

การดัดแปรสิ่งทอและเส้นใยโดยกระบวนการพลาสมาความถี่วิทยุ

นางสาวธิดารัตน์ สุภาสัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2549

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

FABRIC AND FIBER MODIFICATION USING RADIO FREQUENCY
PLASMA PROCESS

Miss Thidarat Supasai

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Physics

Department of Physics

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic year 2006

492136

ธิดารัตน์ สุภาสัย : การดัดแปรสิ่งทอและเส้นใยโดยกระบวนการพลาสมาความถี่วิทยุ.
(FABRIC AND FIBER MODIFICATION USING RADIO FREQUENCY PLASMA
PROCESS) อ. ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. บุญโชติ เผ่าสวัสดิ์บรรยง, อ. ที่ปรึกษาร่วม อ.ดร.
สตรียรัตน์ โฮดัก, 73 หน้า.

วิทยานิพนธ์นี้ศึกษาเกี่ยวกับการปรับปรุงสมบัติการไม่ซึมน้ำของผ้าซึ่งประกอบด้วยผ้า
โพลีเอทิลีนเทเรฟธอลเลต, ผ้าไหมไทย, ผ้าไหมไทยผสม และผ้าฝ้าย โดยใช้พลาสมาของ
แก๊สซัลเฟอร์เฮกซะฟลูออไรด์ ผ้าที่ผ่านการปรับปรุงสมบัติด้วยพลาสมาจะถูกวิเคราะห์เชิง
กายภาพโดยใช้การวัดมุมสัมผัสของหยดน้ำและการจับเวลาที่ผ้าใช้ในการดูดซับน้ำ จากผลการ
ทดลองพบว่า ค่ามุมสัมผัสของหยดน้ำสำหรับผ้าที่ผ่านการปรับปรุงสมบัติจะมีค่าเพิ่มขึ้นประมาณ
สามเท่าเมื่อเทียบกับผ้าที่ไม่ผ่านการปรับปรุงสมบัติ และเวลาที่ผ้าใช้ในการดูดซับน้ำ เพิ่มขึ้นจาก
0-30 นาที เป็น 210 นาที ซึ่งเป็นค่าเวลาสูงสุดที่ตั้งไว้สำหรับการทดลอง การเปลี่ยนแปลง
ลักษณะพื้นผิวของผ้า จะถูกวิเคราะห์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด และกล้อง
จุลทรรศน์แบบแรงอะตอม พบว่า พื้นผิวของผ้าที่ผ่านการปรับปรุงสมบัติมีค่าเฉลี่ยของความ
ขรุขระเพิ่มขึ้นจาก 3-28 นาโนเมตร ไปสู่ 23-45 นาโนเมตรขึ้นอยู่กับชนิดของผ้า นอกจากนี้แล้ว
ได้ใช้เทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปีศึกษาส่วนประกอบทางเคมีบนพื้นผิวผ้า
ผลการวัดเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปีพบกลุ่มของ CF , CF_2 , CF_3 บนพื้นผิวผ้า และ
ปริมาณของฟลูออรีนเพิ่มขึ้นหลังจากปรับปรุงสมบัติด้วยพลาสมา ปริมาณของฟลูออรีนที่เพิ่มขึ้น
นี้สัมพันธ์กับเวลาที่ผ้าใช้ในการดูดซับน้ำ ผู้วิจัยพบว่า สาเหตุที่สำคัญซึ่งทำให้ผ้ามีสมบัติการไม่
ซึมน้ำเพิ่มขึ้นคือ การมีฟลูออรีนบนพื้นผิวผ้า ไม่ได้เกิดจากความขรุขระที่เพิ่มในระดับนาโนเมตร
เนื่องจากความขรุขระที่เพิ่มขึ้นนี้มีขนาดเล็กมากเมื่อเทียบกับขนาดของหยดน้ำที่ใช้ทำการทดลอง
เงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับการปรับปรุงสมบัติการไม่ซึมน้ำในงานวิจัยนี้อยู่ที่ความดัน 0.5 ทอร์
และกำลังคลื่นวิทยุ 50 วัตต์

ภาควิชา ฟิสิกส์
สาขาวิชา ฟิสิกส์
ปีการศึกษา 2549

ลายมือชื่อนิสิต..... Thidarat Supasai
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4672282123 :MAJOR PHYSICS

KEY WORDS: RF-ICP REACTOR / HYDROPHOBICITY / SF₆ PLASMA

THIDARAT SUPASAI : FABRIC AND FIBER MODIFICATION USING RADIO FREQUENCY PLASMA PROCESS. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. BOONCHOAT PAOSAWATYANYONG, PH.D., THESIS CO-ADVISOR : SATREERAT HODAK, PH.D., 73 pp.

This thesis focuses on the hydrophobicity improvement of fabrics which included polyethylene terephthalate, Thai silk, mixed Thai silk and cotton using radio frequency inductively coupled SF₆ plasma. All treated fabrics show significant improvement in hydrophobicity. Compared with untreated fabrics, contact angle of treated fabrics increases about three times and absorption time increases from 0-30 minutes to the maximum observation time limit of 210 minutes. The change in surface morphology was observed by scanning electron microscopy and atomic force microscopy. The average roughness increased from 3-28 nm to 23-45 nm, depending on type of fabrics. The changes in chemical compositions on fabric were investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The XPS results show the participation of fluorine-containing groups (CF, CF₂, CF₃) in fabric surface as well as the increase of total fluorine content after SF₆ plasma treatment. The fluorine content were related to the absorption time. We found that the main reason for the improvement of hydrophobicity properties of fabrics should due to the incorporation of fluorine atoms rather than the increase of surface roughness. In this study, the increase of surface roughness was found to be in the order of nanometer range which is very small compared to the size of water droplet used in the experiment. In our RF-ICP system, the optimum operating plasma condition is obtained at pressure of 0.5 Torr and RF power of 50 watts.

Department Physics

Student's signature *Thidarat Supasai*

Field of study Physics

Advisor's signature *Boonchoat Paosawatyanong*

Academic year 2006

Co-advisor's signature *Satreerat Hodak*

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my appreciation and acknowledgement to my thesis advisors and co-advisors, Assistant Professor Dr. Boonchoat Paosawatyonyong and Dr. Satreerat Hodak, respectively for their kind suggestion, time throughout the course of this thesis. I am also grateful to Associate Professor Dr. Mayuree Natenapit, Assistant Professor Dr. Sojiphong Chatraphorn and Dr. Somrit Wongmanerod for attending as a chairman and committee of this thesis, respectively. All of whom have made usefulness comments and help in the production of this thesis.

I would like to thank National Research Council of Thailand (NCRT) for financial support. I would like to thank Dr. Varong Pavarajarn for assistance in obtaining the XPS spectra. I also thank Mr. Sirawat Seaning for assistance with atomic force microscopy.

Many thanks to my friends and colleagues, whose names are not mentioned here, who embraced me with their friendships.

I would like to specially thanks to Mr. Nopporn Rujisamphan for his morale and good suggestion. He has helped me in many way throughout a period of time of this thesis.

Finally, a deep affectionate gratitude goes to my family for their love, encouragement and supporting throughout my entire study.

TABLE OF CONTENTS

	page
Abstract (Thai)	iv
Abstract (English).....	v
List of Figures	xiv
List of Tables	xv
Chapter	
1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Thesis Motivation	1
1.2 Aims of Thesis	3
1.3 Overview of Thesis	3
2 THEORETICAL BACKGROUND.....	5
2.1 Definition of Plasma	5
2.2 Type of Plasma	6
2.2.1 Local thermodynamic equilibrium plasma	6
2.2.2 Non-local thermodynamic equilibrium plasma	7
2.3 Radio Frequency Inductively Coupled Plasma	7
2.3.1 The component of RF-ICP system	7
2.3.2 The energy transfer of ICP system	9
2.4 Fundamental Process in Plasma	10
2.5 Reactions Between Plasmas and Textile Surfaces	12

	page
3 CHARACTERIZATION TECHNIQUES.....	13
3.1 Contact Angle and Surface Tension/Energy	13
3.2 Absorption Time Measurement	17
3.3 X-ray Photoelectron Spectroscopy	18
3.4 Scanning Electron Microscope	20
3.5 Atomic Force Microscope	21
3.6 Optical Emission Spectroscopy	23
4 EXPERIMENTAL SETUP	25
4.1 The reactor	25
4.2 The RF power coupling modules	26
4.3 The Substrate Holder	27
4.4 Type of Fabrics and Fabrics Preparation	27
5 RESULTS AND DISCUSSIONS.....	30
5.1 Effect of RF Power and SF ₆ Pressure on Hydrophobicity Properties of Fabrics	30
5.2 Effect of Type of Fabric on Hydrophobicity Improvement	38
5.3 Effect of Storage Time on Hydrophobicity Properties of Fabrics	39
5.4 Fiber Surface Morphology and Surface Roughness	41
5.5 Atomic Species in SF ₆ Plasma	49
5.6 Chemical Composition on Surface Fabrics	50
6 CONCLUSIONS	62

REFERENCES.....	64
Appendix	69
Appendix A: CURVE FITTING METHOD OF XPS SPECTRA..	70
Vitae.....	73

LIST OF FIGURES

Fig	page
2.1 The four states of matter versus temperature	6
2.2 Diagram of the radio-frequency (RF) inductively coupled plasma reactor.	8
2.3 Shows RF magnetic and electrical field lines	9
3.1 Schematic diagram of contact angle, showing the balance of surface tension force, applied from [27].	14
3.2 Two extremes of adsorptive wettability; (a) showing a higher contact angle that means the water droplet can hold bulk and less absorb by surface (b) showing a lower contact angle that means surface absorbs water.	15
3.3 Photograph of the Tantac CAM-PLUS contact angle meter.	16
3.4 HALF-ANGLE technique for measurement contact angle of water droplet by Tantac CAM-PLUS contact angle meter.	16
3.5 The photograph of water droplets placed onto three positions of each sample fabrics (polyethylene terephthalate (PET), mixed Thai silk, Thai silk, cotton) and radial distance from center.	17
3.6 Schematic diagram of XPS process	18
3.7 XPS spectrum obtained from polyethylene terephthalate fabric sample treated by SF ₆ plasma using MgK _α radiation.	19
3.8 Schematic diagram of basic element of SEM.	20

Fig	page
3.9 The interaction between primary electron beam on sample surface, showing the excitation volume generated secondary electrons, backscattered electrons, characteristic X-ray, and Auger electrons	21
3.10 Schematic diagram of atomic force microscope.	22
3.11 Experimental setup for optical emission spectroscopy of plasma.	24
4.1 Schematic diagram of RF-ICP system.	26
4.2 The photograph of the top view (a) and the side view of sample holder (b).	27
4.3 The photograph of fabric used for properties modification by plasma process (a) PET, (b) Thai silk, (c) mixed Thai silk and (d) cotton fabrics, respectively.	28
4.4 The photograph of four type of fabric which are sewed into one piece before treating by plasma (a) and total treatment area after placed on substrate holder (b).	28
5.1 Water droplet absorption time on PET (a) and mixed Thai silk (b) fabrics which were treated for 1 min as a function of pressure at different RF powers.	32
5.2 Water droplet absorption time on Thai silk (c) and cotton (d) fabrics which were treated for 1 min as a function of pressure at different RF powers.	33
5.3 Water droplet absorption time on PET (a) and mixed Thai silk (b) fabric which were treated for 5 min as a function of pressure at different RF powers.	34
5.4 Water droplet absorption time on Thai silk (c) and cotton (d) fabrics which were treated for 5 min as a function of pressure at different RF powers.	35

Fig	page
5.5 Water contact angle and surface energy of untreated and treated PET (a) and mixed Thai silk (b) fabrics as a function of sample number (different operating condition).	36
5.6 Water contact angle and surface energy of untreated and treated Thai silk (b) and cotton (d) fabrics as a function of sample number (different operating condition).	37
5.7 Absorption time of PET, cotton, Thai silk and mixed Thai silk as a function of RF power. Plasma pressure and treatment time are 0.05 Torr and 1 minutes, respectively.	38
5.8 Absorption time of PET, cotton, Thai silk and mixed Thai silk, (a) treated for 1 min at pressure of 0.05 torr and RF power of 25 watts, (b) treated for 5 min at pressure of 0.5 torr and RF power of 50 watts, measured at different times after treatment.	40
5.9 SEM micrographs of PET fabrics with magnification of 5000. (a) before plasma treatment (b) after plasma treatment at the pressure of 0.5 Torr, RF power of 50 watts, and treatment time of 5 min. . .	42
5.10 SEM micrographs of mixed Thai silk fabrics with magnification of 5000. (a) before plasma treatment (b) after plasma treatment at the pressure of 0.5 Torr, RF power of 50 watts, and treatment time of 5 min.	43
5.11 SEM micrographs of Thai silk fabrics with magnification of 5000. (a) before plasma treatment (b) after plasma treatment at the pressure of 0.5 Torr, RF power of 50 watts, and treatment time of 5 min.	44
5.12 SEM micrographs of cotton fabrics with magnification of 5000. (a) before plasma treatment (b) after plasma treatment at the pressure of 0.5 Torr, RF power of 50 watts, and treatment time of 5 min. . .	45

Fig	page
5.13 AFM images $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ of PET fabrics. (a) and (c) before plasma treatment, (b) and (d) after plasma treatment at the pressure of 0.5 Torr, RF power of 50 watts, and treatment time of 5 min.	46
5.14 AFM images $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ of Thai silk fabrics. (a) and (c) before plasma treatment, (b) and (d) after plasma treatment at the pressure of 0.5 Torr, RF power of 50 watts, and treatment time of 5 min.	47
5.15 AFM images $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$ of cotton fabrics. (a) and (c) before plasma treatment, (b) and (d) after plasma treatment at the pressure of 0.5 Torr, RF power of 50 watts, and treatment time of 5 min.	48
5.16 Optical emission spectra of SF_6 plasma at pressure of 0.05 torr and the RF power of 25 watt.	49
5.17 XPS survey spectrum for untreated and SF_6 plasma treated PET (a); mixed Thai silk (b).	52
5.18 XPS survey spectrum for untreated and SF_6 plasma treated Thai silk (a); cotton (b).	53
5.19 Line-shape analysis of the high-resolution C 1s XPS spectra for PET fabric surface. (a) untreated fabric, (b) treated at pressure of 0.05 Torr, the RF power of 25 watts, and treatment time of 1 min, (c) treated at pressure of 0.5 Torr, the RF power of 50 watts, and treatment time of 5 min.	54
5.20 The structure of PET fabric	55
5.21 Line-shape analysis of the high-resolution C 1s XPS spectra for mixed Thai silk fabric surface. (a) untreated fabric, (b) treated at pressure of 0.05 Torr, the RF power of 25 watts, and treatment time of 1 min, (c) treated at pressure of 0.5 Torr, the RF power of 50 watts, and treatment time of 5 min.	56

Fig	page
5.22 Line-shape analysis of the high-resolution C 1s XPS spectra for Thai silk fabric surface. (a) untreated fabric, (b) treated at pressure of 0.05 Torr, the RF power of 25 watts, and treatment time of 1 min, (c) treated at pressure of 0.5 Torr, the RF power of 50 watts, and treatment time of 5 min.	57
5.23 The structure of fibroin polymer in silk fabric	58
5.24 Line-shape analysis of the high-resolution C 1s XPS spectra for cotton fabric surface. (a) untreated fabric, (b) treated at pressure of 0.05 Torr, the RF power of 25 watts, and treatment time of 1 min, (c) treated at pressure of 0.5 Torr, the RF power of 50 watts, and treatment time of 5 min.	59
5.25 The structure of cotton fabric	60

LIST OF TABLES

Table	page
4.1 The treatment conditions for fabric properties modification.	29
5.1 The F/C and O/C atomic ratio of untreated and treated samples. .	61
A.1 C 1s binding energy in PET, mixed Thai silk, Thai silk and cotton fabrics with functional groups.	72