

РЕЗЮМЕТА НА ОСНОВНИТЕ РЕЗУЛТАТИ И НАУЧНИ ПРИНОСИ
на гл. ас. д-р инж. Десислава Станева Грабчева
представени за участие в конкурс за доцент към ХТМУ
по 5.10. Химични технологии (Химична технология на влакнестите материали)
Държавен вестник, брой 66 от 15.08.2017 г.

Публикационната дейност на д-р Грабчева включва 30 публикации, от които 21 в международни списания с импакт фактор ($\sum IF=59,70$), 5 в списания без IF и 1 публикация в пълен текст от участие в национална конференция. В общия брой публикации са включени и 3 от дисертационния труд на кандидата. Забелязаните цитати на представените научни работи в конкурса са 271 броя. Според SCOPUS (без автоцитатите) h-index на д-р Грабчева е 11. Има 30 участия на национални и международни научни форуми. Била е ръководител на 6 и участник в 3 договора към НИС-ХТМУ. Участник е в 3 договора към ФНИ. Подготвила е 8 нови учебни програми в ОКС „Бакалавър” и ОКС „Магистър”. Под нейно ръководство са изработени и защитени 17 дипломни работи, от които 14 за ОКС „Бакалавър“ и 3 за ОКС „Магистър“. Шест от дипломните работи са наградени в конкурсите за „Най-добра дипломна работа и курсов проект в областта на текстила и облеклото” от НТС по ТОК.

Научните изследвания на д-р Десислава Станева Грабчева са свързани с целенасочен дизайн, синтез и приложение на нови цветни и флуоресцентни съединения, производни на бензантрона, 1,8-нафталимида и еозин Y, с цел приложението им за получаване на влакнести материали (платове от памук и полиамид) с различни области на приложение. Фотофизичното поведение на новосинтезираните съединения е анализирано в разтвор, след багрение на влакнести материали и взаимодействието им с други полимерни материали. От друга страна, текстилните материали са модифицирани с цел свързването на нискомолекулни, полимерни вещества и неорганични наночастици. На получените нови флуоресцентни съединения и материали са изследвани: сензорните свойства, биологичната активност и възможностите за пречистване на отпадъчни води.

Научните и приложни приноси на представените трудове са обобщени в следните направления:

1. Модифициране на цветни и флуоресцентни съединения или модифициране на влакнения материал с подходящи функционални групи, с цел получаване на нови материали със сензорни и антимикробни свойства;
2. Модифициране на текстилни материали (памучен или полиамиден плат) с хидрогел чрез повърхностно иницирирана фотополимеризация с видима светлина;
3. Равномерно разпределение на наночастици (сребърни, от цинков оксид, от железен оксид, от бариев хексаферит) върху повърхността на памучни и полиамидни влакна по методите *ex situ* и *in situ*;
4. Получаване на нискомолекулни, влакнести и други полимерни материали със сензорни свойства за рН промени, за детекция на метални йони и неутрални молекули;
5. *In vitro* микробиологично изследване на нискомолекулни, влакнести и други полимерни материали;
6. Изследване възможностите за намаляване на замърсяването и пречистване на отпадъчни води след обработка на текстилните материали.

1. Модифициране на цветни и флуоресцентни съединения или модифициране на влакнестия материал с подходящи функционални групи, с цел получаване на нови материали със сензорни и антимикробни свойства

За получаването на текстилни материали със сензорни и антимикробни свойства е използвано багрено им с различни подходящи багрила. При дизайна и изследването на тези материали водеща идея е запазването на ценните свойства на багрилата в разтвор и върху текстилната матрица, както и постигане на устойчивост при условията на употреба. Основните фактори, които влияят на това са вида на багрилото, влиянието на влакнестия материал и вида на връзките между тях.

Производни на бензантрона и 1,8-нафталимида са модифицирани с полимеризиращи групи (алиламинова, алилокси и метакрилова), като при 1,8-нафталимидната структура, тя е свързана директно към хромофорната система при въглеродния атом в С-4 позиция, докато при 3-заместения бензантрон е въведена посредством триазинов мост. Тези съединения са използвани при получаването на съполимери със стирен [I-1], метилметакрилат [I-2] и акриламид [I-18]. Участието на хромофорите като съполимери осигурява получаването на цветни и флуоресцентни полимерни материали. Освен това в зависимост от структурата на багрилата е установено стабилизиране или ускоряване на фотодеструкцията на полимерите. Също така са получени високомолекулни материали със сензорни свойства, при което е установено влияние на твърдата матрица върху фотофизичните им свойства.

Развитието на изследванията, свързани с разработване на интелигентни текстилни материали с оптични сензорни свойства, което е поставено в дисертационния труд [IV-1, IV-2], изискваше получаването на нови подходящо модифицирани хромофори. За целта са синтезирани различни съединения, които успешно са приложени за проследяване промяната на рН, наличието на различни метални йони [I-5] и неутрални молекули [IV-3]. За подобряване на сензорните параметри, като чувствителност и селективност са получени съединения, съдържащи един, два, три, четири и осем 1,8-нафталимидни или бензантронови фрагменти, свързани в една молекула. Това е постигнато чрез използване периферното модифициране на полиамидоамин (ПАМAM) и полипропиленамин (ППА) дендримери от различни генерации. Освен това специфичната структура на дендримерите позволява постигане на равномерно оцветяване на полиамиден [I-3, I-4] и вискозен плат [II-1] чрез метода на дисперсното багрение. Наличието на подходящи функционални групи създава възможност за възникване на водородни връзки между влакнообразуващите и звездовидните полимери.

В редица случаи, когато се налага да се постигне по-голяма устойчивост при условията на употреба, се цели ковалентно свързване между багрилото и влакното. При представените изследвания са използвани два подхода. При първия - са модифицирани молекулите на багрилото, а при втория - е модифициран самия текстилен материал. Взаимодействието на хлороацетил хлорид с 3-аминобензантрон и последващата обработка с пиридин, приложено успешно в дисертационния труд, е използвано при получаването на нови багрила, производни на еозин Y [I-18]. Първото багрило е използвано за багрение на полиамиден плат, а второто – при памучен плат. Хлороацетил хлоридът е двуфункционално съединение и притежава два различни по своята

реактивоспособност хлорни атоми. По този начин памучният плат може да бъде модифициран с него в среда на диметилформамид. Въведените ацетилхлоридни групи по-нататък лесно образуват естери и амини чрез нуклеофилни реакции на заместване съответно с алкохоли или амини. Затова, за да бъде обогатен с 1,8-нафталимидно багрило със сензорни свойства, памучен плат е модифициран с хлороацетил хлорид [II-2]. С помощта на инфрачервена спектроскопия е установена появата на нови характеристични ивици за C=O и C-O от естерната група и за групата C-Cl.

2. Повърхностно модифициране на текстилни материали (памучен или полиамиден плат) с хидрогел чрез повърхностно иницирирана фотополимеризация с видима светлина

Чрез модифициране повърхността на текстилните материали (памучен и полиамиден плат) с хидрогел са получени нови материали, използвани за пречистване на отпадъчни води, със сензорни или антимикробни свойства. Главният недостатък на хидрогелите е тяхната лоша механична здравина, затова намиране на условия, при които те да са ковалентно свързани към функционалните групи на текстилния материал би осигурило стабилност и възможност за продължителна употреба. За целта фотоинициаторът е модифициран с подходящи функционални групи, с които да образува ковалентна връзка с функционалните групи на полиамиден или памучен плат. По този начин фотоинициаторът изпълнява ролята на свързващо звено между влакнетия материал и хидрогела. Като фотоинициатор на полимеризацията е използван еозин Y, който спада към групата на ксантеновите багрила. Модифицираният с хлороацетил хлорид еозин Y е използван при багрение на полиамиден плат при pH = 4 и T = 90 °C. При багрение на памучен плат багрилото допълнително е модифицирано с пиридин и багренето е проведено по метода на извличане от водна баня в слабо алкална среда чрез добавяне на натриев ацетат.

Следващият етап при получаването на композитния материал текстил-хидрогел е обработката на обогатения в предишния етап плат с воден разтвор на мономерите (основен мономер и омрежител), в който се добавя N-метилдиетаноламин, като съинициатор на полимеризацията. Следва облъчване с видима светлина при стайна температура и въздушна среда. При използването на видима светлина за иницириране на полимеризацията, енергията на фотоните е по-малка от тази при ултравиолетовата светлина и е недостатъчна за дисоциация на връзките във фотоинициатора. Това налага използването на двумолекулна инициаторна система, при която активните центрове се получават чрез електронен трансфер, който е последван от протонен трансфер от електрон донора към възбудения фотоинициатор. Като междинен продукт се получава аминок радикал, който реагира с кислорода и потиска по този начин инхибиращото му действие. Това позволява полимеризацията да бъде проведена без използването на инертен газ при стайна температура. Установено е, че концентрацията на фотоинициатора и видът на текстилния материал влияят върху структурата и свойствата на хидрогела. При памучния материал хидрогелът се нанася като филм върху повърхността на отделните влакна, при което се запазва типичната йерархична структура, получена в резултат тъкането и производството на преждата [I-17, I-20]. Докато при полиамидния плат хидрогелът се образува в микропразнините между отделните влакна и ги слепва [II-5].

3. Равномерно разпределение на наночастици (сребърни, от цинков оксид, от железен оксид, от бариев хексаферит) върху повърхността на памучни и полиамидни влакна по методите *ex situ* и *in situ*

През последните години се развива едно ново направление в областта на текстилното облагородяване чрез прилагане на покрития, съдържащи наночастици. Известно е, че за разлика от частиците с големи размери, наночастиците притежават по-голяма повърхност и повърхностна енергия, което осигурява много добър афинитет към платовете и води до по-добра устойчивост на взаимодействието им, а съответно и на новите свойства. Подобни материали намират приложение като абсорбери на УВ лъчи, абсорбери на микровълни, за придаване на антимикробни, самопочистващи, антистатични свойства и др. Съществуват обаче и проблеми при обработката на текстилните материали с наночастици. Те са свързани с агрегирането им и с равномерното им разпределение, което влияе върху крайния ефект. Затова водеща идея при определяне условията за получаването на композитни материали наночастици-хидрогел-текстилен материал е равномерното разпределение на наночастиците в структурата на хидрогела, който да е свързан с функционалните групи на текстилните материали с ковалентна връзка. За получаването са използвани два подхода [III-1]. Единият е т.нар. метод *ex situ*, при който първо се синтезират наночастиците, след което се прилагат при обработката на текстилните материали. За да се избегне агрегирането на наночастиците е необходимо да бъдат стабилизиращи в процеса на получаването и приложението им. Друг метод, който осигурява по-равномерно разпределение на наночастиците е тяхното т.нар. *in situ* получаване и свързване към текстилната повърхност. При всички представени по-долу изследвания хидрогелът е на база акриламид и за омрежител е използван N, N'-метиленибисакриламид.

По метода *ex situ* е получен композитен материал наночастици от бариев хексаферит-хидрогел-памучен плат [I-20]. Наночастици от бариев хексаферит са синтезирани предварително чрез съутаяване на Ba^{2+} и Fe^{3+} катиони с NaOH под влиянието на мощен ултразвуков импулс. Магнитните частици са склонни към агрегиране и утаяване при разтваряне във вода, затова е използвано стабилизирането им чрез прибавяне на анионно повърхностно активно вещество. Към получения разтвор са добавени акриламид, N,N'-метиленибисакриламид и съинициатор N-метилдиетаноламин, както и триазин стилбенов оптически избелител. Разтворът се нанася върху предварително обогатения с модифициран еозин Y плат и следва облъчване с видима светлина. Получаването на композитните материали е доказано с инфрачервена спектроскопия, XRD, SEM, EDX. С помощта на колориметричен и флуоресцентен анализ е проследено набъбването на гела, изчислен е дифузионният коефициент и промяната в разпределението на наночастиците върху повърхността на влакната.

Получаването на композитен материал сребърни наночастици-хидрогел-памучен плат е проведено по метода *in situ* [I-21]. Използвана е възможността за едновременната редукция на сребърните йони и полимеризацията на хидрогела. Получени са наночастици със сферична форма и размер между 5 и 20 nm, което е установено чрез изследване на цветовите характеристики на получените материали и с помощта на SEM и TEM. В зависимост от концентрацията на сребърните йони са получени четири текстилни материали с различни цветове от жълт до тъмно кафяв.

Композитни материали на база цинково оксидни наночастици-хидрогел-памучен плат са получени по два различни метода. И при двата метода ZnO наночастици са синтезирани *in situ* чрез химична реакция във воден разтвор, при която N-метилдиетаноламин е едновременно съинициатор при фотополимеризацията и участва в реакцията на образуване на Zn(OH)₂. За превръщане на Zn(OH)₂ в ZnO, след облъчване със светлина, платовете се подлагат на термообработка при 80°C в продължение на 30 минути и при 140°C за 3 минути. Изследвано е влиянието на концентрацията на N-метилдиетаноламина върху рН на разтвора от прекурсори (мономери и Zn²⁺) и оттам върху свойствата на ZnO наночастици.

При първия метод е използван поливинилов алкохол като стабилизиращ агент, участващ в образуването на метален йон-полимерен комплекс. С помощта на ТЕМ и SAED е установено, че получените наночастици са с различна форма и размери и различни дефекти в кристалната си структура. В резултат при изследване на фотолуминесцентните свойства на получените материали се наблюдава излъчване в цялата видима област, което предизвиква усещане за бял цвят. При втория метод синтезираните наночастици от цинков оксид са с по-голяма еднородност по размер и форма, както и с по-добро разпределение върху повърхността на памучния плат. Намаление на използваната вода при обработката на плата също има своите екологични и икономически предимства. В спектрите на възбуждане на изследваните мостри най-интензивната ивица е при 320 nm, а максимума на фотолуминесценцията е при 378 nm. Изместването на фотолуминесценцията в УВ област показва, че получените частици са еднородни и по-малки по размер спрямо първия метод. Изследванията със SEM също потвърждават разликата в получените покрития в зависимост от използвания метод за модифициране. Наблюдваната морфология на покритието получено при втория метод е по-хомогенна.

Затова вторият метод за получаване на композитните материали е използван при модифицирането на полиамиден плат с хидрогел и наночастици от железен оксид или цинков оксид [II-5]. При получаване на наночастици от железен оксид е използвано напояване на плата с разтвор на Fe³⁺ (10 тегл.%) и последващо сушене. При получаване на наночастици от цинков оксид, количеството на Zn²⁺ йоните е увеличено на 30 тегл. %. С помощта на SEM е установено, че получените наночастици от цинков оксид върху повърхността на полиамидните влакна са със сферична форма, микро размери и подобна на цвете структура, а освен тях в хидрогела са включени многобройни други частици със зърнеста структура и наноразмери.

4. Получаване на нискомолекулни, влакнести и други полимерни материали със сензорни свойства за рН, за детекция на метални йони и неутрални молекули

Текстилните сензори имат огромен потенциал за приложение в медицината, спорта, информационните технологии, опазването на околната среда. За разлика от много от другите сензори тяхно предимство е, че са гъвкави и могат да бъдат постоянно носени от човек, без да му причиняват неудобство. В дисертационния труд бяха получени текстилни сензори, които променят едновременно цвета и флуоресценцията си при промяна в рН [IV-1, IV-2] и при наличие на алифатни амини [IV-3]. С ППА дендример от втора генерация, модифициран с 3-заместен бензантрон е обогатен вискозен плат и полученият хетерогенен сензор е използван за детекция на медни йони

[II-1]. Изследванията показаха, че текстилните материали са подходящ носител на индикаторни багрила, което позволява получаването на трайни във времето материали, които могат да се използват многократно, без да разрушават изследвания обект като реагират бързо на промените в околната среда.

През последните години бяха синтезирани и изследвани редица ниско и високомолекулни сензори, които проявяват висока чувствителност и селективност, в повечето случаи обаче в органични разтворители. Използването на текстилните материали като носител на цветни флуоресцентни съединения, със сензорни свойства позволява проследяването на различни замърсители и във воден разтвор. Друго тяхно предимство е характерната им структура, която дава възможност за бърз контакт с изследваните вещества.

Получени са нискомолекулни колориметрични и флуоресцентни сензори на база бис-1,8-нафталимид и ППА дендример от първа генерация с четири 1,8-нафталимидни единици. Установено е, че в резултат на специфичната си структура бис-1,8-нафталимидът е селективен флуоресцентен сензор за тривалентни метални йони дори в присъствието на двувалентни йони. В разтвор на диметилформамид той е колориметричен сензор за хидроксилни йони поради депротониране на amino групата при C-4 атом [I-5]. Това свойство е използвано след това при синтеза на ППА дендример, при който отсъства рецепторен фрагмент за детекция на метални йони. В алкална среда този дендример има червен цвят, а при добавяне на метални йони цветът му се променя до жълт. Установено е с флуоресцентен анализ, че четири метални йони координират с една дендримерна молекула [I-7].

С флуорофори, производни на 1,8-нафталимида са модифицирани ПАМAM дендримери от втора генерация. При изследване на комплексообразуването на дендримера с медни йони е установено, че при ниска концентрация в резултат на координирането във вътрешността се наблюдава 78% гасене на флуоресценцията, но при увеличаване на концентрацията на йоните флуоресцентната емисия нараства в резултат на координиране в периферията със заместителя в C-4 позиция на нафталимидните флуорофори [I-6]. Допълнителното добавяне на трифлуороцетна киселина води до многократно нарастване на флуоресцентната емисия. Ако обаче към разтвора на дендримера се добави първоначално киселина и след това - медни йони, флуоресцентната емисия намалява. Това позволява чрез вариране на условията pH на средата и концентрацията на медните йони да се контролират фотофизичните свойства на дендримера.

Синтезирани са ППА дендримери от първа и втора генерация, модифицирани с 1,8-нафталимид без заместител в C-4 позиция. Установено е, че при дендримера от първа генерация се наблюдава ексимерна флуоресценция в присъствие на метални йони, като най-добър ефект е наблюдаван при цинкови йони. За разлика от него при дендримера от втора генерация има гасене на флуоресцентната емисия и този ефект е най-добре изразен при кобалтови йони [I-8]. При модифициране на ППА дендример от първа генерация с 1,8-нафталимид, съдържащ N,N'-диметилетилокси заместител (което за първи път е осъществено в условията на ултразвуков синтез) е получен селективен сензор за Fe^{3+} със синя флуоресценция [I-11]. При изследване на ППА дендример от втора генерация, модифициран с 1,8-нафталимид, съдържащ рецепторен фрагмент на

база N-метилпиперазин е получен сензор с жълто-зелена флуоресценция, която се усилва в присъствие на метални йони [I-9]. ПАМАМ дендример от първа генерация с осем 1,8-нафталимидни флуорофори, съдържащи N,N'-диметилетилокси заместители усилва флуоресцентната си емисия в присъствието на метални йони. Спектрофотометрично е установено, че 15 метални йони координират с дендримерната молекула. За първи път е наблюдавана промяна в цвета на флуоресценцията от син в жълто зелен в присъствие на хидроксилни йони поради превръщане на амидната група в енолна [I-13].

Получените резултати показват, че фотофизичните и сензорните свойства на дендримерите зависят от вида и генерацията на дендримера, от структурата на флуорофорите, с които е модифициран и от вида на металните йони. Средата, в която се изследват сензорните молекули също оказва съществено влияние върху реакцията им. Затова интерес представляваше да се изследва имобилизирането им върху текстилни материали, с цел получаването на хетерогенни сензори и изследване влиянието на матрицата върху получените свойства. За първи път с флуоресцентни дендримери е обогатен полиамиден плат и са изследвани сензорните свойства за рН и метални йони [I-3, I-4]. Текстилният материал е използван като матрица за имобилизиране на ПАМАМ дендример от нулева и втора генерация, модифициран с 1,8-нафталимидни флуорофори, които са показали добри сензорни свойства в органични разтворители [I-10]. За отлагането на дендримерите е използвано дисперсно багрене, т.е. обработка с 0.5 тегл. % във вода. По този начин е получено равномерно оцветяване, тъй като е възможно възникване на водородни връзки между влакнообразуващите полимери и звездовидните полимери. Допълнителната обработка с метални йони повишава фотостабилността на имобилизираните дендримери, което вероятно се дължи на факта, че наличието на катионите елиминира вероятността за фотоиндуциран електронен трансфер, който води до окисление на amino групите. Най-добър ефект се наблюдава след обработка с Ni^{2+} [I-3, I-4]. Изследвани са цветовите характеристики на получените материали. Установено е, че те зависят от вида на заместителя в С-4 позиция на нафталимидния хромофор. Когато флуорофора не съдържа сензорен фрагмент, при обработката на текстилните мостри с H^+ и Cu^{2+} се наблюдава гасене на флуоресценцията [I-3]. При наличие на сензорен фрагмент (N,N-диметиламиноетиламин) и в резултат на фотоиндуциран електронен трансфер се наблюдава усилване на флуоресцентната емисия, като ефекта на изследваните метални йони е в реда: $\text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Co}^{2+}$. По този начин чрез отлагането на дендримерите върху полиамидния плат е получен хетерогенен флуоресцентен сензор за проследяване на замърсяване с метални йони [I-4].

Получено е ново водоразтворимо 1,8-нафталимидно багрило с флуоресцентни сензорни свойства за протони и метални йони (медни и цинкови) на база фотоиндуциран електронен трансфер. Установено е, че флуоресцентната му емисия значително нараства при $\text{pH} < 7$ и в присъствие на метални йони, като най-голям ефект имат медните йони и този ефект е много по-изразен в среда на ацетонитрил спрямо вода. Чрез модифициране на памучен текстилен материал с хлороацетил хлорид са въведени подходящи функционални групи, които образуват ковалентна връзка с реактивоспособната група на 1,8-нафталимидното багрило. Наблюдавано е, че

интензитетът на ивицата при 520-600 nm от отражателния спектър на текстилния материал нараства при намаляване стойностите на рН или при добавяне на медни и цинкови йони. Това означава, че след багрено на памучния плат, сензорният фрагмент в молекулата на багрилото е останал свободен. За разлика от багрилото в разтвор, имобилизираното багрилото проявява селективност към цинковите йони, което вероятно се дължи памучната матрица [I-12].

Получен е флуоресцентен рН чувствителен хидрогел върху повърхността на памучен плат [I-12]. За целта са използвани мономерите 2-аминоетилметакрилат хидрохлорид (АМХХ), омрежител N, N'-метиленбисакриламид и багрило, производно на 1,8-нафталимида, съдържащо метакрилова група. Основният като количество мономер е АМХХ. Той съдържа крайна amino група, която се протонира и депротонира в зависимост от рН на разтвора. Другият мономер, на който се дължат флуоресцентните свойства на хидрогела е багрило, производно на 1,8-нафталимида, което обаче няма сензорен фрагмент. В резултат в кисело рН положително заредените amino групи се отблъскват и гелът набъбва, интензитетът на цвета нараства, а флуоресцентната емисия намалява. В алкално рН хидрогелът се свива и цветовете и флуоресцентните характеристики обратимо се променят.

5. *In vitro* микробиологично изследване на нискомолекулни, влакнести и други полимерни материали

В последните десетилетия се наблюдава все по-голяма резистентност на микробиологичните патогени към използваните в практиката антибиотици. Затова е актуално търсенето на нови високоефективни вещества с антимикробни и противогъбични свойства. Изследваните нови съединения могат да имат различни механизми на действие. Особено внимание се обръща на разработването на разнообразни структури, които имат способността да образуват стабилни комплекси с метални йони. Освен металните комплекси, друг важен клас съединения са тези, които са носители на кватернерна amino група в структурата си. Много от неорганичните наночастици също показват добра антибактериална активност.

Установените добри сензорни свойства на 1,8-нафталиמידните производни са основание да бъдат получени и изолирани в твърдо състояние техни метални комплекси. При мономерен 1,8-нафталиמיד с рецепторен фрагмент N,N-диметилетилокси най-добри сензорни свойства се наблюдават при детекция на медни йони. Във връзка с това е изолиран и изследван медният комплекс на това съединение [I-14]. Установена е инхибиторна активност срещу всички изследвани грам-положителни, грам-отрицателни бактерии и гъбични щамове, като най-добри резултати са получени срещу *X. oryzae* и *A. johnsonii*. Подобно на мономерния нафталиמיד, получени и изследвани са медни и цинкови комплекси на ППА дендример, модифициран с 1,8-нафталиמיד [I-16]. Чрез флуоресцентна спектроскопия е установено, че два метални йони координират във вътрешността на дендримера. Получените по този начин металодендримери са ново и перспективно направление в борбата с резистентни микроорганизми срещу прилаганите в медицинската практика антибиотици. Новите метални комплекси, независимо от вида на металния йон [Cu(II) или Zn(II)] показват добра антибактериална активност срещу грам-положителните *Micrococcus luteus* и грам-отрицателните *Acinetobacter johnsonii* щамове, които са сред

патогените предизвикващи клинични инфекции, особено при пациенти с намалена имунна защита. Комплексите проявяват и добра антигъбична активност срещу *Candida lipolytica*.

За първи път са изследвани и антимикробните свойства на бензантроните багрила. Синтезиран е нов трипод на база бензантрон и неговия меден комплекс. С флуоресцентна и ЕПР спектроскопия е установено, че само един меден йон координира с молекулата на трипода. Полученият комплекс показва много добри антибактериални свойства и след отлагането си върху памучен плат. Значителното потискане в развитието на *A. Johnsonii* и *E. Coli* предполага потенциалното приложение на получения материал като антибактериална превръзка при третиране на хронични рани [I-19].

Използван е и друг механизъм за въздействие върху развитието на патогенните микроорганизми. В този случай багрилата, съдържат кватернерна амониева група. Изследвани са микробиологичните свойства на получения при разработването на дисертационния труд водоразтворим бензантрон, съдържащ кватернерна пиридинова група [II-3]. По същата методика е получен и бензантрон, съдържащ триетиламониев хлорид [I-15]. За първи път подобни съединения са включени в структурата на влакнообазуващия полимер полилактид. Установено е, че съединението съдържащо пиридинова група проявява по-добри антимикробни свойства. По този начин чрез включването на подобни багрила в структурата на полимерите се съчетават цветовия с микробиологичния ефект.

За първи път е изследвана антибактериалната активност на композитен материал наночастици от бариев хексаферит-хидрогел-памучен плат срещу грам-отрицателни бактерии *Escherichia coli* и *Pseudomonas aeruginosa* [I-20]. Получените резултати показват добър антимикробен ефект и срещу двата патогена, свързвани с инфектирани рани.

Установено е, че антибактериалната активност на композитните материали сребърни наночастици-хидрогел-памучен плат срещу *E. coli* и *A. Johnsonii* зависи от концентрацията на сребърните частици и от вида на изследваните патогени. Наблюдавана е висока активност и срещу двата щам, но пълно инхибиране е постигнато срещу *A. Johnsonii*. Това определя възможното приложение на получените материали като превръзки за рани [I-21].

Композитните материали наночастици от цинков оксид-хидрогел-памучен плат също проявяват добра инхибиторна активност срещу *A. Johnsonii* със зона на инхибиране 28 mm и 33 mm, съответващо на увеличаване количеството на наночастиците. Спрямо *Pseudomonas aeruginosa* се наблюдава по-слаба инхибиторна активност със зони на инхибиране при тестване в агарова среда, съответно 1mm и 6mm. При тестване в течна среда същите мостри водят до значително инхибиране растежа на *P. Aeruginosa*, съответно около 62% и 81% [I-17]. Следователно настъпва дифузия на наночастиците ZnO от мострите в средата. В резултат наночастиците се прикрепват към клетъчната повърхност и проникват в клетъчната мембрана, нарушавайки нейните функции, което впоследствие води до инхибиране на клетъчния растеж и в крайна сметка до клетъчна смърт.

6. Изследване на възможностите за намаляване на замърсяването и пречистване на отпадъчни води след обработка на текстилните материали

Традиционното текстилно производство консумира голямо количество труд, енергия, вода и химикали, както и замърсява околната среда, най-вече чрез получените отпадъчни води. 75% от тяхното количество се получава в резултат на процесите, свързани с предварителната подготовка на памучните изделия. Класическата технология е многоетапна и включва обезскробване, изваряване и избелване. Следват процесите багрене и облагородяване. След всеки етап се налага еднократно или многократно изплакване за премахване на използваните химикали. Това е причина за многобройни изследвания, свързани с разработване на нови технологии. Инструментът „Оценка жизнения цикъл на продукта“ е приложен, за да бъдат открити съществуващите критични точки в предварителната подготовка на памучните текстилни материали и възможностите за подобрения, с които да се намали екологичното въздействие от тази обработка. Използването на ензими по начин, който да е съобразен с изискванията на текстилното производство е перспективно от екологична и икономическа гледна точка. Провеждането на обработката в една баня води до намален разход на труд и вода. В този случай могат да бъдат приложени различни подходи. Единият е използване на комбинация от ензими, които са съвместими, т.е. активни са при сходен рН и температурен обхват и могат да действат в синергизъм. При втория - ензимите се прилагат каскадно, т.е. продуктите при реакцията на първия служат за субстрат на следващия. В този случай се държи сметка не само за условията, при които протича една реакция, но интерес представляват отпадъчните продукти, които ще са изходни суровини за следващата реакция. Трети подход, от който може да има екологични и икономически ползи, е приложим тогава когато продуктите на реакцията не могат да се използват директно в следващи реакции на обработка, но могат да се използват при получаването на други продукти. Четвърти подход – обратимо или необратимо имобилизиране на ензимите с премахването им от банята. По този начин се избягва пречещото им влияние върху следващите процеси и се създава възможност за многократното им използване, което намалява стойността на обработка. За целта могат да се използват интелигентни полимери като ензимни носители, които променят разтворимостта си при промяна на рН или температурата. По този начин ензимът, който е свързан с такъв полимер е в разтворено състояние при протичане на съответната обработка, след което се утаява и отстранява от обработващата баня.

Прилагането на ензимни обработки във всеки от етапите има различно действие върху текстилния материал спрямо класическата технология, което може да позволи промяна в последователността на етапите. Ензимната обработка влияе и върху качеството на крайното изделие. Едно от най-големите предимства в този случай е намалената деструкция на целулозата. Оттам има по-малка загуба на тегло и здравина на влакната. В добавка количеството на отстранените восъци е по-малко и в резултат има подобрен опип, което води на свой ред до намалено потребление на омекотители и препарати за немачкаемост. Подобрява се също здравината на опъване по основа и вътък с около 10-20% и се наблюдава по-малка загуба на тегло. Постигнатата степен на белота и цветови характеристики при багренето са много близки с традиционния

процес. Ползите от промяната в технологията се очаква да са по-големи от първоначалните разходи за въвеждането ѝ. Позволява получаването на Екоетикет за произвежданото изделие, което разширява многократно пазарния дял и повишава имиджа на компанията [II-4].

Отпадъчните води след багрене на текстилните материали са сериозен екологичен проблем. Например при багрене с реактивни багрила степента на фиксиране върху материала е между 50 и 90%, а отпадъчните води съдържат хидролизирало багрило и различни текстилни спомагателни средства (алкални вещества, електролити, мокрители, диспергатори и др.).

Получените нови композитни материали полиамиден плат-хидрогел-наночастици (железен оксид или цинков оксид) са изследвани като адсорбенти, катализатори и фотокатализатори при разграждане на замърсители във водата (реактивно багрило, електролит, повърхностно активни вещества) [II-5]. С помощта на SEM е наблюдавано, че при по-голямо количество на цинковите йони, използвани при синтеза на материалите се образуват многобройни наночастици със зърнеста структура, но също и йерархични структури с микроразмери и подобна на цвете структура. Тези частици притежават голяма адсорбционна способност, което е предимство при технологиите за пречистване на отпадъчни води. Установено е, че получените композитни материали комбинират адсорбционни с фотокаталитични свойства и бързо обезцветяват разтвор на реактивно багрило. Добавянето на H_2O_2 допълнително ускорява този процес. За оценка ефективността на адсорбция и за оптимален дизайн на адсорбционния и фотокаталитичен процес са направени различни кинетични и термодинамични изчисления. Те показват, че процесите са ефективни при стайна температура, но могат да бъдат ускорени с повишаване на температурата и количеството на адсорбента. Получените материали са използвани многократно, но е установено, че настъпва слабо забавяне на процеса поради ерозия на активния слой под действие на образуваните радикали. Наличието на текстилни спомагателни средства, които присъстват в реалните отпадъчни води забавят процеса на обезцветяването им.

Научни публикации

- I-1. T. Konstantinova, P. Meallier, H. Konstantinov, D. Staneva, Polym Degrad Stab 1995, 48, 161-166.
- I-2. I. Grabchev, D. Staneva, Z. Naturforschung A, 2003, 10, 558-562.
- I-3. I. Grabchev, R. Betcheva, V. Bojinov, D. Staneva, European Polymer Journal, 2004, 40, 1249-1254.
- I-4. I. Grabchev, D. Staneva, R. Betcheva, Polym Degrad Stab, 2006, 91, 2257-2264.
- I-5. D. Staneva, I. Grabchev, J-Ph Soumilion, V. Bojinov, J Photochem Photobiol A, Cheemistry, 2007, 189, 192-197.
- I-I. Grabchev, D. Staneva, V. Bojinov, R. Betcheva, V. Gregoriou Spectral investigation of coordination of cuprum cations and protons at PAMAM dendrimer peripherally modified with 1,8-naphthalimide units, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2008 70, 532-536
- I-6. I. Grabchev, P. Bosch, M. McKenna, D. Staneva, J Photochem Photobiol A, 2009, 201, 75-80.

- I-7. I. Grabchev, D. Staneva, J.-M. Chovelon, *Dyes Pigments*, 2010, 85, (3), 189-193.
- I-8. I. Grabchev, D. Staneva, S. Dumas, J-M. Chovelon, *Journal of Molecular Structure* 2011, 999, 16-21.
- I-9. I. Grabchev, D. Staneva, R. Betcheva, *Curr Med Chem.*, 2012, 19, 4976-4983.
- I-10. D. Staneva, P. Bosch, I. Grabchev, *Journal of Molecular Structure*, 2012, 1015, 1-5.
- I-11. D. Staneva, I. Grabchev, R. Betcheva, *Dyes Pigments*, 2013, 98 (1), 64-70.
- I-12. D. Staneva, P. Bosch, A.M. Asiri, L.A. Taib, I. Grabchev, *Dyes and Pigments*, 2014, 105, 114-120.
- I-13. D. Staneva, E. Vasileva-Tonkova, M.S.I. Makki, A.M. Asiri, I. Grabchev, *Journal of Molecular Structure*, 2014, 1071, 88-94.
- I-14. D. Staneva, E. Vasileva-Tonkova, M.S.I. Makki, T. R. Sobahi, R. M. Abdel-Rahman, A. M. Asiri, I. Grabchev, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 2015, 143, 44-51.
- I-15. D. Staneva, E. Vasileva-Tonkova, M. S.I. Makki, T. R. Sobahi, R. M. Abdel-Rahman, I. H. Boyaci, A. M. Asiri, I. Grabchev, *Tetrahedron*, 2015; 71(7):1080-1087.
- I-16. D. Staneva, D. Atanasova, E. Vasileva-Tonkova, V. Lukanova, I. Grabchev, *Applied Surface Science*, 2015, 345, 72–80.
- I-17. D. Staneva, I. Grabchev, P. Bosch, *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 2015, 64:16, 838-847.
- I-18. D. Staneva, I. Grabchev, E. Vasileva-Tonkova, R. Kukeva, R. Stoyanova, *Tetrahedron*, 2016, 72(19), 2440-2446
- I-19. D. Staneva, T. Koutzarova, B. Vertruyen, E. Vasileva-Tonkova, I. Grabchev, *Journal of Molecular Structure*, 2017, 1127, 74-80.
- I-20. D. Staneva, E. Vasileva-Tonkova, I. Grabchev, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 2017, 22(2), 104-114.
- II-1. Р. Бечева, Д. Станева, *Текстильът*, 2008, 3, 18-20.
- II-2. Д. Станева, Р. Бечева, М. Желева, *Текстил и облекло*, 2012, 10, 238-243.
- II-3. М. I. T. Makki, D. Staneva, Evgenia Vasileva-Tonkova, T. R. Sobahi, R. M. Abdel-Rahman, A. M. Asiri, I. Grabchev, *Biological and Chemical Sciences*, 2014, 3(3), 66-74.
- II-4. Д. Станева, Д. Андреева, Р. Бечева, *Текстил и облекло*, 2015, 1, 7-16.
- II-5. Д. Станева, Д. Атанасова, А. Шенгова, *Текстил и облекло*, 2017, 3, 68-73.
- III-1. Д. Станева, Т. Куцарова, Е. Василева-Тонкова, *Сборник научни доклади „Общотекстилна конференция’2014 „ИНОВАЦИИ В ТЕКСТИЛА И ОБЛЕКЛОТО“ – II ЧАСТ*, 2014, 356-370.
- IV-1. D. Staneva, R. Betcheva, J-M Chovelon, *J Photochem Photobiol A, Chemistry*, 2006, 183, 159.
- IV-2. D. Staneva, R. Betcheva, *Dyes Pigments*, 2007, 74, 148-153.
- IV-3. D. Staneva, R. Betcheva, J-M Chovelon, *J Appl Polymer Science*, 2007, 106, 1950-1956.