https://doi.org/10.53230/tgm.1310-912X.2023.00004.01

TEXTILE MATERIALS WITH SENSORY PROPERTIES AND PHOTODYNAMIC ACTIVITY

Topic No: 4/6, Textile materials with sensory properties. Fabrication and application of textile sensors

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 № 4/6, Текстилни материали със сензорни свойства. Получаване и приложение на текстилни сензори

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.4. Получаване и приложение на текстилни сензори

Терминът "интелигентни", прилаган към багрилата, използвани в текстилната промишленост, означава, че тези системи имат стимулиращо-реактивна функция (т.е. те се адаптират и реагират на външни стимули) или изпълняват повече функции от обикновеното оцветяване на текстилните материали. Чрез използването на определени багрила могат да се придадат различни функционални свойства на текстилните материали, които са свързани с хромните явления (промени в цвета и/или флуоресценцията на багрилото, вследствие на външно въздействие). Тази промяната на цвета се дължи главно на промяна в електронната плътност или молекулната структура на багрилата (например чрез циклизация, олигомеризация, дисоциация, прехвърляне на вътрешномолекулни водородни връзки, изомеризация), което променя UV-VIS абсорбцията в присъствието на външен стимул, при което стимулът възбужда багрилото, превръщайки го в преходен нестабилен вид.

Промяната на цвета на хромните текстилни материали в зависимост от външните условия може да се използва за проследяване на различни процеси. В зависимост от вида на стимула, който предизвиква промяна в цвета се различават различни видове хромизъм.

фотохромизъм, който се предизвиква от светлинно облъчване (в повечето случаи се предизвиква от UV): този механизъм позволява получаването на интелигентни

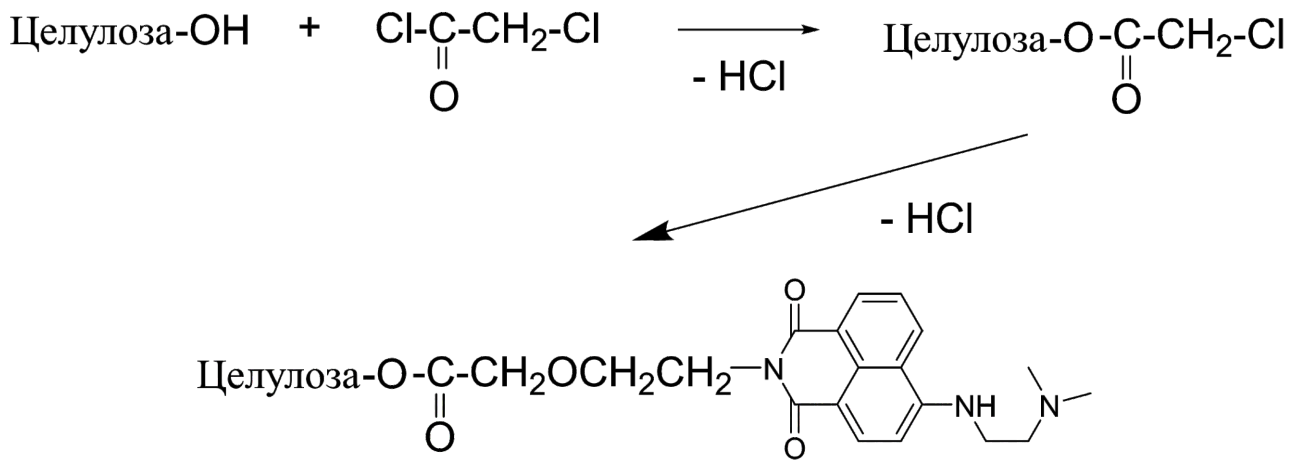
- текстилни изделия, които предупреждават потребителите когато например е достигнат потенциално опасен праг на UV лъчение;
- термохромизъм, който се предизвиква от промяна в температурата на заобикалящата среда: могат да се получат текстилни материали, които действат като температурни сензори;
- електрохромизъм, който се предизвиква от промяна в състоянията на електронната плътност на материали;
- солватохромизъм, предизвикан от полярността на разтворителя, който влиза в контакт с багрилото (например вода чрез промени във влажността на околната среда);
- йонохромизъм, предизвикан от различните стойности на йонната сила на околната среда (т.е. модификацията, предизвикана в цвета на багрилото от потта, отделяна от организма на пациента; всяка промяна в химическия състав на тази течност може да предизвика възможни модификации в метаболизма или общото здравословно състояние);
- халохромизъм, предизвикан от промените в pH на околната среда, която влиза в контакт с багрилото. Както и в случая с йонохромизма, той може да сигнализира за потенциални промени в общото здравословно състояние на пациента;
- трибохромизъм, който е свързан с промяната на цвета, предизвикана от механично триене;
- пиезохромизъм, предизвикан от промяната на натиска, приложен върху текстилния материал.
- хидрохромизъм, ефект който се предизвиква от наличието на вода.
- мултистимулиращ хромизъм при въздействие на два или повече стимулатора.

Хемосензорите, основаващи се на стимулиращи хромни матрици, са обект на

значително внимание през последните години, тъй като могат да се използват за отчитане на широк спектър от въздействия, като полярност, pH, температура, положителни йони, отрицателни йони, налягане, вода, а също и биомолекули. Представени са няколко примери за текстилни сензори, които са интересни като начин на получаване, характерни свойства и приложение.

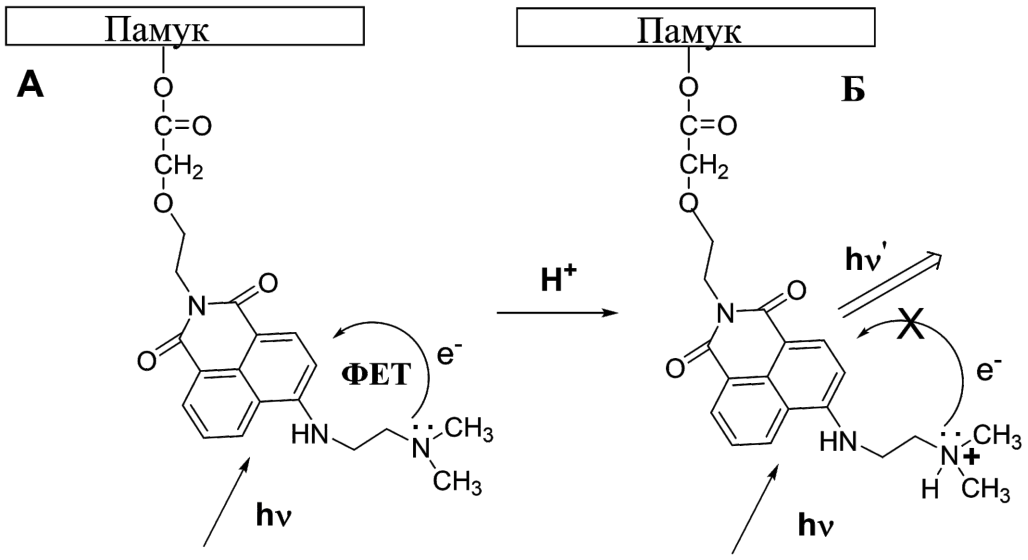
4.1. Модифициране на текстилен материал, с цел последващо ковалентно свързване на 1,8-нафталимидно багрило, което в резултат на фотоиндуциран електронен трансфер (ФЕТ) показва сензорни свойства спрямо pH и метални катиони (медни или цинкови)

Водоразтворимо 1,8-нафталимидно багрило (НИ) с флуоресцентни сензорни свойства за протони и метални йони (медни и цинкови) на база фотоиндуциран електронен трансфер е използвано за багрене на памучен плат. Флуоресцентната емисия на багрилото значително нараства при pH<7 и в присъствие на метални йони, като по-голям ефект имат медните йони и този ефект е много по-изразен в среда на ацетонитрил спрямо вода. За да може молекулите на багрилото да се свържат чрез ковалентна връзка към функционалните групи на целулозата, платът предварително е модифициран с хлороацетил хлорид (ХАХ) в среда на димитилформамид. Хлороацетил хлоридът е двуфункционално съединение и притежава два различни по своята реактивоспособност хлорни атоми. Въведените ацетилхлоридни групи по-нататък лесно образуват етери и амини чрез нуклеофилни заместителни реакции съответно с алкохоли или амини. Протичащите реакции на модифициране и последващо свързване на багрилото са представени на фигура 48.

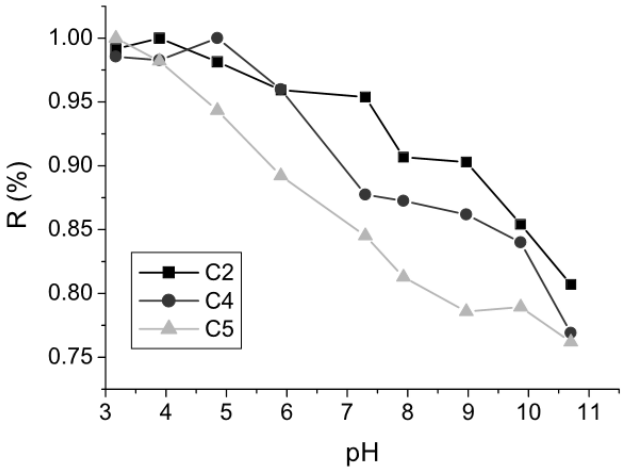


Фиг. 48. Модифициране на целулозните макромолекули с ХАХ и багрило НИ

На фигура 49 е показан механизмът на повишаване на флуоресцентния интензитет на памучен плат в кисела среда. ФЕТ протича в 1,8-нафталимидната хромофорна система от азотния атом в N,N-диметиламино групата на заместителя в 4 позиция през етиленовия мост към нафталимидния флуорофор, което предизвиква гасене на флуоресцентната му емисия. След протониране на N,N-диметиламино групата, електронният трансфер спира и флуоресцентната емисия се възстановява. По този начин памучният плат става ефективен сензор за pH чрез включване-изключване на флуоресцентната му емисия и този процес е обратим.

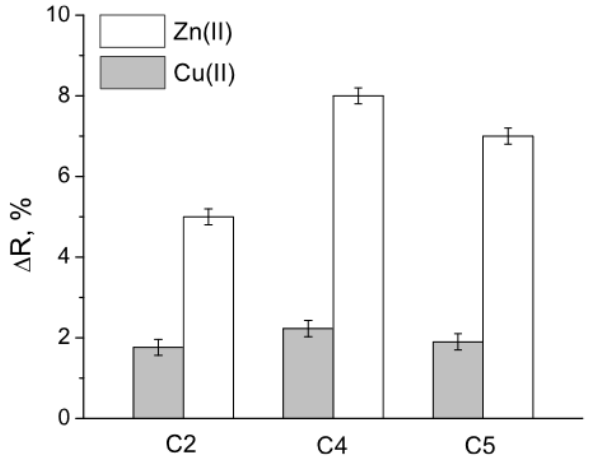


Фиг. 49. (А) Фотоиндуцинан електронен трансфер в 1,8-нафталимидно багрило, свързано към целулозните макромолекули на памучен плат и (Б) неговото гасене в присъствие на протони



Фиг. 50. Влияние на pH върху отражателната способност R% (λ = 530 nm) на обагрени памучни платове C2, C4 и C5

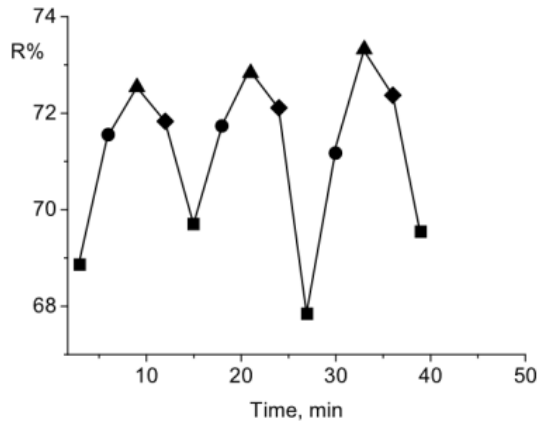
Промяната в отражателната способност R% (λ = 530 nm) на платове C2, C4 и C5 (модифицирани с различно количество XAX) в зависимост от pH е представена на фигура 50. С намаляване на pH нараства стойността на отражението, тъй като ФЕТ ефектът е изключен. Това се наблюдава и в присъствие на медни и цинкови йони. Сравнено е влиянието на тези йони върху изменението на отражателната способност ΔR% (фигура 51).



Фиг. 51. Влияние на Cu(II) и Zn(II) върху отражението (ΔR%)(λ=530 nm) на платове C2, C4 и C5, при концентрация на Cu(II) и Zn(II) 0,15 mg/g плат.

При наличие на Zn(II) във водата, текстилните проби имат четири пъти по-голяма отражателна способност ΔR% спрямо тази при същата концентрация на Cu(II). Плат C4 проявява най-добри сензорни свойства. Нарастването на флуоресценцията и отражателната способност зависят от гасенето на ФЕТ ефекта, който пък е чувствителен спрямо геометрията на лиганда. Известно е, че цинковите йони предпочитат тетраедрично подреждане на лигандите, докато медните йони предпочитат равнинната им квадратна геометрия. Следователно цинковите йони в този случай по-добре се координират от лигандите, свързани с текстилния материал, което пък води до по-силно нарастване на флуоресцентната емисия.

Текстилният сензор C4 е използван многократно като е проследено отражението му при λ=530 nm. Първоначално плата се потапя в буферен разтвор с pH=8.97, а след това - в дестилирана вода, тъй като буферът може да повлияе върху измерването на концентрацията на медните йони. Следва измерване след добавянето на 0.3 mg/g Cu(II) йони към дестилираната вода (pH=6.7). Регенерирането на плата се извършва в буферен разтвор с pH=3.1. Описаните обработки се повтарят три пъти като мострата от плата престоява във всеки разтвор 3 минути. Стойностите от проведените измервания са представени на фигура 52.



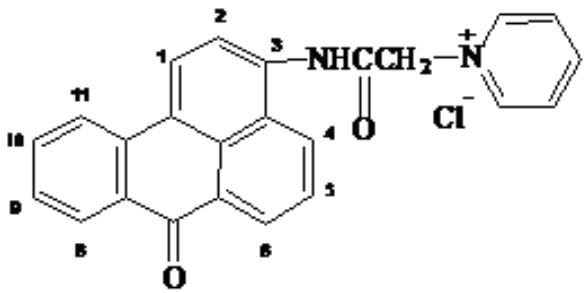
Фиг. 52. Промяна в стойността на отражението при 530 nm на мостра C6 след три цикъла на последователно потапяне за 3 min в: 1) pH=8.9 буфер (■); 2) дестилирана вода (●); 3) дестилирана вода, съдържаща 0.3 mg/g Cu^{2+} йони (▲); 4) pH=3.1 буфер (♦).

4.2. Хетерогенен текстилен сензор за проследяване промяната в pH и наличието на алифатни амини

Наличието на амоняк и някои алифатни амини, както и тяхната концентрация са показател за качеството на храната. Те също служат като биомаркери на метаболитни заболявания. Например диметиламин (ДМА) се открива в редица биологични течности: слюнка, стомашен сок, кръв, урина, изпражнения, но в различни концентрации. Регистриране на повишено ниво на ДМА се наблюдава при пациенти с коронарно артериална болест или в краен стадий на чернодробни заболявания и др. Индикаторни багрила, които променят едновременно цвета и флуоресценцията си в един и същи pH интервал могат да се използват за изследване на оцветени и мътни разтвори като вино, бира, синтетични смоли, етерични масла, повърхностно активни вещества (ПАВ), растителни и почвени екстракти.

4.2.1. Структура на индикаторното багрило

Структура на индикаторно багрило, производно на бензантрон е представена на фигура 53. То притежава свойства, които позволяват комбинирането на промяната в цвета и флуоресценцията в алкалната pH област.



Фиг. 53. Химична структура на бензантроново багрило

При дизайна на индикаторното багрило е използван принципа за вътрешномолекулен трансфер на заряд. В този случай хромофорът/флуорофорът директно е свързан с рецептора така, че орбиталите им взаимно се припокриват. Образувалият се дипол е с по-голяма електронна плътност в единия край спрямо другия като при възбуждане на молекулата се наблюдава допълнително преразпределение на електронната й плътност. Детекцията на анализираните вещества (най-често йони) от рецептора е свързано с взаимодействие, при което се нарушава този дипол и води до промяна в абсорбционния или флуоресцентен спектър на багрилото.

За да се придаде афинитет на полученото индикаторно багрило към определен вид влакнообразуващ полимер, е необходимо то да бъде модифицирано по подходящ начин. Това обаче може да промени спектралните, фотохимични и фотофизични свойства на първоначалния хромофор. И докато влиянието на реактивната група върху колористичните данни (абсорбция) може да се предскаже, то флуоресцентните характеристики като време на живот във възбудено състояние и квантов добив са по-чувствителни към наличието на някои реактивоспособни групи.

4.2.2. Багрене на вискозен текстилен материал

Тъй като самите производни на бензантрона са неразтворими във вода, то това би затруднило процеса на багрене, който обикновено се извършва чрез извличане от водна баня. Наличието на подвижен хлорен атом в молекулата на бензантрона позволява образуването на кватернерни соли с някои третични амини.

Получените по този начин багрила са водоразтворими и могат да багрят текстилни влакна от растителен произход в слабо алкална среда, с възможно образуване на ковалентна връзка с влакното, а полиакрилонитрилните влакна се багрят, както с катионни багрила. Подобна обработка с пиридин за получаване на реактивоспособни производни на N-метилолстеарамиди е прилагана с цел получаване на водоотблъскване на текстилната повърхност. Този продукт се самоемулсифицира поради йонната природа на кватернерната сол. След като се приложи върху целулозния плат, пиридиновият хидрохлорид играе ролята на катализатор на реакцията на N-метилолната група с целулозата.

С оглед получаване на хетерогенен сензор, вискозен текстилен материал е обагрен по метода на извличане от водна баня. Известно е, че вискозните влакна в сравнение с други целулозни влакна, поради голямата си степен на набъбване във вода, притежават по-голяма багрилна способност, дължаща се на по-бързата дифузия на багрилото във влакната. По този начин се създават и условия за по-бързата реакция на обагрения текстилен материал при промяна на pH.

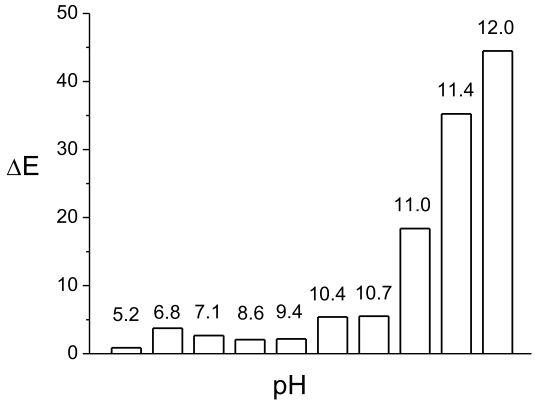
4.2.3. Влияние на pH на воден разтвор и алифатни амини върху цвета на обагрен вискозен текстилен материал

pH=5.2 pH=12.0

Фиг. 54. Промяна в цвета на вискозен плат при изменение pH на разтвора от 5.2 в 12.0

Едно от най-важните изисквания към колориметричните оптични сензори е промяната в цвета им, предизвикана от промяна в определен параметър, да бъде бърза и добре забележима с невъоръжено око. Затова са изследвани цветовите характеристики на свързаното с вискозен материал багрило при различни pH стойности на воден разтвор. Установено е, че цветът на получения обагрен вискозен материал се изменя значително във водна среда с pH > 10.7 като при pH=12.0 се променя почти веднага до червено-оранжев, както е показано на фигура 54.

Влиянието на pH на воден разтвор върху цвета на обагрен вискозен плат е изследвано в предварително приготвени разтвори с различно pH. Измерванията са проведени при стайна температура и съотношение 10:1 течност-текстилен материал. В pH интервала 4.6 ÷ 10.7 цветът на плата е ярко жълт. При обработката му в разтвор с pH > 10.7, цветът се променя мигновено в оранжево-червен.

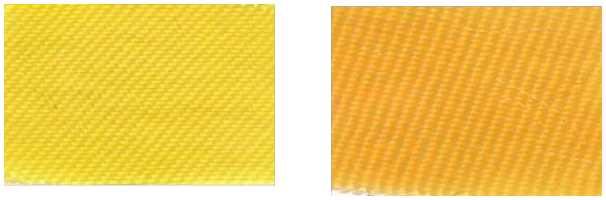


Фиг. 55. Цветна разлика ΔE* като функция от pH

На фигура 55 са сравнени цветните разлики ΔE* на текстилните мостри, обработени в разтвори с различно pH, спрямо текстилна мостра при pH = 4.6, приета за стандарт. Вижда се, че при pH >

11.0 големината на получената цветна разлика ΔE* е многократно по-голяма спрямо средната чувствителност на човешкото око за промяна в цвета, която за жълт цвят е ΔE ≈ 4-5. Тези резултати показват, че изследваният текстилен материал може да се използва като ефективен колориметричен сензор в алкална среда pH > 10.7.

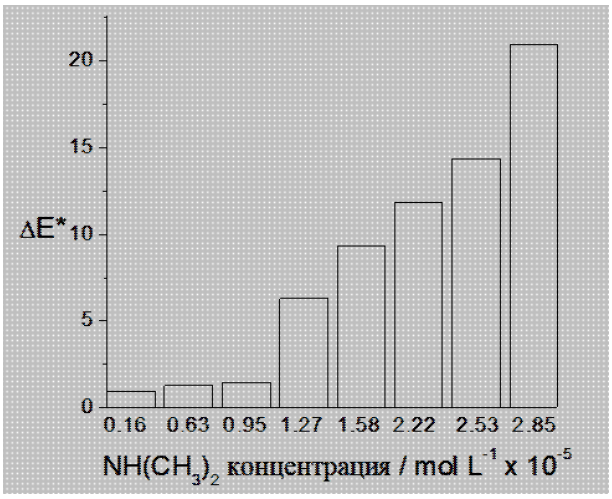
Представеното индикаторно багрило променя едновременно цвета си от жълт до оранжево-червен, съпроводено с гасене на флуоресцентната емисия. Тези свойства го правят подходящо за установяване наличието на силни основи като алифатни амини и амоняк, които са токсични както в газообразно, така и в разтворено състояние. Амонякът и амините се използват широко при получаването на лекарства, багрила, пестициди, полимери, ПАВ и др. Разработени са многобройни сензори за тяхното определяне в околната среда, в индустрията, в храната, за биологични и клинични цели. Един от подходите за детекцията им е оптичния метод. Използваните индикатори променят оптичните си свойства като абсорбция или интензитет на флуоресцентната си емисия при химично или физично взаимодействие с изследваното вещество. Бензантроновото багрило притежава добри спектрални свойства като абсорбционен и флуоресцентен максимум във видимата спектрална област и pKa с по-висока стойност спрямо някои други pH индикаторни багрила (бромкрезолово зелено, оранжево акридиново, нафтолсулфонат, аминофлуоресцеин), използвани при детекцията на амоняк и алифатни амини. Стойността на pKa на багрилото се намира между pKa стойностите на съответните спрегнати киселини на амоняка, триметиламина (ТМА), метиламина (МА) и диметиламина (ДМА), което влияе върху тяхното селективно определяне. Освен като индустриални замърсители, амонякът, ДМА и ТМА са продукти от разграждането на белтъчините, причинено от микроорганизмите и е свързано с развалянето на морската храна и тяхното навременно и селективно откриване е от особена важност за качеството на тези продукти. Всяко от тези вещества обаче се получава поради различни причини, които биха могли да бъдат разграничени при тяхната селективна детекция.



фосфатен буфер pH=8.0 | диметиламин $C=1.58x10^{-5}$ mol L^{-1}

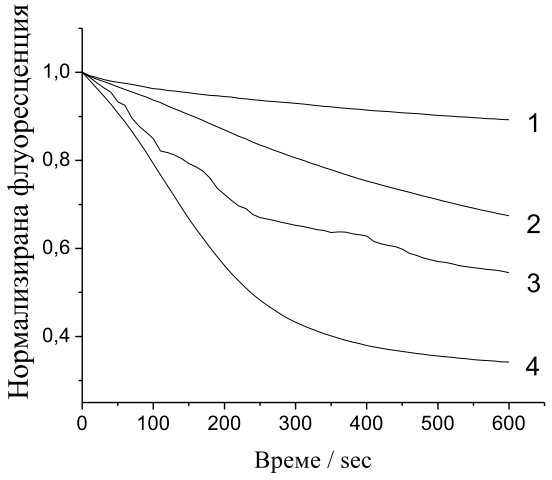
Фиг. 56. Промяна в цвета на вискозен плат при потапяне във фосфатен буферен разтвор с pH=8.0 и във фосфатен буферен разтвор, съдържащ диметиламин с концентрация $1.58x10^{-5}$ mol L^{-1}

На фигура 56 е показана разликата в цвета на обагрения вискозен плат, потопен в буферен разтвор с pH=8.0, в който цветът му е жълт, а при наличие на диметиламин, цветът му се променя до оранжев. С нарастване на концентрацията на диметиламин цветовата разлика между потопения в този разтвор плат и изходния плат продължава да нараства, което се вижда от фигура 57.



Фиг. 57. Изменение в цветовата разлика ΔE* в зависимост от концентрацията на диметиламин в разтвора

На фигура 58 са показани характерните криви, показващи динамичната промяна във флуоресцентното излъчване (при дължина на излъчване λ_F = 543 nm и възбуждане λ_{ext} = 412 nm) на обагрен вискозен плат с времето при различни концентрации на диметиламин.

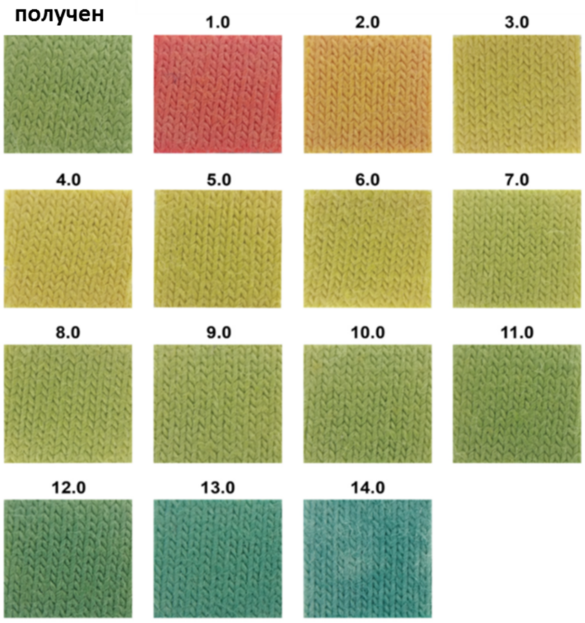


Фиг. 58. Динамична промяна във флуоресцентното излъчване на обагрен вискозен плат с времето при следните концентрации на $HN(CH_3)_2$ (mol L^{-1}): (1) 0.32, (2) 1.27, (3) 1.58, (4) 2.38x10^{-5}

Времето от 3 минути е достатъчно за определяне наличието на диметиламин в диапазона от 0.32 до 2.38x10^{-5} mol L^{-1}.

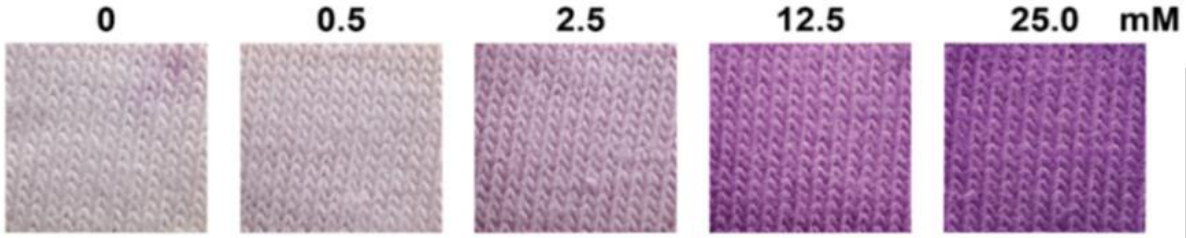
4.3. Неинвазивен колориметричен сензор за едновременно измерване на pH и лактат

Предимство на колориметричните текстилни сензори е, че за разлика от другите сензорни материали могат да бъдат носени от човека без да му създават дискомфорт. Това позволява продължително проследяване на различни жизнени показатели в реално време. Например измерването на pH и съдържанието на лактат в потта може да даде информация за здравословното състояние, издръжливостта на физическо натоварване и хранителния режим, както на спортисти, така и на останалите хора. За целта е създаден неинвазивен текстилен колориметричен сензор за едновременно определяне на pH на потта и измерване на лактат.



Фиг. 59. Промяна в цвета на текстилния сензор в зависимост от pH на разтвора

Материалът е получен чрез отлагане на три слоя върху повърхността на памучен плат. Първият слой е от хитозан. Вторият слой е от натриева карбоксиметил целулоза и третият слой е от индикаторно багрило и ензимен тест за лактат. Сензорният елемент за определяне pH на потта се състои от смес от индикаторните багрила метилоранж и бромкрезолово зелено, докато измерването на лактата се осъществява с ензимен лактатен тест. Както е показано на фигура 59, цветът на плата е зелен при получаването му. При различно pH постепенно се променя от червен, в силно кисело pH до син - в алкално pH. При повишаване концентрацията на лактата в потта, интензитетът на виолетовия цвят на плата нараства, както е показано на фигура 60.



Фиг. 60. Промяна в цвета на текстилния сензор в зависимост от концентрацията на лактат

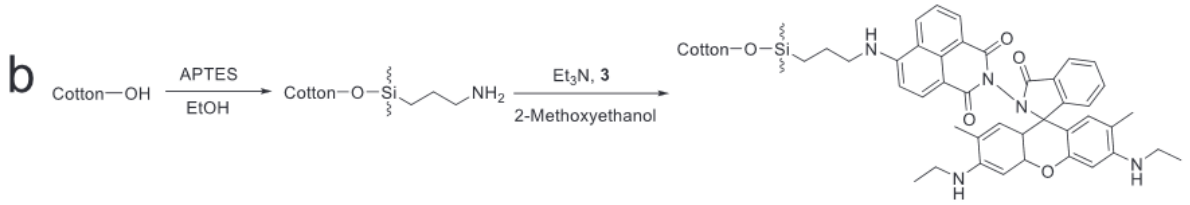
Чрез сравняване на цвета на платовете със цвета на стандарти е установено, че може да се определи pH на потта в диапазона pH=1÷14 и нива на лактата в диапазона (0÷25 mM). Избледняването на цветовете на сензора е предпазено чрез използването на цетилтриметиламониев бромид. Гъвкавостта на този текстилен сензор позволява той да бъде включен в спортното облекло и в различни аксесоари и така в реално време да се измерват двата показателя. Този сензор е неинвазивен и може да се използва за проследяване на здравословното състояние и за медицинска диагностика, както и за проследяване на физиологичните показатели на атлети, практикуващи спортове за издръжливост.

4.4. Стабилен, бързо реагиращ на промяна в pH памучен плат, който може да се използва многократно

Отлагането на индикаторни багрила върху текстилните материали може да повлияе върху тяхното представяне. Ограниченията на получените по този начин сензори може да е свързано с тяхната чувствителност, устойчивост на мокра обработка, т.е. пране, дълготрайност при практическата им употреба.

При представения пример е получен интелигентен текстилен сензор в два етапа. Първо памучен плат е обработен с 3-аминопропилтриетоксисилан, при което в плата са създадени нови функционални амино групи. По този начин индикаторното багрило има възможност да образува ковалентна връзка с амино групите чрез нуклеофилно заместване в ароматното ядро на бромен атом, което е показано на фигура 61. Полученият текстилен сензор се характеризира с бърза реакция (< 1 s),

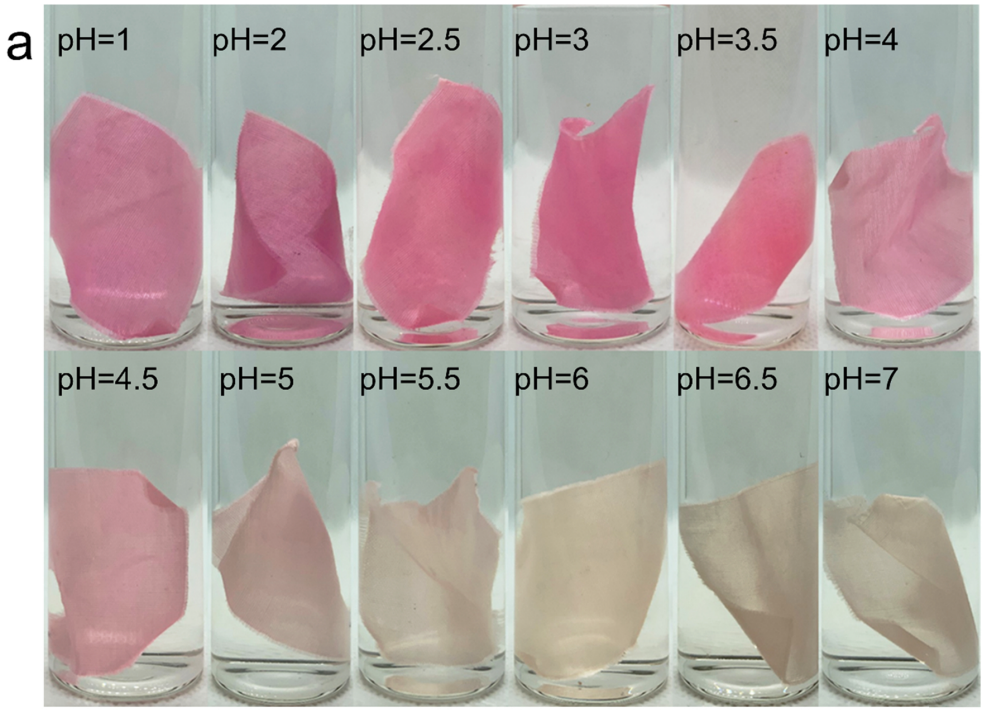
отлична стабилност на получения цвят (~24 h), добра възможност за многократна употреба (~20 цикъла), и устойчивост на пране (~40 цикъла). Свойствата на текстилния сензор дават възможност за неговото приложение при превръзки за рани, опаковка на храни, облекло и др.

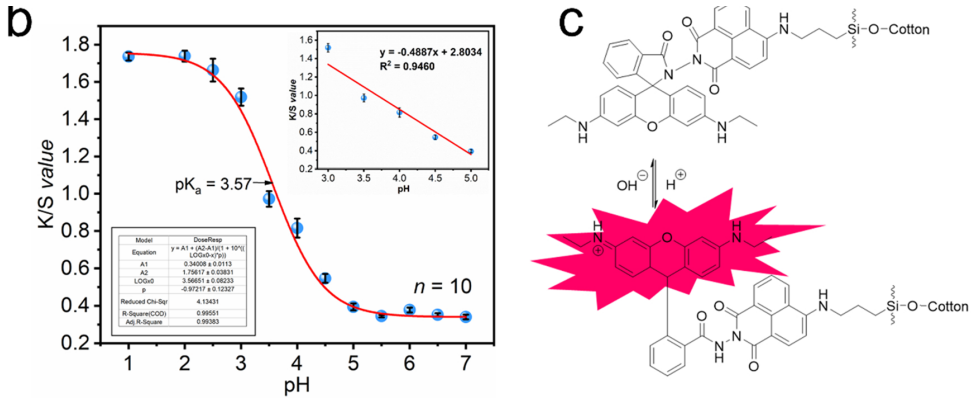


Фиг. 61. Въвеждане на амино групи в памучен плат и свързване на индикаторното багрило към плата

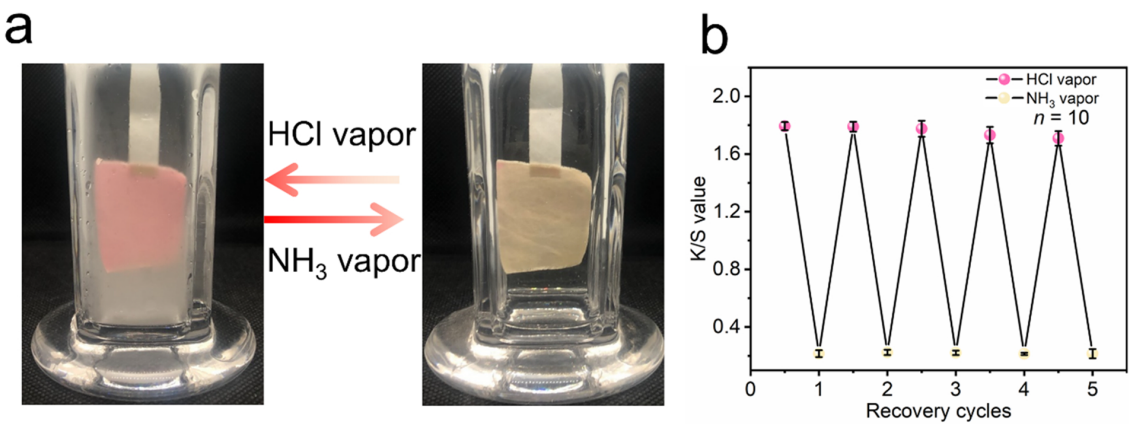
Действието на pH текстилния сензор във воден разтвор с различно pH е представено на фигура 62a. Промяната в цвета на текстилния материал може да се различи с „просто око“. Платът е безцветен в pH интервала от 6.0 до 7.0 Понижаването на pH от 5.5 до 2.0 води до постепенна промяна на цвета на плата в интензивно розов. Зависимостта на K/S спрямо pH е представено на фигура 62b. В диапазона 3.0-5.0 зависимостта е права линия. Изчислената протолитна константа е pKa 3.67 ± 0.08.

Халохромният механизъм на индикаторното багрило е представено на фигура 62c. Родаминовите производни са безцветни спироциклични структури в неутрална среда. В кисела среда те претърпяват отваряне на цикъла и цветът им става червен. Когато протон се свърже с индикаторното багрило, спиролактамът се превръща в съединение с отворен цикъл и розов цвят.





Фиг. 62. a) Промяна в цвета на текстилен сензор в зависимост от pH; b) Зависимост на стойностите на K/S на плата при различно pH на разтвора; отбелязани са отклоненията на резултатите при средни стойности ± 1σ (n = 10); c) Халохромен механизъм на текстилния сензор.



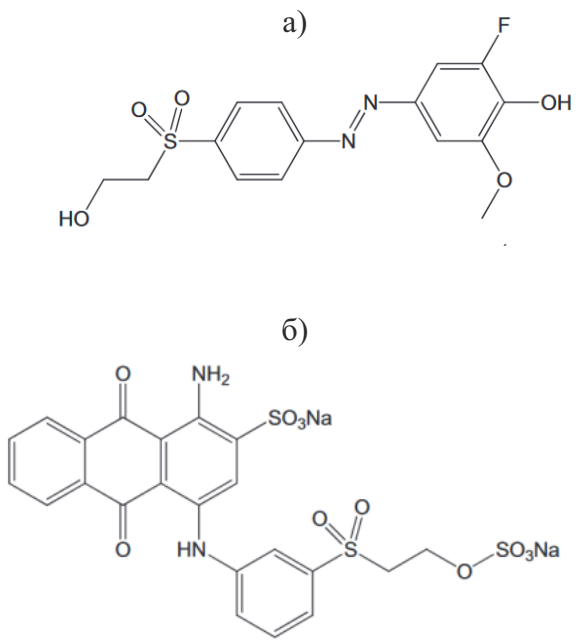
Фиг. 63. a) халохромни свойства на текстилен сензор в кисела и алкална газова среда; b) Стойности на K/S при различните цикли на многократна употреба, с отбелязано стандартно отклонение на резултатите при 10 измервания.

Освен в течна среда текстилните сензори могат да намират приложение и в газова среда. Съществуват редица газообразни вещества с алкални и киселинни свойства, които могат да са много опасни за здравето и околната среда. Такива са например амонякът, хлороводородът и др. На фигура 63a е показано, че памучният плат бързо, за около 10 s, променя цвета си в среда на хлороводород до розов, който бързо изчезва при наличие на изпарение на амоняк. Тази реакция на плата е стабилна при пет цикъла, както е показано на фигура 63b. Подобен материал може да намери приложение за работно облекло в химическата промишленост или навсякъде където може да има изпускане на амоняк, например от хладилни системи.

4.5. Комбиниране на багрило, непроменящо цвета си с индикаторно багрило при получаване на текстилен материал със сензорни свойства

Промяната в цвета от жълто в оранжево или от оранжево в червено трудно се

различава от човешкото око, особено ако тази промяна става постепенно. Универсално е прието, че промяната от зелено в червено означава промяна от добро към лошо. За да се получи памучен материал, който променя цвета си по този начин при промяна на pH е използвана комбинация от две багрила: pH индикаторното багрило GJM-492 (фигура 64а) и багрило RBBR (фигура 64б).



Фиг. 64. Химични структури на: а) индикаторното багрило GJM-492 и на б) багрило ремазолово брилянтно синьо R, непроменящо цвета си.

Двете багрила абсорбират електромагнитното лъчение, като багрило RBBR е антрахиноново багрило със син цвят, който не се променя при изменение на pH, а багрило GJM-492 е азобагрило с протолитна константа pKa=6.1, което означава, че цветът на това багрилото е жълт при pH<6.1 и червен при pH>6.1.

С двете багрила при различно съотношение е обагрен памучен плат при условия на багрене с реактивни багрила.

Фигура 65А показва промяната в цвета на памучен плат с повишаване количеството на синьото багрило, добавено към индикаторното багрило и промяната на цвета на плата под действието на киселини и основи. Вижда се, че жълтият цвят постепенно се променя от светло зелено до маслиново зелено и накрая до синьо, а червеният цвят постепенно се променя до виолетов.

Фиг. 65. А) снимки на платове, обагрени с нарастващо количество на багрило RBBR: горния ред е в кисела среда и долния ред е в алкална среда; В) тениски обагрени с различно съотношение на багрило GJM-492 и багрило RBBR, съответно 1:0; 1:1; 1:2; 1:4 и 1:8 в реда от ляво на дясно

На фигура 65В са показани тениски, обагрени с различно съотношение на багрило GJM-492 и багрило RBBR, съответно 1:0; 1:1; 1:2; 1:4 и 1:8 в реда от ляво на дясно. На всяка от тениските

лявото петно е от разтвор с кисело pH, а дясното петно - от разтвор с алкално pH. pH на кожата е в диапазона от 5.4 до 5.9 и нарастването на pH е показател за различни болестни състояния, например атопичен дерматит и контактен дерматит, също при инсулинонезависим захарен диабет. Проследяването на pH е от значение също за определяне състоянието на раната, тъй като установяване на pH над 8 показва, че оздравителният процес не протича нормално и раната става хронична. Подобен текстилен материал може да се използва и като индикатор за доброто изпиране на дрехите и домашния текстил, тъй като повечето перилни препарати имат алкално pH.

Ковалентното свързване на багрилата към текстилния материал гарантира стабилност на реакцията на сензора и не води до замърсяване на изследвания обект. Полученият текстилен материал може да се използва многократно и е установено, че оцветяването е устойчиво, както при 40°C, така и при 60°C, а цветът се променя обратимо при смяна pH на разтвора.

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.