



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 01353**

(22) Data de depozit: **08/12/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/10/2017** BOPI nr. **10/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/07/2013 BOPI nr. **7/2013**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
ȘI DEZVOLTARE PENTRU FIZICA
LASERILOR, PLASMEI ȘI RADIAȚIEI
(INFLPR), STR. ATOMIȘTILOR NR. 409,
MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **DINESCU GHEORGHE, STR. BARCA
NR. 17, BL. M8, AP. 17, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **TEODORESCU MAXIMILIAN,
STR. GENERAL M. VLĂDESCU NR. 3,
BL. 34, SC. B, AP. 36, TÂRGOVIȘTE, DB,
RO;**
• **IONIȚĂ EUSEBIU ROSINI,
STR. PAICA A II-A, NR. 75,
PODENII VECHI, COMUNA BOLDEȘTI, PH,
RO;**
• **STANCU ELENA CLAUDIA,
STR. ION URDAREANU NR. 2, BL. P22,
SC. 1, AP. 27, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**EP 1844635 B1; KR 20020085320 A;
WO 2008014607; CN 102056392 A**

(54) **SISTEM GENERATOR DE PLASMĂ RECE LA PRESIUNE
ATMOSFERICĂ ȘI METODĂ PENTRU TRATAREA
SUPRAFEȚELOR INTERIOARE ALE TUBURILOR
DIELECTRICE**



1 Prezenta invenție se referă la un sistem generator de plasmă rece la presiune
atmosferică în interiorul tuburilor dielectrice, și la o metodă pentru modificarea proprietăților
3 suprafeței interioare a tuburilor dielectrice de diametre mici, folosite, în general, la tratarea
termică a materialelor, în special a polimerilor.

5 Modificarea este produsă în urma contactului plasmei de radiofrecvență generată de
către sistem cu suprafața tubului. Plasma produsă este o plasmă rece și nu produce
7 degradarea termică a materialelor, de exemplu, este aplicabilă polimerilor.

Tuburile din materiale dielectrice având diametre interioare mici, în domeniul
9 2...10 mm, sunt utilizate pe scară largă în inginerie, medicină, mediu. Materialele cele mai
utilizate pentru fabricarea acestor tuburi sunt polimerii, sticlele, materialele ceramice.
11 Materialele polimerice sunt folosite pentru proprietățile lor ce includ biocompatibilitate,
flexibilitate, rezistența la străpungere electrică, procesabilitatea cu costuri reduse. Tuburile
13 din sticlă sunt utilizate pentru proprietățile optice, rezistență la substanțe chimice agresive.
Tuburile ceramice sunt caracterizate de rezistența la temperatură, inerție chimică, sunt
15 izolatoare electrice foarte bune. Din procesul de fabricație, obiectele tubulare din aceste
materiale au în general proprietățile de volum corespunzătoare aplicației vizate, dar nu
17 întotdeauna și proprietățile de suprafață. De aceea, sunt necesare tratamente de material
care să modifice proprietățile de suprafață în sensul dorit. Prin proprietăți de suprafață se
19 înțeleg creșterea sau scăderea adeziunii suprafeței, modificarea energiei de suprafață cu
efect asupra capacității de udare a suprafeței, modificarea morfologiei materialului, obținerea
21 unor proprietăți de conductivitate sau ancorarea unor grupări/molecule de interes pe
suprafață. De exemplu, materialele polimerice sunt în general hidrofobe, și în multe aplicații
23 se cere să fie hidrofile. De asemenea, aplicarea unui film subțire, cu alte caracteristici
chimice decât materialul de bază, poate crește funcționalitatea materialului, de exemplu, în
25 cazul cateterelor, a tubulaturii utilizate în purificarea unor lichide, sau utilizată în cadrul
metodelor chimice analitice.

27 Tehnicile de procesare cu plasmă continuă sunt de mare interes și de actualitate,
datorită avantajelor pe care acestea le oferă: tehnicitate înaltă, eficiență, consumuri mici de
29 materiale, nepoluante. Efectele plasmei asupra proprietăților de suprafață ale materialelor
se bazează pe faptul că în plasma produsă de către descărcările în gaze coexistă, pe lângă
31 atomi și molecule neutre, aflate în stare energetică de bază (fundamentală), și ioni pozitivi
sau negativi, electroni, fotoni, radicali chimici ai reacției, atomi și molecule în stare excitată,
33 care ajung la suprafață și acționează asupra materialului. Efectele asupra materialului depind
de tipurile de gaze folosite în tratament. De exemplu, suprafața materialului polimeric este
35 activată prin utilizarea plasmei generate în gaze inerte (argonul, heliul), datorită producerii
la suprafață a unor locuri active propice legării speciilor existente în plasmă sau în mediul
37 ambiant. În schimb, utilizarea unor gaze reactive (oxigenul, azotul, amoniacul) pentru
tratament conduce la funcționalizarea suprafeței cu diverse grupări funcționale, și la erodarea
39 acesteia. Prin utilizarea unor precursori organici sau anorganici (de exemplu: acetilenă,
metan, silan, halogenuri metalice, hidruri metalice) se depun la suprafață filme subțiri. Toate
41 aceste exemple ilustrează modul în care plasma poate fi utilizată pentru modificarea
proprietăților de suprafață.

43 Adaptarea tratamentelor cu plasmă a obiectelor de formă complexă, cum sunt cele
tubulare, este dificilă. În plus, în cazul materialelor sensibile la degradarea termică, se
45 adaugă problema menținerii unei temperaturi reduse în timpul tratamentului.

Din punct de vedere al complexității formei obiectului de tratat și al adecvării
47 temperaturii la tipul de material, se impun anumite cerințe privind metoda de tratament. De
exemplu, tratarea obiectelor cu forme complexe, inclusiv a celor tubulare (cu raport mare

între lungime și diametru) sau de mici dimensiuni impune utilizarea unor surse de plasmă generată la presiune atmosferică. Aceasta oferă, prin volumul redus al plasmei, posibilitatea	1
tratării locale, și plasma lor poate pătrunde în concavități. Sursele de plasmă la presiune	3
atmosferică sunt mai ușor de manevrat, în absența sistemelor de vid, putând fi integrate cu	5
diverse sisteme de scanare. Totuși, generarea unei plasme reci la presiune atmosferică nu	7
este facilă. Situația comună este că plasmelor sunt generate prin descărcări electrice în vid,	9
caz în care sunt reci chiar prin natura lor fizică. Pe măsură ce presiunea gazului crește,	11
plasma devine fierbinte. Ca urmare, plasmelor la presiune atmosferică, de exemplu, jeturile	13
de plasmă, sunt fierbinți și sunt utilizate la tăierea metalelor, sudură, acoperiri cu particule	15
prin plasma-spray etc. Există mai multe abordări care facilitează generarea plasmelor reci	17
la presiune atmosferică: utilizarea gazelor cu conducție termică ridicată (heliul), utilizarea	19
unor debite mari de curgere pentru gaze, introducerea unor bariere dielectrice între electrozi,	21
utilizarea tensiunilor pulsate, controlul și limitarea puterii furnizate descărcării.	23
Există și un număr de brevete care au ca obiect aplicarea plasmelor de presiune	25
atmosferică la modificarea suprafețelor.	27
Se cunoaște, din brevetul US 2010/0035074 , o metodă de modificare a materialelor	29
organice și anorganice prin inducerea polimerizării suprafeței într-un mod controlat. Metoda	31
de modificare a suprafeței presupune activarea suprafeței prin expunere la plasma de	33
presiune atmosferică, și ancorarea unor grupări de site-urile activate în plasmă, prin folosirea	35
unui monomer nesaturat din soluție.	37
Se cunoaște, din brevetul US 7998524 , o metodă de modificare cu plasmă la	39
presiune joasă a suprafeței unor dispozitive medicale realizate din materiale polimerice, în	41
particular a unor dispozitive de formă cilindrică specifică stenturilor, cateterelor.	43
Se cunosc, din brevetul US 2010/0175987 , diverse surse de plasmă bazate pe	45
configurații cu barieră de dielectric cu electrozii amplasați fie unul la interior și altul la	47
exterior, fie ambii la exterior. Configurațiile experimentelor operează la presiuni mari (0,1...1	49
bar), în vederea realizării de tratamente (activare în plasmă, îmbunătățirea adeziunii,	51
polimerizare, grefare în plasmă, depunere de particule) pe suprafețe mari.	53
Se cunoaște, din brevetul US 2008145553 , o sursă de plasmă cu bariera de dielectric	55
de geometrie cilindrică, având funcționare la presiune atmosferică ori presiune joasă, utilizată	57
la modificarea proprietăților de suprafață ale particulelor inserate în interiorul descărcării de	59
radiofrecvență. Numărul și poziționarea electrozilor pot varia, cu electrozii poziționați opus	61
diametral pe tubul de descărcare, ori alternativ, de-a lungul tubului.	63
Se mai cunosc, din brevetul US 2006156983 , o serie de surse de plasmă cilindrice,	65
cu barieră de dielectric și funcționare în radiofrecvență, cu utilizare la presiune atmosferică,	67
având electrozii amplasați la exterior, în diferite configurații. Aplicațiile de tip curățare,	69
sterilizare, corodare și depunere de filme subțiri sunt realizate pe materiale folosind o plasmă	71
de temperatură joasă.	73
Se cunoaște, din brevetul US 2011/0104509 , o metodă de îmbunătățire a hidrofiliei	75
materialelor polimerice prin parcurgerea unor pași. Expunerea suprafeței materialului la	77
plasma de oxigen generată la presiune joasă sau la presiune atmosferică, este urmată de	79
spălarea probei, în vederea stabilizării suprafeței, prin îndepărtarea materialului cu masă	81
moleculară mică, pentru a permite legăturilor nesaturate să reacționeze, și radicalilor și	83
speciilor excitate să se combine.	85
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în tratarea în plasma rece, la	87
presiune atmosferică, a suprafeței interioare a obiectelor tubulare dielectrice, cu o varietate	89
de materiale și de geometrii tubulare.	91

Sistemul generator de plasmă rece la presiune atmosferică, în interiorul unui tub dielectric de dimensiuni mici, conform invenției, conține doi electrozi, un mic electrod RF cavită, amplasat în interiorul tubului de tratat, și un electrod inelar, de masă, care este montat pe exteriorul tubului, iar pentru asigurarea tratării suprafeței interioare a obiectelor tubulare cu o varietate de materiale și geometrii, cei doi electrozi sunt fixați și conectați, prin intermediul unor conductori lungi și rigizi, la un adaptor care conține o mufă de RF dispusă la unul dintre capetele tubului, iar la celălalt capăt al tubului este prevăzut cu o piesă de adaptare prin care se introduce gazul de lucru, plasma fiind generată în interiorul tubului, printr-o descărcare de radiofrecvență între cei doi electrozi, peretele tubului jucând rol de barieră, tratarea suprafeței realizându-se în urma contactului ei cu plasma de radiofrecvență, și prin deplasarea tubului cu ajutorul unui dispozitiv de translație, alcătuit din două stative pe care este fixat solidar tubul de tratat, dispuse pe o masă de translație orizontală.

Metoda pentru tratarea suprafețelor interioare ale tuburilor dielectrice de dimensiuni mici, conform invenției, constă în introducerea unui gaz de lucru pe la un capăt al tubului, de regulă, argon pur sau în amestec cu alte gaze, urmată de aplicarea unei tensiuni RF crescătoare, până când în zona electrodică se generează în tub o descărcare cu barieră de dielectric, după care tensiunea RF se ajustează la o valoare de lucru, și apoi prin translație se deplasează tubul, prin intermediul stativelor și al mesei de translație, astfel încât fiecare zonă a suprafeței sale interioare vine în contact cu plasma generată între cei doi electrozi, aflați în poziție fixă.

Aplicarea invenției are diverse avantaje:

- tratamentul afectează numai câteva straturi ale suprafeței; nu modifică proprietățile de volum ale materialului;
- se poate trata o mare varietate de materiale cu geometrii tubulare, cu diametre interioare de 2...10 mm, pe lungimi de până la un 1 m;
- tratamentul rupe legăturile slabe cu agenții organici de contaminare, și se poate folosi pentru îndepărtarea de pe suprafață a impurităților reziduale organice;
- pregătește suprafețele pentru prelucrare ulterioară (le activează, de exemplu, pentru ancorarea unor molecule prin grefare chimică);
- îmbunătățește capacitatea de reacție chimică a suprafeței;
- modifică capacitatea de umectare, pentru a se obține o suprafață hidrofilă sau hidrofobă;
- conduce, depinzând de parametrii de descărcare și de introducerea unor precursori adecvați în gazul de lucru, la acoperirea interiorului cu filme subțiri.

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției în legătură cu fig. a și b, ce reprezintă:

- fig. a, vedere schematică, în secțiune longitudinală, a configurației de descărcare generatoare de plasmă, împreună cu tubul de tratat și sistemul de translație;
- fig. b, vedere în secțiune transversală a aceleiași configurații de la fig. a.

În figură se identifică următoarele elemente: mufa **1** de alimentare cu tensiune RF, firul **2** de legătură rigid la electrodul **3** RF, construit din inox. Electrodul **3** RF este inserat în tubul **4** de tratat. Firul **2** este conectat la mufa **1** printr-o piesă **5** adaptoare. Electrodul **6** de masă inelar este amplasat la exteriorul tubului **4** de tratat, și conectat la corpul sursei printr-un suport **7** rigid, conductor de inox. La unul dintre capetele tubului **4** este introdus gazul **8** de lucru printr-o piesă **9** de adaptare. Corpul sursei este fixat pe un stativ **10** imobil. Tubul **4** de tratat este fixat solidar cu ajutorul a două stative **11**, pe o masă **12** de translație orizontală.

Obiectivele invenției constau în:	1
- elaborarea unui sistem de descărcare compatibil cu generarea unei plasme reci în interiorul obiectelor tubulare, fabricate din materiale dielectrice;	3
- elaborarea unei metode de tratare în plasma rece, la presiune atmosferică, a suprafeței interioare a obiectelor tubulare dielectrice, conducând la modificarea suprafeței în absența încălzirii obiectelor.	5
Aceste obiective sunt îndeplinite utilizând o descărcare cu barieră de dielectric, cu un electrod central, plasat în interiorul tubului, și unul inelar, exterior tubului, în care peretele tubului joacă rol de barieră. Această descărcare, alimentată cu argon (în absența sau prezența unor cantități mici de vapori ai unui precursor), generează local o plasmă rece în interiorul tubului. Tratarea suprafeței se face în urma contactului ei cu plasma de radiofrecvență.	7
<i>Descrierea sistemului și a metodei de tratare</i>	13
Plasma este generată în interiorul tubului 4 printr-o descărcare de radiofrecvență între doi electrozi: un mic electrod 3 RF cavită, atașat unui fir 2 conductor, și amplasat în interiorul tubului 4, și un electrod 6 inelar de masă (montat pe exteriorul tubului). Cei doi electrozi 3, 6 sunt fixați și conectați la tensiunea RF prin conductori 2, 7 lungi, dispuși paralel cu tubul 4: firul 2 conductor, în lungul axului tubului 4, iar conductorul 7, inelar prin exterior, aliniat după generatoarea tubului 4. Conexiunea conductorilor la cablul coaxial RF este realizată la unul dintre capetele tubului. Prin celălalt capăt al tubului se introduce gazul de lucru (de regulă, argon pur sau în amestec cu alte gaze), care, prin suprapresiunea creată, are rolul împiedicării pătrunderii aerului atmosferic în tub. Gazul de lucru iese din tub prin capătul la care se face conexiunea electrică. În urma aplicării tensiunii de radiofrecvență, se formează o zonă de plasmă rece pe capătul electrodului 3 RF și în proximitatea electrodului 6 inelar, exterior tubului 4. Pentru asigurarea unui tratament în lungimea tubului 4, se asociază sistemului de generare a plasmei un dispozitiv de translatăre a tubului 4, care asigură mișcarea acestuia, în timp ce plasma generată este menținută continuu în interior.	15
Exemple de materiale ce pot fi tratate: tubulatura realizată din materiale polimerice, tuburi de sticlă, tuburi ceramice. În continuare, deși tratamentul se poate aplica și celorlalte materiale, vom exemplifica aplicarea invenției pe tuburi polimerice, care sunt și cele mai sensibile la degradarea termică. Exemple de obiecte cilindrice din materiale polimerice sunt cele dedicate aplicațiilor medicale: catetere, sonde de drenaj sau alte dispozitive tubulare ce implică biomateriale.	17
În urma tratamentelor cu plasmă se obține:	19
a) îmbunătățirea capacității de udare, în particular, a hidrofiliei suprafețelor interioare ale tuburilor;	21
b) depunerea unor filme subțiri pe suprafață, atunci când precursori adecvați (vapori organici, organometalici, hidruri, halogenuri) sunt introduși în gazul de lucru.	23
Exemple	25
1. Modificarea umectabilității suprafeței interioare a unui tub din policlorură de vinil (PVC), dedicat uzului medical	27
Obiectul a cărui suprafață interioară trebuie modificată este un tub de policlorură de vinil (unghiul de contact al apei cu suprafața acestui material este 80°), cu diametrul interior 3 mm și cu diametrul exterior 5 mm, de lungime de 60 mm. În capătul tubului 4 se montează piesa 9 de adaptare, pentru introducerea gazului 8. Tubul 4 se prinde și se întinde orizontal cu ajutorul stativelor 10, pe masa 12 de translație orizontală. Se pregătește sistemul electrodic, constând din cei doi electrozi 3 și 6 de dimensiuni adecvate tubului 4, conectați	29

1 prin conductori **2** și **7**, folosind piesa de adaptare **5**, la tensiunea RF. Prin translație (către
stânga în fig. a) se introduc în tub și în exteriorul lui electrozii **3** și **6**, până în apropierea
3 capătului de alimentare cu gaz. Se alimentează tubul **4** cu argon, la un debit de 3000 sccm.
Se aplică o tensiune RF crescătoare până când în zona electrodică apare plasma, după care
5 tensiunea RF se coboară până la o valoare a puterii de descărcare de circa 30 W. Prin
translația (către dreapta în fig. a) se deplasează tubul **4** cu o viteză de 4 mm/s, astfel încât
7 fiecare zonă a suprafeței sale interioare vine în contact cu plasma generată între cei doi
electrozi **3**, **6** aflați în poziție fixă. Se îndepărtează tubul **4**, se prepară un eșantion și se
9 măsoară unghiul de contact. După o singură trecere, unghiul de contact scade la circa 55°.
Tratamentul se poate repeta, conducând la o scădere și mai accentuată a unghiului de
11 contact. Astfel, un material polimeric hidrofob din fabricație devine mai hidrofil în urma tratării
în plasmă a suprafeței.

13 2. Depunerea unui film subțire carbonic pe suprafața interioară a unui tub de sticlă

Se utilizează un tub **4** de aceleași dimensiuni ca în exemplul anterior, dar fabricat din
15 sticlă. Se utilizează două controlere de debit masic al gazelor, care asigură alimentarea
sistemului din fig. a (realizată prin piesa **9**) cu un amestec 4000 sccm argon și 2 sccm
17 acetilenă. Se procedează ca la exemplul 1, și se tratează tubul cu plasmă generată în acest
amestec de gaze. Pe suprafața tubului **4** de sticlă se depune un film subțire, de material
19 carbonic. Prezența filmului se poate identifica prin măsurători de Spectroscopie de
fotoelectroni generați cu raze X (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy), care arată apariția
21 importantă a elementului carbon la suprafața interioară a tubului **4**.

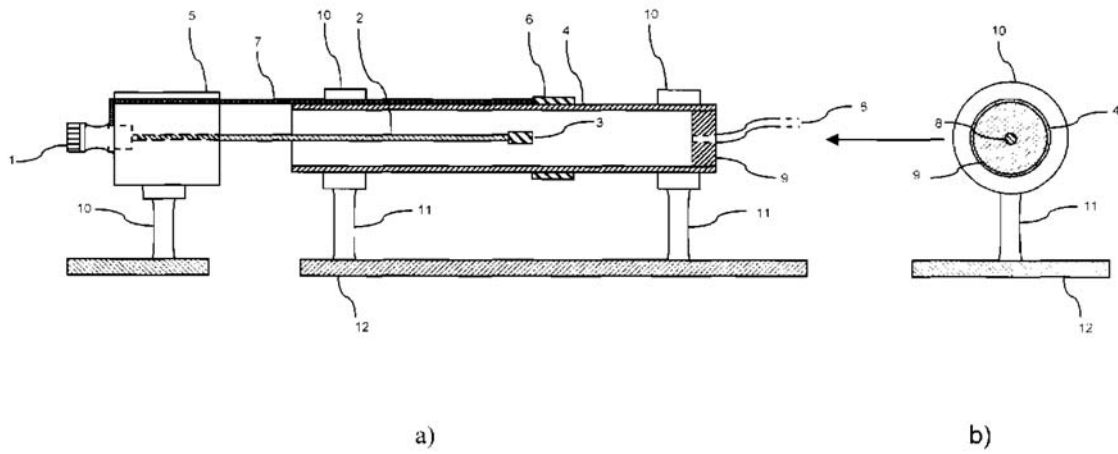
23 3. Curățarea de reziduuri organice de pe suprafața interioară a obiectelor tubulare

Se utilizează un tub de sticlă contaminat cu reziduuri organice, de exemplu, chiar
tubul acoperit cu film subțire de carbon, rezultat din exemplul 2. Se supune acest tub
25 tratamentului prezentat în exemplul 2, dar utilizând un amestec 4000 sccm argon și 2 sccm
oxigen. În urma trecerii plamei prin tub, se produce îndepărtarea stratului de carbon de la
27 suprafață, așa cum se poate verifica prin tehnica XPS.

1. Sistem generator de plasmă rece la presiune atmosferică, în interiorul unui tub (4) dielectric de dimensiuni mici, care conține doi electrozi (3 și 6), un mic electrod (3) RF cavitat, amplasat în interiorul tubului (4) de tratat, și un electrod (6) inelar, de masă, care este montat pe exteriorul tubului (4), **caracterizat prin aceea că**, pentru asigurarea tratării suprafeței interioare a obiectelor tubulare cu o varietate de materiale și geometrii, cei doi electrozi (3 și 6) sunt fixați și conectați, prin intermediul unor conductori (2 și 7) lungi și rigizi, la un adaptor (5) care conține o mufă de RF dispusă la unul dintre capetele tubului (4), iar la celălalt capăt al tubului (4) este prevăzut cu o piesă (9) de adaptare prin care se introduce gazul (8) de lucru, plasma fiind generată în interiorul tubului (4) printr-o descărcare de radiofrecvență între cei doi electrozi (3 și 6), peretele tubului (4) jucând rol de barieră, tratarea suprafeței realizându-se în urma contactului acesteia cu plasma de radiofrecvență, și prin deplasarea tubului (4) cu ajutorul unui dispozitiv de translatare, alcătuit din două stative (11) pe care este fixat solidar tubul (4) de tratat, dispuse pe o masă (12) de translație orizontală.
2. Metodă pentru tratarea suprafețelor interioare ale unui tub (4) dielectric de dimensiuni mici, **caracterizată prin aceea că** va consta în introducerea unui gaz (8) de lucru pe la un capăt al tubului (4), de regulă, argon pur sau în amestec cu alte gaze, urmată de aplicarea unei tensiuni RF crescătoare, până când în zona electrodică se generează în tub o descărcare cu barieră de dielectric, după care tensiunea RF se ajustează la o valoare de lucru, și apoi, prin translatare, se deplasează tubul (4), prin intermediul stativelor (11) și al mesei (12) de translație, astfel încât fiecare zonă a suprafeței sale interioare vine în contact cu plasma generată între doi electrozi (3, 6) aflați în poziție fixă.

(51) Int.Cl.

H05H 1/24 (2006.01),
C23C 16/505 (2006.01),
B29C 59/14 (2006.01),
H01J 37/36 (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 491/2017