5].

Hence, this study presents a new composite structure, Fe_2O_3 /P3ANA/PCL composite nanofibers, and the assessment of their intrinsic properties enables the discovery of possible application fields in biomedical and sensor applications.

The characterization results of iron

oxide-containing poly(m-anthranilic acid) (P3ANA)–polycaprolactone (PCL) composite nanofibers confirm that blending polymers with different characteristics improves morphological homogeneity and electrical (impedimetric) properties. SEM & EDX-mapping indicates NPs well dispersed in PCL composite nanofibers without bead formation. (Fig.3) Fe2O3 nanoparticles embedded in the polymer matrix hinder cross-linking throughout the network and enhance inter-chain interactions.

Frequency-dependent electrochemical impedance spectroscopy reveals remarkable changes in the percentage of polymer content, particularly in the presence of Fe_2O_3.The modifications in the chemical state of the samples confirmed by the C−O and C=O peaks are analyzed by means of XPS.

The presence of Fe_2O_3 and P3ANA renders an increase in crystallinity in the polymer matrix and brittle-to-ductile transition at the macro-scale. SEM and EDX-mapping indicate that nanoparticles were well dispersed in PCL composite nanofibers without any bead formation.

Conclusions

The incorporation of CNTs into SBS reduces the fiber thickness from a microscale to a nanoscale by an order of magnitude, while simultaneously achieving a transition from a porous to a non-porous and rough morphology. High-resolution scanning electron microscopy (HRSEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) support the findings of the thermomechanical analysis, and the mechanism of interaction between CNTs and the SBS tri-block copolymer matrix is elucidated through the determination of the morphology, pi–pi interactions, and the crystallinity of the composite fibers. Even small quantities of CNTs can hinder the crystallization process and improve the mechanical properties of electrospun fibers. This is because CNTs act as nucleation sites for polymer crystallization, resulting in smaller and more uniform crystal sizes. The disappearance of the semi-crystallinity of SBS/PStyr with the inclusion of CNTs (1.25 wt%) further corroborates the retarding effect of CNTs on crystallization. It is hypothesized that CNTs may interfere with the formation of polymer crystals.

The incorporation of iron and carboxylic acid-functionalized polyaniline into PCL enhances the electron-donating ability of the composite material, which in turn increases its conductivity and may induce reversible redox chemistry, enabling its use in electrochemical immunosensors and drug delivery. Homogeneous Fe_2O_3/P3ANA/PCL electrospun composite nanofiber meshes have the potential to be used as skin patches due to the growing interest in magnetic nanocomposites in biomaterials science.

This study demonstrates that the incorporation of Fe_2O_3 and P3ANA allows for the tuning of the morphology and electrical conductivity of the composite nanofibers, which promises their use in a variety of applications. Additionally, as the incorporation of Fe_2O_3 nanoparticles into PCL fibers makes them more prone to cell attachment, PCL nanofibers enriched with iron oxide-P3ANA could be introduced as a scaffold to improve the performance of liver tissue engineering.

References

[1] Sarac, A.S.(2016), Nanofibers of Conjugated Polymers, Pan Stanford

[2] Gurbuz R., Sarac,B.,Soprunyuk V.,Yuece E.,J.Eckert,Ozcan A.,Sarac A.S.,Polym.Adv.Tech. 32,1,248-261(2021)

[3] Gürbüz R., Sarac B.,Soprunyuk V.,Rezvan A.,Yüce E.,Schranz W.,Eckert J.,Ozcan A. , Sarac A.S.,Polym. Adv.Tech.33(12) 3966-3976(2022)

[4] Sarac B., Gürbüz R., Micusik M., Omastova M., Rezvan A.,Yüce E.,Xi L.,Eckert J., Ozcan A.,Sarac A.S., ,Mol. Syst. Des. Eng.8, 911-921(2023)

[5] Huner K.,Sarac B.,Yüce E.,Rezvan A.,Micusik M., Omastova M., Eckert J.,Sarac A.S., Mol. Syst. Des. Eng.,8,394-406(2023)

https://doi.org/10.53230/tgm.1310-912X.2023.00003.03

PRESENTATION OF THE EXHIBITION "NUANCES"

Prof. Dr. Elena Todorova
New Bulgarian University

ПРЕДСТАВЯНЕ НА ИЗЛОЖБА „НЮАНСИ“

проф. д-р Елена Тодорова
Нов български университет
e-mail: leni.art@abv.bg

На 4.06.2024 в галерията на музей „Борис Христов“ ще се състои изложба–пърформанс „Нюанси“ на дизайнерката Незабравка Попова-Недялкова. Ще бъдат представени авторски шалове, изпълнени в старинни техники на багрене и принтиране. Авторката представя своето виждане към света и неговото екологично опазване чрез текстилните си произведения. От много години Незабравка Попова-Недялкова изследва и експериментира с натурални тектилни материи – лен и коприна и тяхната обработка с изцяло природни продукти [1, 2]. Багренето с различни растения, постигането на нежни, взаимно допълващи се нюанси е в основата на нейните творчески търсения. И резултатите от тези дългогодишни експерименти ние ще видим в неповторимите багри на серията копринени шалове.

Заглавието на изложбата „Нюанси“ ни подготвя за това, което ще видим: сложни композиции от фин рисунък, постигнат с принтиране на листа и цветя върху ефирна копринена тъкан. Сложните цветови съчетания и нюансите на нежно розово, лилаво, бледо зелено и охра, превръщат шаловете в нещо повече от аксесоар, превъщат ги в живописни произведения на изкуството. Всеки, който посети изложбата на Незабравка Попова-Недялкова, ще бъде очарован и спечелен завинаги от неповторимата красота на нейното творчество.

REFERENCE:

[1] Реминисценции. Музей „Борис Христов“ [онлайн]. 21.11.2020 [видяно на 28 февруари 2024] Достъпно от:
https://www.facebook.com/events/1293401614393072/?active_tab=discussion

[2] Попова-Недялкова, Н. (2023) Виртуално прототипиране и симулация на модни продукти с CLO 3D. В сборник доклади: Национална научно-практическа конференция Дигитални технологии в архитектурата, дизайна и визуалните изкуства. (23-28 април 2023). Издателство на Нов български университет, 2023, с. 293. ISSN: 2815-5211.

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 3/2023

UDC

CONTENTS

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.2023.0003

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.

„НЮАНСИ“ коприна, д-р Незабравка Попова-Недялкова, 2023

ФОНД
НАУЧНИ
ИЗСЛЕДВАНИЯ