



ЗАЯВКА ЗА ПАТЕНТ  
ЗА  
ИЗОБРЕТЕНИЕ

(51) Int.Cl.

D 01 D 5/00

D 01 D 7/00 (2006.001)

(52) CPC

D 01 D 5/00 (2013.01)

D 01 D 7/00 (2013.01)

## ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(21) Заявителски № 113619

(22) Заявено на 17.11.2022

(24) Начало на действие  
на патента от:

## Приоритетни данни

(41) Публикувана заявка в  
бюлетин № на

(56) Информационни източници:

(62) рег. №

(71) Заявител(и):

ТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ-СОФИЯ,  
1000 София, бул. "Климент Охридски" № 8

(72) Изобретател(и):

Петър Дончев Динев; Диляна Николова  
Господинова; Костадин Георгиев Миланов;  
Тодорка Ганчева ВЛАДКОВА; Маргарита  
Петрова Незнакомова(74) Представител по индустриална  
собственост:Проф. Стефан Ангелов Стефанов, 1111  
София, ул. "Едисон" 47, вх.Б,ет. 5, ап. 35

(86) № на PCT заявка: PCT/BG2023/000018

(87) № и дата на PCT публикация:

(54) МЕТОД И УСТРОЙСТВО ЗА ПРОИЗВОДСТВО НА ПОЛИМЕРНИ ВЛАКНА ЧРЕЗ  
ЕЛЕКТРООВЛАКНЯВАНЕ С ДИЕЛЕКТРИЧНА БАРИЕРА

(57) Изобретението се отнася до метод за производство на полимерни влакна и нетъкана влакнеста структура чрез електроовлакняване с диелектрична бариера и променливо електрическо напрежение, изменящо се периодично по големина и/или посока, от електропроводима полимерсъдържаща течност - разтвор, емулсия или стопилка, при който в работната въздушна междина, непосредствено до противоелектрода се въвежда диелектрична бариера с дебелина от 1 до 20 mm, относителна диелектрична проникваемост от 2 до 10, специфична електрическа проводимост - над  $1 \mu\text{S/m}$  и диелектрическа якост - над 9 MV /m. Диелектричната бариера може да бъде изолационно покритие върху противоелектрода или противоелектродът може да бъде метално покритие върху диелектричната бариера. Променливото електрическо напрежение може да бъде синусоидално напрежение или еднополупериодно изправено напрежение с индустриална честота или импулс но напрежение с честота на повторение от 10 до 1000 Hz и коефициент на запълване от 10 % до 90 %.

14 претенции, 19 фигури

# МЕТОД И УСТРОЙСТВО ЗА ПРОИЗВОДСТВО НА ПОЛИМЕРНИ ВЛАКНА ЧРЕЗ ЕЛЕКТРООВЛАКНЯВАНЕ С ДИЕЛЕКТРИЧНА БАРИЕРА

## ОБЛАСТ НА ТЕХНИКАТА

Изобретението се отнася до метод за овлакняване в електрическо поле, или електроовлакняване (*Anton Formhals*, 1944: *electrostatic spinning*; *Darrell Reneker*, 1966: *electro-spinning*, *E-spinning*, *ES*), с диелектрична бариера (*dielectric barrier ES*) и високо променливо електрическо напрежение, изменящо се периодично по големина и/или посока, за производство на полимерни влакна - *нановлакна* с диаметър под 1  $\mu\text{m}$  и *микровлакна*, с диаметър под 10  $\mu\text{m}$  (по-рядко под 50  $\mu\text{m}$ ), както и за производство на нетъкани влакнести структури на тяхна основа, които могат да намерят приложение в областта на: текстила; напокомпозиционните материали; филтруването и сепарирането (въздух и вода); електрониката и фотониката - сензори, горивни клетки, соларни клетки, суперкондензатори; тъканното инженерство и регенеративната медицина, имобилизирането на ензими, диагностиката и лечението на рака, фармацевтичната индустрия - за доставянето на лекарства, превъзрочни материали, и други.

Изобретението може да намери приложение още при технологичната реализация на близки по природа технологични процеси, като: (1) Електроразпръскването (*electrospraying*); (2) Електроовлакняването в близка област (*near-field electrospinning*); (3) Електрописането (*electrospinning writing*); и (4) Електропечатането (*electrospinning printing*).

## ПРЕДШЕСТВАЩО СЪСТОЯНИЕ НА ТЕХНИКАТА

Известен е базов метод на електроовлакняване с високо постоянно напрежение (*J. F. Cooley*, *W. J. Morton*, 1902), т. нар. *иглено* или *дюзово електроовлакняване* (*needle-, orifice-, nozzle-ES*) на електропроводима полимерсъдържаща течност с електрическа проводимост над 1  $\mu\text{S/m}$ , под формата на полимерен разтвор, емулсия или стоилка, който използва характерен възел за електроовлакняване - *електроовлакнител* (*electro-spinneret, spinneret, spinner*), чийто високоволтов електрод представлява *метална капилярна тръбичка*, изпълнена с течността за електроовлакняване, при което: (1) Течността за електроовлакняване се подава принудително под налягане, с постоянен обемен дебит (или разход), през изходящ кръгъл отвор в края на капилярната тръбичка, като се използва комбинация от медицинска спринцовка и инфузионна помпа, при което медицинската спринцовка изпълнява ролята на

бутална помпа, която нагнетява течността в капилярната тръбичка, докато инфузионната помпа движи буталото на медицинската спринцовка с постоянна скорост, с което определя постоянен обем дебит на подложната на електроовлажняване течност през изходящия отвор на капилярна тръбичка; (2) Течността за електроовлажняване се поставя под висок електрически потенциал, чрез прилагането на високо постоянно електрическо напрежение (DCV) спрямо земя - от 4 kV до 30 (100) kV, директно чрез металната капилярна тръбичка, която се намира в непрекъснат контакт с течността и играе ролята на високоволтов електрод, или косвено чрез допълнителен метален проводник (тел, прът), потопен в течността за електроовлажняване; (3) Течността за електроовлажняване образува „висяща“ капка (*pendant drop*) на изходящия отвор (или в края) на капилярната тръбичка, под действие на: а) силите на повърхностно напрежение; б) адхезията към стените на капилярната тръбичка; в) теглото на течността и г) създаденото налягане при движението на буталото; (4) „Висящата“ капка придобива, под действие на електрическите сили, при достатъчно висок интензитет на електрическото поле, характерна конусовидна форма, наречена „конус на Тейлър“ (*cone of Taylor*, 1964); (5) От върха на конуса на Тейлър, в работната въздушна междина, по направление и посока на действащото електрическо поле - към противоелектрода, се изхвърля микроструя (*micro-jet, jet*) от електрически заредената течност за електроовлажняване; (6) Струята запазва устойчиво своето праволинейно движение, на разстояние от 0.5 до 5.0 mm, в т. нар. „близка област“ на електроовлажняване (*near-field electrospinning*), като непрекъснато се удължава и изтънява; (7) Струята навлиза в т. нар. „далечната област“ на електроовлажняване (*far-field electrospinning*), където губи своята устойчивост и започва да се движи хеликоидално, с непрекъснато нарастващ диаметър, като образува т. нар. *копичен хеликс*, при което се разтяга (*stretch*), удължава (*splay*) и разбива (*whipping*) на дълги или къси полимерни влакна, с диаметър до 10  $\mu\text{m}$ , като в същото време разтворителят интензивно се изпарява, докато полимерната стоилка се втвърдява, - частично или напълно, като се произвеждат полимерни влакна и се изгражда (нетъкана) влакнеста структура; (8) Полимерните влакна се отлагат върху електрически активната повърхност на заземения противоелектрод (мишена) - метален екран, плоча или въртящ се барабан, който отстои от отвора на куха игла на разстояние от 50 mm до 300 mm и играе ролята на неподвижен или движещ се колектор за произведените полимерните влакна; (9) Натрупващите се полимерни влакна, хаотично или подредено, в зависимост пространственото положение и движението на противоелектрода (колектора), произвеждат нетъкана влакнеста структура, представляваща подложка или мат от нетъкани

влакна (*non-woven fiber mat*), която играе също така ролята на „скелет“ (*scaffold*) при следващи приложения, [1, 2, 3, 4].

*Металната капилярна тръбичка* представлява полуфабрикат за производство на метални медицински игли, завършващ с кръгъл отвор, или най-често „затъпена“ медицинска куха игла (*needle, blunt needle*), чийто връх с отрязан, напречно на оста ѝ. Иглата се изработва от неръждаваща стомана (*blunt stainless steel needle*) и се характеризира със своя вътрешен диаметър (ID) - от 0,2 до 1,5 mm, или с напречния си размер (gauge, G) - от G27 (ID = 0,210 mm) до G15 (ID = 1,372 mm).

*Металната капилярна тръбичка* изпълнява две основни функции при електроовлажняването: (1) Дава възможност да се прояви свойството *капилярност* (капилярен ефект, капилярно движение) на течността за електроовлажняване, чрез ограничаване на диаметъра на стълба течност, находящ се в капилярната тръбичка, при което на изхода се създава ограничена или „несвободна“ повърхност.

По своята природа, течността за електроовлажняване представлява разтвор на високомолекулни съединения с голяма моларна маса, т. е. разтворът може да се разглежда като колоидна система, при което взаимодействието между металната капилярна тръбичка и електропроводимата течност се определя от формирането на пристепенен двоен електрически слой (*electric double layer, EDL*). Съгласно модела на *Bockris, Devanathan, Muller* (1963), движението на стълба течност в капилярната тръбичка става по: а) цилиндрична повърхност, разположена вътре в т. нар. дифузен (щернов) слой, или б) цилиндрична повърхност, която включва изцяло дифузия слой и е разположена на границата между дифузия и адсорбционния (хелмхолцов) слой, който от своя страна е неподвижно свързан с вътрешната страна на капилярната тръбичка. В резултат на това, произведената течна микроструя придобива електрически заряд, който е определящ за следващото поведение при движението ѝ в работното въздушно пространство. Известно е също така това, че електрически непроеводима течност - под  $1 \mu\text{S/m}$  и най-вече под  $10 \text{ nS/m}$ , не подлежи на електроовлажняване; (2) Осигурява голяма „концентрация“ на електрическото поле, т. е. максимално висок интензитет на електрическото поле в изходящия отвор на металната капилярна тръбичка. Така, при относително ниски постоянни напрежения, се достига критичния електрически интензитет за образуване на конуса на Тейлър и за изхвърляне на електрически заредена микроструя от течността за електроовлажняване в работното въздушно пространство. Концентрацията на

електрическото поле зависи от външния диаметър (OD) на капилярната тръбичка, който се изменя от 0,413 mm (G27) до 1,829 mm (G15).

Известно е още това, че дължината на металната капилярна тръбичка влияе съществено върху концентрацията на електрическото поле на изхода - голямата дължина на металната куха игла намалява интензитета на електрическото поле, поради което се препоръчва използването на по-къси игли [Kang и др., 2013]. Известно и широко използвано е външното електрическо изолиране на металната куха игла, за да се намали нейната електрически активна дължина [Kumar и др., 2010].

Известен е метод на *електроовлакняване с високо постоянно напрежение (DCV)*, който вместо метална куха игла използва (капилярна) метална дюза (*nozzle, orifice*), която поради малката си дължина, концентрира по-ефективно електрическото поле в изходящия отвор. Силите на капилярно действие и на адхезия към стените на капилярната тръбичка се преодоляват от силите на електрическото поле, за да се произведе необходимата за електроовлакняването микроструя. И в двата случая, микроструята се зарежда електрически от металната куха игла или от металната дюза.

Известен е метод на *електроовлакняване с високо постоянно напрежение (DCV)* или електроовлакняване от отвора, належащ се на върха на стъклена или полимерна пипета, с или без накрайник (*pipette tip-ES*), като основен елемент на електроовлакнявателя. Размерът на капилярния отвор, на стъклената пипета или на накрайника на полимерната пипета, съответства на размера на отвора на металните кухи игли и дюзи. Разликата се състои в това, че течността за електроовлакняване се поставя под висок постоянен електрически потенциал чрез допълнителен метален електрод - проводник, тел, жица, потопен вътре в течността.

По този начин, максимална концентрация на електрическото поле се постига единствено в изходящия отвор, на върха на пипетата. В действителност, електрически зареденият стълб от течност е изолиран електрически от стените на пипетата, в резултат на което електрическият ток през пипетата намалява рязко, поради намаляване на активната повърхност на високоволтовия електрод. Нещо повече, вече не съществува възможност за появата на частичен електрически разряд от върха (ръба) на кухата игла или дюза, придружаващ скрито произвеждането на микроструи за електроовлакняване.

Известен е метод на *електроовлакняване с високо постоянно напрежение (DCV)* - електроовлакняването с *изолирана метална капилярна тръбичка*, който използва електрически изолираната отвън куха игла или дюза (*insulated-needle ES; insulated-nozzle ES*), при което

високият електрически потенциал се предава на течността от допълнително потопен в нея електрод. Поведението на електрически изолираната куха игла се припокрива изцяло с поведението на стъклената пипета. Изолираната куха игла, обаче, се предпочита при индустриалните реализации на електроовлажняването.

Известен е *метод на електроовлажняване с високо постоянно напрежение (DCV)* - електроовлажняването от *единично въздушно (или газово) мехурче*, което се появява и поддържа непрекъснато на върха на метална тръбичка (*single-bubble electrospinning*) [Varabhas и др., 2009; Ren, 2010; Pringle, 2011). Течността от върха на въздушното мехурче, концентрира електрическото поле, поради голямата му кривина, при което се достига до критичния електрически интензитет на изхвърляне на микроструята по посока на противоелектрода. Образуването на микроструя от повърхността на въздушното мехурче е подобно на това от повърхността на единична „висяща“ капка. В зависимост от размера (диаметъра) на газовото мехурче, се създават условия за формирането на повече от един конус на Тейлър и за едновременното изхвърляне на повече от една струя от едно въздушно мехурче. Разбираемо, в този случай, размерът на произведените полимерни влакна е значително по-малък, поради по-малкия диаметър на конуса на Тейлър.

Описаните методи на *електроовлажняване с високо постоянно напрежение (DCV)* от „висящата“ капка от метална куха игла или метална дюза, диелектрична пипета и изолирана метална куха игла или дюза, или от единично газово мехурче върху метална куха игла, образуват заедно групата на *еднокапилярните и едноструйни методи на електроовлажняване (single-jet ES)*. За тях е характерно това, че от „ограничената“ от стените на отвора електропроводима течност, находяща се под формата на висяща капка или газово мехурче, се формира един-единствен конус на Тейлър и произвежда една-единствена струя за електроовлажняване, [1, 2, 3, 4, 5 и 6].

Така описаният еднокапилярен и едноструен метод на *електроовлажняване с високо постоянно електрическо напрежение*, се осъществява в четири етапа на формообразуване (овлажняване), които отговарят на четири ясно определени пространствени области в работното въздушно пространство, [1, 6]: (1) *Основна област (base region)*, или област на електроовлажнявателя (*spinneret region*), която обхваща изходния отвор на високоволтовия електрод, заедно с образувания се под действие на приложеното електрическо поле конус на Тейлър, при което тази област се явява източник на електрически заредена микроструя за електроовлажняване, която започва своето движение в работната въздушна междина;

(2) *Област на устойчивата праволинейна струя (straight jet region)*, или *близка област* на работната въздушна междина (*near-field region*), в която микроструята се движи към противоелектрода, по направление и посока на електрическото поле, като непрекъснато се удължава и намалява напречния си размер, но запазва направлението и посоката си на движение; (3) *Област на неустойчивата разбиваща се струя (whipping jet region)*, или *далечна област* на работната въздушна междина (*far-field region*), която се характеризира с: *първо*, неустойчивост и движение на микроструята по спирала с нарастващ диаметър, при което се произвежда коничен хеликс, *второ*, разтегляне, удължаване и разбиване на полимерната микроструя и *трето*, преход от течно към твърдо състояние на полимера и производство на множество дълги или къси влакна; (4) *Област на колектора (collector region)*, в която произведените полимерни нано- и микровлакна се отлагат хаотично или подредено върху повърхността на колектора, образувайки нетъкана влакнеста структура.

Известен е метод за *електроовлакняване с високо постоянно напрежение (DCV)* на електропроводима полимерсъдържаща течност, който използва *многоструйни електроовлакняващи системи (multiple-jet nozzle ES, multiple-jet needle ES)* и обхваща три технологични реализации, [3, 4, 5 и 6]:

(1) *Многоструйното електроовлакняване* от изходния отвор на една-единствена капиляра, при което се пораждат множество микроструи, в резултат на: (1.1) Комбинирането на голям интензитет на електрическото поле на изхода на металната куха игла с малка концентрация на полимерния разтвор; (1.2) Комбинирането на голям размер на металната куха игла (капиляра), с голям интензитет на електрическото поле, [Kong и др., 2009]; (1.3) Големият интензитет на електрическото поле в областта на колектора, също така предизвиква появата на множество микроструи, [Varesano и др., 2009]; (1.4) Добавянето на допълнителна осова компонента на електрическото поле на изхода на металната куха игла - чрез допълнителни фокусиращи електроди, които имат електрическата полярност на кухата игла, [Stankus и др., 2004; Kim и др., 2006, Kim и др., 2007]; (1.5) Използването на криволинейни противоелектроди (колкатори), които преразпределят електрическото поле на изхода от металната капиляра, [Vaseashta, 2007]; (1.6) Използването на набразден профил на отвора, в края на металната капиляра, с много върхове, който се явяват концентратори на електрическото поле (*single needle with a grooved tip electrospinning*); (1.7) Използването на надлъжно набраздена хидрофобна сърцевина от *PTFE*, монтирана вътре в металната куха игла, която намалява рязко площта на отвора и произвежда множество микроструи, [Kang и др., 2020]; (1.8) Използването

на капилярна тръбичка с поставено в нея топче (сачма), както при химикалките за писане, при което течността се изхвърля през хлабината между топчето и стената на капилярната тръбичка, под формата на множество микроструи, - производителността нараства от 10 до 12 пъти, [Zhang и др., 2018].

(2) *Многоструйното електроовлакняване* от много метални капиляри (*multiple-nozzle, multiple-pipette* или *multiple-needle electrospinning*), с една-единствена струя от всяка капиляра, при която две или повече метални капиляри се разполагат пространствено по определен начин, в една или повече равнини, [Chu и др., 2004; Zhou и др., 2009; Cabello и др., 2017]. При пространственото разположение на металните капиляри се държи сметка за: (а) взаимното електрическо влияние (отблъскване) между произведените съседни микроструи, което се отразява върху качеството на произведените полимерни влакна. (б) разпределението на интензитета на електрическото поле между отделните метални капиляри, което се оказва фактор, който ограничава съществено броя на използваните капиляри. Трапецовидната линейна конфигурация на разпределение на металните капиляри в една равнина има съществено предимство пред триъгълната и правоъгълната линейна конфигурация на разпределение, [Zhu и др., 2018].

(3) *Многоструйно електроовлакняване* с множество струи от всяка капиляра - това е електроовлакняване от множество капиляри, но при условията за произвеждане на множество струи от отвора на всяка една капиляра.

Използването на *тръбни* или *плоски порести електроовлакнителни* (*porous-tube ES; porous-flat ES*), изработени от изолационен материал, с множество капилярни отвори, вместо метални игли и дюзи, намалява максимално взаимодействието между произведените микроструи, [Teo и др., 2005; Zhou и др., 2009]. Тези методи на електроовлакняване се разглеждат като естествено развитие на електроовлакняването с пицета чрез умножаване на капилярните отвори. Вместо една пипета се използва един капилярен отвор. Умножаването на броя на капилярните отвори достига естествената си граница при електроовлакняването с въртящ се диелектричен порест цилиндър с отворени пори, [Dosunmu и др., 2006; Varabhas и др., 2008], в резултат на което производителността на електроовлакняване нараства чувствително – от 0.3 g/h до 0.5 g/h. Това важно предимство, обаче, се превръща в сериозен недостатък, когато неконтролирано и необратимо отделни пори започнат да се запушват. Вместо капилярни отвори се използват още капилярните прорези, които позволяват производителността на електроовлакняване да се увеличи съществено до 1.68 g/h, [2].



Иглените кухи електроди, както и пинетите, са подложени в много по-голяма степен на влиянието на въздушни потоци, действащи в работната въздушна междина, в сравнение с дюзовите електроди, поради голямата си дължина. Този недостатък, обаче, се превръща в предимство при *електропроденето (yarn-ES; thread-ES) с помощта на въздушен поток*, който се насочва, например, надлъжно на разположените в една линия капилярни кухи игли, за да увлече произведеното множество от дълги влакна, [Formhals, 1944]. Произвеждането обаче на прежда (*yarn; thread*) чрез електропродене, обаче, няма отношение към производството на петъкани влакнести структури (мат, скеле, скафолд).

Известен е метод на *електроовлакняване с високо постоянно електрическо напрежение (DCV)*, т. нар. *газово-, или въздушно-струйно подпомогнато електроовлакняване (electroblowing, air/gas assisted ES, air/gas enhanced ES, air/gas jet ES)*, при който газова дюза обхваща капилярната тръбичка - металната дюза или кухата игла), така че въздушният поток или струя да подпомогне изхвърлянето на микроструя от течността за електроовлакняване в работното въздушно пространство, [1, 2]. Въздушният поток действа силово върху стълба течност, в началото на неговото образуване, като го стяга и изтегля по посока на действащите електрически сили, с което подпомага формирането на тънка микроструя за електроовлакняване, [Lin и др., 2009].

Въздушно-струйното електроовлакняване увеличава рязко производителността – от 42,5 g/h до 56,7 g/h, [Sóti и др., 2015], подпомага активно формирането на микроструя от течността, поддържа цялостта и устойчивостта на произведената микроструя, насочва я активно към колектора и ускорява съществено отлагането на полимерни влакна върху повърхността на колектора. Успешно се прилага при многокапилярни електроовлакнителни, [1, 2, 6].

Едно развитие на метода на въздушно-струйно електроовлакняване е свързано с използването на допълнително завихряне на въздушната струя около капилярната дюза, което увеличава производителността и подобрява качеството на полимерните влакна. Това е т. нар. *въздушно-вихрово електроовлакняване (air vortex ES)*, [Tian и др., 2020]. Използването на въздушно-струйно електроовлакняване с горещ въздух позволява още интензивното изпаряване на разтворителя, при което влакната се отлагат „сухи“ върху колектора, намалява съществено вискозитета на полимерния разтвор и позволява производството на дълги и гладки влакна, [Ahmad и др., 2012]. Въздушната струя, съчетана с използването на високи стойности на електрическото напрежение, позволява ефективното изтегляне на микроструята от

течността, без да се образуват характерните за полимерните влакна дефекти – наниз от топчета по дължината на влакното, [Um и др., 2004; Peng и др., 2008].

Известен е също така метод на електроовлакняване с високо постоянно електрическо напрежение (DCV) - т. нар. *центрофужно* (или инерционно) електроовлакняване (*nozzle-based high speed rotary ES; centrifugal ES*), при който действието на електрическите сили се усилва от съпосочно приложените центробежни (инерционни) сили, [Liu и др., 2013]. Те подпомагат образуването, стабилизирането и насочването на произведените микроструи към колектора и подобряват качеството на произведените полимерни влакна. Капилярните тръбички се насочват пространствено по линията на действие на центробежната сила. Центрофужното електроовлакняване не само повишава производителността - до 240 g/h, [Vass и др., 2019], но позволява да бъде постигната висока степен на подреденост на произведените полимерни влакна, [Dabirian и др., 2011; Edmondson и др., 2012; Liu и др., 2013].

**Предимствата** на *многогрудното електроовлакняване* с високо постоянно електрическо напрежение, се състоят в: (1) Простотата на реализиране и управление на технологичния процес; (2) Използването на относително ниски постоянни напрежения; (3) Доброто управление на качеството на произведените влакна и на нетъканите влакнести структури; (4) Производството на композитни (многокомпонентни) влакна, кухи влакна, влакна от вида „сърцевина-обвивка“ (*core-shell*), и специфични влакнести структури.

**Основните недостатъци**, на известните многогрудни методи на електроовлакняване с високо постоянно електрическо напрежение се определят от: (1) Запушването на капилярните отвори, най-често при ниска температура на кипене на разтворителя, което се оказва „тъсно“ място при индустриализация; (2) Електрическото взаимодействие (отблъскване) на съседните микроструи, в работното въздушно пространство, което забавя процеса на електроовлакняване и влошава качеството на произведените полимерни влакна; (3) Относително малката производителност - от 0.005 g/h до 0,010 (0.030) g/h на една капиляра, което силно ограничава неговото индустриално приложение. Общата повърхнина на влакнообразуване е ограничена от броя на капилярите и техния вътрешен размер. Вътрешният размер на кухата игла или дюзата ограничава максималния размер на конуса на Гейлър, както и възможността за генериране на повече от един конус на Гейлър; (4) Необходимостта от относително голям интензитет на постоянното електрическо поле на изхода от капилярния отвор, което изисква прилагането на относително големи по стойност високи постоянни напрежения - достигат до 30 (100) kV; (5) Съществуването на риск за здравето и околната среда, определен от природата на

използваните разтворители, които се изпаряват частично или напълно при самото производство на полимерни влакна; (6) Рискът от поява на електрически разряд или късо съединение между двата електрода, който се определя преди всичко от заплата за пожар (или взрив) в съществуващата среда от пари на разтворителя.

Известни са методи на *електроовлакняване с високо постоянно електрическо напрежение (DCV)*, с неограничена или *свободна повърхност (free surface ES)*, или както още се наричат бездюзови (или безиглени) методи на електроовлакняване (*needleless ES; nozzleless ES*), които използват тънък слой от електропроводим полимерен разтвор за едновременното производство на множество конуси на Тейлър, с различен размер на основата и множество различни по размер микроструи за електроовлакняване, [Simm и др., 1979]. Нещо повече, изхвърлените електрически заредени микроструи се отблъскват, а това определя ограничение и наличие на самоорганизация на цялостния процес на електроовлакняване. Естествено, това от своя страна определя по-голямото разсейване на размера и по-ниското качество на произведените влакна, [Vahtrus и др., 2015]. Въпреки това, голямата производителност на този метод определя все по-широкото му индустриално приложение, [1, 2, 3, 4, 5 и 6].

Известни са следните методи на *електроовлакняване от свободната повърхност с високо постоянно електрическо напрежение*, които използват тънък слой от електропроводима течност върху: (1) Плоска повърхност (*flat surface ES*), [Roman и др., 2013]; (2) Цилиндричната повърхност на бавно въртящ се полутопен в течността барабан или валик (*rotating-cylinder ES; drum ES*), [Haitao и др., 2009; Jirsak и др., 2009; Niu и др., 2012]; (3) Повърхността на въртящ се полутопен тороид, [Haitao и др., 2009]; (4) Сферичната повърхност на полутопена в течността въртяща се топка или на множество от точки (*spherical ball ES*), [Miloh и др., 2009; Smit и др., 2009; Niu и др., 2012]. В последния случай се използва много по-голямата повърхност на сферата, в сравнение с цилиндъра, като производителността на една въртяща се топка достига до 1.92 g/h, [Willemse, 2013]; (5) Проводник (струна, тел) с голяма кривина на повърхността, опънат хоризонтално, който периодично се умокря от течността за овлакняване (*wire ES*), [Yalcinkaya и др., 2016]; (6) Двойка усукани проводници, разположени вертикално, по които се стича течността за електроовлакняване (*vertical twisted-wire ES*), [Holopainen и др., 2015]; (7) Бавно въртяща се, полутопена в проводящата течност, цилиндрична спирала от тел (*rotating-spiral ES*), [Niu и др., 2012; Wang и др., 2012]; (8) Бавно въртящ се полутопен в проводящата течност цилиндър от телени струни, разположени паралелно на оста на въртене (*rotating wire ES*), [Sambaer и др., 2011]; (9) Бавно въртяща се, полутопена в течността за

овлажняване, цилиндрична намотка от псизолиран проводник (*rotating ring-coil ES*); (10) Цилиндър с п-образни или г-образни телени профили, присъединени към бавно въртящ се цилиндър, така че дългата част на профила да бъде успоредна на оста на въртене, [McCarty и др., 2019]; (11) Конична кръгова намотка, разположена вертикално, с върха надолу, чийто проводник се умокря непрекъснато от стичаща се отгоре течност за електроовлажняване (*conical wire coil ES*), [Wang и др., 2009]; (12) Въртяща се правоъгълна телена рамка, която периодично се потапя в течността за електроовлажняване (*wire frame ES*), [Forward и др., 2012; Forward и др., 2013, Bhattacharyya и др., 2016].

Известни са методи на електроовлажняване от свободна повърхност с високо постоянно напрежение, които използват тънък слой от течността за електроовлажняване върху повърхности с много голяма кривина - остри ръбове и/или остриета, които концентрират електрическото поле чрез локализирането му върху ръб или остриец, което увеличава съществено неговия интензитет.

Стационарните методи на електроовлажняване с остър ръб или острие използват: (1) Шинове, излизащи над повърхността на вана с течността за електроовлажняване, [Yarin и др., 2004]; (2) Паралелни един на друг пожовидни метални електроди, излизащи над повърхността на течността, [Lukas и др., 2008]; (3) Метална купа със заострен периферен ръб, запълнена до ръба с течността, [Thoppey и др., 2011]; (4) Метален улей със заострени надлъжни ръбове, запълнен до ръба с течността, [Wei и др., 2019]; (5) Метална купа със заострени ръбове и кръгъл капак, който повтаря профила на купата, така че формира шлицов (капилярен) канал, който води до заострения ръб, като в същото време капакът възниква бързото изпаряване на разтворителя, [Xiong и др., 2021]; (6) Наклонена метална плоскост, завършваща с остър ръб, по чиято горна повърхност течността за електроовлажняване се стича гравитачно в тънък слой, (*single-plate edge ES*), [Thoppey и др., 2010]; (6) Каскадно разположени една над друга наклонени плоскости, завършващи с остър ръб, които непрекъснато се умокрят от стичащата се течност (*waterfall geometry ES*), [Thoppey и др., 2010]; (7) Хоризонтално разположена тороидална тръба с множество отвори, от които течността за електроовлажняване изтича, умокря тръбата и се събира в пръстеновидна вана под нея, [Wei и др., 2019]; (8) Стъпаловидна конична пирамида, образувана от наслагването, един над друг, на пресечени конуси с нарастващ диаметър, като всеки коничен стаж е запълнен с течността за електроовлажняване, а кръгово разположените един над друг остри ръбове формират едновременно множество микроструи (*stepped pyramid ES*), [Jiang и др., 2013; Jiang и др., 2014].

Ротационните методи на електроовлажняване с остър ръб използват: (1) Кръгово оформен остър ръб на въртящ се кух цилиндър (*centrifugal sharp-edge circular ES*), от който се формират множество от микроструи за електроовлажняване; (2) Кръгово оформения остър ръб на въртящ се кух конус (*hollow cone ES*), [Lu и др., 2010]; (3) Кръгово оформения остър ръб на въртящ се хоризонтално диск (*centrifugal-disk ES*).

Методите на електроовлажняване с остър ръб с високо постоянно електрическо напрежение, които използват повърхността на бавно въртящи се цилиндри (барабани), полутопони в течността за електроовлажняване: (1) Метален цилиндър с нарязани канали с остри ръбове, например цилиндър с нарязана резба, цилиндрично или червячно зъбно колело; (2) Метален цилиндър с множество остриета по повърхността, [Tehrani и др., 2018]; (3) Метален диск или набор от дискове със заострени ръбове по периферията, [Niu и др., 2009].

Методите на електроовлажняване с остър ръб с високо постоянно електрическо напрежение включват също така известните методи с *шлицове (slot-ES)*, [Yan и др., 2017]; *прорези (cleft-surface ES)*, [Lucas и др., 2008]; и *процени (slit-ES)*, [Sharma и др., 2012; Yan и др., 2012; Ucar и др., 2013], разположени върху повърхността на електрода, през които течността се изхвърля принудително навън под действието на приложено налягане. Използва се още допълнителното действие на центробежни сили, които подпомагат формирането на множество от микроструи за електроовлажняване под действието на приложеното електрическо поле.

Известна е група от методи на електроовлажняване с високо постоянно електрическо напрежение, която използва *моментно нарушаване на повърхността (temporary disruption ES)* на електропроводимата течност за концентриране на електрическото поле и произвеждане на множество от струи за овлажняване. Трудно е да се предизвика електроовлажняване от равна и спокойна повърхност, дори при много висок интензитет на електрическото поле. Ако обаче се използва ултразвук, който образува вълнички, разпространяващи се концентрично от центъра към периферията, то от тази повърхност вече могат да бъдат произведени множество от микроструи и да се предизвика т. нар. *ултразвуково подпомогнато електроовлажняване (ultrasonic agitation ES)*, [Niminen и др., 2018].

Значително по-широко разпространение има друг метод на електроовлажняване от *свободна повърхност* с високо постоянно и променливо електрическо напрежение - това е електроовлажняването с *разтварящи (пукващи, отварящи) се газови мехурчета (bubble-surface disruption ES; multiple-jet blown bubble ES, air-jet assisted bubble ES)*, при който въздух (или газ) се пропуска през слой от електропроводимата течност, за да образува на повърхността ѝ

множество от разпукващи се газови мехурчета, [Liu и He, 2007; Ji-Huan и др., 2008; Varabhas и др., 2009; Higham и др., 2014; Kocis и др., 2018].

Известен е метод на електроовлакняване с високо постоянно електрическо напрежение, който използва движения се *капки* от течността за овлакняване, които преминавайки през електрическо поле, се зареждат електрически, разтеглят се и придобиват нишковидна форма (*droplets ES*). Съществуват множество методи за произвеждането на самите капки, така например, използва се успешно въздушна струя, която изтегля капки от върха на една или повече капилярни игли, [Filatov и др., 2007]. Въртяща се глава, под формата на диск с остър ръб, също така формира множество от капки, които се отделят непрекъснато от периферията на диска и попаднали в електрическото поле дават началото на множество от микроструи за електроовлакняване, [Angamma и др., 2012]. Доста по-сложна по форма въртяща се глава, с профил, който включва наклонени повърхнини, образуващи каскада от остри ръбове, също така се използва при капковото електроовлакняване, [Beran и др., 2017]. Основният недостатък на капковия метод на електроовлакняване се определя от това, че капките произвеждат единствено къси полимерни вълкна.

**Предимствата** на методите на електроовлакняване от свободна повърхност с високо постоянно електрическо напрежение са следните: (1) Лесната реализация и управление; (2) Отсъстващите запушващи се отвори доказва се, че използването на капилярен отвор не е задължително за електроовлакняването, - отваря се възможност за бърза индустриализация; (3) Голяма производителност; (4) Самоорганизация на произведените струи за електроовлакняване.

**Недостатъците** на методите на електроовлакняване от свободна повърхност с високо постоянно електрическо напрежение са следните: (1) По-голямо разсейване на диаметъра на произведените полимерни влакна, в сравнение с методите от капилярен отвор; (2) Трудно поддържане на постоянни стойности на концентрацията и вискозитета на полимерния разтвор; (3) Много високи стойности на критичното електрическо напрежение на електроовлакняване, тъй като се работи с по-голям вискозитет на полимерния разтвор, поради което е необходим също така по-голям интензитет на електрическото поле, за да се произведат необходимите микроструи за овлакняване. Достига се дори до стойности на напрежението, при които се появява частичен коронен разряд. Приложеното напрежение не може да се увеличава неограничено, тъй като между високоволтовия електрод и противоелектрода (коллектора) може да се получи искрене и появата на електрическа дъга, [McCarthy и др., 2019].

Известни са методи на *електроовлакняване при високо постоянно електрическо напрежение (DCV)*, които позволяват производството на *нетъкана подредена влакнести структура* върху колектора, при следните условия, [1, 5]:

(1) Метод за производство на *подредени влакнести структури* чрез електроовлакняване с въртящ се *електропроводим цилиндричен колектор* – цилиндър, барабан или вал (*rotating cylinder collector ES, drum- или mandrel-collector ES*), който приема движещите се към него полимерни влакна и по механичен път формира подредена влакнести структура. В същото време, цилиндърът играе ролята на противоелектрод, който отвежда и неутрализира електрическия заряд на полимерните влакна. Критичната скорост на подреждане (*alignment speed*) на влакната се достига, когато линейната скорост на повърхността на въртящия се цилиндър достигне скоростта на отлагане на влакната. Тази скорост е критична, тъй като преснипаването ѝ води до механично разкъсване на полимерните влакна, което е по-силно изразено при малък диаметър на влакната. Здравината на влакната, при срещата им с колектора, има силно влияние върху този процес, поради което се налага използването на разтворители с по-ниска температура на кипене, за да се отлагат т. нар. „сухи“ влакна. Произведената устойчива микроструя също така подобрява подреждането на влакната върху цилиндъра, [Zhou и др., 2013].

(2) Метод за производство на *подредени влакнести структури* чрез електроовлакняване, който използва за колектор *непрекъсната движеща се електропроводима лента (belt collector ES)*, с фиксирани върху нея метални пластини. Лентата се движи непрекъснато върху водещи ролки и играе ролята на металния противоелектрод.

(3) Метод за производство на *подредени влакнести структури* чрез електроовлакняване, който използва за колектор *въртящ се тънък диск с плоска (rotating thin disk ES) или заострена периферия (knife-edge of rotating thin disk ES)*, която концентрира електрическото поле, действа силно и подрежда произведените влакна. [Theron и др., 2001].

(4) Метод за производство на *подредени влакнести структури* чрез електроовлакняване, който използва неподвижен колектор, съставен от *два паралелно разположени (плоски) лентови електрода (parallel conducting collector ES)*. Всеки от двата лентови електрода отстоят на еднакво разстояние от високоволтовия електрод. Лентовите електроди са заземени, или са поставени под висок отрицателен потенциал, всеки поотделно. Известно е това, че електрическото поле в междината между електродите се изкривява много силно, което от своя

страна разтегля и подрежда произведените влакна, [Li и др., 2003]. Използва се още колектор, представляващ решетка от паралелно разположени лентови електроди, [Li и др., 2004].

(5) Метод за производство на *подредени влакнести структури* чрез електроовлакняване, който използва неподвижен колектор, съставен от два паралелно разположени ножовидни електрода, заострени в горната си част, [Secasani и др., 2009]. Този колектор позволява да се произвеждат по-дебели подредени влакнести структури.

(6) Метод за производство на *подредени влакнести структури* чрез електроовлакняване, който комбинира ефекта на въртящия се цилиндричен колектор с ефекта на двата успоредни лентови проводника: (a) Въртящ се цилиндричен колектор, съставен от проводници (струни), разположени по периферията на цилиндъра, ориентирани паралелно на оста на въртене (*rotating wire drum collector ES*), [Katta и др., 2004]; (b) Въртящ се цилиндричен колектор, съставен от метални ребра, разположени надлъжно по периферията на цилиндъра, ориентирани по неговия радиус (*rotating fin collector ES*), [Afifi и др., 2009]; (c) Въртящ се диск, чиято периферия включва равномерно разположени проводящи сектори (точки) (*rotating disk with evenly spaced conductive points ES*), [Afifi и др., 2009]; (d) Пръстени от проводник, разположени на еднакво разстояние един от друг, по повърхността на въртящ се диелектричен цилиндър (*rotating ring-coil collector*); (e) Спирално навит проводник (тел) върху повърхността на диелектричен цилиндър, със стъпка, равна на междината между двата съседни проводника, (*rotating spiral collector ES*); (f) Въртящ се колектор, съставен от множество дискове, отстоящи един от друг на разстояние, равно на разстоянието между двата лентови проводника;

(7) Метод за производство на *подредени влакнести структури* чрез електроовлакняване, който използва, т. нар. *посочващи електроди* под формата на: (7.1) Ножовидни остриета - високоволтов електрод и противоелектрод, които обхващат диагонално въртящ се цилиндричен колектор, [Teo и др., 2005]; (7.2) Заземено острие-противоелектрод, разположено във вътрешността на въртящ се кух цилиндричен колектор, което създава фокус на отлагане и го измества по дължината на цилиндъра (*rotating drum with sharp pin inside collector ES*), [Lee и др., 2009]; (7.3) Заземена система от паралелни едно на друго ножовидни остриета, използвана като противоелектрод, находящ се под въртящ се диелектричен цилиндричен колектор (*rotating tube-collector with knife-edge electrodes ES*), [Teo и др., 2005].

Известен е метод за производство на полимерни влакна чрез електроовлакняване с *високо променливо напрежение (ACV)*, [7, 8], който освен всички други отбелязани предимства съобщава за съществено намаляване на т. нар. *време на релаксация (time of relaxation)*. *Времето*



на релаксация е интервал от време, което тече от момента на прилагане на електрическото напрежение до появата на една или повече микроструи за електроовлакняване. То характеризира процеса на самоорганизация, протичащ в течността под действие на приложеното външно електрическо поле. Големите времена на релаксация са характерни за електроовлакняването при постоянно електрическо напрежение от милисекунди до минути, [8]. Наблюдавано е съществено намаляване на времето на релаксация при електроовлакняване с променливо електрическо напрежение и електрически активен колектор.

Известно е това, че методите на електроовлакняване с променливо електрическо напрежение държат сметка за честотата, тъй като подвижността на йоните в проводящата течност за електроовлакняване е ограничена - те не могат да следват промяната на посоката на електрическото поле, а това се оказва определящо за електрическия заряд на произведените струи за електроовлакняване. Всеки полимерен разтвор има своя собствена *критична честота*, [Sarkar и др., 2007], като при честота по-ниска от критичната, произведената микроструя има една и съща полярност по цялата си дължина, докато при честота по-висока от критичната, струята придобива периодично редуващи се сегменти с положителен и с отрицателен заряд.

Сегментите с противоположна полярност, обаче, се привличат, поради което на определено разстояние от електроовлакнителя се образува *шлейф от влакна (fiber plume)*, който бавно се придвижва към колектора, под действие на т. нар. йонен вятър (*ionic wind*) между електродите. В този случай, шлейфът от полимерни влакна е почти електрически неутрален, което определя и неутралната роля на колектора. На практика, този колектор не определя поведението на шлейфа от влакна, което позволява да се работи дори без противоелектрод-колектор, т. е. в този случай, колекторът вече не е необходимо да бъде част от електрическата верига, [8, 9, 11, и 12].

Известни са *безколекторни методи на електроовлакняване (collectorless ES)* с високо променливо електрическо напрежение, от свободна повърхност: (1) Въртящ се вертикален цилиндър със пазбени краища по периферията и затварящ се капак, който произвежда шлейф от влакна под формата на ръкав (*corona alternating current ES*), [9]; (2) Цилиндър с диаметър 10 mm (*alternating current rod ES*), който произвежда ръкав (шлейф) от влакна, [10]; (3) Въртящ се вертикално профилиран прът с централен отвор и дюза на върха (*rod-shaped spinning-electrode alternating current ES*), който произвежда ръкав от влакна (*envelope*), който свободно се използва в следващи технологични процеси на предене, [11]; (4) Електроовлакнител с

разтварящи (пукаци) се мехурчета (*alternating current bubble ES*), [Reneker и др., 2010; Erben и др., 2020], [12].

Известен е метод на *безколекторно електроовлажняване* с високо променливо електрическо напрежение с трансцовиден профил на изменение и индустриална честота и многоструйно електроовлажняване от свободна повърхност. Електроовлажнителят представлява въртящ се двойно-коничен диск със заострена периферия. Отбелязва се, че формата (профила) на променливото напрежение влияе съществено върху ефективността на процеса - трансцовидната форма осигурява по-голяма продължителност на влакнообразуване за всеки полуцикл на напрежението и относително по-малък диаметър на произведените влакна, сравнени с променливото синусоидално напрежение при същата честота. Увеличаването на честотата на 150 Hz, също така, води до по-висока производителност на трансцовидния профил на напрежението - 6,15 g/h срещу 4,46 g/h, [8].

Тези методи на *безколекторно електроовлажняване* с високо променливо електрическо напрежение осигуряват голяма производителност и произвеждат заготовка – шлейф или ръкав от влакна, който може да се използва след това в различни процеси на предене. Производството на прежди и нишки чрез методите на *безколекторно електроовлажняване* с високо променливо електрическо напрежение, обаче, излиза извън темата за електроовлажняване с образуване на негъкана влакнеста структура.

Известен е метод на електроовлажняване с *активен електропроводим колектор* и променливо синусоидално електрическо напрежение при индустриална честота, който използва за високоволтов електрод капилярна куха игла ( $ID = 0,9 \text{ mm}$ ) и алуминиев плосък кръгъл колектор за противоелектрод, отстоящ на разстояние 150 mm. Този метод се сравнява с метод на електроовлажняване с *импулсно напрежение* с правоъгълна форма на импулсите (*pulse voltage ES*) – еднополярни импулси, чиято амплитуда се изменя между между две нива - 8 и 15 kV<sub>peak</sub>, при постоянно времетраене 5 ms и честота на повторение 20, 50 и 100 Hz. Доказана е приложимостта на импулсния метод на електроовлажняване при съпоставянето му с електроовлажняване при постоянно напрежение, при постоянен обмен дебит на течността 0,9 mL/h, [14].

Технологичните параметри на *електроовлажняване с високо променливо електрическо напрежение*, в общия случай, включват следните процесни параметри: амплитудата, честотата, характера на изменение във времето или профила на напрежението хармонично (синусоидално) напрежение, нехармонично напрежение с различен профил - триъгълен,

правоъгълен, трапецовиден. Параметрите на електроовлажняване с импулсно напрежение (*PV*) са: симетрия или асиметрия на импулсите, спрямо оста на времето, формата на импулса, честотата или периода на повторение на импулсите, времетраенето на импулса, времетраенето на паузата, и т. н.

**Задачата на изобретението** се състои в създаването на метод за производство на полимерни влакна чрез електроовлажняване с диелектрична бариера, от електропроводима полимерсъдържаща течност - разтвор, смулсия или стопилка, с високо променливо електрическо поле, изменящо се периодично по големина и/или посока във времето, създадено в междueleктродното пространство на един или повече високоволтови електроди, принадлежащи на електроовлажнявателя, и противоелектрод, наречен колектор, като в работното въздушно пространство, в непосредствена близост до противоелектрода, се разполага твърда диелектрична (изолационна) бариера, с голяма относителна диелектрична проницаемост и електрическа якост - от полимер, стъкло, керамика или кварц, която: *първо*, обособява работното въздушно пространство - между върха на високоволтовия електрод и диелектричната бариера, *второ*, изтласква променливото електрическо поле в работното въздушно пространство, като го концентрира при върха на високоволтовия електрод, *трето*, поема ролята на колектор за произведените полимерни влакна, *четвърто*, осигурява поддръждането на произведените влакна в плоска петъкана влакнеста структура.

Методът на електроовлажняване с диелектрична бариера и променливо електрическо напрежение, трябва: (1) Да се основава на използването на известните видове електроовлажняватели - едноструйни и многоструйни, статични и динамични, извършващи ротационно движение (центрофужни, инерционни), с въздушна струя, подпомагаща образуването на микроструи за електроовлажняване; (2) Да се основава на използването на познатите видове прости и съставни метални (електропроводими) противоелектроди; (3) Да осигури безопасно електроовлажняване на полимерните разтвори, смулсии и стопилки, без появата на коронен електрически разряд и късо съединение между електродите, което би създавало условия за пожар или взрив; (4) Да осигури безопасно електроовлажняване в плазмената среда на диелектричен бариерен разряд във въздух, при нормално атмосферно налягане и стайна температура; (5) Да осигури безопасно електроовлажняване от полимерни разтвори и стопилки с повишена и висока електропроводимост; (6) Да използва активен противоелектрод и да избегне образуването на характерния за електроовлажняването с

променливо електрическо напрежение (без диелектрична бариера) шлейф от полимерни влакна.

### ТЕХНИЧЕСКА СЪЩНОСТ

Задачата на изобретението се решава чрез метод за производство на полимерни (нано- и микро)влакна и на нетъкани влакнести структури на гъвкава основа, от (електро)проводима полимерсъдържаща течност - разтвор, смулсия или стоилица, чрез електроовлажняване с *променливо електрическо напрежение*, изменящо се периодично по амплитуда и/или по посока във времето, във въздух при нормално атмосферно налягане и стайна температура, при което между високоволтовия електрод на електроовлажнявателя, който се намира в електрически контакт с проводимата течност, и един заземен противоелектрод, разположен в далечната област на работното въздушно пространство, се прилага електрическо поле, изменящо се по големина и/или посока във времето, като електроовлажнявателят, който може да бъде едноструен или многоструен, статичен или да извършва ротационно работно движение, като произвежда една или множество струи, насочени по направление на електрическото поле към противоелектрода, а противоелектродът има подходяща пространствена форма и структура, остава неподвижен или се движи, за да формира неподредена, или подредена нетъкана влакнеста структура, *характеризираща с това, че по пътя на произведената от високоволтовия електрод микроструя за електроовлажняване, в далечната област на работната въздушна междина - над 50 mm, в непосредствена близост до противоелектрода, се разполага твърда диелектрична бариера, с дебелина от 1 до 20 mm, относителна диелектрична проникваемост от 2 до 10, специфична електрическа проводимост над 1  $\mu\text{S/m}$  и (ди)електрична якост над 9 MV/m,* която изтласква електрическото поле в работната въздушна междина и присема ролята на колектор за произведените полимерни влакна и образуваната нетъкана влакнеста структура.

Един вариант на метода на електроовлажняване с диелектрична бариера и променливо електрическо напрежение, се характеризира с това, че противоелектродът има форма и размери, които концентрират електрическото поле, т. е. увеличават неговия интензитет върху повърхността на диелектричната бариера.

Друг един вариант на електроовлажняването с диелектрична бариера и променливо електрическо напрежение, *се характеризира с това, че противоелектродът има формата на въртящ се метален цилиндър, чиято ос е разположена напречно на движението на микроструите за електроовлажняване, а линейната му скорост на въртене не превишава критичната скорост на отлагане на влакната върху неговата повърхност.*

Вариант на метода на електроовлажняване с диелектрична бариера и променливо електрическо напрежение, *се характеризира с това, че диелектричната бариера представлява изолационно (функционално) покритие върху електрически активната повърхност на противоелектрода.*

Друг вариант на метода на електроовлажняване с диелектрична бариера и променливо електрическо напрежение, *се характеризира с това, че противоелектродът представлява електропроводимо (метално) покритие върху диелектричната бариера и заедно с нея формира електрически изолиран колектор, върху чиято диелектрична повърхност се отлагат произведените полимерни влакна и се изгражда нетъканата влакнеста структура.*

Още един вариант на метода на електроовлажняване с диелектрична бариера и променливо електрическо напрежение, *се характеризира с това, че произведените полимерни влакна се отлагат върху неподвижна или движеща се подложка (лента), разположена преди диелектричната бариера, която приема ролята на колектор за произведените полимерни влакна и изгражданата нетъкана влакнеста структура.*

Вариант на метода за електроовлажняване с диелектрична бариера и променливо електрическо напрежение, *се характеризира с това, че високото електрическо напрежение е променливо синусоидално електрическо напрежение, което се изменя хармонично във времето с индустриална честота.*

Друг вариант на метода за електроовлажняване с диелектрична бариера и променливо електрическо напрежение, *се характеризира с това, че високото променливо електрическо напрежение е пулсиращо електрическо напрежение, което се изменя във времето под формата на периодично повтарящи се еднополярни импулси, с честота на повторение от 10 до 1000 Hz и коефициент на запълване на импулсите от 10 % до 90 %.*

Един друг вариант на метода за електроовлажняване с диелектрична бариера и променливо електрическо напрежение, *се характеризира с това, че пулсиращото електрическо напрежение е еднополупериодно изправено напрежение с индустриална честота. Появява се постоянна съставяща на изходното напрежение със стойност:  $V_{dc} = V_{av} = V_{peak}/\pi$ , където  $V_{peak}$  е максималната стойност на входното АСV- напрежение.*

Вариант на метода на електроовлажняване с диелектрична бариера и променливо електрическо напрежение, *се характеризира с това, че високоволтовият електрод се поставя под високо променливо напрежение с индустриална честота спрямо земя, а противоелектродът се поставя под високо постоянно напрежение, също спрямо земя, като амплитудата на*

променливото ( $V_{peak}$ ) напрежение с по-малка от стойността на постоянното напрежение ( $V_{DC}$ ):  $V_{peak} < V_{DC}$ , или съотношението  $V_{peak} / V_{DC} < 1$ .

Друг вариант на метода на електроовлажняване с диелектрична бариера и променливо електрическо напрежение, се характеризира с това, че между високоволтовия електрод на електроовлажителя и противоелектрода се прилага високо синусоидално променливо напрежение с индустриална честота, чиято стойност превишава първото критично напрежение на запалване на диелектричен бариерен разряд, който гори във въздух, при атмосферно налягане и стайна температура, така че електроовлажняването се извършва в кислород- и озон-съдържаща първоначална студена плазма на диелектричния бариерен разряд.

Друг вариант на метода на електроовлажняване с диелектрична бариера и променливо електрическо напрежение, се характеризира с това, че между високоволтовия електрод на електроовлажителя и противоелектрода се прилага високо синусоидално променливо напрежение с индустриална честота, чиято стойност превишава второто критично напрежение на запалване на диелектричен бариерен разряд, във въздух, при атмосферно налягане и стайна температура, така че електроовлажняването се извършва в неравновесната студена плазма на диелектричен бариерен разряд, съдържаща азотни оксиди ( $NO_x$ ).

Устройство за производство на полимерни влакна чрез електроовлажняване с диелектрична бариера и високо променливо електрическо напрежение, което се състои от източник на променливо електрическо напрежение и два електрода, като *първият* с *високоволтов електрод*, който е основен компонент на електроовлажителя и представлява капилярна метална тръбичка – куха игла от неръждаваща стомана, през която течността под формата на микроструя постъпва в работната въздушна междина, а електроовлажителят включва още медицинска спринцовка, представляваща цилиндър с движещо се плътно в него бутало, пълна с течността за електроовлажняване, към която е присъединена кухата игла, и инфузионна помпа, задвижваща буталото на спринцовката с постоянна линейна скорост, което определя постоянен дебит на течността през цилиндричния отвор в края на кухата игла, а *вторият* с заземен цилиндричен *противоелектрод*, който е разположен напречно на оста на кухата игла, *характеризиращо се с това, че* в междуелектродното пространство, напречно на оста на кухата игла, непосредствено върху активната повърхност на противоелектрода с разположена твърда диелектрична бариера, която играе ролята на неподвижен или движещ се колектор за произведените полимерни влакна и нетъкана влакнестата структура.

Устройство за производство на полимерни влакна чрез електроовлакняване с диелектрична бариера и високо променливо електрическо напрежение на електропроводима течност, *характеризиращо се с това, че електропроводимата течност за електроовлакняване, нахождаща се вътре в медицинската спринцовка, се изолира електрически от заземяния корпус на инфузионната помпа, като се поставя вътре в по-голяма по размер медицинска спринцовка, така че кухата игла на малката спринцовка да излиза през предния отвор на голямата спринцовка, а буталото на голямата спринцовка да задвижва директно буталото на малката спринцовка.*

Описаният метод за производство на полимерни влакна и на петъкани влакнести структури на тяхна основа, чрез електроовлакняване с диелектрична бариера и променливо електрическо напрежение, се отличава с подобрена технологичност, приложимост, универсалност, надеждност и безопасност. Този метод на електроовлакняване може да бъде приложен лабораторно, и индустриално, независимо от: (1) Вида на електроовлакнителя с една или много струи; (2) Вида на технологичните подходи, използвани за фокусиране и отклоняване на струите в междуселектродното пространство – електроовлакнител с въздушна струя или центробежен електроовлакнител, допълнителни електроди фокусиращи, насочващи или изтеглящи, с различна форма, разположение и източник на захранване; (3) Вида на използваните технологични подходи за подреждане на влакната върху колектора с въртящ се цилиндър, движеща се безкрайна лента, концентриране на електрическото поле между два паралелни електрода или използването на насочващи и изтеглящи електроди.

Методът за производство на полимерни влакна и на влакнести структури на тяхна основа, чрез електроовлакняване с диелектрична бариера и променливо електрическо напрежение, позволява: (1) Електроовлакняването да бъде безопасно – да не се преминава в режим на коронен електрически разряд, с опасност от пожар или взрив. Това позволява да бъдат овлакнявани полимерни разтвори с повишена електропроводимост и стопилки на електропроводими полимери; (2) Да се осъществи електроовлакняване с плазмено-химична модификация на повърхността на произведените влакна, чрез безопасно преминаване в режим на електроовлакняване с диелектричен бариерен разряд. (3) Диелектричната бариера да запази ниво си на изолация, дори при пълен електрически пробив на въздушната междина. (4) Да се работи със значително по-ниски напрежения, тъй като максимално високия интензитет на полето, в областта на капилярния отвор или на свободната повърхност на течността, се получава безопасно, при по-ниски стойности на приложеното напрежение.

Диелектричната бариера преразпределя интензитета на електричното поле в работната въздушна междина, обратно пропорционално на относителната диелектрична проникателност – *например*, за полипропиленова (PP) изолация:  $\epsilon_{r,air} \ll \epsilon_{r,PP}: 1,00059 \ll 2,1$ ; за алкално стъкло:  $\epsilon_{r,air} \ll \epsilon_{r,PP}: 1,00059 \ll [6: 8]$ , така че диелектричната бариера се разтоварва електрически, а въздухът се натоварва максимално. При относително ниско работно напрежение, интензитетът в работната област на електроотлагателя нараства много бързо, по две причини *първо*, силната неравномерност на полето на изхода от кухата игла (дюза); и *второ*, внасянето на диелектрична бариера в междуелектродното пространство. В същото време, се осъществява значително разтоварване на диелектричната бариера – интензитетът на електричното поле остава далеч от (ди)електрическата якост на изолационния материал, *например* за политетрафлуоретиленова (PTFE) изолация:  $E_{d,PTFE} (60-173) \text{ MV/m} \gg E_{d,air} 3,17 \text{ MV/m}$ . Това означава, че диелектричната бариера запазва ниво си на изолация, дори при пълен електрически пробив на въздушната междина. Процесът на електроотлагане може да бъде проведен успешно и безопасно дори в плазмата на диелектричен бариерен разряд.

Така, предложеният метод за повърхностна модификация осъществява плазмено-химично обработване на повърхността на новопроизведените полимерни влакна в плазмата на бариерен неравновесен разряд, във въздух или активен газ при стайна температура и атмосферно налягане, и позволява да се проявят нови положителни качества на произведените влакнести структури: повишена капилярната активност на произведените порести влакнести материали; повишена химическата активност на създадените върху повърхността на влакната химически активни центрове; подобряване на физико-механичните свойства, и други.

#### ОПИСАНИЕ НА ПРИЛОЖЕНИТЕ ФИГУРИ

Едно примерно изпълнение на метода и устройството за производство на полимерни влакна чрез електроотлагане с диелектрична бариера и променливо електрическо напрежение, от електропроводим полимерен разтвор, емулсия или стопилка, е представено с помощта на придружаващите описанието фигури, където:

**Фиг. 1** представя вариант на реализация на метода за електроотлагане с диелектрична бариера и променливо електрическо напрежение за производство на полимерни влакна чрез едноструйно едnodюзово електроотлагане със „затъпена“ медицинска куха игла и спринцовка, привеждана в действие от инфузионна помпа, като диелектричната бариера, разположена непосредствено пред противоелектрода, концентрира електричното поле на



върха на иглата и играе ролята на колектор за произведените полимерни влакна и изгражданата влакнеста структура;

**Фиг. 2** представя един вариант на реализация на метода от фиг. 1, с тази разлика, че се използва съставна форма на колектора, за да се произведат две струи на електроовлажняване от отвора на една-единствена куха игла, т.е. да се осъществи многоструйно електроовлажняване;

**Фиг. 3** представя друг вариант на реализация на метода за електроовлажняване с диелектрична бариера и променливо електрическо напрежение, за производство на полимерни влакна чрез многоструйно многоиглено електроовлажняване с „затъпени“ медицински кухи игли и спринцовки, привеждани в действие от една-единствена инфузионна помпа и твърда диелектрична бариера, разположена пред противоелектрода, която играе ролята на колектор за произведените влакна и петъканата влакнеста структура;

**Фиг. 4** представя един друг вариант на реализация на метода електроовлажняване с диелектрична бариера и променливо електрическо напрежение, за производство на полимерни влакна чрез многоструйно електроовлажняване от „свободната“ повърхност на бавно въртящ се барабан, полупотопен в течността за електроовлажняване, и диелектрична бариера, разположена пред плоския противоелектрод, която приема ролята на колектор за произведените влакна;

**Фиг. 5** представя вариант на реализация на метода на електроовлажняване с диелектрична бариера и променливо електрическо напрежение, за производство на полимерни влакна чрез едноструйно едноиглено електроовлажняване с куха медицинска игла и спринцовка, привеждани в действие от инфузионна помпа, и диелектрична бариера под формата на изолационно покритие върху заземения въртящ се метален барабан, като върху изолационното покритие се отлагат произведените полимерни влакна и плоска влакнеста структура;

**Фиг. 6** представя един вариант на реализация на метода на електроовлажняване с диелектрична бариера и променливо електрическо напрежение, за производство на полимерни влакна чрез едноструйно едноиглено електроовлажняване с медицинска куха игла и спринцовка, привеждани в действие от инфузионна помпа, и диелектрична бариера, върху която се движи плътна или пореста лента от изолационен материал, която изнася произведената петъкана влакнеста структура;

**Фиг. 7** представя схематично вариант на осъществяване на електрическото захранване на устройство за електроовлажняване с диелектрична бариера и високо променливо синусоидално напрежение с индустриална честота (50 Hz).

**Фиг. 8** представя *външната статична волтамперна характеристика* на процеса на електроовлажняване с диелектрична бариера и променливо синусоидално електрическо напрежение с индустриална честота, която изразява зависимостта на *средната стойност на електрическия ток от ефективната стойност на напрежението*“,  $I_{av} - \varphi(V_{rms})$ , във въздух, при нормална атмосферно налягане и околна температура. Представени са три възможни режима на електроовлажняване: *нормален* или *неплазмен (безплазмен) режим*; *плазмен режим* в кислород- и озонсъдържа плазма на диелектричен бариерен разряд; *плазмен режим* на диелектричен бариерен разряд, в среда на азотни оксиди (NO<sub>x</sub>);

**Фиг. 9** представя един друг вариант на осъществяване на електрическото захранване на устройството за електроовлажняване с диелектрична бариера и високо еднополупериодно изправено напрежение с индустриална честота 50 Hz.

**Фиг. 10** представя вариант на осъществяване на електрическото захранване на устройството за електроовлажняване с диелектрична бариера, което използва два източника на високо напрежение – *единият*, на високо променливо напрежение с индустриална честота и *другият*, на високо постоянно напрежение.

**Фиг. 11** представя преминаването на едноструйно едноиглено устройство за електроовлажняване с променливо електрическо напрежение в аварисен режим на работа, в резултат на появата на *пълзящ електрически разряд* между заземения корпус на инфузионната помпа и поставената под висок електрически потенциал течност за електроовлажняване в медицинската спринцовка.

**Фиг. 12** представя един технически подход, който осигурява сигурна изолационна преграда между поставената под високо електрическо напрежение течност в спринцовката и заземения корпус на инфузионната помпа, който тук се нарича подход „*спринцовка в спринцовка*“. Той използва по-голяма по размер спринцовка, в която се поставя малката спринцовка, съдържаща разтвора за електроовлажняване, за да се осигури необходимото ниво на електрическа изолация между проводимата течност за електроовлажняване и корпуса на инфузионната помпа;

**Фиг. 13** представя изображение с висока разделителна способност, от сканиращ електронен микроскоп (SEM), на произведената чрез електроовлажняване с диелектрична

барисра и еднополупериодно изправено напрежение с промишлена честота, влакнеста структура от 5 wt. % разтвор на колаген (тип I, от говежда кожа) в смес от два разтворителя - *хексафлуороизопропанол* (HFIP) и *тетрафлуоретилен* (TFE), в съотношение HFIP:TFE = 4:1, фиг. 13а. Омрежването на произведената влакнеста структура се осъществява в пари на *глутаров алдехид* (GTA), при атмосферно налягане и стайна температура за 24 часа. Представени са дефекти, характерни за омрежени колагенови влакнести структури, които се наблюдават в практиката, фиг. 13b: А – наниз от топчета; В – наниз от вретеновидни образувания; С – разклонения от влакното; и D – сливания на влакна.

**Фиг. 14** представя изображения на влакнести структури, с висока разделителна способност, от сканиращ електронен микроскоп (SEM), които разкриват морфологията на произведените, чрез електроовлажняване с диелектрична бариера и еднополупериодно изправено напрежение с индустриална честота (50 Hz), от 5 wt. % разтвор на колаген (тип I, от говежда кожа) в *хексафлуороизопропанол* (HFIP): *първо*, колагенова влакнеста структура, непосредствено след електроовлажняване, фиг. 14a,b; *второ*, колагенова влакнеста структура, след омрежване в пари на глутаров анхидрид (GTA), в продължение на 24 часа, при нормално атмосферно налягане и стайна температура, фиг. 14c, d.

**Фиг. 15** представя изображения на влакнести структури, с висока разделителна способност, от сканиращ електронен микроскоп (SEM), произведени чрез електроовлажняване с диелектрична бариера и еднополупериодно изправено напрежение с индустриална честота (50 Hz): *първо*, от 5 wt. % разтвор на колаген (тип I, от говежда кожа) в HFIP, с различен размер на кухата игла 19G (ID = 0.686 mm) и 18G (ID = 0.838 mm), фиг. 15a, b; *второ*, от 10 wt. % разтвор на колаген в HFIP, с размер на кухата игла 19G (ID = 0.686 mm), фиг. 15c.

**Фиг. 16** представя изображения на влакнести структури, с висока разделителна способност, от сканиращ електронен микроскоп (SEM), произведени чрез електроовлажняване с диелектрична бариера и еднополупериодно изправено напрежение с индустриална честота (50 Hz), от разтвор на колаген, модифициран с 0.8 wt. % *хиалуронова киселина* (HA/GAG), в HFIP: *първо*, след електроовлажняване, фиг. 16a, b и *второ*, след омрежване на влакнестите структури в пари на GTA, при стайна температура, за 30 часа, фиг. 16d, e.

**Фиг. 17** представя изображения на влакнести структури, с висока разделителна способност, от сканиращ електронен микроскоп (SEM), произведени чрез електроовлажняване с диелектрична бариера и еднополупериодно изправено напрежение с индустриална честота (50 Hz), от разтвор на колаген, модифициран с 0.8 wt. % *хондроитин сулфат* (CSGAG), в HFIP:

първо, непосредствено след електроовлажняване, фиг. 17а, б; второ, след последващо омрежване на електроовлажнената структура в пари на ГТА, при стайна температура, за 30 часа, фиг. 17с, д.

**Фиг. 18** представя изображения на влакнести структури, с висока разделителна способност, от сканиращ електронен микроскоп (SEM), произведени чрез електроовлажняване с диелектрична барисера и еднополупериодно изправено напрежение с индустриална честота (50 Hz), от 6 wt. % разтвори на модифициран колаген в HFIP и последващо омрежване на електроовлажнената структура в пари на ГТА, при стайна температура за 30 часа. Колагенът е модифициран с *хиалуронова киселина* (HAAGAG) и с *хондроитин сулфат* (CSGAG), внесен във вид на 0,04 wt. % разтвор на оцетна киселина: HAAGAG - 0,8 wt. % и CSGAG - 0,8 wt. %, фиг. 18а, б и с; HAAGAG - 0,8 wt. % и CSGAG - 1,6 wt. %, фиг. 18д, е.

**Фиг. 19** представя оптично-микроскопски изображения – увеличение  $\times 40$ , от оптичен микроскоп *Binocular digital microscope*, ОПТИКА (Италия), на влакнестата структура от колагенови влакна (тип 1, от говежда кожа), произведени чрез електроовлажняване с диелектрична барисера и променливо синусоидално напрежение с промишлена честота, от 5 wt. % разтвор на колаген в HFIP: първо, непосредствено след електроовлажняване, фиг. 19а; второ, след последващо омрежване на колагеновите влакна в пари на ГТА, при стайна температура, за 24 часа, Фиг. 19б.

#### ПРИМЕРИ ЗА ИЗПЪЛНЕНИЕ НА ИЗОБРЕТЕНИЕТО

Съгласно представената на **фиг. 1** технологична схема на едноструйно или многоструйно едноиглено електроовлажняване с диелектрична бариера и високо променливо напрежение с индустриална честота, електроовлажняването се осъществява по три начина, в зависимост от пространственото разположение на електрическото поле  $E$  спрямо земното ускорение  $g$ : (а) *хоризонтално*, фиг. 1а, при което действието на теглото ( $P = m \cdot g$ ) е неутрализирано, тъй като земното ускорение  $g$  е насочено напречно на електрическото поле  $E$ ; (б) *вертикално надолу*, фиг. 1б, земното ускорение  $g$  действа съпосочно на електрическото поле  $E$ , като теглото  $P$  и силата на електрическото поле  $E$  действат заедно срещу силите на повърхностно напрежение в течността за овлажняване; (с) *вертикално нагоре*, фиг. 1с, земното ускорение  $g$  действа противоположно на електрическото поле  $E$ , при което теглото  $P$  действа заедно със силите на повърхностно напрежение срещу силата на електрическото поле  $E$ . Влиянието на теглото (земното ускорение  $g$ ) върху електроовлажняването се определя от това, дали теглото  $P$  действа съпосочно или противоположно на електрическите сили, които трябва да преодолеят

повърхностното напрежение  $U$ , за да образуват един или повече Конуси на Тейлър и да започне процесът на образуване на студи и овлажняване.

Съгласно **фиг. 1а**, електроовлажняването се осъществява в междуелектродното пространство 1, на устройството за производство на полимерни влакна, и по-точно в работната въздушна междина 2, разположена между върха на високоволтовия електрод 3 и диелектричната бариера 4, която лежи непосредствено върху противоелектрода 5, електрически свързан със заземятеля 6. Електроовлажняването се осъществява изцяло в обема на работната въздушна междина 2. Високоволтовият електрод 3 принадлежи на електроовлажнявателя 7, докато диелектричната (изолационна) бариера 4 и заземяният противоелектрод 5 принадлежат на колектора 8, върху чиято повърхност се отлагат полимерните влакна 9 и се изгражда влакнестата структура 10. Противоелектродът 5 и разположената непосредствено върху него диелектрична бариера 4, образуват заедно т. нар. колектор 17 на произведените полимерни влакна 9.

Към двата електрода високоволтовия електрод 3, представляващ „затъпена“ медицинска куха игла и заземяния противоелектрод 5, се прилага нарастващо високо променливо напрежение, от източника 11, докато процесът на електроовлажняване се прояви, като *първо*, се формира на права (микро)струя 12, от течността за овлажняване 13, която изхожда от повърхността на конуса на Тейлър 14, заемащ съответната област (на конуса на Тейлър) 15, и се разпространява в т. нар. близка област 16 на работната въздушна междина 2; *второ*, правата струя 12 се удължава и изтънява под действието на електрическото поле, губи своята устойчивост, и под формата на неустойчива струя 17 започва да се движи по спирала с непрекъснато разширяващ се диаметър, в далечната област 18 на работната въздушна междина 2, след което се разпада на отделни влакна 9, които се отлагат върху диелектричната бариера 4, така че се образува влакнеста структура 10, която се отстранява непрекъснато или еднократно. Възможно е, върху диелектричната бариера 4 да се разположи допълнително подложка, непоказана на фигурата, върху която да се отлага трайно, произведената влакнеста структура 10.

Течността за електроовлажняване 13 се зарежда предварително в медицинската спринцовка 19, след като буталото 20 се изтегли назад, за да може течността за електроовлажняване 13 да навлезе и запълни цилиндъра 21. „Затъпената“ куха игла, т.е. високоволтовият електрод 3, се присъединява към пълната спринцовка 19, след което спринцовката 19 се фиксира към работния орган 22 на инфузионната помпа 23, така че буталото 20 да се премества линейно

напред от работния орган 22 на инфузионната помпа 23. По този начин, течността за електроовлажняване 13 се подава непрекъснато с постоянен обмен дебит, от спринцовката 19, през върха на кухата игла 3, в работната въздушна междина 2 за електроовлажняване, под действие на високото променливото електрическо напрежение от източника 11. „Затъпената“ куха игла 3 представлява медицинска игла от неръждаваща стомана, чийто край е отрязан под прав ъгъл спрямо оста ѝ.

„Затъпената“ куха игла 3, заедно със спринцовката 19 и инфузионната помпа 23, образуват т. нар. електроовлажнител 7. Обикновено електроовлажнителят 7, заедно с формиращия конус на Тейлър 14, се разглеждат като източник на права устойчива струя 12. Електроовлажняването се осъществява напълно в далечната област 18 на работната въздушна междина 2. Влакнестата структура 10, която се произвежда върху диелектричната бариера 4, се състои от хаотично и неопределено напрупани полимерни влакна 9.

Устройството за електроовлажняване е съставено от три основни компонента (възела): (1) Електроовлажнител 7, който формира върху върха на кухата игла 3 един или повече конуси на Тейлър 14, от които се изхвърлят една или повече прави устойчиви струи 12 по посока на противоелектрода 5, с което се поставя начало на електроовлажняването; (2) Колектор 8, съставен от диелектричната бариера 4 и заземения противоелектрод 5, който определя начина и степента на подреждане на произведените полимерни влакна 9 във влакнестата структура 10; (3) Източник на високо променливо напрежение 11, което изменя периодично във времето по големина и/или посока, с определена честота.

Диелектричната бариера 4 изтласква електрическото поле в работната въздушна междина 2 и увеличава значително интензитета на електрическото поле в края на кухата игла 3, като създава условия за проява на процеса на електроовлажняване при по-ниски стойности на приложеното променливо напрежение.

При голям интензитет на електрическото поле, максимално близък по стойност до електрическата якост на въздуха ( $E_{peak} = 3,17 \text{ MV/m}$ , при 50 Hz и стандартни условия по IEC-PAAC), от изходния отвор на кухата игла 3, могат да бъдат произведени множество струи 12, които имат за начало появилото се множество от конуси на Тейлър 14. Външен индикатор за това е появата на диелектричен барьерен разряд в края на кухата игла 3, или появяват се характерно светене и миризма на озон. Това вече е многоструйно едноиглено електроовлажняване, което има повишена производителност, спрямо разглежданото едноструйно едноиглено електроовлажняване.

Един вариант на осъществяване на метода и устройството за електроовлажняване с диелектрична бариера и променливо електрическо напрежение, показан на **фиг. 2**, се характеризира с това, че се използва съставна форма на колектора 8, за да се произведат две прави устойчиви струи 12 на електроовлажняване от една-единствена куха игла 3. Представен е процес на многоструйно едноиглено електроовлажняване, което се предизвиква от използваната форма на колектора.

Вариант на осъществяване на метода и устройството за електроовлажняване с диелектрична бариера и променливо електрическо напрежение, показан на **фиг. 3а**, се характеризира с това, че от една инфузионна помпа 23, чрез движението на работния орган 22, едновременно се захранват с течност за електроовлажняване три спринцовки - 19-1, 19-2 и 19-3, които наслагват произведените от трите неустойчиви струи 17 полимерни влакна 9, като формират по определен начин влакнестата структура 10, върху повърхността на диелектричната бариера 4. Различните форми на влакнестата структура 10 се получават в зависимост от разстоянието между трите кухи игли 3, **фиг. 3**: (1) При достатъчно голямо „критично“ разстояние между иглите 3, се образуват три отделни влакнести структури 10-1, 10-2 и 10-3, **фиг. 3б**, докато при по-малки разстояния се произвежда една обща влакнеста структура 10, образувана от припокриването на трите независими влакнести структури - 10-1, 10-2 и 10-3. Използването на много, паралелно работещи кухи игли 3 върху един колектор 8, позволява произвеждането на влакнести структури 10, с различна дебелина, форма, плътност и порестост. Не само това, използването на множество от спринцовки - 19-1, 19-2 и 19-3, заредени с различни по природа полимерни течности, позволява да се произвеждат композиционни влакнести структури 10.

Друг вариант на осъществяване на метода и устройството за многоструйно и безиглено (или бездюзово) електроовлажняване от свободна повърхност, с диелектрична бариера и високо променливо напрежение, показан на **фиг. 4**, се характеризира с това, че множеството прави струи 12 се формират от свободната повърхност на тънкия слой 24 от течността за електроовлажняване 13, която се увелича върху повърхността на въртящ се барабан 25. Въртящият се барабан 25 е потопен частично във вана 26, съдържаща течността за електроовлажняване 13, за да може при бавното въртене на барабана 25, да се поддържа непрекъснато свободната повърхност 24 на течността 13. Всяка от струите 12 има за свое начало възникнал под действието на електрическото поле конус на Тейлър, непоказан на фигурата. Корпусът на ваната 27 е изолиран спрямо заземените части 28 с твърда изолация 29,

която осигурява необходимото ниво на електрическа изолация. Високият електрически потенциал се предава на течността за електроовлажняване 13 чрез електрода 30, изолиран спрямо корпуса на ваната 27.

Един друг вариант на осъществяване на метода и устройството за едноструйно едноиглено или еднопозово електроовлажняване, с диелектрична барисера и променливо електрическо напрежение, показан на **фиг. 5**, се характеризира с това, че използва заземен въртящ се барабан-колектор 31, представляващ метален барабан 32, изпълняващ служебното предназначение на противоелектрода 5, върху който е нанесено изолационното покритие 33, изпълняващо служебното предназначение на диелектричната барисера 4, за увеличаване на степента на подреждане на произведените полимерни влакна по направление на въртене на барабана-колектор 31. Подреждането позволява подобряване на множество физико-химични свойства на произведената влакнеста структура 10. За целта барабан-колекторът 31 се върти с ъглова скорост не по-голяма от една гранична стойност, характерна за полимерния материал, над която започва появата на дефекти, в резултат от разкъсване на произведените полимерни влакна 9.

Вариантът на осъществяване на метода и устройството за едноструйно едноиглено електроовлажняване с диелектрична барисера и променливо електрическо напрежение, показан на **фиг. 6**, се характеризира с това, че произведените полимерни влакна 9 се отлагат и подреждат под формата на влакнеста структура 10 върху непрекъснатата движеща се лента 34, която с постоянна линейна скорост се пренавива от пасивната ролка 35 върху теглещата ролка 36.

Вариантът на осъществяване на електрическото захранване на устройството за електроовлажняване с диелектрична барисера и променливо синусоидално напрежение с индустриална честота, показан на **фиг. 7**, се характеризира с това, че захранващият високоволтов източник 11 се състои от следните каскадно свързани трансформатори: (1) Разделителния трансформатор -  $230/230 V_{rms}$ , 37, който разделя галванически веригата на захранващия високоволтов източник 11 от електрическата мрежа  $230 V_{rms}$ , 50 Hz; (2) Два автотрансформатора -  $220/250 V_{rms}$ , 38 и 39, за грубо и фино регулиране на високото напрежение на изхода; (3) Повишаващ трансформатор  $0,1/35 kV_{rms}$ , 40, които подава високото променливо напрежение директно върху високоволтовия електрод 3 и колектора 8, състоящ се от диелектричната барисера 4 и заземения противоелектрод 5. Изборът на подходящ



технологичен режим се извършва по показанията на високоволтовия волтметър 41, който показва избраната ефективна стойност на работното напрежение -  $V_{rms}$ ; и амперметъра 42, от магнитноелектрическата измервателна система, който е включен в диагонала на мостовата схема (схема на Грси) за изправяне на тока 43, образувана от четирите диода - Д1, Д2, Д3 и Д4, за да показва средната стойност на тока  $I_{av}$ .

Външната статична характеристика на процеса, протичащ в устройството за електроовлажняване с диелектрична бариера и променливо електрическо напрежение, показана на **фиг. 8**, е от вида „средна стойност на електрическия ток – ефективна стойност на напрежението“, или  $I_{av} - \varphi(V_{rms})$ . Тя обхваща три работни режима на електроовлажняване:

(1) Нормален (безразряден) режим на електроовлажняване 44, който се осъществява при напрежения по-малки от напрежението на горене 45 на диелектричния бариерен разряд и токове под критичния ток на запалване 46 на диелектричния бариерен разряд; (2) Плазмен (кислород- и озонсъдържащ) режим на електроовлажняване 47, поддържан от диелектричния бариерен разряд, който се осъществява при напрежения по-големи от критичното напрежение на горене 45 и токове над критичния ток на запалване 46 на диелектричния бариерен разряд; (3) Плазмен режим на електропредене 50, съдържащ азотни оксиди ( $NO_x$ ), поддържан от диелектричния бариерен разряд, при напрежения по-големи от критичното напрежение на горене 48 и токове над критичния ток на запалване 49 на диелектричния бариерен разряд.

Електроовлажняването с диелектричен бариерен разряд се характеризира с това, че се осъществява при постоянна стойност на напрежението на горене на разряда - за режима на горене 47, това е напрежението 45, докато за режима на горене 50, това е напрежението 48. Разликите между двете напрежения 45 и 51, за режима на горене 47, и между двете напрежения 48 и 52, за режима на горене 50, определят пада на напрежение върху диелектричната бариера, при запалването на диелектричния бариерен разряд, в избрания режим на горене.

Един друг вариант на осъществяване на електрическото захранване на устройството за електроовлажняване с диелектрична бариера, показан на **фиг. 9**, се характеризира с това, че върху високоволтовия електрод 3 е приложено високо пулсиращо напрежение, получено след еднополупериодно изправяне на променливото синусоидално напрежение с промишлена честота (50 Hz) от диода 53, включен към високоволтовия изход на повишаващия ( $0,1/35 \text{ kV}_{rms}$ ) трансформатор 40, а противоелектродът 5 е заземен през амперметъра 42.

Един друг вариант на осъществяване на електрическото захранване на устройството за електроовлажняване с диелектрична бариера, показан на **фиг. 10**, се характеризира с това, че високоволтовият електрод 3, е поставен под високо променливо синусоидално напрежение (*ACV*) с промишлена честота (50 Hz) от захранващия източник 54, а противоелектродът 5 е поставен под високо постоянно напрежение (*DCV*) от източника 55, така че съотношението на амплитудната стойност на променливото напрежение ( $V_{peak}$ ), спрямо стойността на постоянното напрежение ( $V_{DC}$ ), да бъде по-малко от единица:  $V_{peak}/V_{DC} < 1$ .

Преминаването на едноструйно едноиглено устройство за електроовлажняване в аварийен режим на работа е показано на **фиг. 11**, което е резултат от появата на пълзящ електрически разряд 56, по вътрешната повърхност на цилиндъра 21, който принадлежи на спринцовката 19, - между буталото 20 и заземения корпус 57 на инфузионната помпа 23. Веригата на пълзящия електрически разряд се затваря през граничната междина 58, определена от хлабината между буталото 20 и цилиндъра 21, изпълнена с проводящата течност за електроовлажняване 13, и изпълнената с течността 13 метална куха игла 3. Така, след подаването на достатъчно голямо по стойност високо напрежение, между металната куха игла 3 и корпуса 57 на инфузионната помпа 23, протича тока на повърхностния електрически разряд по вътрешната страна на цилиндъра 21, който шунтира работната междина 2, с което процесът на електроовлажняване се преустановява - преминава се в аварийен режим на работа, който се прекратява автоматично от захранващия източник 11.

Вариантът на осъществяване на метода и устройството за едноструйно едноиглено (или еднодузово) електроовлажняване с диелектрична бариера и променливо електрическо напрежение, показан на **фиг. 12**, се характеризира с това, че спринцовката 19, изпълнена с проводимата течност за електроовлажняване 13, е поставена във вътрешността на по-голяма по размер спринцовка 59, така че кухата игла 3 да се подава навън през предната част на спринцовката 59. По този начин са създадени условия за предотвратяване на появата на пълзящ електрически разряд: *първо*, удължен е многократно пътят на пропълзяване; *второ*, корпусът на спринцовка 59 е от полипропилен (PP), който е добър изолатор. Течността за електроовлажняване 13 излиза под налягане през предния отвор на кухата игла 3, което се поражда от движението на работния орган 22 на инфузионната помпа 23. Работният орган 22 действа силово върху буталото 60 на голямата спринцовка 59 и го задвижва, което от своя страна предава движението върху буталото 20 на малката спринцовка 19, в резултат, на което течността 13 изтича от предния отвор (край) на кухата игла 3.

Изображение с висока разделителна способност, от сканиращ електронен микроскоп (SEM), на произведената чрез електроовлакняване с диелектрична барьера и еднополупериодно изправено напрежение с промишлена честота влакнеста структура от 5 wt. % разтвор на колаген (тип 1, от говежда кожа) в смес от двата разтворителя - *хексафлуороизопропанол (HFIP)* и *тетрафлуоретилен (TFE)*, в съотношение  $HFIP:TFE = 4:1$ , е представено на **Фиг. 13а**. Омрежването на произведената влакнеста структура е осъществено в пари на *глутаров алдехид (GTA)*, за 24 часа, при стайна температура. Представени са характерни дефекти на произведените омрежени колагенови влакна, които се наблюдават в практиката, **фиг. 13б**: (А) Наниз от сферични образувания (топчета); (В) Наниз от вретеновидни образувания; (С) Разклонения, излизани от влакното; (D) Сливане на две влакна. Проведени са скринингови изследвания, при съотношения на разтворителите ( $HFIP:TFE$ ): 4:1, 1:1 и 1:4, но се представя само едно изображение ( $HFIP:TFE = 4:1$ ), тъй като наблюдаваните дефекти на успешно произведените дълги колагенови влакна са характерни за трите случая.

Представени са изображения с висока разделителна способност, **фиг. 14**, от сканиращ електронен микроскоп (SEM), които разкриват морфологията на произведените чрез електроовлакняване с диелектрична барьера и еднополупериодно изправено напрежение с промишлена честота, влакнести структури, от 5 wt. % разтвор на колаген (тип 1, от говежда кожа) в *HFIP*: *първо*, на колагенова влакнеста структура, непосредствено след произвеждането ѝ, при малко (а) и голямо увеличение (b); *второ*, на колагенова влакнеста структура, след омрежването ѝ в пари на *GTA*, в продължение на 24 часа, при малко (c) и голямо увеличение (d). Електроовлакняването се осъществява успешно - получените колагенови влакна са дълги, фини и без дефекти. При по-голямо увеличение, **фиг. 13b**, се вижда, че това са наноразмерни влакна. Колагеновите влакна са гладки, без грапави участъци, **фиг. 13c** и **d**. След омрежването на получените влакнести структури, **фиг. 13c** и **d**, се наблюдава известно сливане и групиране на колагеновите влакна - не се наблюдава, обаче, образуването на дефекти по влакната, като наниз от топчета и пукнатини.

Представени са още изображения на влакнести структури с висока разделителна способност, от сканиращ електронен микроскоп (SEM), произведени чрез електроовлакняване с диелектрична барьера и еднополупериодно изправено напрежение с промишлена честота, **фиг. 15**, от 5 wt. % разтвор на колаген (тип 1, от говежда кожа), в *HFIP*, с различен размер на кухата игла: 19G (вътрешен диаметър ID = 0.686 mm), **фиг. 15a**, и 18G (вътрешен диаметър ID = 0.838 mm), **фиг. 15b**; от 10 wt. % разтвор на колаген в *HFIP*, с размер на кухата игла 19G

(вътрешен диаметър ID = 0.686 mm), фиг. 15c. Произведените наповлакна са с диаметър, който се изменя в широки граници от 40 до 320 nm.

Илюстрира се влиянието на размера на кухата игла върху морфологията на произведените влакнести структури, при една и съща концентрация на колагена в разтвора – 5 wt. %, фиг. 15a и b: веднага се забелязва това, че влакната, произведени с по-малкия размер на иглата 18G, т.е. с по-големия ID, са видимо по-фини, но имат множество дефекти, под формата на наниз от топчета, фиг. 15b.

Илюстрира се още влиянието на концентрация на колагена в разтвора – 5 wt. % и 10 wt. %, върху морфологията на произведените влакнести структури, при един и същ вътрешен размер на иглата (19G): по-голямата концентрация на колагена 10 wt. % в разтвора води, до появата на множество разклонения и сливания на влакната, както, макар и рядко, до образуването на множество дефекти върху влакната - под формата на наниз от топчета, фиг. 15c.

Представени са още изображения на влакнести структури с висока разделителна способност, от сканиращ електронен микроскоп (*SEM*), на влакнести структури, произведени чрез електроовлакняване с диелектрична бариера и еднополупериодно изправено напрежение с промишлена честота, от 5 wt. % разтвор на колаген (тип 1, от говежда кожа) в *HFIP*, като колагенът е модифициран с еднакво количество *хиауронова киселина (HA/GAG)* - 0.8 wt. %, **фиг. 16:** след електроовлакняване, фиг. 16a,b; и след омрежване в пари на *GTA*, при стайна температура, за 30 часа, фиг. 16c,d. Илюстрира се доброто овлакняване на модифицирания с *HA/GAG* колаген, но и появата на множество дефекти по влакната – разклонения, а на места образуването на възли и топчета. При по-голямо увеличение, разклоненията и сливанията на влакната стават по-добре видими.

Представени са изображения на влакнести структури, с висока разделителна способност, от сканиращ електронен микроскоп (*SEM*), произведени чрез електроовлакняване с диелектрична бариера и еднополупериодно изправено напрежение с индустриална честота, от разтвор на модифициран колаген в *HFIP*, като колагенът е модифициран с *хондроитин сулфат (CSGAG)*, в количество 0.8 wt. %, внесен във вид на 0.04 wt. % разтвор на оцетна киселина, **фиг. 17:** първо, непосредствено след електроовлакняване, фиг. 17a,b; второ, след последващо омрежване на електроовлакнената структура в пари на *GTA*, при стайна температура, за 30 часа, фиг. 17c,d. Илюстрира се доброто електроовлакняване на модифицирания с *CSGAG* колаген, както и появата на множество дефекти по колагеновите влакна – множество

разклонения, а на места – образуването на възли и топчета. При по-голямо увеличение, разклоненията и сливанията на влакната стават по-добре видими.

Представени са изображения на влакнести структури, с висока разделителна способност, от сканиращ електронен микроскоп (*SEM*), произведени чрез електроовлакняване с диелектрична бариера и еднополупериодно изправено напрежение с индустриална честота, от 6 wt. % разтвори на модифициран колаген в *HFIP* и последващо омрежване на електроовлакнената структура в пари на *GTA*, при стайна температура, за 30 часа; колагенът е модифициран с *хиалуронова киселина (HAGAG)* и с *хондроитин сулфат (CSGAG)*, внесен във вид на 0,04 wt. % разтвор на оцетна киселина, **фиг. 18: HAGAG - 0,8 wt. % и CSGAG - 0,8 wt. %**, Фиг. 18a,b,c; *HAGAG - 0,8 wt. % и CSGAG – 1,6 wt. %*, фиг. 18d, e. Илюстрира се успешното електроовлакняване на модифицирания колаген, но с наличието на множество дефекти – разклонения и множество топчета по влакната. При по-голямо увеличение се забелязват и характерни сливания.

Представени са оптично-микроскопски изображения увеличение x 40, от оптичен микроскоп *Binocular digital microscope*, ОПТИКА (Италия), на произведената влакнеста структура от колагенови влакна (тип 1, от говежда кожа), произведени чрез електроовлакняване с диелектрична бариера, при променливо синусоидално напрежение с промишлена честота, от 5 wt. % разтвор на колагена в *HFIP*, **фиг. 19: първо**, непосредствено след електроовлакняване, фиг. 19a; и **второ**, след последващо омрежване на колагеновите влакна в пари на *GTA*, при стайна температура, за 24 часа. Фиг. 19b. Колагеновите влакна са податливи на електроовлакняване в променливо синусоидално електрическо поле с индустриална честота, при наличието на диелектрична бариера. Преди омрежване, колагеновите влакна са хаотично разположени във влакнестата структура. След омрежването, обаче, колагеновите влакна се групират, като се забелязва формирането на множество възли, разпределени в полето на изображението.

### **ПРИМЕРИ ЗА ИЗПЪЛНЕНИЕ**

**Изобретението се илюстрира** със следните примери, които не ограничават по никакъв начин възможните му приложения и използването на други варианти на изпълнение на метода и устройството за електроовлакняване с диелектрична бариера при променливо електрическо напрежение.

**Пример 1.** Произвежда се нетъкана влакнеста структура от нановлакна, чрез електроовлакняване с диелектрична бариера и еднополупериодно изправено напрежение с

промишлена честота, от разтвор на колаген и последващо омрежване на произведените колагенови влакна, за да придобият своите експлоатационни свойства.

Технологията на електроовлакняване от полимерен разтвор включва три етапа на осъществяване: (1) Избор на разтворител и приготвяне на колагеновия разтвор; (2) Електроовлакняване на колагеновия разтвор; (3) Омрежване на произведената влакнеста структура (скеле, мат, скафолд), в пари на омрежващ агент, при стайна температура, за определено технологично време.

Използвани са следните изходни материали: (1) Колаген: тип 1, от говежда кожа: *Collapro Bovine Premium* на Hulsh Protein Technologies, Нидерландия; (2) Разтворител: (1,1,1,3,3,3-хексафлуоро-2-пропанол или *хексафлуороизопропанол* (hexafluoroisopropanol,  $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ , HFIP), 99 +%, на Alfa Aesar, Германия, CAS RN 920-66-1, молна маса: 168.038 g/mol, плътност: 1,596 g/mL, точка на кипене: + 58,2 °C; (3) Омрежващ агент: 50 % воден разтвор на *глутаров алдехид* (*glutaraldehyde*,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ , G1A), на Alfa Aesar, Германия, CAS RN 111-30-8, моларна маса: 100,117 g/mol, плътност: 1,06 g/mL, точка на кипене: + 187 °C.

Четири са определящите фактори за избор на разтворителя: относителната диелектрична проницаемост, електропроводимостта, летливостта и повърхностното напрежение на разтворителя. Освен това, изборът на хексафлуороизопропанола за разтворител на колагена се основава, преди всичко на съществуващи успешни практики, [14, 15 и 16].

Допълнително са проведени скринингови експерименти по електроовлакняване от разтвори на следните два известни разтворителя *хексафлуороизопропанол* и *тетрафлуоретилен* (*tetrafluoroethylene*,  $\text{C}_2\text{F}_4$ , TFE), CAS NR 116-14-3, молна маса: 100,02 g/mol, плътност 1,519 g/cm<sup>3</sup>, точка на кипене: -76,3 °C), в съотношения 1:4; 1:1 и 4:1. Получават се много по-фини влакна от тези с хексафлуороизопропанол, сравнение на фиг. 13 (при отношение HFIP:TFE 4:1) и фиг. 14a (HFIP), но с множество дефекти във вид на „паниз“ от топчеста. Ето защо, смесите от двата разтворителя, в трите избрани съотношения, се оказват неподходящи, тъй като се произвеждат фини дълги влакна, но с множество дефекти. Така, въз основа на тези изследвания, се избира за разтворител на колагена *хексафлуороизопропанол*.

Приготвени са следните колагенови разтвори за електроовлакняване, с концентрация 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 и 12 wt. % колаген в хексафлуороизопропанол. Претегленото количество колаген се залива с разтворителя, изчаква се 24 h за набъбването на колагена, след което разтворът се разбърква и хомогенизира интензивно с лабораторна клатачна машина.

Електроовлажняването се осъществява при високо еднополупериодно изправено напрежение с промишлена честота 50 Hz, което се изменя асиметрично и пулсиращо във времето, т.е. получено е след еднопътно изправяне на входното синусоидално напрежение с индустриална честота, фиг. 9, което има ефективна стойност  $V_{rms} = 230$  V.

Измерват се: (а) Ефективната стойност на напрежението  $V_{rms}$ , на изхода на повишаващия трансформатор 40, с волтметъра 41, от кондензивната измервателна система; (б) Средната стойност на еднополупериодно изправения ток  $I_{av}$ , измервана от амперметъра 42, от магнитноелектрическата измервателна система. По този начин се избира работната точка на електроовлажняване от външната статична характеристика  $I_{av} = \varphi(V_{rms})$  на устройството за електроовлажняване. Работи се със стойности на напрежението  $V_{rms}$  под критичното напрежение 45, характеризиращо прехода към режим на диелектрически бариерен разряд, т.е. в първата област 44 на електроовлажняване - без бариерен електрически разряд, фиг. 8.

Предварителни експериментални изследвания показват, че трябва да се използва метода „спринцовка в спринцовка“, фиг. 12, за да се осигури достатъчно добра изолация между течността за електроовлажняване 13, намираща се под напрежение спрямо земя, и заземения корпус на инфузионната помпа 57. Индикатор е появата на видим пълзящ електрически разряд 56, който започва от течността 13, през хлабината 58, находяща се между буталото 20 и цилиндъра 21 на спринцовката 19, по вътрешната повърхност на цилиндъра 21 до заземения корпус на инфузионната помпа 57, фиг. 11

Електроовлажняването започва, след като малката медицинска спринцовка 19, от 1 ml., изработена от полипропилен (PP), се напълни с течността за електроовлажняване 13 – разтвор на колаген в разтворителя HFIP, чрез изтегляне на буталото 20 назад, фиг. 12. След това кухата игла 3 се присъединява към малката спринцовка 19 и така се зарежда в голямата спринцовка (PP) 59, от 5 ml., при извадено бутало 60. След това, буталото 60 затваря спринцовката 59, така че неговото движение вече може да се предава директно върху буталото 20 на малката спринцовка 19. От своя страна, голямата спринцовка 59 се зарежда в инфузионната помпа 23, така че постъпателното движение на работния орган 22 се предава на буталото 20, чрез буталото 60. Така, инфузионната помпа 23 осигурява постоянен дебит на течността за електроовлажняване 13 през отвора на върха на металната куха игла 3, фиг. 12. Устройството за електроовлажняване е готово за работа.

Електроовлажняването започва веднага, след подаване на еднополупериодно изправено напрежение с честота 50 Hz, директно между кухата игла 3 и заземения електрод 5, а процесът

на електроовлажняване се осъществява в работното въздушно пространство 2, между кухата игла 3 и диелектричната барисра 4, фиг. 12. Дебелината на диелектричната барисра от политетрафлуоретилен (PTFE) е 2 mm.

Податливостта на колагеновия разтвор на електроовлажняване се изследва в следните интервали на изменение на процесните параметри: (1) *Работна въздушна междина* –  $\delta \in [100; 300]$  mm; (2) *Напрежение на електроовлажняване* – ефективна стойност:  $V_{rms} \in [10; 30]$  kV<sub>rms</sub>; (3) *Обеман дебит* (или разход) на колагеновия разтвор –  $Q \in [1; 100]$   $\mu$ L/min; (4) *Вътрешен диаметър* (ID) и *размер на кухата игла* – ID  $\in [0,413 \pm 0,019; 0,838 \pm 0,038]$  mm, [G22 ÷ G18].

Установява се следното, в зависимост от концентрацията на колагена в разтвора за електроовлажняване: (1) Колагеновият разтвор е податлив на електроовлажняване при концентрации на колагена от 5 wt. % до 10 wt. % - получават се дълги бездефектни колагенови влакна 9, които се отлагат върху диелектричната барисра 4. (2) При концентрация на колагена 4 wt. % се получават къси колагенови влакна 9, които трудно достигат колектора 8 – просто летят из въздуха. (3) При концентрация 3 wt. % вече не се наблюдава електроовлажняване - осъществява се електроразпръскване. (4) При високи стойности на концентрацията на колаген 11 wt. % и 12 wt. %, иглата се запушва, поради което е невъзможно да се осъществи електроовлажняване на полимерния разтвор.

Най-добри резултати се постигат при: (1) *Работна въздушна междина* –  $\delta = 180$  mm; (2) *Напрежение на електроовлажняване* -  $V_{rms} = 25$  kV<sub>rms</sub>; (3) *Обеман дебит* (или разход) на колагеновия разтвор –  $Q = 60$   $\mu$ L/min; (4) *Вътрешен диаметър* (ID) и *размер на кухата игла* – ID = 0,686 mm (G19). Производителността на това едноструйно едноиглено електроовлажняване е  $Q = 60$   $\mu$ L/min = 3,6 mL/h = 0,0036 L/h.

Морфологията на влакната е изследвана със сканиращ електронен микроскоп SEM-FIB Tescan Tuga I XMU (Чехия). Представени са SEM- изображения, с висока разделителна способност, на колагенови влакна (структури), произведени чрез електроовлажняване с диелектрична барисра, при еднополупериодно изправено напрежение с промишлена честота, и концентрация на колагена 5 wt. %, - непосредствено след електроовлажняване и след омрежване в пари на глутаров анхидрид, при стайна температура за 24 часа. Произведените колагенови влакна са дълги, гладки и без дефекти, фиг. 14a, b. Диаметърът на произведените влакна е в наноразмерната област, фиг. 14b. Едва след омрежването на влакнестите структури се наблюдава сливане и групиране на влакната, но не се наблюдават дефекти фиг. 14c, d. След



омрежването, сливането и групирането на влакната се увеличават размера на получените повообразувания, фиг. 14d.

Нановлакната, получени чрез електроовлажняване, обикновено са монолитни с цилиндрична форма, дори когато се наслагват вече „сухи“. Често, обаче, се наблюдават влакна с дефекти: тип „топче“ (А), „вретено“ (В), „разклонение“ (С) или „сливане“ (D). Разклонения, започващи от влакното, се образуват при натрупването на много електрически товари върху него. Приема се, че когато полимерното влакно достигне мокро до колектора се образуват лентовидни влакна, както и сливане между влакната в точките на контакт, фиг. 14b.

Илюстрирано е влиянието на концентрацията на колагена – 5 wt. % и 10 wt. %, в разтвор на HFIP, при един и същ размер на иглата (19G): при концентрация на колагена 10 wt. % се наблюдава появата на дефекти върху отделни влакна - под формата на „нанизани“ топчета (с), фиг. 15c. Най-ефективният концентрационен интервал на електроовлажняване на колагена остава от 5 до 6 wt. % в разтвор на HFIP.

При една и съща концентрация на колагена – 5 wt. %, влакната, произведени с по-малък размер на иглата (18G), или по-голям вътрешен диаметър ID = 0,838 mm, са видимо по-фини, но се появяват отделни дефектни влакна с множество топчета, фиг. 15c.

**Пример 2.** Колагеновите влакна и влакнести структури могат да се модифицират чрез добавяне на различни полимери към колагена, като хидроксиапатит, хиалуронова киселина, хондроитин сулфат, и т.н., [14, 15 и 16].

Предприемат се експериментални изследвания за електроовлажняване на разтвори на колаген (тип I, говежда кожа) в HFIP, при условията на пример 1, като се осъществява опит за модифициране на колагена с два гликозаминогликани (GAG): *хондроитин сулфат* (CSGAG) и *хиалуронова киселина* (HAAGAG). Колагенът, заедно с избраните GAG, се разтваря в HFIP, за 24 часа, след което се разбърква и хомогенизира, за да се подложи на електроовлажняване под формата на 6 wt. % разтвор, съгласно метода, описан в пример 1.

Проведени са скринингови изследвания, като избраните GAG се използват самостоятелно: HAAGAG – в 0.8 wt. %; CSGAG – в 0.8 и 1.6 wt. %; и съвместно: HAAGAG в 0.8 wt. % и CSGAG - 0.8 wt. %; и HAAGAG в 0.8 wt. % и CSGAG - 1,6 wt. %. Електроовлажнената структура се омрежва в пари на *глутаров анхидрид* (GTA), при стайна температура за 30 часа

Електроовлажняването се осъществява при най-добрите условия от пример 1.

Представени са изображения на влакнести структури, с висока разделителна способност от сканиращ електронен микроскоп - SEM-FIB Tescan Lyra I XMU, Чехия, разкриващи

морфологията на влакната, произведени чрез електроовлакняване с диелектрична бариера, при еднополупериодно изправено напрежение с индустриална честота (50 Hz):

На изображенията, с висока разделителна способност, от сканиращия електронен микроскоп (*SEM*), е представена морфологията на модифицирани с 0.8 wt. % *IAGAG* колагенови влакна, при различно увеличение, непосредствено след електроовлакняване, фиг. 16a и b, и след омрежване в продължение на 30 часа в *GTA*, фиг. 16c, d. Електроовлакняването е успешно, но влакната се склонни към разклоняване, сливане и разливане, фиг. 16b и d. Получават се колагенови влакна със значима разлика в диаметъра, фиг. 16c и d. Увеличаването на концентрацията на *IAGAG* на 1,6 wt. % прави невъзможно електроовлакняването на разтвора.

Чрез изображения, с висока разделителна способност, от сканиращ електронен микроскоп (*SEM*), е представена морфологията на модифицирани с хондроитин сулфат (*CSGAG*) колагенови влакна, след омрежване в продължение на 30 часа в пари на *GTA*, както следва: *CSGAG* 0.8 wt. %, фиг. 17a, b; *CSGAG* - 1,6 wt. %, фиг. 17d, e. Електроовлакняването е успешно, но се наблюдават твърде много плоски влакна, разклонения и сливания, фиг. 17b. Видимо е това, че *CSGAG*, внесен в 1,6 wt. %, се характеризира с по-малко сливания и разклонения, фиг. 17d. Увеличаването на концентрацията на *CSGAG* над 1,6 wt. % прави невъзможно електроовлакняването на разтвора.

Тези експериментални изследвания се допълват с модифицирането на колагена едновременно с *IAGAG* и *CSGAG*. Представени са изображения на влакнести структури с висока разделителна способност, от сканиращ електронен микроскоп (*SEM*), произведени чрез електроовлакняване с диелектрична бариера, при еднополупериодно изправено напрежение с индустриална честота, от 6 wt. % разтвор на модифициран колаген (тип 1, от говежда кожа) в ПНП и последващо омрежване на електроовлакнената структура, в пари на *GTA*, при стайна температура за 30 часа: *IAGAG* - 0.8 wt. % и *CSGAG* - 0.8 wt. %, фиг. 18a, b, c; *IAGAG* - 0.8 wt. % и *CSGAG* - 1,6 wt. %, фиг. 18d, e. Видимо е това, че по-голямата концентрация на *CSGAG* - 1,6 wt. %, дава значително по-лоши резултати от гледна точка на наблюдаваното сливане на модифицираните колагенови влакна, фиг. 18d. Освен повече, наблюдават се дълги влакна без дефекти, с много по-малък диаметър - може да се предположи, че това са влакна от чист колаген, фиг. 18. Модифицираният едновременно с *IAGAG* (0.8 wt. %) и *CSGAG* (0.8 wt. %) колаген не само се поддава много по-добре на електроовлакняване, но независимо от сливанията показва малки размери на влакната, фиг. 18.

В заключение, трябва да се посочи, че податливостта на електроовлажняване на модифицирания колаген - едновременно с *HA*GAG и *CS*GAG, е улеснено, но доброто качество на влакнестата структура трябва да бъде водещо при този подход. Палага се да се търси бързо последващо омрежване, за да се сведе до минимум сливането на влакната. Немодифицираният колаген не само се поддава добре на електроовлажняване, но осигурява и добро качество на влакнестата структура.

### Пример 3.

Произвежда се влакнеста структура (нетъкан текстил, мат) от нановлакна, чрез електроовлажняване с диелектрична барьера, при променливо напрежение с промишлена честота (50 Hz), от разтвор на колаген (тип 1, от говежда кожа) в *HFIP* и последващо омрежване на произведените колагенови влакна в пари на *GTA*, при стайна температура за 24 часа.

Електроовлажняването се извършва при следните технологични параметри: (1) Работна въздушна междина  $\delta = 180$  mm; (2) Напрежение на електроовлажняване ефективна стойност 23 kV<sub>rms</sub>; (3) Обемни дебит (или разход) на колагеновия разтвор –  $Q = 130$   $\mu$ L/min; (4) Вътрешен диаметър (ID) и размер на кухата игла ID = 0.686 mm (G19). При тези условия, производителността на това едноструйното едноиглено електроовлажняване с променливо напрежение с  $Q = 130$   $\mu$ L/min = 7,8 mL/h = 0.0078 L/h.

Оптично-микроскопски изображения (x 40) от оптичен микроскоп *Binocular digital microscope*, 2M camera DM15, OPTIKA (Италия) са представени на фиг. 19: непосредствено след електроовлажняване, фиг. 19а, и след омрежване в пари на *GTA*, при стайна температура за 24 часа, фиг. 19б.

Може да се отбележи това, че: (1) Колагеновите влакна се поддават добре на електроовлажняване в променливо електрическо поле; (2) Преди омрежване, колагеновите влакна са хаотично разположени във влакнестата структура; (3) След омрежването, колагеновите влакна се групират, като се забелязва формирането на множество възли.

### ЛИТЕРАТУРА

[1] I. Alghoraibi (2018). *Different methods for nanofiber design and fabrication*. - Chapter. In book: A. Barhoum, M. Bechelany, and A. Makhoulf (eds), *Handbook of nanofibers*. Springer, Cham. DOI: 10.1007/978-3-319-42789-8\_11-2.

[2] H. Niu, H. Zhou and H. Wang (2020). *Electrospinning: an advanced nanofiber production technology*. – Chapter. In: J. Fang and T. Lin (eds), *Energy harvesting properties of electrospun nanofibers*, IOP Publishing, ISBN: 075-032-003-6.

[3] M. W. Munir, U. Ali (2020). *Classification of Electrospinning Methods*. - Chapter. In: Mor-teza Sasani Ghamsari, Soumen Dhara (eds), *Nanorods and nanocomposites*. IOP Publishing, ISBN: 978-1-78984-469-6, doi: 10.5772/intechopen.88654.

[4] P. Vass, E. Szabo, A. Domokos, et al. (2020). *Scale-up of electrospinning technology: Applications in the pharmaceutical industry. Advanced revue*. WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology, 2020, 12(4):c1611, eISSN:1939-0041; DOI: 10.1002/wnan.1611.

[5] W.-E. Teo, S. Ramakrishna (2006). *A review on electrospinning design and nanofibre assemblies*. Nanotechnology, IOP Publishing, Vol.: 17, No. 14: R89–R106, DOI: 10.1088/0957-4484/17/14/R01.

[6] H. S. SalehHudin, E. N. Mohamad, W. N. L. Mahadi, and A. M. Afifi (2018). *Multiple-jet electrospinning methods for nanofiber processing: A review*, Materials and Manufacturing Processes, 33:5, 479–498. DOI: 10.1080/10426914.2017.1388523.

[7] D. Lukas, A. Sarkar, and P. Pokorny (2008). *Self-organization of jets in electrospinning from free liquid surface: A generalized approach*. Journal of Applied Physics, 2008, 103, 084309; DOI: 10.1063/1.2907967.

[8] T. Kalous, P. Holec, J. Erben, M. Bilek, O. Batka, P. Pokorny, J. Chaloupek, and J. Chvojka (2021). *The optimization of alternating current electrospun PA 6 solutions using a visual analysis system*. Polymers, 2021, 13, 2098; doi: 10.3390/polym13132098.

[9] B. Farkas, A. Balogh, R. Cselkőb, K. Molnárcd, A. Farkasa, E. Borbása, G. Marosia, and Z. K. Nagy (2019). *Corona alternating current electrospinning: A combined approach for increasing the productivity of electrospinning*. International Journal of Pharmaceutics, 2019, 561, pp. 219–227; DOI: 10.1016/j.ijpharm.2019.03.005.

[10] P. Pokorny, E. Kostakova, F. Sanetnik, P. Mikes, J. Chvojka, T. Kalous, M. Bilek, K. Pejchar, J. Valter, and D. Lukas (2014). *Effective AC needleless and collectorless electrospinning for yarn production*. Physical Chemistry Chemical Physics, October 2014, 16(48); DOI: 10.1039/C4CP04346D.

[11] J. Valtera, T. Kalous, P. Pokorny, O. Batka, M. Bilek, J. Chvojka, P. Mikes, E. K. Kostakova, P. Zabka, J. Ornstova, J. Beran, A. Stanishevsky, and D. Lukas (2019). *Fabrication of dual-functional composite yarns with a nanofibrous envelope using high throughput AC needleless*

and collectorless electrospinning. *Scientific Reports*, 2019, 9: 1801; doi: 10.1038/s41598-019-38557-z.

[12] J. Erben, T. Kalous, and J. Chvojka (2020). *AC bubble electrospinning technology for preparation of nanofibrous mats*. *ACS Omega*, 2020, Vol. 5, Issue 14, pp. 8268-8271; DOI: 10.1021/acsomega.0c00575.

[13] A. Mirek, P. Korycka, M. Grzeczko and D. Lewińska (2019). *Polymer fibers electrospun using pulsed voltage*. *Materials and Design*, 2019, 183, 108106, DOI: 10.1016/matdes.2019.108106.

[14] B. N. Blackstone, S. C. Gallentine, and H. M. Powell (2021). *Collagen-Based Electrospun Materials for Tissue Engineering: A Systematic Review*. *Bioengineering* 2021, 8, 39. <https://doi.org/10.3390/bioengineering8030039>.

[15] S. K. Nunc, K. S. Rama, V. R. Dirisala, and M. Y. Chavali (2017). *Electrospinning of collagen nanofiber scaffolds for tissue repair and regeneration*. Chapter. In: D. Fici and A. M. Grumezescu (Eds.): *Nanostructures for Novel Therapy: Synthesis, Characterization and Application, A volume in Micro and Nano Technologies*. Elsevier, 2017, Pages 281-311, ISBN: 978-0-323-46142-9; DOI: 10.1016/B978-0-323-46142-9.00011-6.

[16] H. Bahria (2017). *Electrospinning of collagen: Formation of biomedical scaffold*. *Advance Research in Textile Engineering*, 2017; 2(2): 1017; ISSN: 2572-9373.

## МЕТОД И УСТРОЙСТВО ЗА ПРОИЗВОДСТВО НА ПОЛИМЕРНИ ВЛАКНА ЧРЕЗ ЕЛЕКТРООВЛАКНЯВАНЕ С ДИЕЛЕКТРИЧНА БАРИЕРА

1. Метод за производство на полимерни влакна чрез овлакняване в електрическо поле, или електроовлакняване, на електропроводима полимерсъдържаща течност - разтвор, емулсия или стопилка, при който електрически заредени микроструии, изхождат от ограничена или неограничена (свободна) повърхност на течността за електроовлакняване, поставена под висок електрически потенциал от електрода на (електро)овлакнителя, и под действието на електрическото поле се насочват през близката и далечната област на работното въздушно пространство към противоелектрода, заземен или поставен под противоположен по знак висок електрически потенциал, за да се осъществи удължаване, изтъняване и разпадане на струите на множество полимерни влакна и отлагането им под формата на плоска нетъкана влакнеста структура върху противоелектрода, който играе ролята на стационарен или движещ се колектор,

**характеризиращ се с това, че**

между високоволтовия електрод (3) на електроовлакнителя (7) и противоелектрода (5) се прилага високо променливо електрическо напрежение, изменящо се периодично по големина и/или посока във времето, а напречно на пътя на микроструите за овлакняване (17), непосредствено до противоелектрода (5), се разполага твърда диелектрична бариера (4), с дебелина от 1 до 20 mm, относителна диелектрична проницаемост от 2 до 10, специфична електрическа проводимост – над  $1 \mu\text{S/m}$ , и (ди)електрическа якост – над  $9 \text{ MV/m}$ , която от своя страна приема ролята на стационарен или движещ се колектор (8) за произведените полимерни влакна (9) и нетъканата влакнеста структура (10).

2. Метод за производство на полимерни влакна чрез електроовлакняване с диелектрична бариера и високо променливо електрическо напрежение, съгласно претенция 1, **характеризиращ се с това, че** противоелектродът (5) има форма и размери, които концентрират електрическото поле, т. е. увеличават и разпределят неговия интензитет върху повърхността на диелектричната бариера (4).

3. Метод за производство на полимерни влакна чрез електроовлакняване с диелектрична бариера и високо променливо електрическо напрежение, съгласно претенция 2, **характеризиращ се с това, че** противоелектродът (5) има формата на въртящ се метален барабан

(25), чиято ос е разположена напречно на движението на неустойчивите микроструи (17) в работната въздушна междина (2), като линейна му скорост на въртене не превишава критичната скорост на отлагане на влакната 9 върху а повърхността на барабана (25).

4. Метод за производство на полимерни нано- и микровлакна чрез електроовлажняване с диелектрична бариера и високо променливо електрическо напрежение, съгласно претенция 1, **характеризираш се с това, че** диелектричната бариера (4) представлява изолационно покритие (33) върху електрически активната повърхност на противоелектрода (5) - от страната на високоволтовия електрод (3), или върху повърхността на металния барабан (32).

5. Метод за производство на полимерни влакна чрез електроовлажняване с диелектрична бариера и променливо електрическо напрежение, съгласно претенция 1, **характеризираш се с това, че** противоелектродът (5) представлява електропроводимо покритие върху диелектричната бариера (4) и заедно с нея формира електрически изолиран метален колектор (8), върху чиято диелектрична повърхност се отлагат произведените полимерни влакна (9) и се изгражда влакнестата структура (10).

6. Метод за производство на полимерни влакна чрез електроовлажняване с диелектрична бариера и високо променливо електрическо напрежение, съгласно претенция 1, **характеризираш се с това, че** произведените полимерни влакна (9) се отлагат върху неподвижна или движеща се подложка (лента) 34, разположена върху диелектричната бариера (4), която приема ролята на колектора (8) за произведените полимерни влакна (9) и изгражданата влакнеста структура (10).

7. Метод за производство на полимерни влакна чрез електроовлажняване с диелектрична бариера и високо променливо електрическо напрежение, съгласно претенция 1, **характеризираш се с това, че** високото променливо електрическо напрежение е синусоидално електрическо напрежение с индустриална честота.

8. Метод за производство на полимерни влакна чрез електроовлажняване с диелектрична бариера и високо променливо електрическо напрежение, съгласно претенция 1, **характеризираш се с това, че** високото променливо електрическо напрежение е пулсиращо електрическо напрежение, което се изменя във времето под формата на

периодично повтарящи се еднополярни импулси, с честота на повторение от 10 до 1000 Hz и коефициент на запълване от 10 % до 90 %.

9. Метод за производство на полимерни влакна чрез електроовлакняване с диелектрична бариера и пулсиращо електрическо напрежение, съгласно претенция 8, **характеризираш се с това, че** пулсиращото електрическо напрежение е еднополупериодно изправено напрежение с индустриална честота.

10. Метод за производство на полимерни влакна чрез електроовлакняване с диелектрична бариера и високо променливо електрическо напрежение, съгласно претенция 1, **характеризираш се с това, че** високоволтовият електрод (3) на електроовлакнителя (7) се поставя под високо променливо синусоидално напрежение с индустриална честота спрямо земя (6), а противоелектродът (5) се поставя под високо постоянно напрежение, също спрямо земя (6), като съотношението на амплитудите на променливото ( $V_{peak}$ ) и постоянното ( $V_{DC}$ ) напрежение е:  $V_{peak}/V_{DC} \leq 1$ .

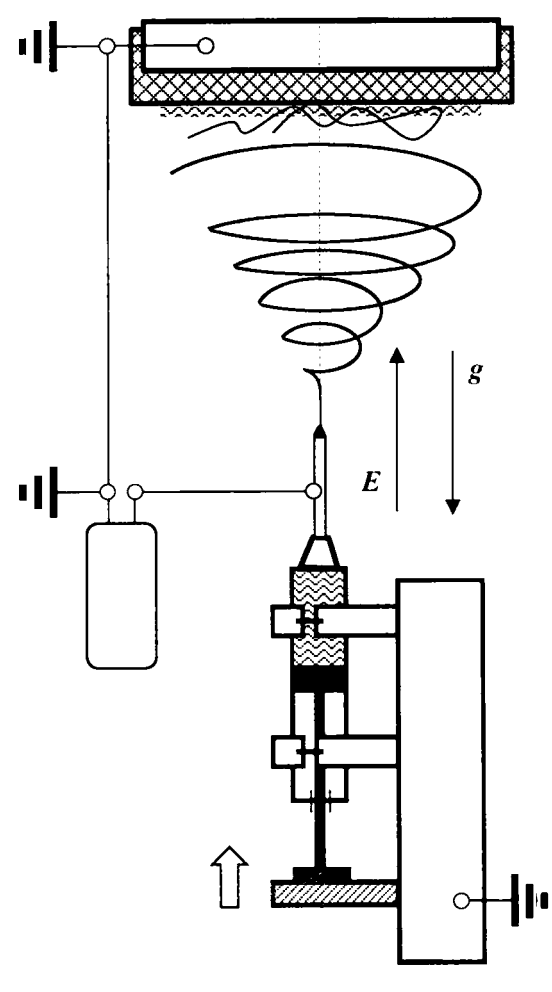
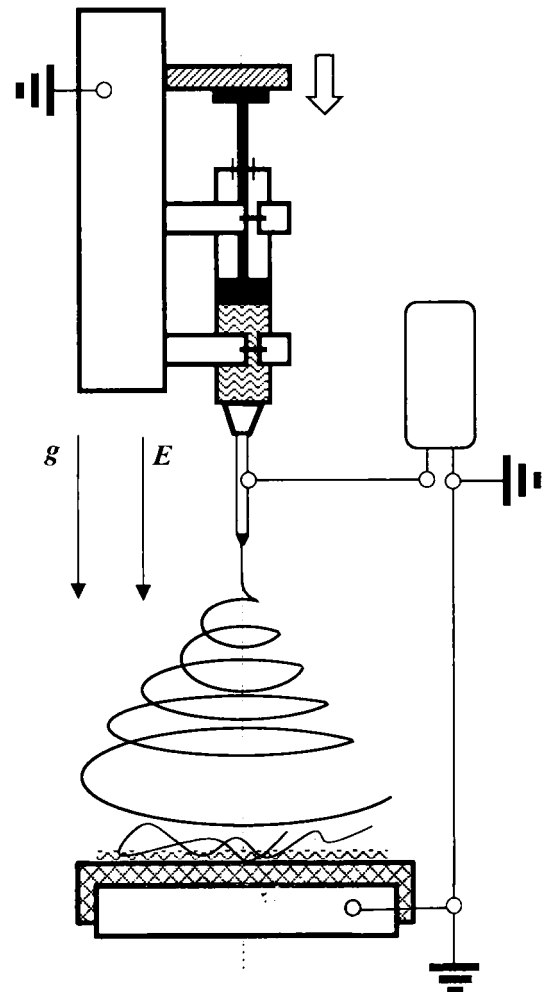
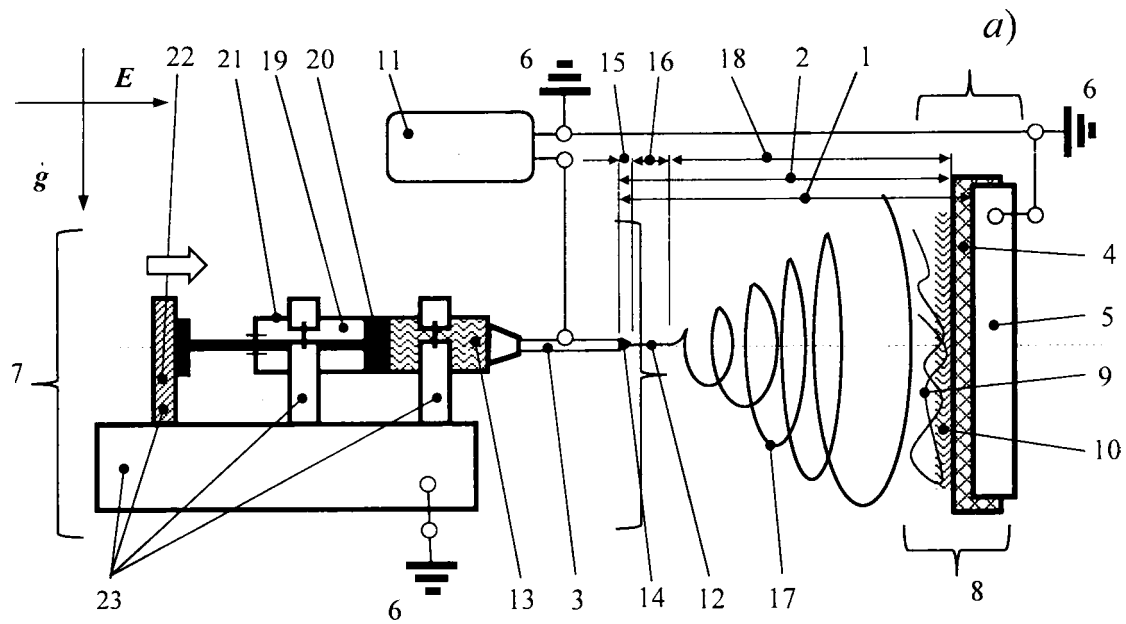
11. Метод за производство на полимерни влакна чрез електроовлакняване с диелектрична бариера и високо променливо електрическо напрежение, съгласно претенция 1, **характеризираш се с това, че** между високоволтовия електрод (3) на електроовлакнителя (7) и противоелектрода (5) се прилага високо променливо синусоидално напрежение с индустриална честота, чиято стойност превишава първото критично напрежение на запалване (45) на диелектричен бариерен разряд, който гори във въздух, при атмосферно налягане и стайна температура, така че електроовлакняването да се извършва в кислород- и озон-съдържащата неравновесна студена плазма на диелектричния бариерен разряд.

12. Метод за производство на влакна чрез електроовлакняване с диелектрична бариера и високо променливо електрическо напрежение, съгласно претенция 1, **характеризираш се с това, че** между високоволтовия електрод (3) на електроовлакнителя (7) и противоелектрода (5) се прилага високо променливо синусоидално напрежение с индустриална честота, чиято стойност превишава второто критично напрежение на запалване (48) на диелектричен бариерен разряд, във въздух при атмосферно налягане и стайна температура, така че електроовлакняването се извършва в неравновесната студена плазма на диелектричен бариерен разряд, съдържаща азотни оксиди ( $NO_x$ ).



13. Устройство за производство на полимерни влакна чрез електроовлажняване с диелектрична бариера и високо променливо електрическо напрежение, което се състои от източник на високо променливо електрическо напрежение и два електрода, *първият* е високоволтов електрод (3), който се явява основен компонент на електроовлажнявателя (7) и представлява капилярна метална тръбичка – куха игла от неръждаваща стомана, през която течността за електроовлажняване (13) под формата на права микроструя (12) постъпва в работната въздушна междина (2), като електроовлажнявателят (7) включва още медицинска спринцовка (19), представляваща стъклен или пластмасов цилиндър (21) с движещо се плътно в него бутало (20), пълна с течността за електроовлажняване (13), към който е присъединена кухата игла (3), като електроовлажнявателят (7) включва още инфузионна помпа (23), задвижваща буталото (20) на спринцовката (19) с постоянна линейна скорост, с което се определя постоянен дебит на течността за електроовлажняване (13) през цилиндричния отвор в края на кухата игла (3), а *вторият*, е противоелектрод (5), който е разположен срещу кухата игла (3), в края на работната въздушна междина (2), напречно на оста на кухата игла (3), **характеризиращо се с това, че** в междуелектродното пространство (1), напречно на оста на кухата игла (3), непосредствено върху активната повърхност на противоелектрода (5) е разположена твърда диелектрична бариера (4), която следва профила на електрически активната повърхност на противоелектрода (5) и играе ролята на неподвижен или движещ се колектор (8) за произведените полимерни влакна (9) и изгражданата влакнеста структура (10).

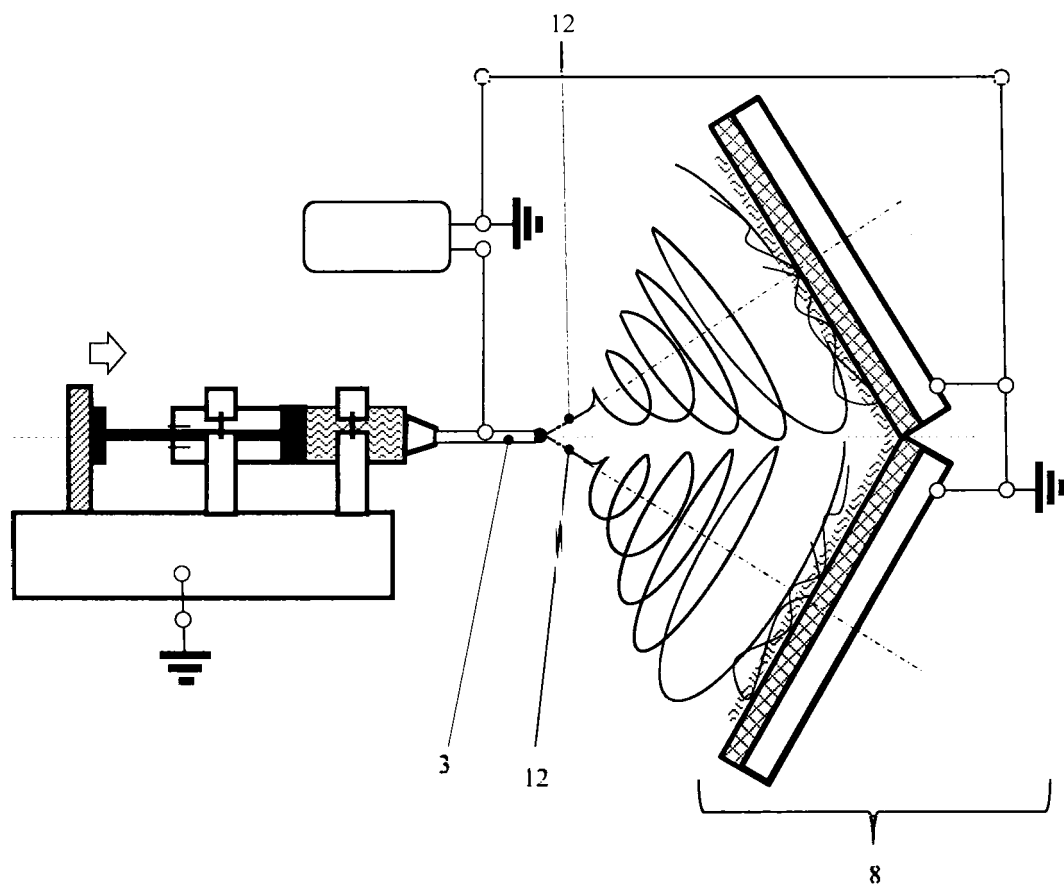
14. Устройство за производство на влакна чрез електроовлажняване с диелектрична бариера и високо променливо електрическо напрежение, съгласно претенция 13, **характеризиращо се с това, че** течността за електроовлажняване (13), находяща се в цилиндъра (21) на медицинската спринцовка (19), е електрически изолирана от заземяния корпус (57) на инфузионната помпа (23), като е поставена вътре в по-голяма по размер медицинска спринцовка (59), така че кухата игла (3) на малката спринцовка (19) да излиза през предния отвор на голямата спринцовка (59), а буталото (60) на голямата спринцовка (59) да задвижва директно буталото (20) на малката спринцовка (19).



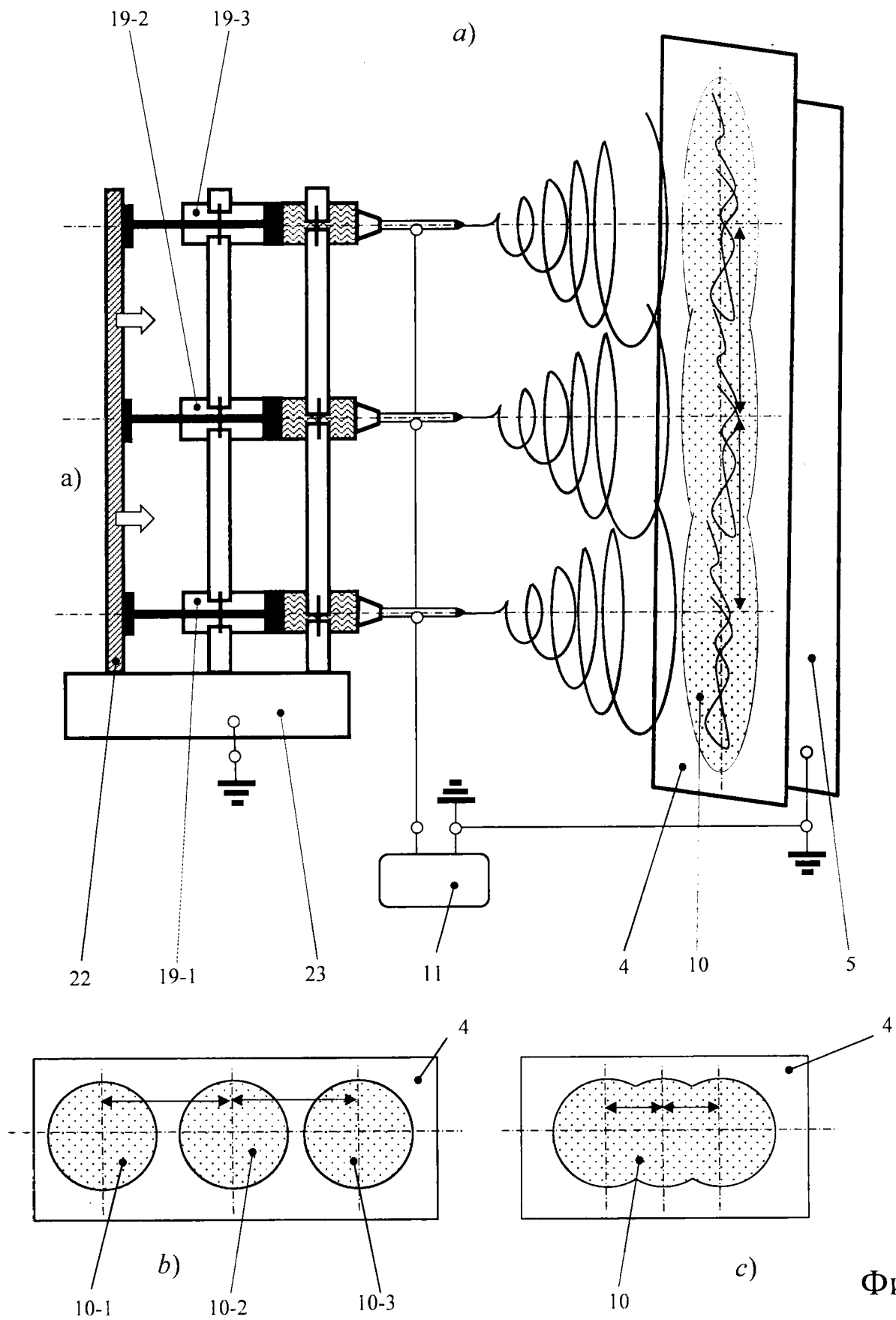
b)

c)

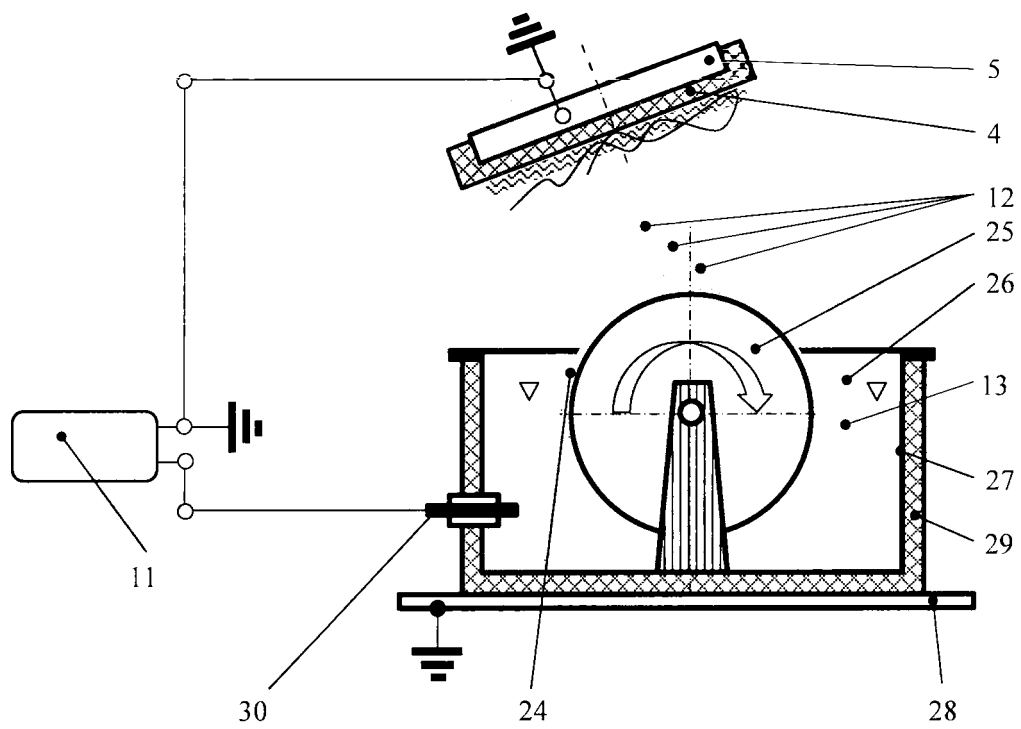
Фиг. 1



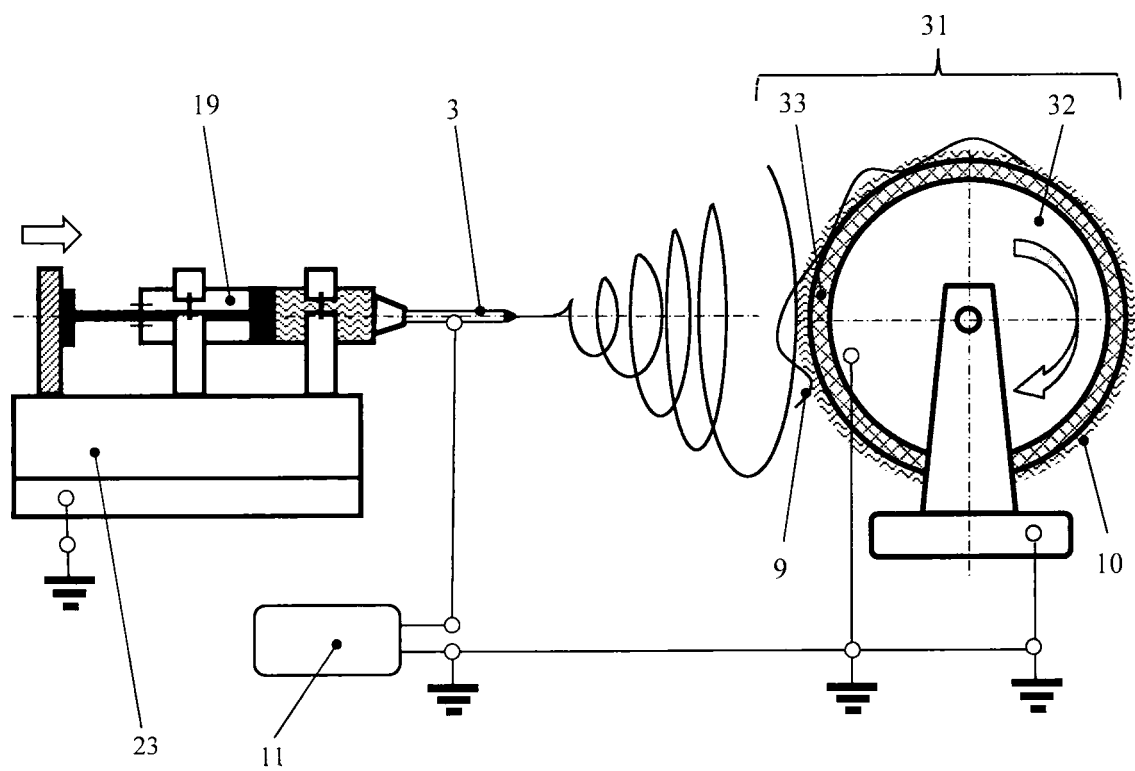
Фиг. 2



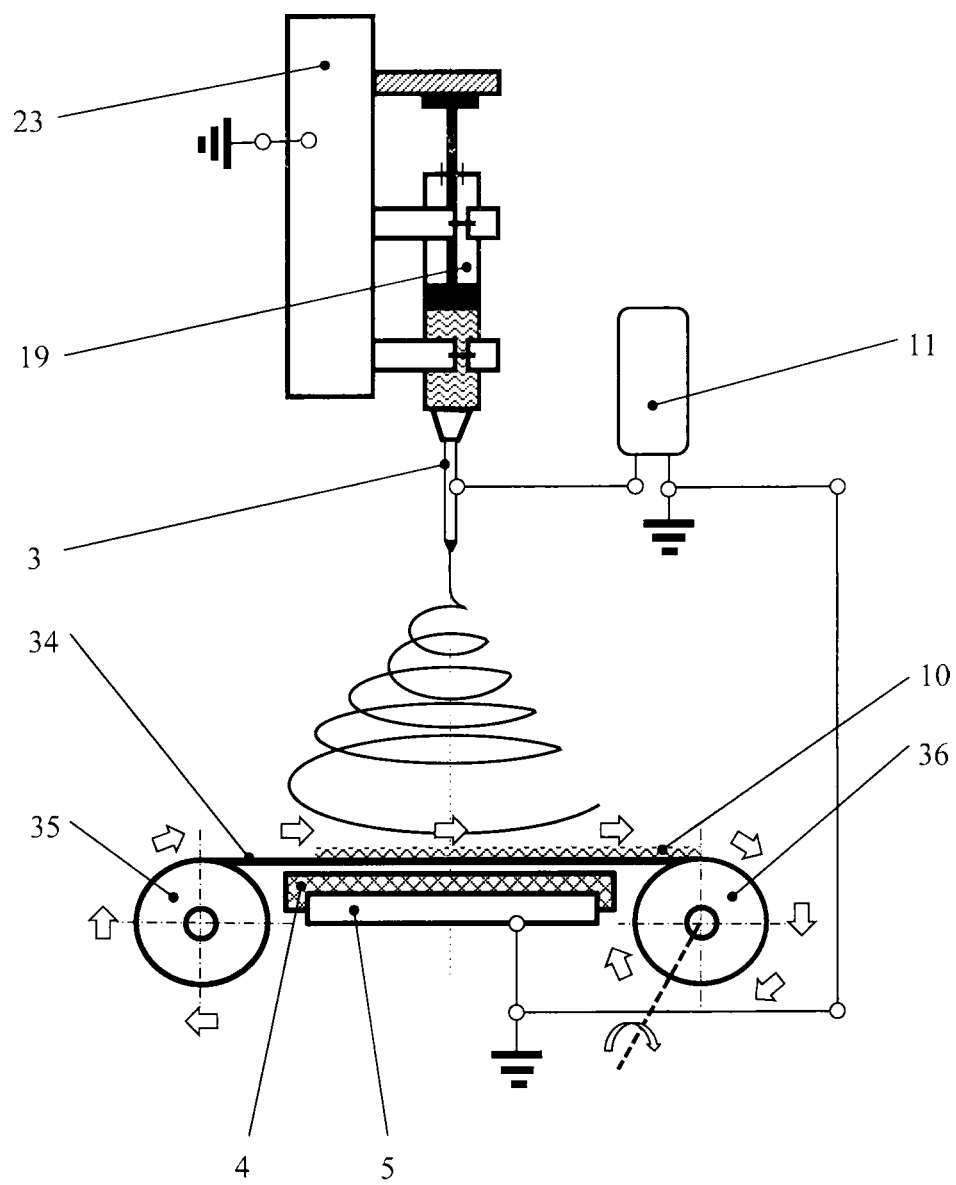
Фиг. 3



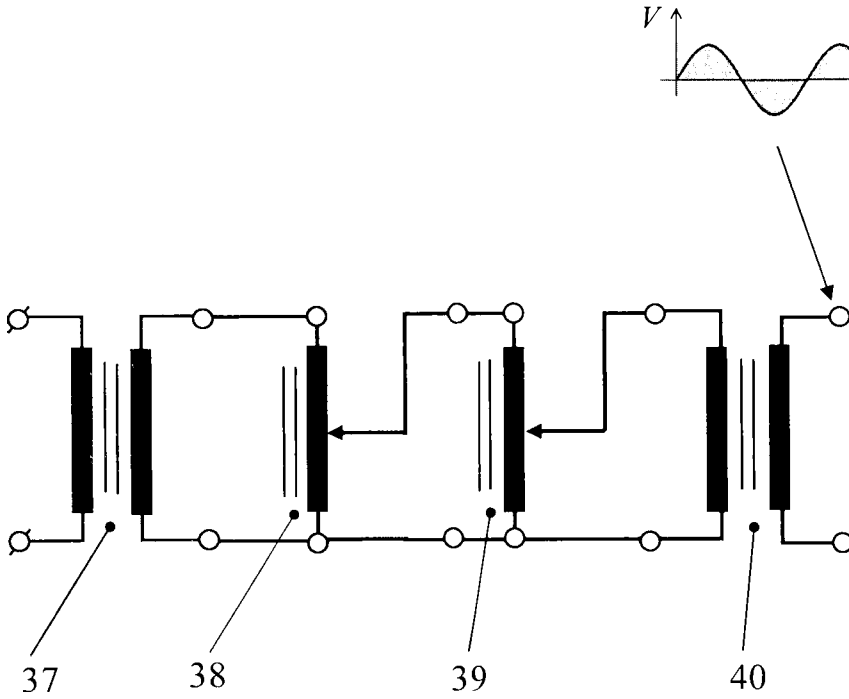
Фиг. 4



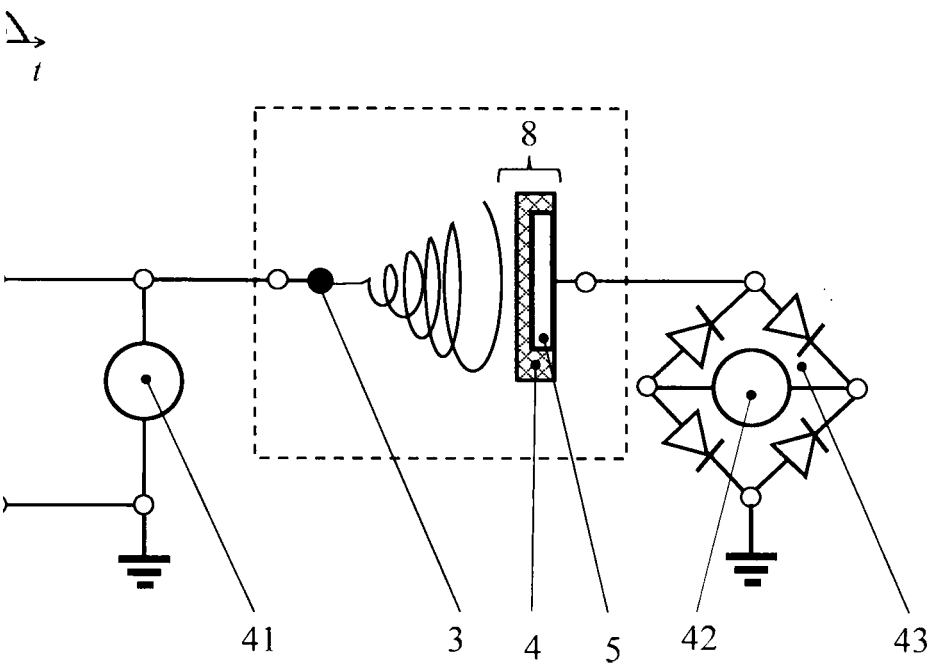
Фиг. 5



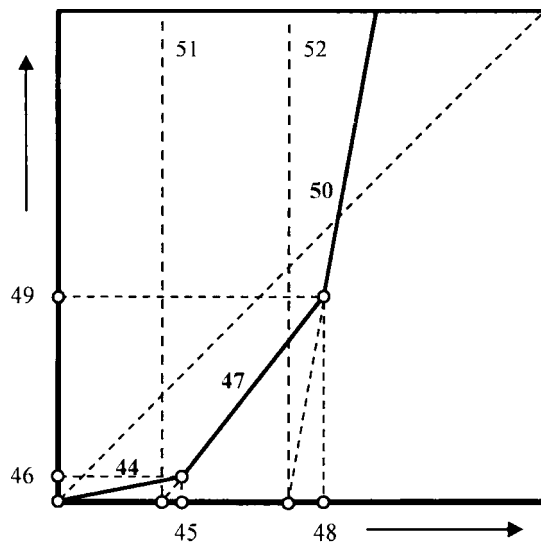
Фиг. 6





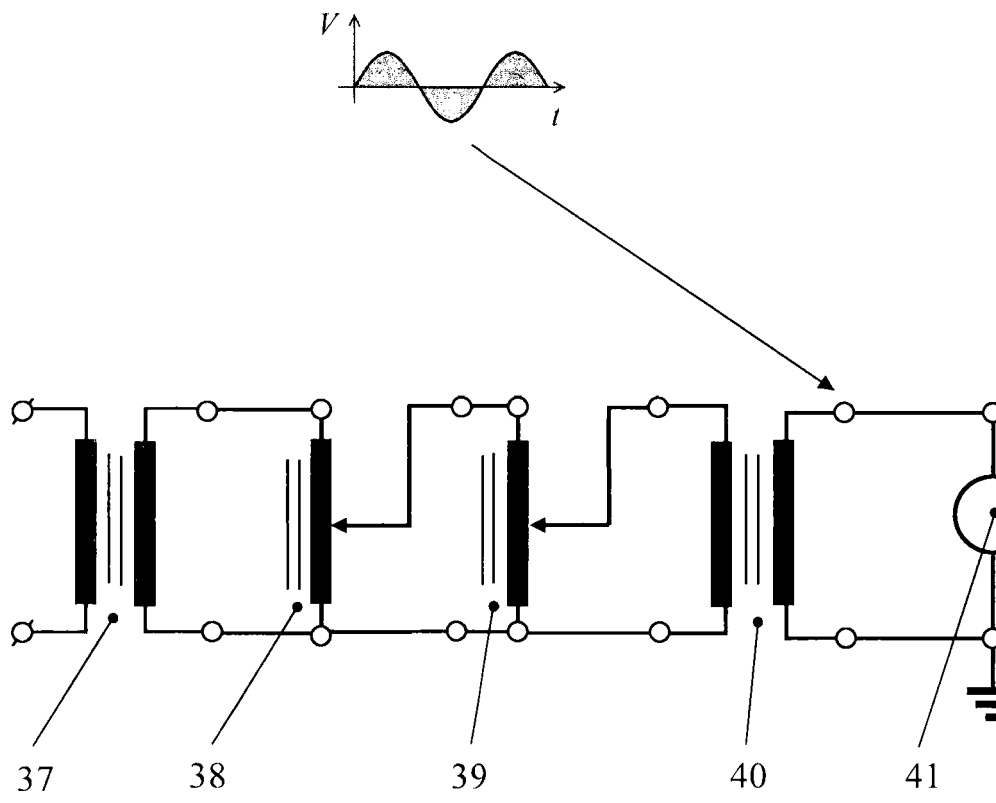


Фиг. 7

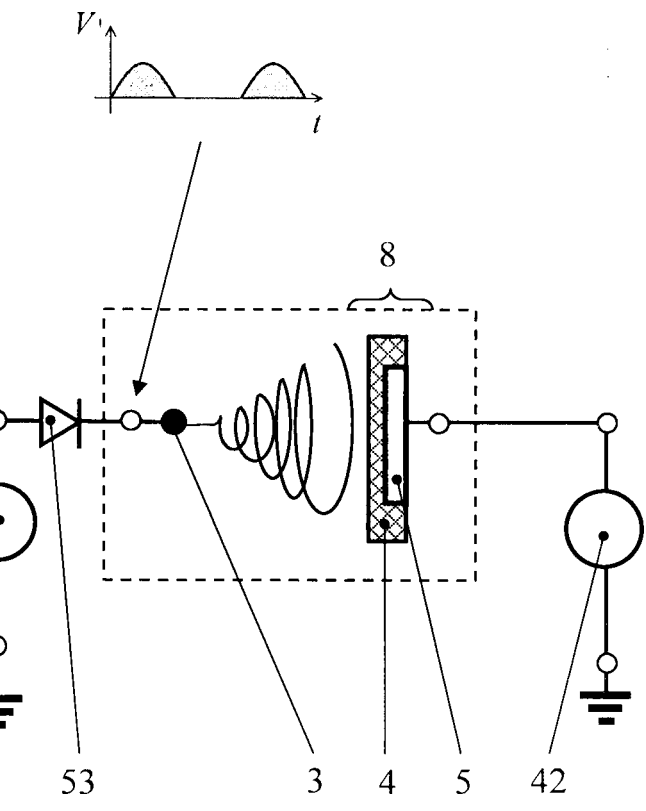


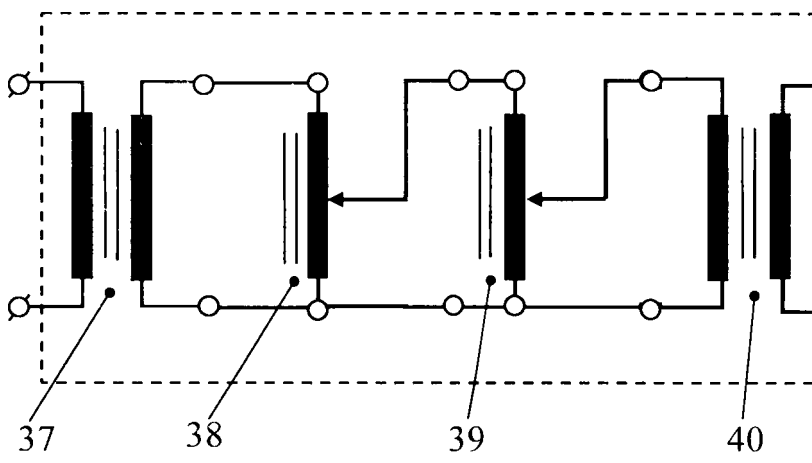
Фиг. 8

( )

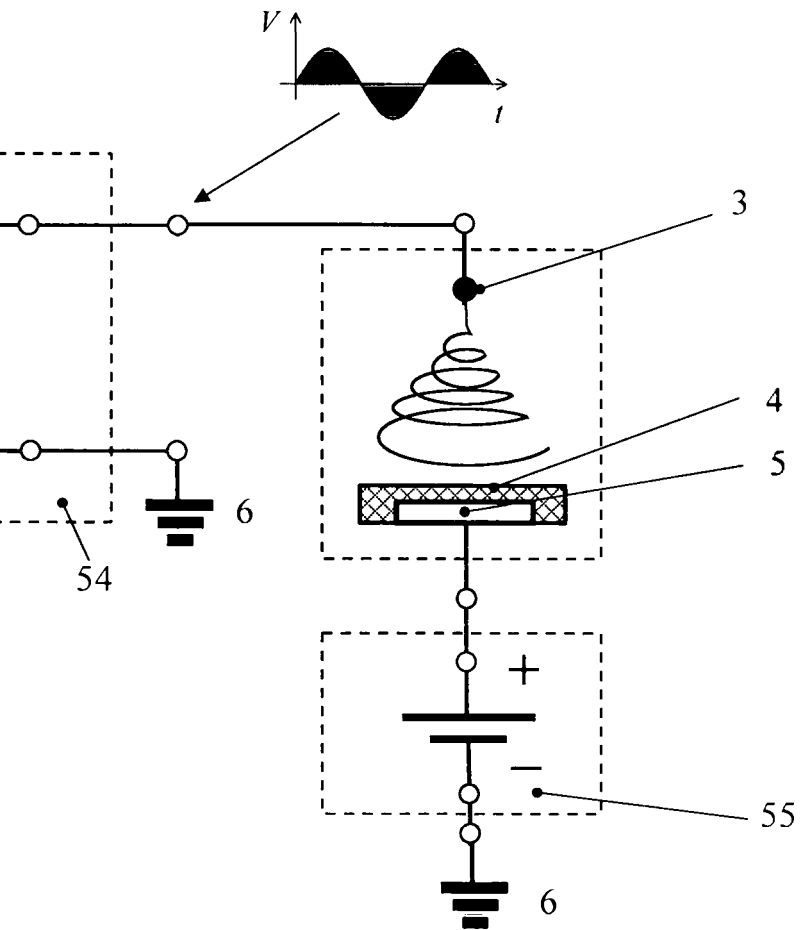


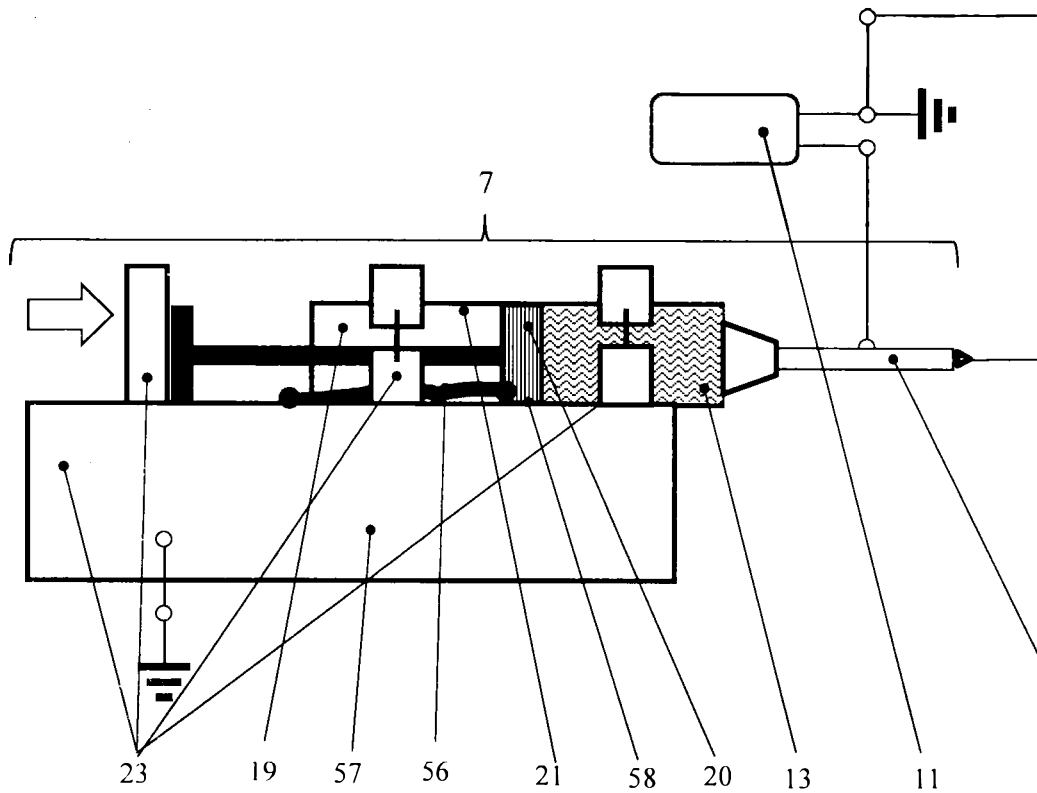
Фиг. 9



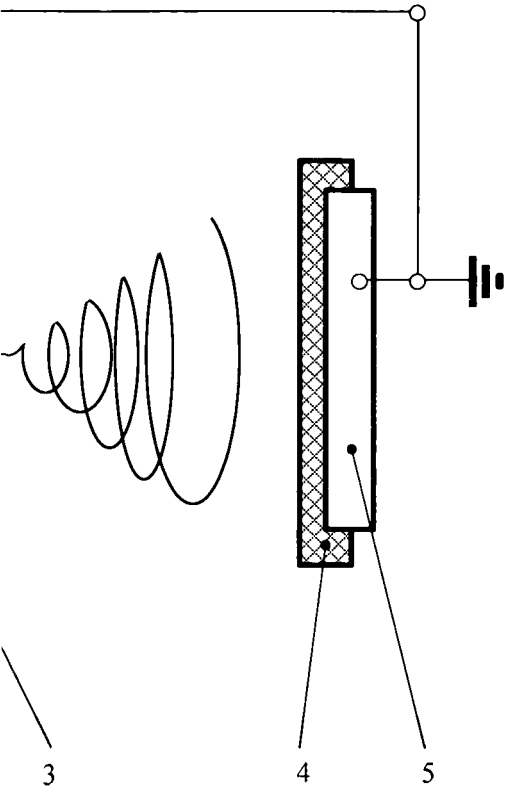


Фиг. 10

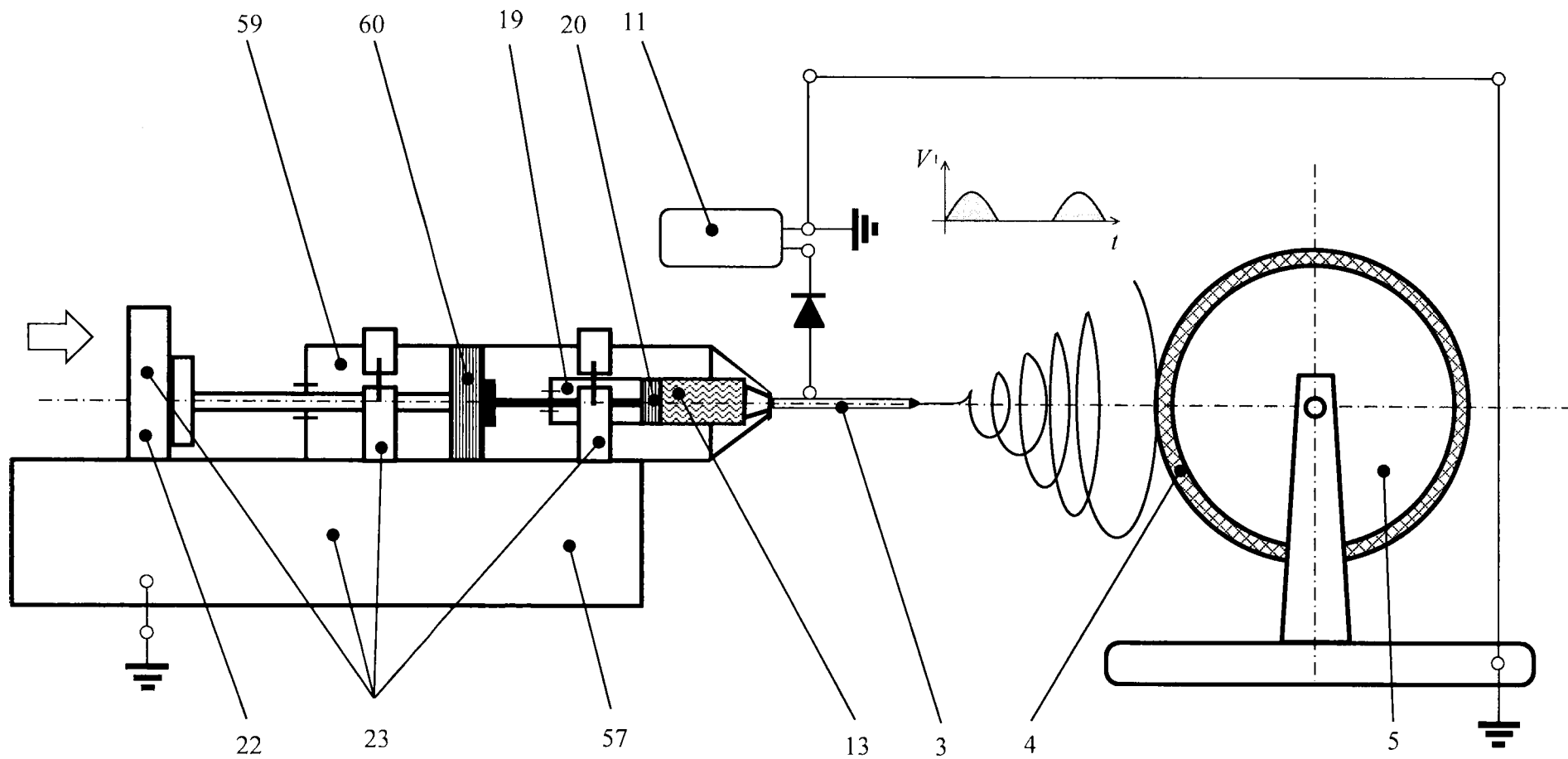




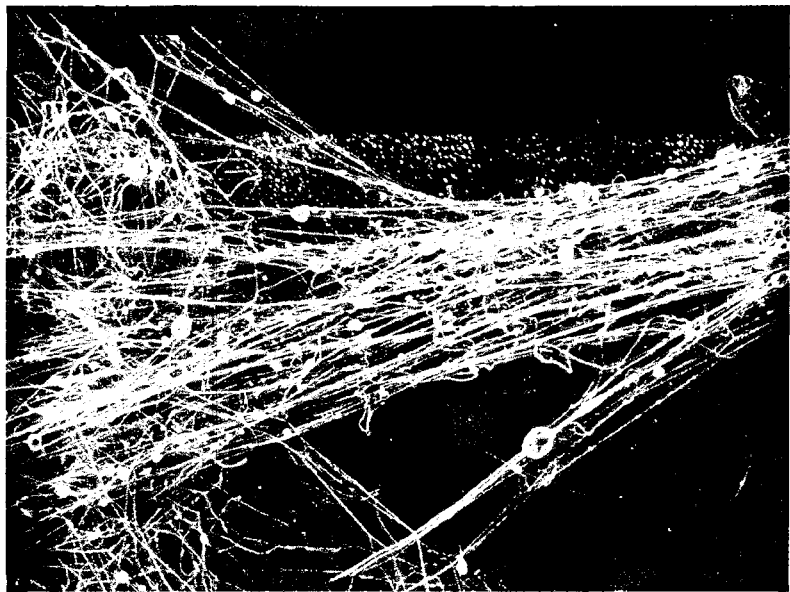
Фиг. 11







Фиг. 12



SEM HV: 10.00 kV  
Vac: HiVac

WD: 10.49 mm  
Det: SE

20 μm

LYRA TESCAN

(a)



A



B



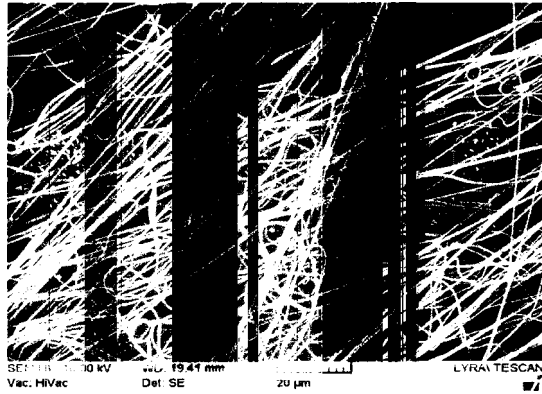
C



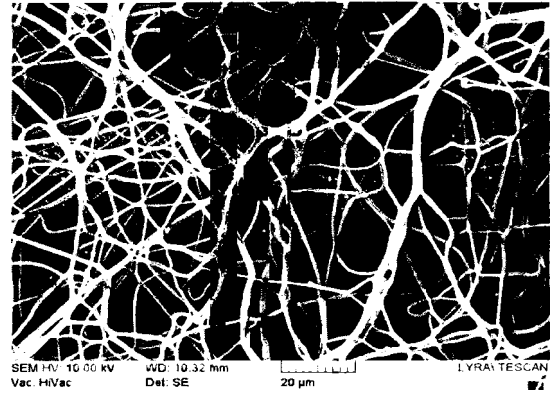
D

(b)

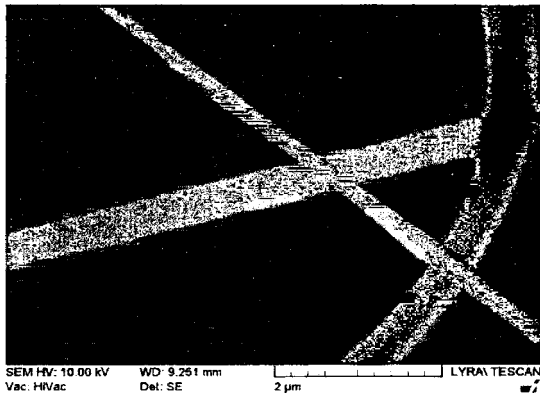
Фиг. 13



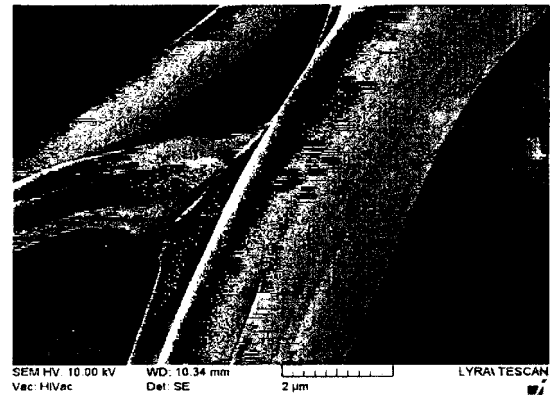
(a)



(c)

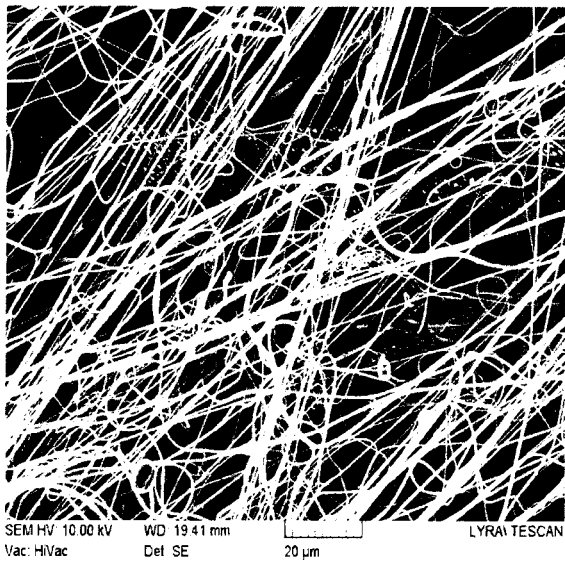


(b)

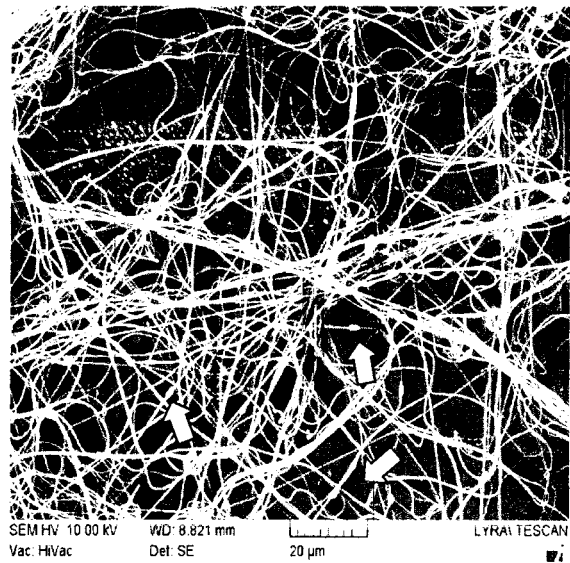


(d)

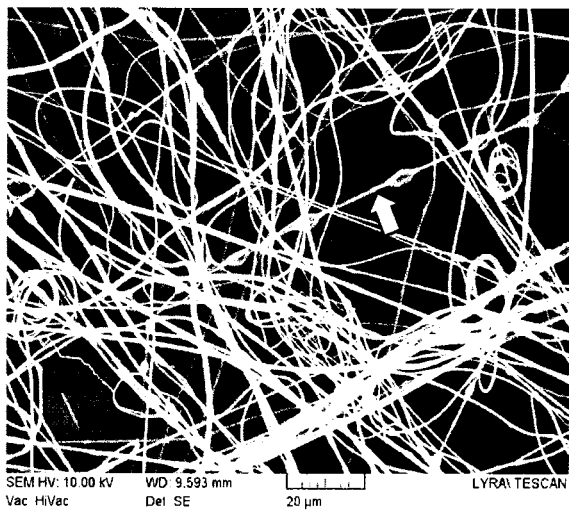
Фиг. 14



(a)

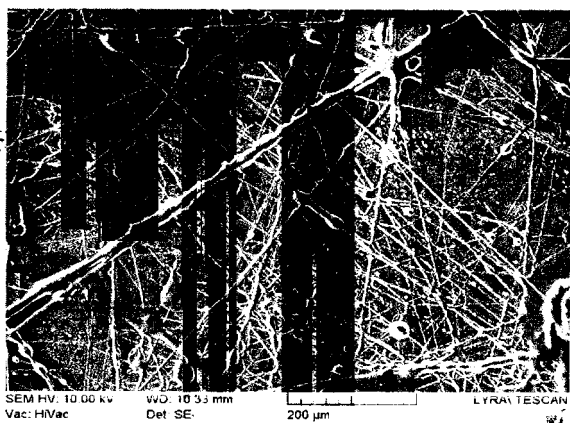


(b)



(c)

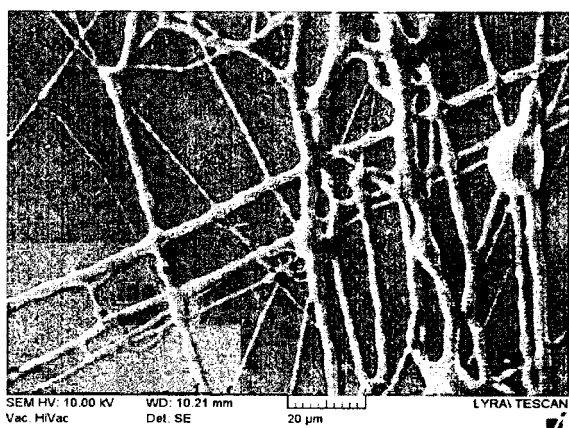
Фиг. 15



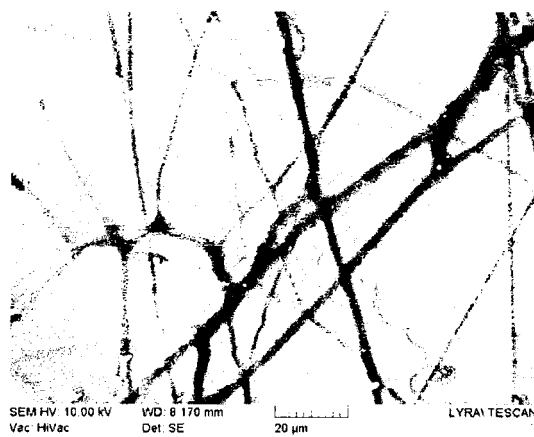
(a)



(c)

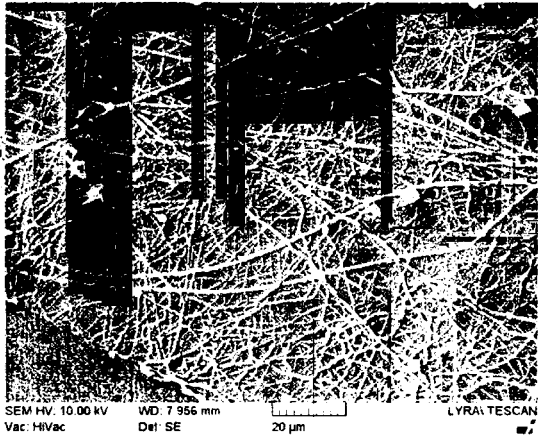


(b)

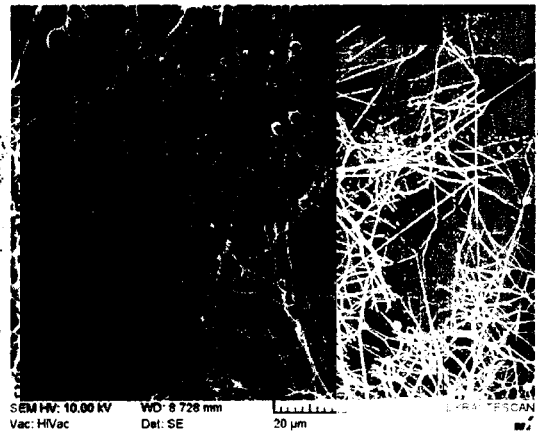


(d)

Фиг. 16



(a)



(c)



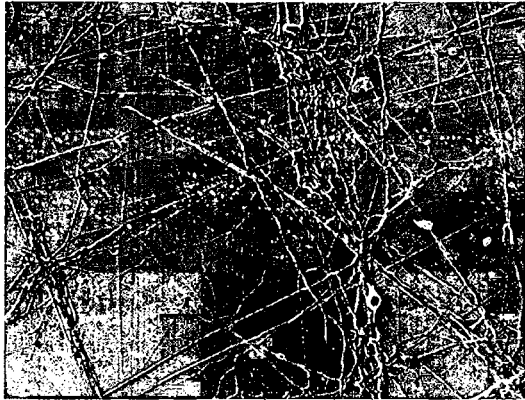
(b)



(d)

Фиг. 17

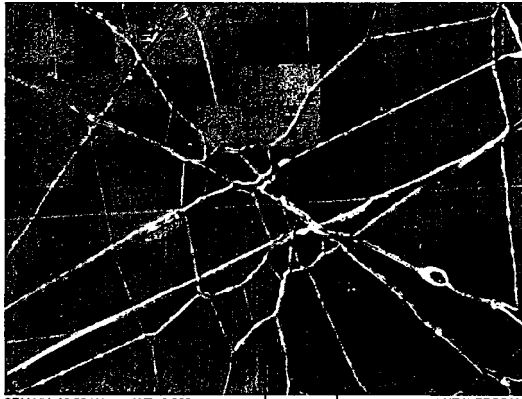
(c)



(a)



(d)



(h)



(e)

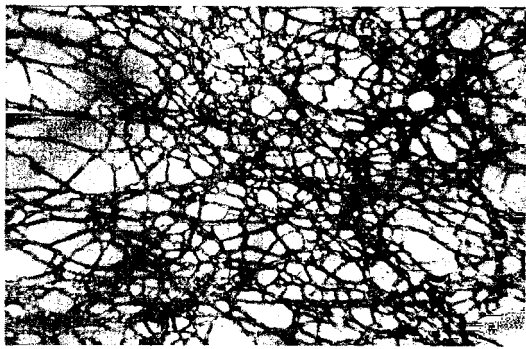


(c)

Фиг. 18



(a)



(b)

Фиг. 19