https://doi.org/10.53230/tgm.1310-912X.2023.00006.01

TEXTILE MATERIALS WITH SENSORY PROPERTIES AND PHOTODYNAMIC ACTIVITY

Topic No: 6/6, Textile materials with photodynamic activity. Examples of textile materials modified with photosensitizers

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 №6/6, Текстилни материали с фотодинамична активност. Примери за текстилни материали, модифицирани с фотосенсибилизатори

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.).

3.4. Текстилни материали и фотодинамична терапия. Области на приложение

3.4.1. Имобилизиране на фотосенсибилизаторите върху твърда инертна матрица

Фотодинамичната обработка, позволява да се подобри микробиологичното качество на водата и храната, да се дезинфекцират и стерилизират материалите и повърхностите в индустрията, болничните заведения, в бита и др. Използването на фотосенсибилизаторите не само в разтвор, но и върху твърда матрица позволява тяхната многократна употреба, устойчивост, рециклиране и екологичност.

Основните изисквания към твърдата матрица са:

1. Съвместимост с фотосенсибилизатора;
2. Механична здравина и стабилност спрямо светлината;
3. Лесна и възпроизводима процедура на имобилизиране;
4. Добра пропускливост на кислород за ефективно получаване на синглетен кислород с минимално гасене;
5. Ниска цена и търговска достъпност;
6. Добра биосъвместимост за максимално взаимодействие между материала и микроорганизмите.

3.4.2. Антимикробен текстил

Текстилните материали и особено тези, които задържат влага са добра среда за развитието на микроорганизми, които могат да причинят различни заболявания, неприятни миризми, промяна в цвета и разрушаване на влакната. Затова антимикробните материали се използват при производството на изделия за спорт, облекло, мебели, тапицерии, кърпи, филтри, превръзки за рани, болничен текстил и други медицински изделия.

Антимикробните текстилни материали са функцио-нализирани текстилни материали, които могат да убиват микроорганизми или да възпрепятстват растежа им, т.е. имат бактерицидна или бактериостатична активност. Придаване на антимикробни свойства на текстилните материали чрез различни обработки се изследва отдавна, но е актуално и днес поради наблюдаващата се резистентност на микроорганизмите към използваните антибиотици. Търсенето на нови по-ефективни съединения, с подобрени антимикробни свойства, продължава, като усилията са насочени към изследването на различни по природа и структура съединения, с цел откриване и разработване на нови вещества с подобрена антимикробна активност. Тези съединения се разделят на няколко групи: ниско и високомолекулни съединения (линейни, разклонени, звездовидни); кватернерни амониеви соли; метални йони; метални комплекси; наночастици; природни продукти и други. Механизмът на антимикробно действие на всяка от тези групи може да бъде различен, което предполага различна ефективност и селективност. Освен това един продукт трябва да е подходящ за обработка на текстилни материали, полученият ефект да е траен, а той, както и самата обработка да са безопасни за човека и околната среда. Антимикробните вещества взаимодействат с микробните клетки по различен начин:

· чрез разрушаване на клетъчната стена и клетъчната мембрана;

· чрез окисление на протеините, увреждане на ДНК;

· чрез влияние върху ензимните функции, производството на енергия, размножаването;

· чрез нарушаване на електронния транспорт и други.

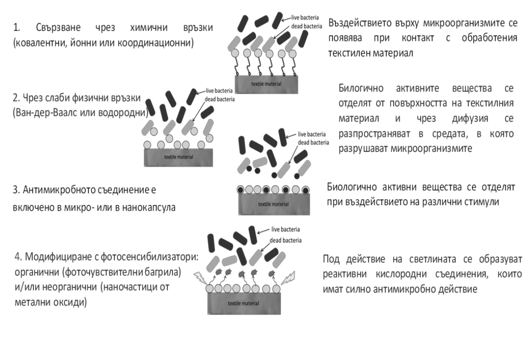
Затова в зависимост от концентрацията и вида на бактериите (Грам-отрицателни или Грам-положителни), антибиотиците и синтетичните препарати могат да проявят бактерициден или бактериостатичен ефект. При бактериостатичност се инхибират метаболитните процеси и се спира размножаването, докато при бактерицидност се разрушават жизненоважни клетъчни структури на микроорганизмите, което води до клетъчна смърт на патогените.

Пътищата за преодоляване на бактериалната резистентност са: ограничаване на действието на антимикробните вещества само при необходимост, намаляване на ефективната им концентрация и прилагане на синергично антимикробно действие.

3.4.3. Области на приложение на антимикробния текстил

Областите, в които могат да се прилагат антимикробните текстилни материали са разнообразни, което води до непрекъснато нарастване на тяхното производство. Те се използват в здравеопазването, хигиената, медицинските изделия, спортните облекла, домашен текстил, в опаковките, в автомобилите и другите превозни средства, при въздушните филтри и системите за пречистване на водата и др. Антимикробният текстил е доста популярен при спортното или активното модно облекло, включително чорапи. Към антимикробното спортно облекло има голям интерес, защото може да бъде полезно за предотвратяване на растежа на микробите и миризмата след изпотяване по време на употреба. Намират своето приложение при производството на лични предпазни средства, бебешки пелени, а също и за маски за лице. Под формата на различни изделия са важна част при обзавеждането, облеклото и при различни дейности в здравните и болнични заведения. Дрехите, които се носят от пациентите и здравните работници, могат да имат налични по тях микроби, които лесно се предават от един човек на друг. Антимикробни са и превръзките за рани, които са податливи на микробно замърсяване. Употребяват се и при третиране на различни кожни заболявания, както и при изработката на медицински изделия. Те се предпочитат също и във всички места, които са податливи на разпространението на микроби, включително редица обществени помещения и транспортни средства.

3.4.4. Текстилни материали, модифицирани с фотосенсибилизатори. Механизъм на антимикробната активност



Фиг. 81. *Механизъм на антимикробна активност на текстилните материали в зависимост от начина на свързване на антимикробните съединения с функционалните групи на текстилния материал*

Изборът на антимикробно вещество зависи от целта и условията на употреба. В зависимост от начина на свързването му с текстилния материал се определя и антимикробното му действие (фигура 81).

1. Антимикробното вещество може да образува химични връзки (ковалентни, йонни или координационни) с функционалните групи на текстилния материал, което затруднява отделянето му от повърхността на текстилните материали по време на употреба. Взаимодействието върху микроорганизмите се осъществява при контакта им с обработения текстилен материал.

2. Антимикробното вещество се свързва със слаби физични връзки (Ван дер Ваалсови или водородни) с влакната и отделяйки се от повърхността чрез дифузия се разпространява в околната среда, при което взаимодейства и унищожава микроорганизмите.

3. Антимикробното вещество може да е капсулирано в микрокапсули или нанокапсули и се отделя при появата на определено въздействие;

4. Модифицирането на текстилните материали с фоточувствителни вещества предизвиква различен начин на антимикробно действие - фотодинамична терапия. Използваните вещества могат да бъдат органични (фоточувствителни багрила) или неорганични (метални оксиди с нано размери). Под действието на светлината се извършва окислително - редукционна реакция със съединенията в средата, при което се образуват реактивни кислородни видове, които имат силно антимикробно действие.

В първия случай получените материали са устойчиви на пране или друга мокра обработка, но с течение на времето активните антимикробни центрове се блокират при взаимодействие с микроорганизмите. Във втория и третия случай се наблюдава намаляване на антимикробното действие поради отделяне на антимикробното вещество от повърхността при условията на употреба и пране. При четвъртия случай веществата, отговорни за антимикробните свойства са здраво свързани към текстилния материал, а действието им се дължи на отделените в пространството активни вещества. Това предполага много по-добра устойчивост и биологична активност.

3.4.5. Приложение на текстилните материали като носители на фотосенсибилизатори

Текстилните материали под формата на влакна или плат, ако съдържат фотосенсибилизатор могат да участват в образуването на синглетен кислород. При стандартните антибактериални средства, с които се обработват текстилните материали се наблюдава непрекъснатото им освобождаване от матрицата, което води до намаляване на ефективността им с течение на времето. При текстилните материали, при които фотосенсибилизаторът е свързан с тях със здрави връзки ефективността продължава за по-дълъг период от време, тъй като антимикробното действие се дължи на взаимодействието с атмосферния кислород и превръщането му в синглетен кислород. ФС, свързани с химични връзки към функционалните групи на текстилните материали осигурява тяхното устойчиво, трайно, екологично и икономически изгодно приложение. В тази насока изборът на текстилни материали и тяхното предварително функционализиране трябва да се основава на няколко елемента:

- съвместимост с ФС;
- стабилност и механична устойчивост;
- фотостабилност;
- лесни и възпроизводими процедури за

имобилизация;

· добра кислородна пропускливост за ефективно производство на $^1O_2$ с минимално гасене;

· търговска наличност и ниска цена;

· висока биосъвместимост, за да се постигне максимално селективно въздействие върху микроорганизмите.

3.4.6. Определяне на отделения синглетен кислород чрез изследване на фотоокислението на калиев йодид

Един от начините за определяне на отделения синглетен кислород $^1O_2$ е йодометричният метод. В този случай фотосенсибилизаторите под действие на видимата светлина образуват синглетен кислород, който реагира с безцветния йодиден анион (I^-), при което се получава жълтото съединение трийодиден йон (I^{3-}). По този начин реакцията на образуване на синглетен кислород може да бъде проследена с абсорбционна спектрометрия. Нейният механизъм включва няколко етапа, които са описани в таблица 3.

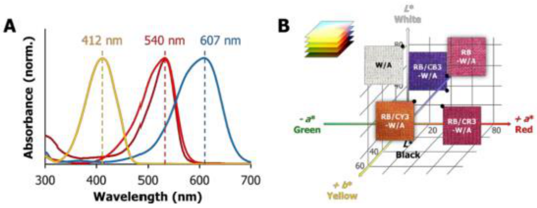
Таблица 3. Етапи при получаването на синглетен кислород

№	Описание	Реакция
1	възбуждане със светлина	$PS + h\nu \rightarrow {}^1PS$
2	междусистемно преминаване към триплетно състояние	${}^1PS \rightarrow {}^3PS$
3	енергиен трансфер	${}^3PS + {}^3O_2 \rightarrow PS + {}^1O_2$
4	взаимодействие на синглетния кислород с калиев йодид	${}^1O_2 + I^- \rightarrow IOO^- \rightarrow IOOH$
5	получаване на калиев трийодид	$IOOH + I^- \rightarrow HOOI_2^- \rightarrow I_2 + HO_2^- + I^- + H_2O \rightarrow I_3^- + H_2O_2 + OH^-$

III.4. Примери за текстилни материали, модифицирани с фотосенсибилизатори

4.1. Плат със състав вълна/полиакрил, обагрен в различни цветове, притежаващ фотодинамична антимикробна активност

Получен е трикотажен плат, със състав вълна/полиакрил (W/PA) в различни цветове и с фотодинамична активност. За целта е използвано фотосенсибилизаторното багрило бенгалска роза (RB) за багрене на вълнените влакна, а за багренето на полиакрилните влакна са използвани различни катионни багрила (катионно жълто X-8GL, катионно червено X-GTL и катионно синьо X-GRL), които са наименувани съответно CY, CR и CB. С тях са обагрени четири плата.



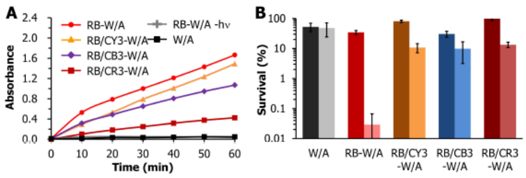
__Фиг. 82.__ A) Нормализирани абсорбционни спектри на багрило RB (тъмно червено), на багрило CY (жълто), багрило CR (червено) и багрило CB синьо в дейонизирана вода; B) Снимки на изходния плат и на получените платове, разположени в цветовото пространство CIELab

Таблица 4. CIELab стойности на изходния плат и на платовете, обагрени само с RB и със смес RB/CY, RB/CR и RB/CB

материал	L*	a*	b*
W/PA	81.91	-0.27	9.10
W/PA/RB	40.99	29.22	-13.09
W/PA/RB/CY	51.62	27.24	45.11
W/PA/RB/CR	25.86	40.22	4.03
W/PA/RB/CB	20.39	23.16	-27.91

Първият е обагрен само с багрило RB (3% спрямо теглото на плата), а останалите са обагрени със смес от багрило RB и всяко от катионните багрила. Количеството на всяко от използваните багрила е

3% спрямо теглото на плата. За охарактеризиране на получените материали е използван CIELab анализ, фотоокисление и изследване на антибактериалните свойства. На фигура 82 са представени абсорбционните спектри на използваните багрила и цвета на получените платове, а в таблица 4 са представени съответно L*a*b* координатите им



Фиг. 83. *A) Абсорбция на I_3^- (при 352 nm) в 0.5 M разтвор на KI при фотоокисление в присъствие на W/PA/RB (червено); W/PA/RB/CY (оранжево); W/PA/RB/CR (тъмно червено); W/PA/RB/CB (виолетово) в сравнение с изходния плат W/PA (черно) и W/PA/RB (сиво) на тъмно като функция от времето за облъчване (0-60 min). B) Фотодинамично антибактериално изследване на платове спрямо Staphylococcus aureus. Показан е % на оцеляване на бактериите за всяка мостра при изследване на тъмно (тъмна колонка) и при облъчване със светлина (светла колонка). Условията на облъчване са при 500 W, λ ≥402, 12 cm разстояние.*

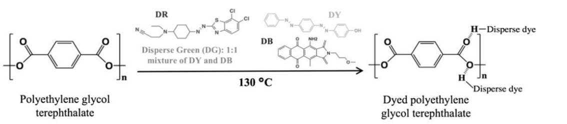
Фотодинамичната антимикробна активност на получените платове е охарактеризирана с помощта на йодометричен метод и спрямо Грам-положителния бактериален щам *Staphylococcus aureus*. От фигура 83 се вижда, че нито в присъствие на изходния плат, нито при обагрения с фотосенсибилизатора и изследван на тъмно плат не се наблюдава образуване на I_3^-. В присъствие на всички платове, съдържащи фотосенсибилизатор, под действие на светлината, се наблюдава непрекъснато нарастване на концентрацията на I_3^-, което отговаря на образуването на синглетен кислород. Фотоокислителната активност на платовете намалява в следния ред W/PA/RB > W/PA/RB/CY > W/PA/RB/CB > W/PA/RB/CR. Това означава, че добавянето на катионни багрила намалява регистрираното количество синглетен кислород. Препокриването на абсорбционните ивици на багрилата с тази на фотосенсибилизатора, както е показано на фигура 82 е в същия ред CR > CB > CY, в който намалява фотоокислителната активност на платовете. Фигура 83B показва, че изходния плат намалява с ~50% бактериалните клетки, което се дължи на конструкцията на плата независимо от наличието на облъчване със светлина или на тъмно. Плат W/PA/RB дезактивира 99.97% от *S. Aureus* при облъчване с видима светлина за 60 min, докато платове W/PA/RB/CY, W/PA/RB/CB и W/PA/RB/CR дезактивират *S. Aureus* съответно с 89.2%, 90.1% и 86.6% при същите условия на облъчване. Установено е, че намаляване на катионните багрила, използвани за багрено до 1% спрямо теглото на плата, води до промяна в получените цветове, но и нараства и антибактериалната им активност.

Установено е, че плат обагрен само с фотосенсибилизатора има 99.97% активност спрямо *S. aureus* при облъчване с видима светлина (λ ≥ 420 nm, 60 min), докато добавянето на катионните багрила води до слабо намаляване на фотодезактивиращата способност на платовете, но въпреки това остава много висока (99.3% при плат, обагрен с жълтото багрило 98.9% при този с синьото багрило и 96.5% при червеното багрило). По този начин е комбинирана антимикробната активност на платовете с разнообразие в цветовата им гама.

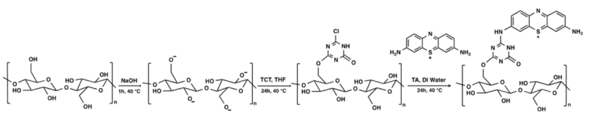
4.2. Фотодинамична антимикробна активност на плат със състав полиети-

лентерефталат (ПЕТ)/памучен плат

Получен е трикотажен плат със състав полиестер/памук с различни цветове, който проявява антимикробна и антивирусна активност спрямо Грам-положителните бактерии *S. aureus* и Грам-отрицателните бактерии *E. coli* и опакован вирус HCoV-229E.



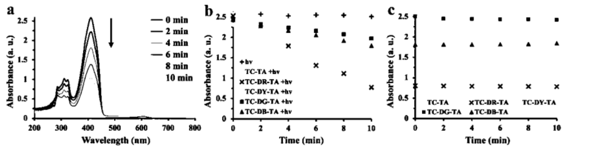
Фиг. 84. *Багрене на полиестерните влакна с дисперсни багрила*



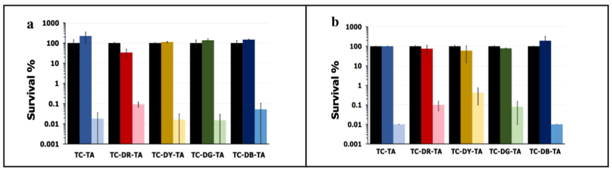
Фиг. 85. *Ковалентно свързване на тионин към памучните влакна чрез свързване с 2,4,6-трихлоро-1,3,5-триазин*

Платовете са получени чрез двуетапен процес, при който полиестерните влакна са обагрени с четири различни дисперсни багрила (червено DR, жълто DY, синьо DB, зелено DG) чрез използване на традиционния метод на багрене на полиестер при високата температура и налягане, представен на фигура 84. Фотосенсибилизаторът тионин е свързан с памучните влакна чрез ковалентна връзка, с помощта на цианурхлорид (2,4,6-трихлоро-1,3,5-триазин) като междинно звено, което е представено на фигура 85. При условията на багрене на полиестерните влакна хидрофобните дисперсни багрила с помощта на дисперсни спомагателни средства проникват и се разпределят равномерно във вътрешността на влакната. При тези условия хидрофилните памучни влакна не се оцветяват и хидроксилните групи на целулозните макромолекули остават свободни. Те се модифицират с цианурхлорид и по този начин се въвеждат реактивоспособни функционални групи, с които тионина се свързва с ковалентна връзка към тях. Получените платове са означени със следните наименования в зависимост от цвета на използваното дисперсно багрило: TC-DR-TA, TC-DY-TA, TC-DG-TA и TC-DB-TA. С TC-TA е означен платът, към който е свързан само тионин.

Отделянето на синглетен кислород от платовете е проведено чрез използване на 1,3-дифенилизобензофуран (ДФБФ), известен като колориметричен гасител, който участва в специфична окислителна реакция със синглетния кислород, при което се образува безцветен 1,2-дибензоилбензен. Промяната в абсорбционните спектри на разтвора ДФБФ, в който са поставени платовете при облъчване със светлина е проследена с времето. Първоначално разтворения ДФБФ в етанол и поставения материал имат характеристичен абсорбционен спектър с максимум при 400 nm (фигура 86a), чийто интензитет намалява линейно като функция на времето за облъчване, което е свързано с образуването на синглетен кислород. Подобни промени в спектъра при 400 nm се наблюдават и при потапяне в разтвора на ДФБФ на TC-DR-TA, TC-DY-TA, TC-DG-TA and TC-DB-TA и облъчване със светлина (фигура 86b), което предполага, че всички платове, съдържащи тионин, образуват $^1O_2$ под действие на видима светлина. При тези условия в присъствие на изходния текстилен материал, използван като контрола абсорбцията при 400 nm се променя незначително, както и при проведените експерименти на тъмно с всеки от платовете, което е представено на фигура 86c.

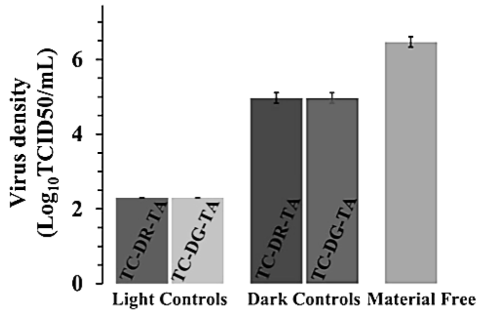


Фиг. 86. *а) Абсорбционни спектри на разтвор на ДФБФ в присъствие на плат, обагрен с тионин при облъчване с лазер с λ=532 nm; b) промяна в абсорбционните максимуми при 400 nm на разтвор, съдържащ ДФБФ и изследваните платове при облъчване със светлина и c) експерименти без светлина.*



Фиг. 87. *Фотодинамична активност на платове TC-TA, TC-DR-TA, TC-DY-TA, TC-DG-TA и TC-DB-TA срещу (a) S. aureus and (b) E. coli. Показан е % на оцеляване при контролата – изходния материал на тъмно (първата колона); съответния материал на тъмно (втората колона) и при облъчване със светлина (третата колона). Условията на облъчване със светлина са еднакви при всички изследвания (60 min, ксенонова лампа при 500 W, притежаваща филтър за дълговълновата област на светлината λ ≥ 420 nm). Границата за откриване на бактериите са за S. aureus и E. Coli, съответно 0.001% и 0.01%.*

От фигура 87 се вижда, че на тъмно не се наблюдава значително дезактивиране както на *S. aureus*, така и на *E. Coli*. При облъчване със светлина обаче се проявява фотодинамичната активност на платовете. При *S. aureus* (фигура 87а), обработения с теонин плат TC-TA показва 99.98% дезактивиране (3.74 log единици, P = 0.088) след 60 min облъчване, плат TC-DR-TA (99.91%, 3.04 log единици, P ≤ 0.0001) и плат TC-DB-TA (99.95%, 3.28 log единици, P = 0.0089) проявяват малко по-ниски стойности на дезактивиране, докато TC-DY-TA (P ≤ 0.0001) и TC-DG-TA (P = 0.0021) показват почти същите нива на бактериална активност (99.98%, 3.9 log единици). Тези данни показват, че присъствието на дисперсни багрила има незначително въздействие върху тионина при фотодинамичното дезактивиране на *S. aureus*. Спрямо *E. Coli* платовете TC-TA и TC-DB-TA имат приблизително еднаква активност. Тази активност е по-ниска за платове TC-DR-TA и TC-DG-TA и най-ниска за плата, обагрен с жълто дисперсно багрило TC-DY-TA (фигура 87b).



Фиг. 88. *Антивирусно фотодинамично дезактивиране на човешки коронавирус 229E при използване на платове TC-DR-TA и TC-DG-TA, при облъчване със светлина; на тъмно и при използване на контрола – изходен плат*

На фигура 88 е показано, че при използване на изходния плат се наблюдава 100% оцеляване на корона вируса, в присъствие на платовете TC-DR-TA и TC-DG-TA се наблюдава ~ 1log единици намаляване на вирусната плътност, което може да се обясни с инцидентна минимална експозиция на светлина при експеримента или с ефект на плата. При облъчване (60 min, 400–700 nm, 65 ± 5 mW/cm^2) в присъствие на TC-DR-TA или TC-DG-TA, наблю-даваното редуциране на вирусната плътност е ~ 99.99% (4.17 log единици, P =

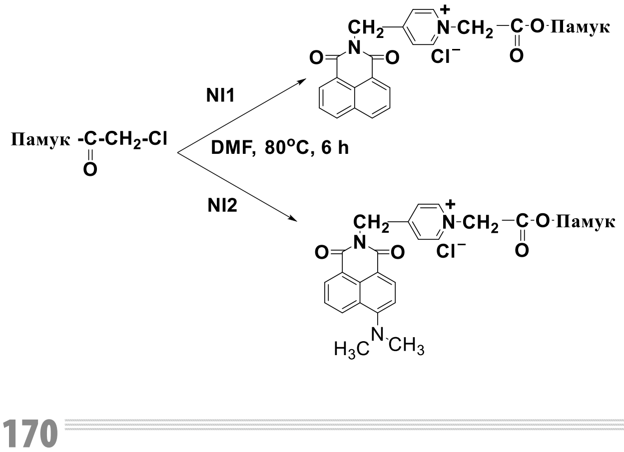
0.0042).

Багренето с дисперсните багрила, както и багренето на памучните влакна чрез обработка с цианурхлорид влияят минимално върху морфологията и механичните свойства на плата. Установено е подобряване на термичните свойства на обагрените платове спрямо изходния плат. Наличието на дисперсни багрила няма значително фотодезактивиращо въздействие върху тионина като фотосенсибилизатор. Всички изследвани платове, както обагрени само с тионин, така и с тионин и съответното дисперсно багрило проявяват антибактериална активност спрямо Грам-положителните бактерии *S. aureus* и Грам-отрицателните бактерии *E. coli*.

В сравнение с платовете, обагрени с две багрила, платът обагрен само с тионин показва по-лоша фотостабилност при облъчване както с ксенонова, така и с светлина от светлоизлъчващ диод. Следователно дисперсните багрила предпазват фотосенси-билизатора от фотообезцветяване.

4.3. Фотоактивни нискомолекулни съединения

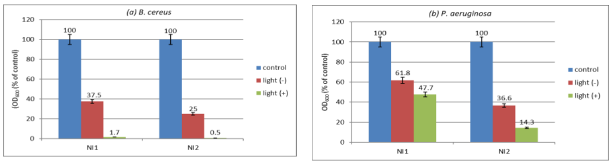
Две нискомолекулни съединения NI1 и NI2, производни на 1,8-нафталимида, съдържащи пиридиново ядро, свързано към имидния азотен атом чрез метиленов ($-CH_2-$) мост, са използвани за багрене на модифициран с хлороацетил хлорид памучен плат (фигура 89).



Фиг. 89. *Химична модификация на памучен плат с нафталимиди NI1 и Ni2*

Процесът е проведен при 80 °C в среда на ДМФ в продължение на 6 часа. По този начин е постигнато свързване на флуорофорите със здрава ковалентна връзка към функционалните групи на памучната тъкан, което осигурява устойчивост на оцветяването и предотвратява миграция на багрилните молекули от текстилната повърхност по време на експлоатацията ѝ.

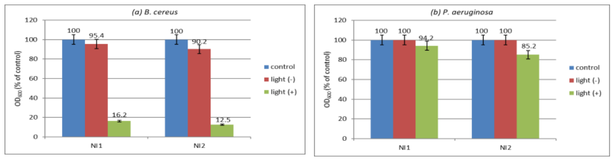
Ефектът на светлината върху антимикробната активност на изследваните съединения самостоятелно и нанесени върху памучен плат е тестван в течна среда срещу моделни бактериални щамове *B. cereus* и *P. aeruginosa*. Резултатите показват, че NI2 инхибира растежа на тестваните култури по-ефективно от NI1 в сравнение с отрицателната контрола, а Грам-положителните бактерии *B. cereus* са по-чувствителни в сравнение с Грам-отрицателните *P. aeruginosa.* Антимикробният ефект е по-добре изразен при светлинно облъчване, отколкото на тъмно, и по-голямо инхибиране на растежа на щамовете е предизвикано от NI2, отколкото от NI1 (фигура 90). При концентрация 250 μg/ml на NI1 е установено около 63% намаляване на растежа на *B. cereus* (фигура 90а), на тъмно и почти пълно инхибиране на растежа от осветената проба. В присъствието на NI2 в концентрация 20 μg/ml инхибирането на растежа на тъмно е около 75 % и почти напълно при оцветяване. Грам-отрицателните *P. aeruginosa* показват по-висока устойчивост към съединенията, отколкото *B. cereus* (фигура 90б): при концентрация 350 μg/ml NI1 инхибира растежа на *P. aeruginosa* с около 38 % на тъмно и с около 52 % на светло; при същата концентрация инхибирането на растежа от NI2 на тъмно и на светло е съответно около 63 % и 86 %.



Фиг. 90. *Влияние на облъчването с видима светлина върху антимикробното действие на съединенията спрямо: (а), B. cereus (при концентрация на NI1 250 µg/ml и на NI2 20 µg/ml) и (б), P. aeruginosa (концентрация на NI1 и NI2 350 µg/ml)*

Наблюдаваният ефект се дължи на факта, че съединение NI1 поглъща предимно електромагнитно лъчение от УВ област и съвсем малка част от видимата светлина, докато абсорбционният максимум на NI2 е във видимата част на електромагнитния спектър. При проведените изследвания е използвана лампа, която излъчва видима светлина.

Резултатите от експериментите с нетретираната памучна тъкан и памучни тъкани, третирани със съединения NI1 и NI2, са представени на фигура 91. Както се вижда, при светлинно облъчване и двете обработени памучни тъкани инхибират значително растежа на *B. cereus* (над 80 %) в сравнение с този ефект на тъмно (фигура 91а), докато при P. aeruginosa (фигура 91б) е установено слабо намаляване на растежа при светлина - около 6 % от NI1 и около 15 % от NI2. Тъй като съединенията са прикрепени към повърхността на памука чрез ковалентни връзки, то тяхната дифузия е ограничена. Затова само директният контакт на бактериалните клетки с памучната повърхност допринася основно за антимикробния ефект на третираните памучни тъкани на тъмно. При облъчване със светлина отделянето на синглетен кислород е другият фактор, който усилва антимикробните свойства. Вижда се, че той влияе върху Грам-положителните бактерии и много слабо въздейства върху Грам-отрицателните бактерии.



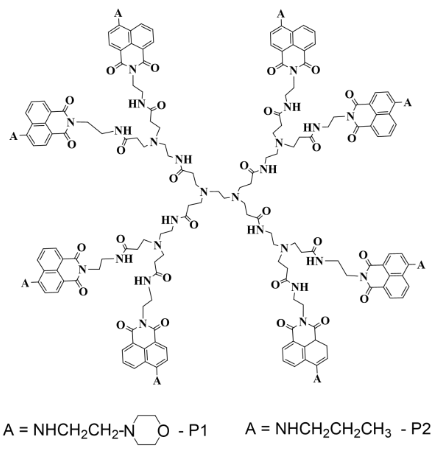
Фиг. 91. *Влияние на светлинното облъчване върху антимикробното действие на нетретирани памучни тъкани (контрола) и памучни тъкани, третирани с NI1 и NI2 (червен и зелен цвят) спрямо: (а) B. cereus и (б) P. Aeruginosa.*

4.4. Фотоактивни дендримери

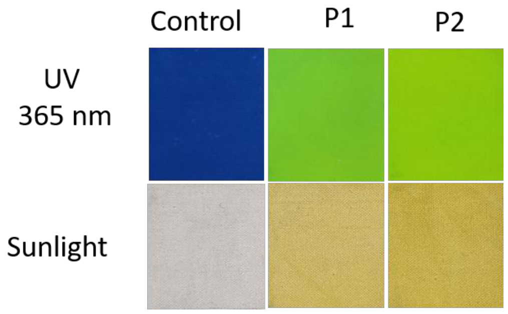
Памучни тъкани са обработени с два фотоактивни полиамидоимин (ПАМАМ) дендримери P1 и P2, модифицирани с 1,8-нафталимиди (фигура 92). Изследвани са цветовите им характеристики, които са представени в таблица 5. Установено е, че памучните тъкани имат ярък жълт цвят, който се дължи и на излъчваната от дендримерите жълто-зелена флуоресценция.

Таблица 5. Цветови характеристики на обработен с дендримери P1 и P2 памучен плат

	L*	a*	b*	X	Y	Z	x	y
Памук	93.77	-0.26	3.75	80.22	84.75	85.65	0.3201	0.3382
Памук + P1	91.92	-3.29	50.09	74.74	80.52	33.73	0.3955	0.4261
Памук + P2	90.64	-4.77	65.46	71.40	77.70	22.27	0.4166	0.4534

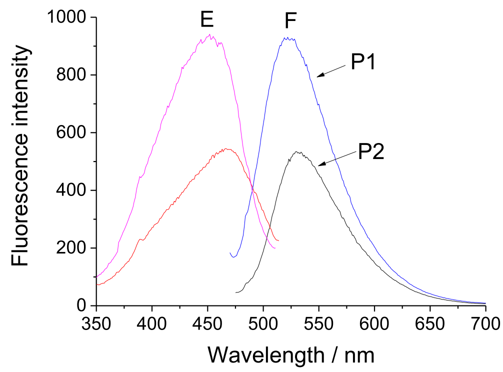


Фиг. 92. *Химична структура на ПАМАМ дендример, модифициран с 1,8-нафталимиди P1 и P2*



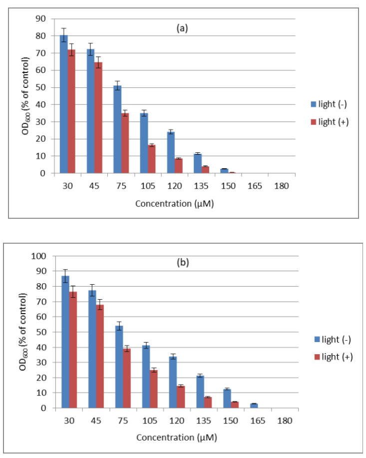
Фиг. 93. *Снимки на памучни тъкани - необработена (контрола) и обагрена с дендримери P1 и P2, при облъчването им с УВ светлина и дневна светлина*

На фигура 93 се вижда промяната в цвета на изходния плат и след обработка с дендримери P1 и P2, при облъчването им с УВ светлина и дневна светлина. Спектрите на възбуждане и флуоресценция на памучните тъкани, обагрени с дендримери P1 и P2 са представени на фигура 94 и показват, че флуоресцентните им максимуми са във видимия спектрален диапазон при 522 nm за P1 и при 527 nm за P2. Тези максимуми са съизмерими за дендример P2 и хипсохромно изместени за P1 в разтвор на алкохоли. И двата разтворителя съдържат хидроксилни групи, подобни на целулозните материали като памука, които позволяват образуването на многобройни водородни връзки с молекулите на дендримера, което води до стабилизиране на техните структури. Когато се отлагат върху памучната тъкан, дендримерите са в твърдо състояние и са здраво фиксирани върху повърхността й. Тази силна фиксация обяснява батохромното изместване на максимумите на спектрите на възбуждане (λ max = 451 и λ max = 467 nm) в сравнение с максимумите на абсорбция в алкохолни разтвори (λ max = 439 ÷ 444 nm).



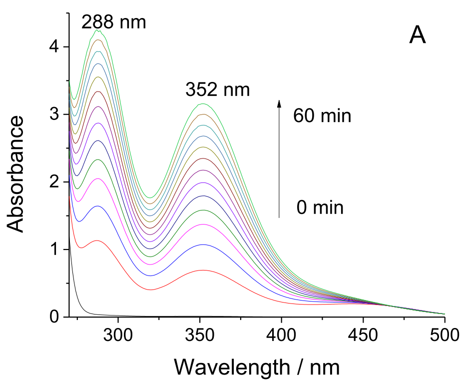
Фиг. 94. *Спектри на възбуждане (E) и флуоресценция (F) на памучни тъкани, оцветени с дендримери P1 и P2*

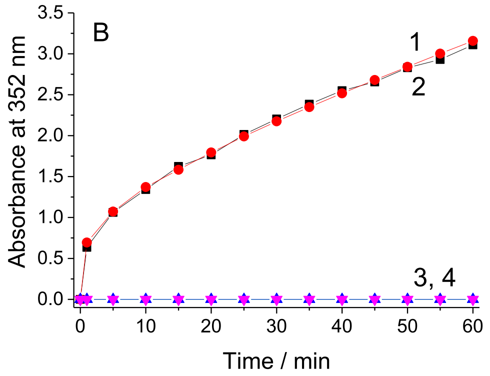
Ефектът, който светлината оказва върху антимикробната активност на изследваните дендримери срещу Грам-отрицателните бактерии *P. aeruginosa*, е тестван в течна среда на месопептонен бульон чрез измерване на оптичната плътност при 600 nm (OD_{600}). Експериментите са проведени в планктонен формат в разтвор на дендримерите и с нанесените дендримери върху памучна тъкан. Резултатите показват, че присъствието на съединенията в средата инхибира растежа на тестовата култура в сравнение с отрицателната контрола. Растежът на клетките намалява с увеличаване на концентрацията на съединенията в присъствие на светлина и на тъмно, а дендример P1 показва по-висока антибактериална активност (най-ниска минимална инхибираща концентрация - MIC) от P2 според проведения тест в разтвор (фигура 95). Както се вижда, растежът при облъчване със светлина е по-нисък, отколкото на тъмно. Антимикробната активност на P1 при 105 μM и P2 при 120 μM е повече от 2 пъти по-висока в облъчване със светлина, отколкото на тъмно. Повишената антимикробна активност на изследваните фотоактивни дендримери под действие на светлината може да се обясни със способността им да се свързват с бактериалната мембрана и да генерират реактивни кислородни видове (ROS) при фотостимулация. Активираните 1,8-нафталамиди прехвърлят част от погълнатата енергия към молекулярния кислород (O_2), при което се генерират силно реактивни синглетни кислородни форми ($^1O_2$), които подлагат външния слой на бактериалната мембрана на многоцелева атака. Следователно оксидативният стрес причинява непоправими увреждания на жизненоважни клетъчни бактериални компоненти, което води до тяхното инактивиране.



Фиг. 95. *Растеж (изразен чрез OD600) на щам P. aeruginosa при различни концентрации на съединенията при облъчване със светлина и на тъмно: (а) P1; (б) P2.*

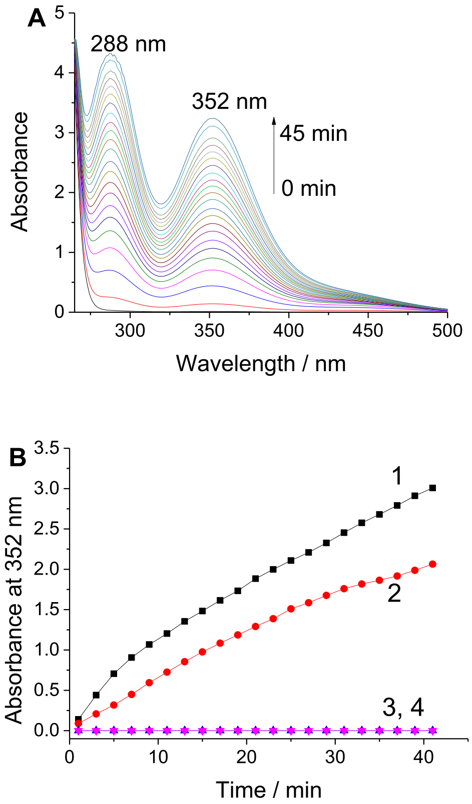
Фигура 96 показва фотоокислението на I^- до I_3^-, което се дължи на отделянето на синглетен кислород от дендримерите по време на облъчването. Преди облъчването разтвора им няма абсорбция в ултравиолетовата област. В абсорбционния спектър на разтвора на KI в присъствието на дендример P1 са регистрирани два добре изразени максимума в УВ областта съответно при 288 и 352 nm. Тези максимуми са типични за образувания I_3^- в разтвора (фигура 96А). Интензитетът им нараства в зависимост от времето на облъчване, което показва, че количеството на генерирания синглетен кислород също се увеличава. На фигура 96Б е сравнена зависимостта на абсорбцията при 352 nm като функция от времето на облъчване на двата дендримера. Вижда се, че активността на дендримерите е една и съща. Като контрола е използвана абсорбцията на разтвора на тъмно, както и тази на облъчените разтвори на двата дендримера, без наличието на KI. В последните два случая не е регистрирана абсорбция на разтворите, което показва, че синглетният кислород не се генерира на тъмно.





Фиг. 96. *Спектри на поглъщане на 0.5 M KI, фотоокислен до I_3^- в присъствието на дендример P1, като функция на времето на облъчване (А); зависимост на поглъщането при 352 nm, съответстващо на I_3^-, причинено от P1 (1) и P2 (2), само от немодифициран дендример (3) и само в присъствие на KI на тъмно (4). (B).*

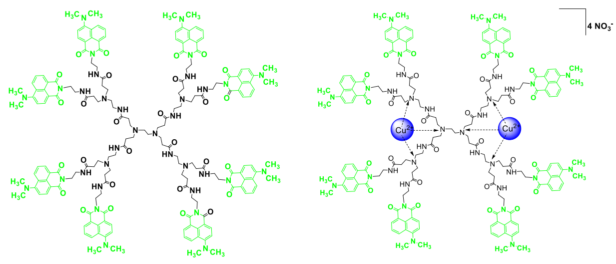
Подобни изследвания са проведени и при използване на памучен плат, обработен с дендримери P1 и P2, като функция от времето на облъчване. Както се вижда от фигура 97А, спектралният профил на разтвора е същият като при използване на разтвор на дендример P1. Това означава, че молекулите на дендримера генерират образуването на синглетен кислород, въпреки че се намират върху плата. На фигура 97Б е показана зависимостта на абсорбцията при 352 nm като функция от времето на облъчване. Наблюдава се линейна зависимост, като в този случай активността на P1 е по-добре изразена от тази на P2. Тази разлика се дължи на силното фиксиране на дендримерите върху памучната матрица. Вероятно фиксирането на двата дендримера върху памучната матрица е различно, което води до намаляване на нерадиативното им деактивиране и P1 спрямо P2 има по-добра окислителна активност. Също така като контроли са използвани памучни тъкани без дендримери и съответните обагрени тъкани, поставени на тъмно в разтвор на KI. И в двата случая не е регистрирана абсорбция в изследвания спектрален диапазон.



Фиг. 97. *Спектри на абсорбция на 0.5 M KI, фотоокислен до I_3^- при наличие на 1 cm^2 памучна тъкан, обагрена с дендример P1, като функция от времето на облъчване (А); зависимост на абсорбцията при 352 nm, съответстваща на концентрацията на I_3^- в присъствие на памучна тъкан, обагрена с P1(1) и P2 (2), изходен памучен плат (3) обагрени платове, поставени на тъмно (4) (Б).*

4.5. Фотоактивност на дендримери и металодендримери

Като алтернатива на синтетичната работа при традиционните линейни полимерни са разработени значителен брой нелинейни разклонени дендримерни структури. Те са сложни, съвършено разклонени триизмерни макромолекули с уникална структура и свойства. Голямото внимание към този клас макромолекули се дължи на факта, че те са нова форма на организация на полимерните материали, чиято особеност е съчетаване свойствата на ниско- и високомолекулните вещества. За разлика от линейните полимери при дендримерите е характерна разклонеността на молекула от един общ център. Те съдържат голям брой еднакви или различни крайни, често реакционноспособни функционални групи, както в разклоненията, така и в периферията, което дава големи възможности за целенасочена модификация на свойствата им. Функционализирането на дендримерите с фотоактивни групи дава възможност за разширяване областите им на приложение. Когато модификацията се извършва в периферията, дендримерите от по-голяма генерация съдържат голям брой близко разположени хромофори, които могат да бъдат независими един от друг или да си взаимодействат, като в последния случай се наблюдават нови свойства, дефинирани като "*дендримерен ефект*". Полипропиленамин (ППА) и полиамидоамин (ПАМАМ) са два нови търговски класа дендримери и едни от най-често изследваните в последно време, намиращи конкретно приложение в различни научни области. ПАМАМ дендримерите са изградени от етилендиаминово ядро и разклонения от метилакрилат и етилендиамин, който съдържат третични азотни атоми и амидни групи в сърцевината си, а като крайни групи могат да бъдат първични амино групи или хидроксилни групи. В структурата на ППА дендримери се съдържат само метиленови и третични амино групи, разположени в сърцевината и крайни първични амино групи в периферията, които могат да бъдат модифицирани с оглед получаване на дендримери с желани функционални свойства. Специфичната структура на дендримерите ги прави особено подходящи за изследване в такива съвременни направления, като екология, биология, медицина, и особено в областта на наномедицината, в който се сливат нанотехнологиите с клиничната медицинска практика.



Фиг. 98. *Химични структури на дендример D и неговия меден комплекс $[Cu_2D(NO_3)_2]$*

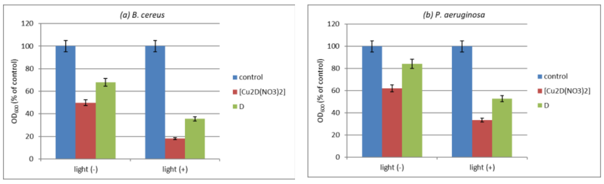
На фигура 98 са представени химичните формули на ПАМАМ дендример, модифициран с 1,8-нафталимиди и неговия меден комплекс $[Cu_2D(NO_3)_2]$. Ефектът на светлината върху антимикробната активност на двата дендримера самостоятелно и нанесени върху памучни тъкани е тестван в месопептонен бульон срещу Грам-положителните бактерии *B. cereus* и Грам-отрицателните бактерии *P. aeruginosa*, които са използвани като моделни бактериални щамове. Резултатите показват, че металодендримерът $[Cu_2D(NO_3)_2]$ инхибира растежа на тестваните култури по-ефективно от дендримерния лиганд D в сравнение с контролата (необработен плат), която не дава антибактериален резултат. Както се вижда от таблица 6, дендримерите са по-ефективни при осветяване със светлина, отколкото на тъмно. Установено е, че Грам-положителните *B. cereus* са значително по-чувствителни към двата дендримера в сравнение с Грам-отрицателните *P. aeruginosa*. Най-ниската стойност на MIC - 6.96 μM е измерена за металодендримера срещу *B. cereus*, при облъчване със светлина, а най-високата стойност на MIC е 69.96 μM и е определена за дендример D на тъмно срещу *P. Aeruginosa*.

Таблица 6. MIC стойности D и $[Cu_2D(NO_3)_2]$ срещу моделни бактерии

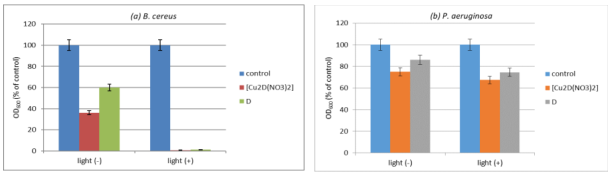
Бактерии	D MIC (μM)		$[Cu_2D(NO_3)_2]$ MIC (μM)	
	(-) light	(+) light	(-) light	(+) light
Bacillus cereus	46.64	15.54	27.84	6.96
Pseudomonas aeruginosa	69.96	38.86	48.73	20.88

Антимикробният ефект на съединенията е по-силно изразен след облъчване със светлина, отколкото на тъмно. $[Cu_2D(NO_3)_2]$ предизвиква по-силно инхибиране на растежа на тестваните щамове, отколкото дендример D, което се вижда от фигура 99. Както е показано на фигура 99а, присъствието на $[Cu_2D(NO_3)_2]$ в концентрация 15 μM води до 50 % намаляване на растежа на *B. cereus* на тъмно и около 82 % под действие на светлина. В присъствието на D при същата концентрация 15 μM, инхибирането на растежа на тъмно е около 32% и около 65% на светло. Грам-отрицателните *P. aeruginosa* проявяват по-голяма устойчивост към съединенията и за тях са определени по-високи стойности на растеж при тестваната концентрация, отколкото при Грам-положителните *B. Cereus* (фигура 99b). Резултатите от експериментите с нетретирани памучни тъкани и памучни тъкани, обработени с дендримерите и изследвани на тъмно и след облъчване със светлина са представени на фигура 100. Както се вижда, под действие на светлината и двете памучни тъкани инхибират почти напълно растежа на *B. cereus* в сравнение с този ефект на тъмно, където $[Cu_2D(NO_3)_2]$ е показал по-висока активност от D (фигура 100а). Срещу *P. aeruginosa* е установен по-нисък антимикробен ефект на обработените памучни проби, който е малко по-добре изразен при наличие на светлина (фигура 100b). Грам-отрицателните бактерии проявяват по-висока резистентност към биоцидите в сравнение с Грам-положителните бактерии. По-ниската активност на третираните проби срещу Грам-отрицателната *P. aeruginosa*, отколкото срещу Грам-положителната *B. cereus*, се дължи на разликите в структурата на клетъчната стена на Грам-положителните и Грам-отрицателните бактерии. Дендримерите се прикрепят към повърхността на памука главно чрез водородни връзки и Ван дер Ваалсови взаимодействия. В този случай директният контакт на бактериалните клетки с памучната повърхност допринася основно за антимикробния ефект на третираните памучни тъкани на тъмно. Под действие на светлината се отделя синглетен кислород, което води до нарастване на антимикробната активност на дендримерите и на обработените с тях платове.

Изследването на платовете, обработени с дендримера и неговия меден комплекс показва, че на тъмно платът с медния комплекс има по-добра активност спрямо *B. cereus* и *P. Aeruginosa.* При облъчване със светлина и двата плата напълно инхибират растежа на *B. cereus*. Срещу *P. Aeruginosa* облъчването със светлина не оказва съществено повишаване на антимикробната активност.



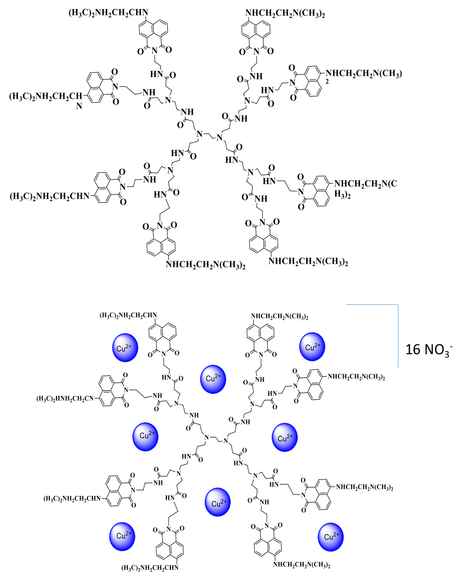
Фиг. 99. *Влияние на видимата светлина върху антибактериалната активност на дендример D с $[Cu_2D(NO_3)_2]$ спрямо (a) B. cereus и (b) P. Aeruginosa при концентрация 15 μM*



Фиг. 100. *Влияние на видимата светлина върху антибактериалната активност на памучни тъкани, третирани със съединенията $[Cu_2D(NO_3)_2]$ и D спрямо (a), B. cereus и (b) P. Aeruginosa.*

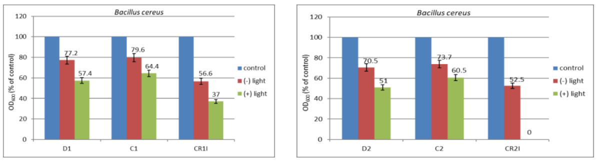
4.6. Фотоактивност на флуоресцентни дендример, металодендример и дендример, капсулиращ наночастици

Полиамидоамин ПАМАМ дендример от първо поколение, модифициран с 1,8-нафталамиден флуорофор и негов меден комплекс $[Cu_8(D)(NO_3)_{16}]$ (фигура 101) са използвани за третиране на памучен плат. Получени са два плата, обагрени с ПАМАМ дендримера, функционализиран с осем 1,8-нафталамидни флуорофори, при концентрация на дендримера съответно 0.5% и 1.0% спрямо теглото на плата. Получените платове са означени, съответно с D1 и D2. Други два плата са обагрени с медния комплекс на същия дендример, при двете посочени по-горе концентрации и платовете са означени като C1 и C2. Петият и шестият плат са получени чрез обработка на платове C1 и C2 с редуктор за превръщане на медните йони в медни наночастици, капсулирани в дендримера. Тези платове са означени, съответно с CR1I и с CR2I. За целта платове C1 и C2 са обработени с воден разтвор на еозин Y и *N*-метилдиетаноламин при облъчване с видима светлина, при което в резултат на фотохимичната реакция медните йони в дендримерния комплекс са редуцирани до медни атоми, които агрегират до медни наночастици. На получените шест различни памучни платове е изследвана и сравнена антимикробната активност срещу Грам-положителните бактерии *B. cereus* при изследване на тъмно и под действие на светлина.



Фиг. 101. *Химични структури на ПАМАМ дендример, модифициран с осем 1,8-нафталимидни флуорофори и неговия меден комплекс $[Cu_8(D)(NO_3)_{16}]$*

Резултатите са представени на фигура 102. Както се вижда, антимикробната активност на всички третирани текстилни материали е много по-добра при осветяване със светлина, отколкото след като са били държани на тъмно. Тъканите, третирани с $[Cu_8(D)(NO_3)_{16}]$ проявяват малко по-слаба антимикробна активност от тези, третирани с дендримерни лиганди (D1 и D2). Тази активност обаче се увеличава след редукцията на медните йони. Най-добрият резултат и пълното инхибиране на бактериалния растеж е получен с пробата CR2I, съдържаща наночастици при осветяване със светлина.



Фиг. 102. *Антиимикробна активност на проби (D_1, C_1, CR_{1I}, D_2, C_2, CR_{2I}) на тъмно и след облъчване със светлина*

Резултатът е много по-добър от този, получен за същата памучна тъкан, държана на тъмно. Това показва, че за антимикробната активност на плат CR2I е отговорен синергичният ефект на двата фотосенсибилизатора, а също и тяхната концентрация. От една страна, 1,8-нафталамидните флуорофори от молекулата на дендримера проявяват своята биологична активност, а от друга страна - наночастиците. Наличието на кислород и подходящото осветление активират фотосенсибилизаторите да генерират реактивни кислородни видове и по двата механизма, при което се отделя не само синглетен кислород ($^1O_2$), но и други кислородни продукти, напр. анионни радикали, хидроксилни радикали и водородни пероксиди.

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.