



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

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

(22) Data de depozit: **08.12.2011**

(41) Data publicării cererii:
30.07.2013 BOPI nr. **7/2013**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCERARE
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,
COMUNA BOLTEȘTI, PODENII VECHI, PH,
RO;**
• **STANCU ELENA CLAUDIA,
STR. ION URDAREANU NR. 2, BL. P22,
SC. 1, AP. 27, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO**

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

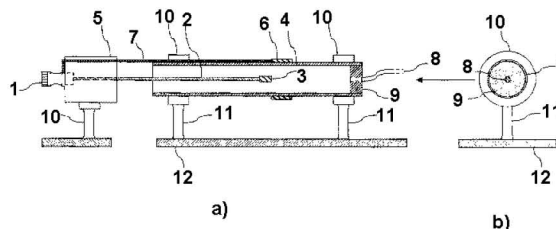
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un sistem generator de plasmă rece la presiune atmosferică, și la o metodă pentru modificarea proprietăților suprafeței interioare a tuburilor dielectrice de diametre mici. Sistemul conform invenției cuprinde doi electrozi (3 și 6), un mic electrod (3) RF cavitat, amplasat în interiorul unui tub (4) de tratat, și un electrod (6) inelar, de masă, montat pe exteriorul tubului (4), cei doi electrozi (3 și 6) fiind fixați și conectați, prin intermediul unor conductori (2 și 7) lungi și rigizi, la un adaptor (5) care conține o mufă de RF. Metoda conform invenției constă în introducerea unui gaz de lucru pe la un capăt al tubului, 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. Prin translatare, se deplasează tubul astfel încât fiecare zonă a suprafeței sale interioare vine în contact cu plasma generată între cei doi electrozi, aflați în poziție fixă. Prin alegerea convenabilă a parametrilor, cum ar fi: gazul de lucru, puterea RF, viteza de

deplasare, se pot realiza: modificarea umectabilității suprafeței interioare a tuburilor polimerice, acoperirea cu filme subțiri a suprafețelor, curățarea suprafețelor interioare cu plasmă, grefarea unor compuși chimici pe suprafața activată în plasmă.

Revendicări: 2

Figuri: 1

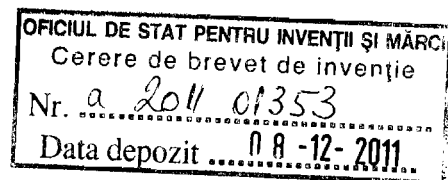


SISTEM CU PLASMĂ DE PRESIUNE ATMOSFERICĂ ȘI METODA PENTRU TRATAREA SUPRAFETELOR INTERIOARE ALE TUBURILOR DIELECTRICE

Autori:

Dinescu Gheorghe, Teodorescu Maximilian, Ioniță Eusebiu Rosini, Stancu Elena Claudia

DESCRIEREA INVENȚIEI



Domeniul invenției

Această invenție prezintă un sistem generator de plasmă rece la presiune atmosferică și o metodă pentru modificarea proprietăților suprafeței interioare a tuburilor dielectrice de diametre mici. 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 degradarea termică a materialelor, de exemplu este aplicabilă polimerilor.

Baza invenției

Tuburile din materiale dielectrice având diametre interioare mici, în domeniul 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. Materialele polimerice sunt folosite pentru proprietățile lor ce includ biocompatibilitate, flexibilitate, rezistența la străpungere electrică, procesabilitatea cu costuri reduse. Tuburile din sticlă sunt utilizate pentru proprietățile optice, rezistență la substanțe chimice agresive. Tuburile ceramice sunt caracterizate de rezistența la temperatură, inerție chimică, sunt izolatoare electrice foarte bune. Din procesul de fabricație, obiectele tubulare din aceste materiale au în general proprietățile de volum corespunzătoare aplicației vizate, dar nu 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 înțeleg creșterea sau scăderea adeziunii suprafeței, modificarea energiei de suprafață cu efect asupra capacității de udare a suprafeței, modificarea morfologiei materialului, obținerea 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 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 cazul cateterelor, a tubulaturii utilizate în purificarea unor lichide sau utilizată în cadrul metodelor chimice analitice.

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 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 atomi și molecule neutre aflate în stare energetică de bază (fundamentală) și ioni pozitivi sau negativi, electroni, fotoni, radicali chimici reactivi, atomi și molecule în stare excitată, care ajung la suprafața și acționează asupra materialului. Efectele asupra materialului depind de tipurile de gaze folosite în tratament. De exemplu, suprafața materialului polimeric este 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 ambiant. În schimb, utilizarea unor gaze reactive (oxigenul, azotul, amoniacul) pentru tratament conduce la funcționalizarea suprafeței cu diverse grupări functionale, și la erodarea ei. Prin utilizarea unor precursori organici

sau anorganici (ex.: acetilenă, metan, silan, halogenuri metalice, hidruri metalice) se depun la suprafață filme subțiri. Toate aceste exemple ilustrează modul în care plasma poate fi utilizată pentru modificarea proprietăților de suprafață.

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

Din punct de vedere al complexității formei obiectului de tratat și al adecvării temperaturii la tipul de material, se impun anumite cerințe privind metoda de tratament. De exemplu, tratarea obiectelor cu forme complexe, inclusiv 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 tratării locale și plasma lor poate pătrunde în concavități. Sursele de plasma la presiune atmosferică sunt mai ușor de manevrat, în absența sistemelor de vid, putând fi integrate cu diverse sisteme de scanare. Totuși, generarea unei plasme reci la presiune atmosferică nu este facilă. Situația comună este ca plasmă sunt generate prin descărcări electrice în vid, caz în care sunt reci chiar prin natura lor fizică. Pe măsură ce presiunea gazului crește plasma devine fierbinte. Ca urmare, plasmă la presiune atmosferică, de exemplu jeturile de plasmă, sunt fierbinți și sunt utilizate la tăierea metalelor, sudură, acoperiri cu particule prin plasma-spray, etc. Există mai multe abordări care facilitează generarea plasmă reci la presiune atmosferică: utilizarea gazelor cu conducție termică ridicată (heliul), utilizarea unor debite mari de curgere pentru gaze, introducerea unor bariere dielectrice între electrozi, utilizarea tensiunilor pulsate, controlul și limitarea puterii furnizate descărcării.

Există și un număr de brevete care au ca obiect aplicarea plasmă de presiune atmosferică la modificarea suprafețelor:

Se cunoaște din brevetul **US 2010/0035074** o metodă de modificare a materialelor organice și anorganice prin inducerea polimerizării suprafeței într-un mod controlat. Metoda de modificare a suprafeței presupune activarea suprafeței prin expunere la plasma de presiune atmosferică și ancorarea unor grupări de site-urile activate în plasmă prin folosirea unui monomer nesaturat din soluție.

Se cunoaște din brevetul **US 7998524** o metodă de modificare cu plasmă la presiune joasă a suprafeței unor dispozitive medicale realizate din materiale polimerice, în particular a unor dispozitive de formă cilindrică specifică stenturilor, cateterelor.

Se cunosc din brevetul **US 2010/0175987** diverse surse de plasmă bazate pe configurații cu barieră de dielectric cu electrozii amplasați fie unul la interior și altul la exterior, fie ambii la exterior. Configurațiile experimentele operează la presiuni mari (0.1-1 bar) în vederea realizării de tratamente (activare în plasmă, îmbunătățirea adeziunii, polimerizare, grefare în plasmă, depunere de particule) pe suprafețe mari.

Se cunoaște din brevetul **US 0145553** o sursă de plasmă cu bariera de dielectric de geometrie cilindrică, cu funcționare la presiune atmosferică ori presiune joasă, utilizată la modificarea proprietăților de suprafață ale particulelor inserate în interiorul descărcării de radiofrecvență. Numărul și poziționarea electrozilor poate varia, cu electrozii poziționați opus diametral pe tubul de descărcare, ori alternativ de-a lungul tubului.

Se mai cunosc din brevetul **US 0156983** o serie de surse de plasma cilindrice cu barieră de dielectric și funcționare în radiofrecvență cu utilizare la presiune atmosferică, cu electrozii amplasați la exterior în diferite configurații. Aplicațiile de tip curățare, sterilizare, corodare și depunere de filme subțiri, sunt realizate pe materiale folosind o plasmă de temperatura joasă.

Se cunoaște din brevetul **US 2011/0104509** o metodă de îmbunătățire a hidrofiliei materialelor polimerice prin parcurgerea unor pași. Expunerea suprafeței materialului la plasma de oxigen generată la presiune joasă sau la presiune atmosferică, urmată de spălarea probei în vederea stabilizării suprafeței prin îndepărtarea materialului cu masă moleculară mică pentru a permite legăturilor nesaturate să reacționeze și radicalilor și speciilor excitate să se combine.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în modificarea proprietăților suprafețelor interioare a tuburilor dielectrice de diametre interioare mici (2-10 mm). Rezolvarea ei se bazează pe elaborarea unui sistem pentru generarea la presiune atmosferică a unei plume reci de dimensiuni mici și pe identificarea unei soluții care asigură expunerea suprafeței interioare a tuburilor la această plasmă. În cazul prezent, pentru a împiedica plasma să devină fierbinte la presiunea atmosferică se recurge la utilizarea unei descărcări de radiofrecvență la 13.56 MHz, cu barieră de dielectric, în care bariera este constituită chiar din peretele tubului care este tratat. O astfel de descărcare a fost adaptată tratării în lungime a interiorului obiectelor tubulare, utilizând electrozi mobili sau asigurând o mișcare de translație a tubului prin zona plumei.

Prezentarea figurilor

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

Prezentarea detaliată a invenției

Obiectivele invenției constau în:

1. Elaborarea unui sistem de descărcare compatibil cu generarea unei plume reci în interiorul obiectelor tubulare fabricate din materiale dielectrice;
2. 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.

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.

Descrierea sistemului și a metodei de tratare

Plasma este generată în interiorul tubului printr-o descărcare de radiofrecvență, între doi electrozi: un mic electrod RF cavitat atașat unui fir conductor și amplasat în interiorul tubului și un electrod inelar de masă (montat pe exteriorul tubului). Cei doi electrozi sunt fixați și conectați la tensiunea RF prin conductori lungi, dispuși paralel cu tubul: electrodul fir în lungul axului tubului, electrodul inelar prin exterior, aliniat după generatoarea tubului. 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 RF și în proximitatea electrodului inelar exterior tubului. Pentru asigurarea unui tratament în lungimea tubului, se asociază sistemului de generare a plasmei un dispozitiv de translatare a tubului care asigură mișcarea acestuia, în timp ce plasma generată este menținută continuu în interior.

Aplicabilitate

Exemple de materiale care 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. În urma tratamentelor cu plasmă se obține: a) îmbunătățirea capacității de udare, în particular a hidrofiliei suprafețelor interioare ale tuburilor; b) depunerea unor filme subțiri pe suprafață atunci când precursori adecvați (vapori organici, organometalici, hidruri, halogenuri) sunt introdusi în gazul de lucru.

Avantaje

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 între 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.

Exemple

1. Modificarea umectabilității suprafeței interioare a unui tub din policlorură de vinil (PVC) dedicat uzului medical

Obiectul a cărei suprafață interioară trebuie modificată este un tub de policlorură de vinil (unghiul de contact al apei cu suprafața acestui material este 80 de grade), cu diametru interior 3 mm și cu diametru exterior 5 mm, de lungime de 60 mm. În capătul tubului se montează piesa de introducere a gazului (9). Tubul se prinde și se întinde orizontal cu ajutorul stativelor (10) pe masa de translație orizontală. Se pregătește sistemul electrodic, constând din cei electrozi (3 și 6) de dimensiuni adecvate tubului, conectați prin conductori (2 și 7), folosind piesa de adaptare 5, la tensiunea RF. Prin translație (către stânga în Figura 1a) se introduc în tub și în exteriorul lui electrozii, până în apropierea capătului de alimentare cu gaz. Se alimentează tubul cu argon, la un debit de 3000 sccm. Se aplică o tensiune RF crescătoare până când în zona electrodică apare plasma, după care tensiunea RF se coboară la circa 30 W. Prin translația (către dreapta în Figura 1a) se deplasează tubul cu o viteză de 4 mm/sec astfel încât fiecare zonă a suprafeței sale interioare vine în contact cu plasma generată între cei doi electrozi aflați în poziție fixă. Se îndepărtează tubul, se prepară un eșantion și se măsoară unghiul de contact. După o singură trecere unghiul de contact scade la circa 55 de grade. Tratamentul se poate repeta, conducând la o

scădere și mai accentuată a unghiului de contact. Astfel, un material polimeric hidrofob din fabricație devine mai hidrofil în urma tratării în plasmă a suprafeței.

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

Se utilizează un tub de aceleași dimensiuni ca în exemplul anterior, dar fabricat din sticlă. Se utilizează două controlere de debit masic al gazelor care asigură alimentarea sistemului din Figura 1a (realizată prin piesa 8) cu un amestec 4000 sccm argon și 2 sccm acetilenă. Se procedează ca la Exemplul 1 și se tratează tubul cu plasmă generată în acest amestec de gaze. Pe suprafața tubului de sticlă se depune un film subțire de material carbonic. Prezența filmului se poate identifica prin măsurători de Spectroscopie de fotoelectroni generati cu raze X (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy), care arată apariția importantă a elementului carbon la suprafața interioară a tubului.

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 tratamentului prezentat în Exemplul 2, dar utilizând un amestec 4000 sccm argon și 2 sccm oxigen. În urma trecerii plasmei prin tub se produce îndepărtarea stratului de carbon de la suprafață, așa cum se poate verifica prin tehnica XPS.

REVENDICĂRI

1. Sistem pentru generarea la presiune atmosferică a unei plasmă reci de radiofrecvență, deplasabilă în interiorul tuburilor dielectrice de dimensiuni mici (2-10 mm). Plasma este generată în interiorul tubului folosind doi electrozi: un mic electrod RF cavitărilor amplasat în interiorul tubului și un electrod inelar de masă (montat pe exteriorul tubului). Cei doi electrozi sunt fixați și conectați la tensiunea RF prin conductori lungi și rigizi, dispuși paralel cu tubul: conductorul RF în lungul axului tubului, conductorul de masă prin exterior, aliniat după generatoarea tubului. 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, împiedică pătrunderea 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 în tub, pe capătul electrodului RF și în proximitatea electrodului inelar exterior tubului.

2. Metoda pentru tratarea suprafețelor interioare ale tuburilor dielectrice. Metoda se bazează pe efectele plasmă asupra materialului, rezultate în urma expunerii fiecărei zone a suprafeței interioare a tubului la plasma generată în interior. Aceasta se realizează cu un sistem de deplasare a tubului, în raport cu plasma generată de structura electrodică descrisă anterior. Prin alegerea convenabilă a gazului de lucru, a puterii RF, a vitezei de deplasare se pot realiza următoarele tipuri de modificări: modificarea umectabilității suprafeței interioare a tuburilor polimerice, acoperirea cu filme subțiri a suprafețelor (filme organice, pe bază de siliciu, oxidice, metalice folosind ca precursori gaze hidrocarbonice, organosiliconice, organometalice, hidruri sau halogenuri metalice), curățarea suprafețelor interioare cu plasmă, grefarea unor compuși chimici pe suprafața activată în plasmă.

FIGURI

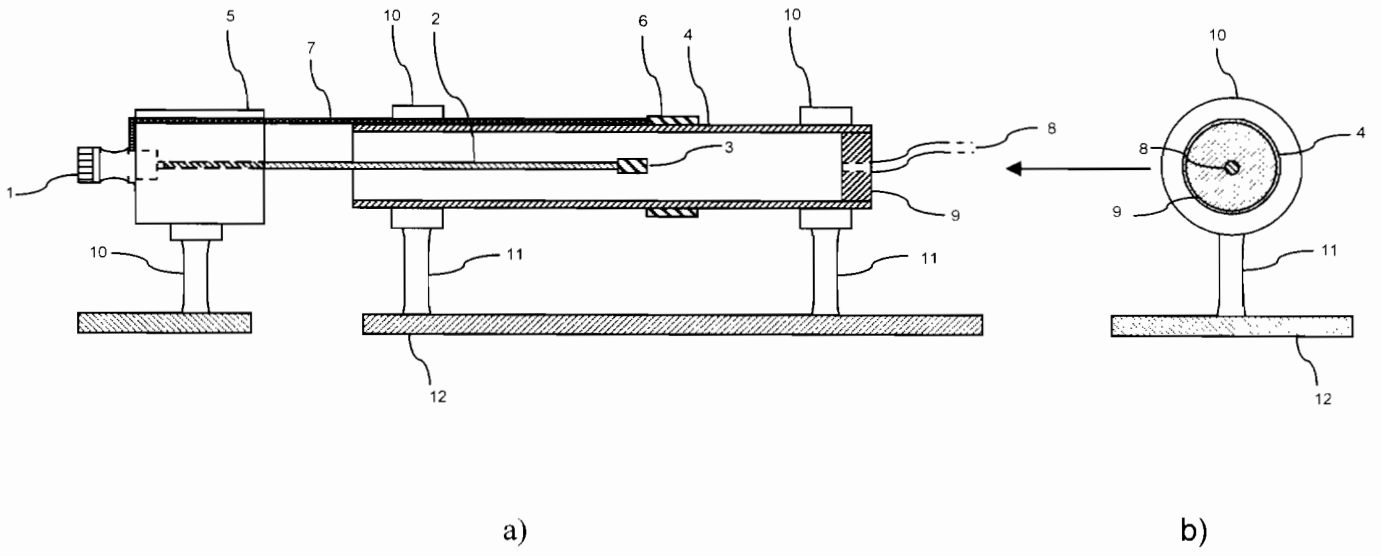


Figura 1