

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Katedra polygrafie a fotofyziky

STUDIUM ÚPRAVY POVRCHOVÉ ENERGIE
POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ KORONOU

Diplomová práce

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Jana Břízová**
Osobní číslo: **C19519**
Studijní program: **N0531A130013 Polygrafie**
Studijní obor: **Polygrafie**
Téma práce: **Studium úpravy povrchové energie polymerních materiálů koronou**
Zadávací katedra: **Katedra polygrafie a fotofyziky**

Zásady pro vypracování

1. Prostudujte problematiku úpravy volné povrchové energie polymerních materiálů různými typy zařízení, jako je např. korona, plasma apod.
2. Na základě studia odborné literatury se podrobně seznámte s problematikou měření a vyhodnocení volné povrchové energie polymerních materiálů.
3. Na vybraných polymerních materiálech proměřte volnou povrchovou energii a její změnu po úpravě v koronovacím zařízení s rozdílnou expoziční dávkou a dále její změnu v čase po úpravě.
4. Dosažené výsledky analyzujte a souhrnně zpracujte ve formě závěrečné písemné práce.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Bohumil Jašúrek, Ph.D.**
Katedra polygrafie a fotofyziky

Oponent diplomové práce: **Ing. Jan Řezáč**

Datum zadání diplomové práce: **26. února 2021**

Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2021**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 26. února 2021

Prohlašuji:

Práci s názvem Studium úpravy povrchové energie polymerních materiálů korunou jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 12. 7. 2021

Jana Břízová v. r.

Poděkování:

Chtěla bych poděkovat panu Ing. Bohumilu Jašůrkovi, Ph.D. za odborné vedení, pomoc a trpělivost při zpracování této diplomové práce. Dále bych chtěla poděkovat rodině za podporu při studiu, především své dceři, za to, že mi byla hnacím motorem.

Diplomová práce vznikla za podpory projektu Modernizace praktické výuky a zkvalitnění praktických dovedností v technicky zaměřených studijních programech, reg. číslo CZ.02.2.67/0.0/0.0/16_016/0002458 operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání. Tento projekt je spolufinancován Evropskou unií.



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



ANOTACE

Tato diplomová práce se zabývá studiem úpravy volné povrchové energie polymerních materiálů koronou. V teoretické části jsou popsány informace související s touto problematikou, jako je volná povrchová energie, její způsoby měření a vyhodnocení a úprava volné povrchové energie koronou, plasmou a plamenem. V experimentální části je pak vyhodnocována volná povrchová energie polymerních materiálů (PE, PP a PET) a laminačních fólií na bázi PP z naměřených hodnot kontaktních úhlů čtyř kapalin metodou přisedlé kapky. Z těchto hodnot byla stanovena volná povrchová energie metodou Owens, Wendt, Rabel a Kaelble. Její změna byla sledována v závislosti na čase a na dávce korony.

KLÍČOVÁ SLOVA

Volná povrchová energie, kontaktní úhel, polymerní materiál, korona

TITLE

Study of surface free energy treatment of polymer materials by the corona

ANNOTATION

This master thesis deals with the study of surface free energy treatment of polymer materials by the corona. In the theoretical part are described the information related to this issue, such as surface free energy, its methods of measurement and evaluation and treatment of surface free energy by the corona, plasma and flame. In the experimental part, there are evaluated the surface free energy of polymer materials (PET, PP and PE) and laminating foils based on PP from the measured values of the contact angles of four liquids by the sessile drop method. From these values was valuated surface free energy by the method of Owens, Wendt, Rabel and Kaelble. Its change was monitored as a function of time and corona dosages.

KEYWORDS

Surface free energy, contact angle, polymer material, corona

OBSAH

OBSAH.....	8
SEZNAM ILUSTRACÍ.....	9
SEZNAM TABULEK.....	10
ÚVOD.....	11
1 TEORETICKÁ ČÁST.....	12
1.1 Povrchová energie, povrchové napětí.....	12
1.1.1 Povrchová energie.....	12
1.1.2 Povrchové napětí.....	12
1.1.3 Fázové rozhraní, měření kontaktního úhlu.....	12
1.1.4 Metody měření povrchové energie pevných látek.....	14
1.2 Polymerní materiály.....	19
1.3 Metody úprav volné povrchové energie polymerních materiálů.....	23
1.3.1 Úprava korunou.....	25
1.3.2 Úprava plamenem.....	26
1.3.3 Úprava plasmou.....	26
2 Experimentální část.....	29
2.1 Experimentální materiály.....	29
2.1.1 Polymerní fólie a laminační fólie.....	29
2.1.2 Kapaliny.....	30
2.2 Experimentální přístroje a zařízení.....	31
2.3 Příprava vzorků, postup měření.....	32
2.4 Vyhodnocení naměřených hodnot.....	33
2.5 Výsledky a diskuse.....	34
2.5.1 Sada 1.....	34
2.5.2 Derprosa PP.....	39
2.5.3 Derprosa DL.....	41
2.5.4 Lesklá laminační fólie PP.....	43
2.5.5 Sada 2.....	44
3 ZÁVĚR.....	47
4 POUŽITÁ LITERATURA.....	49
5 PŘÍLOHY.....	53

SEZNAM ILUSTRACÍ

Obrázek 1: Mezipovrchová napětí a kontaktní úhel kapky kapaliny na pevném povrchu [4]	13
Obrázek 2: Chování kapky kapaliny na hladkém pevném povrchu [5]	13
Obrázek 3: Měření kontaktního úhlu na naklánějící se destičce [6]	14
Obrázek 4: Měření kontaktního úhlu na přisedlé kapce (a) nebo přilínající bublině (b) [6]...	14
Obrázek 5: Schéma ilustrující kohezní a adhezní energii kapaliny na pevném povrchu [4]....	17
Obrázek 6: Strukturní vzorec PET	20
Obrázek 7: Strukturní vzorec PS	20
Obrázek 8: Strukturní vzorec PVC.....	21
Obrázek 9: Strukturní vzorec PE.....	21
Obrázek 10: Strukturní vzorec PP	22
Obrázek 11: Strukturní vzorec PMMA	22
Obrázek 12: Strukturní vzorec PTFE	23
Obrázek 13: Schéma úpravy volné povrchové energie korunou [18].....	25
Obrázek 14: Schéma úpravy volné povrchové energie plamenem [24].....	26
Obrázek 15: Tvorba funkčních skupin v důsledku úpravy korunou (vlevo) a tvorba funkčních skupin obsahujících dusík v závislosti na složení dusíkové atmosféry vznikajících při úpravě plasmou (vpravo) [25]	27
Obrázek 16: Schéma úpravy volné povrchové energie plasmou [25].....	27
Obrázek 17: Vzorec diiodmethanu.....	30
Obrázek 18: Vzorec ethylenglykolu.....	30
Obrázek 19: Vzorec formamidu	31
Obrázek 20: Snímání kapky kapaliny	33
Obrázek 21: Určení pozice kapky kapaliny	34
Obrázek 22: Fitování kapky kapaliny	34
Obrázek 23: Ukázka, jak se kapka kapaliny vlivem deformace upraveného BOPET roztekla	36
Obrázek 24: Chování destilované vody sedmnáctý den od korunování na spodní straně BOPP Sady 1	38

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Povrchová napětí některých polymerních materiálů [1]	19
Tabulka 2: Sada 1 – BOPET vrchní strana – 800 W	36
Tabulka 3: Sada 1 – BOPET spodní strana – 800 W	36
Tabulka 4: Sada 1 – BOPP vrchní strana – 800 W	37
Tabulka 5: Sada 1 – BOPP spodní strana – 800 W	38
Tabulka 6: Sada 1 – LDPE vrchní strana – 800 W	39
Tabulka 7: Sada 1 – LDPE spodní strana – 800 W	39
Tabulka 8: Derprosa PP – 400 W	40
Tabulka 9: Derprosa PP – 600 W	40
Tabulka 10: Derprosa PP – 800 W	41
Tabulka 11: Derprosa PP – 2 × 800 W	41
Tabulka 12: Derprosa DL – 400 W	42
Tabulka 13: Derprosa DL – 800 W	42
Tabulka 14: Lesklá laminační fólie PP – 400 W	43
Tabulka 15: Lesklá laminační fólie PP – 800 W	43
Tabulka 16: Sada 2 – BOPP – 800 W	45
Tabulka 17: Sada 2 – BOPP – 2 × 800 W	45
Tabulka 18: Sada 2 – LDPE – 800 W	46
Tabulka 19: Sada 2 – LDPE – 2 × 800 W	46

ÚVOD

Cílem této diplomové práce bylo studium volné povrchové energie na polymerních materiálech po jejich úpravě korunou a sledování této změny v závislosti na čase a dávce korony. Znat hodnotu volné povrchové energie polymerních materiálů je důležité z toho důvodu, aby bylo možné zajistit co nejvhodnější podmínky pro přenos, a především pro přilnavost tiskové barvy na potiskovaném materiálu. V polygrafii jsou nejběžnějšími využívanými polymerními fóliemi polyethyltereftalát, polypropylen a polyethylen a jejich modifikace. Polyethyltereftalát má sám o sobě vysokou hodnotu volné povrchové energie, a proto není nutné jej vždy upravovat. Polypropylen a polyethylen mají hodnotu volné povrchové energie nižší, a proto je nutné tyto dva materiály před potiskem upravovat. Mezi nejběžnější metody úpravy volné povrchové energie patří úprava korunou, plamenem a plasmou. Každá z těchto metod úpravy má své výhody a nevýhody a hodí se pro různé materiály a tvarované předměty.

V této diplomové práci byly použity kromě materiálů poskytnutých Univerzitou Pardubice také materiály z firmy Komfi spol. s r. o.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Povrchová energie, povrchové napětí

1.1.1 Povrchová energie

Kniha [1] označuje povrchovou energii, respektive volnou povrchovou energii σ , jako rozdíl energie na povrchu a uvnitř vrstvy dané pevné látky. Jinou volnou povrchovou energii mají molekuly, kterými je pevná látka tvořena uvnitř materiálu než molekuly na jeho povrchu. Tyto molekuly jsou mezi sebou ovlivňovány chemickými vazbami, které vznikají v důsledku mezimolekulárních sil (kohezních sil). Tyto kohezní síly uvnitř pevné látky se mezi molekulami kompenzují, ke kraji už tomu tak není. Molekuly na povrchu látky neinteragují jen mezi sebou, ale také s okolním prostředím, tedy na fázovém rozhraní, např. pevné látky a plynu. Na tomto rozhraní působí mezifázové napětí, které ale nemůže ovlivňovat tvar pevné látky, ale může a ovlivňuje smáčivost daného povrchu pevné látky kapalinou. Jednotkou volné povrchové energie je Jm^{-2} . Tato jednotka vyjadřuje hustotu této energie vztahenou na její plochu.

Povrchová energie může být také vyjádřena jako součet polární a disperzní složky, přičemž polární složky ovlivňují adhezní vlastnosti [2]. Čím je povrch polárnější, tím vyšší je hodnota povrchové energie.

1.1.2 Povrchové napětí

Kniha [1] uvádí, že povrchové napětí γ a volná povrchová energie jsou si číselně rovny. Povrchové napětí se používá při popisu kapalin a jeho jednotkou je mNm^{-1} . Povrchové napětí má tendenci formovat tvar kapaliny, a proto se snaží její povrch minimalizovat na co nejmenší obsah. Ideálně by kapalina zaujala kulový tvar. Povrchová vrstva kapaliny má tedy vyšší energii než molekuly uvnitř dané kapaliny. Tento rozdíl energií popisuje již výše zmíněná volná povrchová energie.

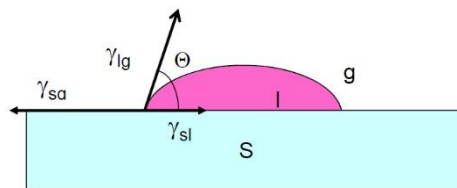
1.1.3 Fázové rozhraní, měření kontaktního úhlu

Fázové rozhraní, respektive mezifázové rozhraní, je oblast mezi sousedními objemovými fázemi [3]. Kniha [1] popisuje fázové rozhraní podrobněji. Rozlišuje tři fázová rozhraní pro tři skupenské stavy (kapalina, pevná látka a plyn). Mezi rozhraními mezi skupenskými stavy působí mezipovrchové napětí γ_{sg} , γ_{sl} a γ_{lg} . Indexy označují s – pevná látka (solid), g – plyn (gas)

a l – kapalina (liquid). Youngova rovnice (1) vyjadřuje vztah mezi jednotlivými mezipovrchovými napětími a úhlem θ , který charakterizuje smáčivost povrchu [1]. Úhel θ se nazývá úhlem kontaktním a je svírán mezi povrchem kapaliny a pevnou látkou.

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta \quad (1)$$

Na Obrázku 1 jsou zobrazena mezipovrchová napětí a kontaktní úhel kapky kapaliny na pevném povrchu.



Obrázek 1: Mezipovrchová napětí a kontaktní úhel kapky kapaliny na pevném povrchu [4]

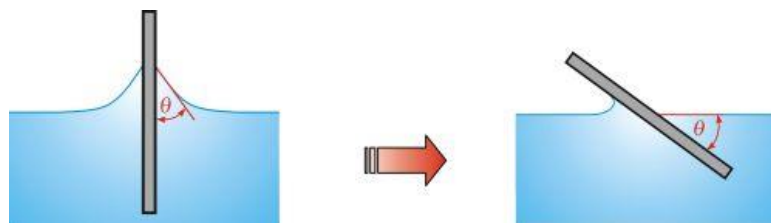
Na Obrázku 2 jsou zobrazeny dva případy chování kapky kapaliny na pevném povrchu. V prvním případě (na Obrázku 2 vlevo), kdy kapalina povrch smáčí, je povrchové napětí pevné látky γ_{sg} větší než povrchové napětí kapaliny γ_{lg} [1]. V tomto případě je kontaktní úhel (α) menší nebo roven 90° . V případě druhém (na Obrázku 2 vpravo), kdy kapalina povrch nesmáčí, je povrchové napětí γ_{sg} menší než povrchové napětí γ_{lg} a kontaktní úhel (α) je větší než 90° . V případě, kdy se kapalina po povrchu rozprostře, je kontaktní úhel nulový a povrchové napětí γ_{sg} je mnohem větší než povrchové napětí γ_{lg} .



Obrázek 2: Chování kapky kapaliny na hladkém pevném povrchu [5]

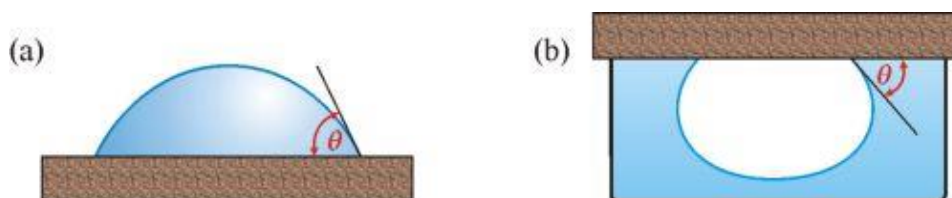
Zdroj [6] popisuje způsoby měření kontaktního úhlu. Tento úhel je možné měřit přímo na fázovém rozhraní a lze jej stanovit přímými nebo nepřímými metodami. Mezi přímé metody stanovování kontaktního úhlu na hladkém rovinném povrchu patří měření kontaktního úhlu na naklánějící se destičce a měření kontaktního úhlu na přisedlé kapce nebo přilínající bublině.

Metoda měření kontaktního úhlu na naklánějící se destičce (Obrázek 3) je jedna z nejjednodušších a nejstarších metod. Principem této metody je naklánění destičky vnořené do kapaliny do doby, než se povrch kapaliny na jedné straně destičky vyrovná. V této chvíli svírá hladina s destičkou kontaktní úhel.



Obrázek 3: Měření kontaktního úhlu na naklánějící se destičce [6]

Při měření kontaktního úhlu na přisedlé kapce nebo přilínající bublině (Obrázek 4) je používán mikroskop nebo kamera, které umožňují buď přímé odečítání kontaktního úhlu θ , nebo je úhel vyhodnocován z fotografie kapky. Přesnějších výsledků je dosahováno, když je pro snímání obrazu kapky použita videokamera a pro vyhodnocení počítač s odpovídajícím softwarem



Obrázek 4: Měření kontaktního úhlu na přisedlé kapce (a) nebo přilínající bublině (b) [6]

Mezi nepřímé metody stanovení kontaktního úhlu patří např. vyvažování Wilhelmyho destičky, která využívá váhy pro změření síly, jež je potřebná na vyvážení svisle vnořené destičky do kapaliny [7].

1.1.4 Metody měření povrchové energie pevných látek

Zdroj [8] uvádí, že pro stanovení povrchové energie pevných látek se používají nepřímé metody, které využívají kapaliny o známém povrchovém napětí. Jedna z metod založená na měření kontaktního úhlu kapaliny na povrchu pevné látky, je metoda tzv. přisedlé kapky.

Podrobnější popis této metody uvádí zdroj [9]. Na povrch očištěné zkoumané pevné látky je nanesena kapka kapaliny o známém povrchovém napětí. Po jejím nanesení dojde do několika sekund k ustavení rovnováhy kapalina – pevná látka – plyn. Následně je změřen kontaktní úhel. Po změření tohoto úhlu, se povrchová energie pevné látky vypočítá. Základní rovnicí pro tento výpočet je Youngova rovnice (1). Při testování je důležité dbát na to, aby testovací kapalina se zkoumaným povrchem nereagovala, dále aby byl tento povrch hladký a nenasákavý. Podle zvoleného matematického modelu je důležité znát u testovací kapaliny nejen její povrchové napětí, ale také i složky tohoto napětí (polární a disperzní složka). Při měření může docházet

k náhodným chybám, jako je nanesení různého objemu kapky kapaliny na testovací povrch, případně deformace kapky při jejím nanášení. Taková chyba může být způsobena zpětným odsátím kapaliny zpět do nanášecího zařízení. K deformaci kapky může dojít při jejím nanášení tlakem ve vertikálním směru – nanášecí zařízení je příliš blízko pevné látce a kapka kapaliny tak nemá možnost samovolně spadnout. K další deformaci kapky může dojít, dojde-li při jejím nanášení k horizontálnímu posunu materiálu nebo samotného nanášecího zařízení. Další náhodnou chybou je rozptyl hodnot vyhodnoceného kontaktního úhlu, který může být způsoben nedokonalým nanesením kapaliny na testovaný povrch. Případně může dojít k rozptylu vyhodnocení kontaktního úhlu špatným odečtem z nasnímaného obrazu kapky kapaliny způsobeného rozostřením obrazu. Pro eliminaci těchto chyb je vhodné provést zvýšení počtu opakování měření a ze získaných hodnot udělat průměr. Vedle těchto náhodných chyb jsou však i chyby systematické, které nelze se zvyšujícím se počtem měření odhalit. Jednou z nejzávažnějších chyb je kontaminace testovací kapaliny, případně celé sady testovacích kapalin (je-li pro vyhodnocování použito více než jen jedna testovací kapalina).

Youngova rovnice však neumožňuje přímo určit jen povrchovou energii pevné látky, ale také povrchové napětí γ_{ls} . K určení těchto hodnot se používají různé matematické modely [10].

Ve zdroji [9] jsou popsány matematické modely, které ke stanovení povrchové energie pevné látky využívají naměřeného kontaktního úhlu, vychází tedy z metody přisedlé kapky. Tyto modely popisují interakce mezimolekulové vrstvy pevné látky a kapaliny. Podle druhu interakcí, a tedy i podle započtených interakcí, se rozlišuje řada těchto modelů. Některé modely jsou sice složitější a vyžadují změření více kontaktních úhlů pro různé kapaliny, ale jsou také univerzálnější a obsahují kromě informace o povrchové energii více informací o jejím složení (o jejích složkách). Prvním z modelů je model založený na Fowkesově metodě, tento model je základem i pro další modely.

Zdroj [11] popisuje Fowkesův model jako metodu, která ke stanovení povrchové energie pevné látky využívá kontaktních úhlů několika kapalin. Teorie tohoto modelu je založena na tom, že povrchová energie je rozdělena na disperzní část a nedisperzní část.

Metoda Owens, Wendt, Rabel a Kaelble (OWRK) je popsána ve zdroji [12]. Je to standardně používaná metoda pro výpočet povrchové energie pevné látky z kontaktního úhlu s několika kapalinami. Povrchová energie je rozdělena na disperzní část a nedisperzní část, ta je zde definována jako polární část. K výpočtu jsou vyžadovány pouze dvě kapaliny.

Na základě Fowkesovy metody se mezifázové napětí γ_{ls} vypočítá na základě dvou povrchových napětí γ_s a γ_l a vzájemných interakcí mezi fázemi. Tyto interakce jsou interpretovány jako geometrický průměr disperzní části γ^d a polární části γ^p povrchového napětí nebo volné povrchové energie (Rovnice 2):

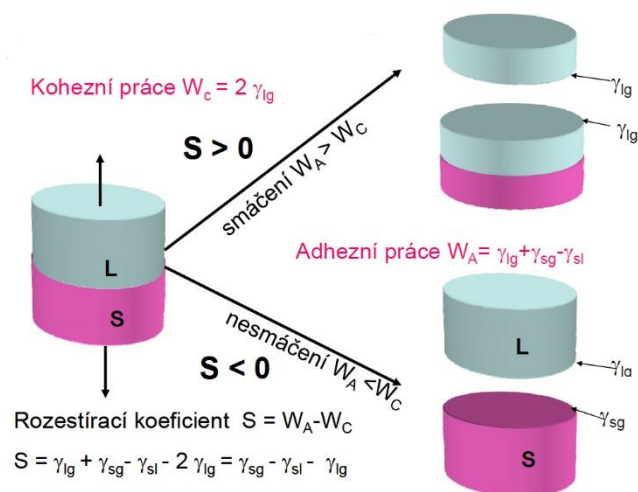
$$\gamma_{ls} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \left(\sqrt{\gamma_s^d \times \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \times \gamma_l^p} \right) \quad (2)$$

K určení povrchové energie pevné látky jsou zapotřebí alespoň dvě kapaliny se známými disperzními a polárními částmi povrchového napětí, přičemž alespoň jedna z kapalin musí mít polární část nenulovou.

Zdroj [12] dále uvádí o metodě OWRK následující informace. Podle dvousložkového modelu závisí mezipovrchové napětí na tom, zda polární a disperzní části mohou tvořit interakce s odpovídajícími částmi sousední fáze. Například mezifázové napětí vody, jako polární kapaliny je menší, když je pevná látka také polární. V případě, že je polární část povrchového napětí pevné látky menší, tak i polární interakce pak méně přispívají ke snížení mezifázového napětí, což má za následek horší smáčení a vyšší kontaktní úhel.

Metoda OWRK se používá při zkoumání vlivu polárních a disperzních interakcí na smáčivost a adhezi. Zejména kontakt mezi povrchy různé polarity a účinek změny polarity, například natíráním nebo plazmovým zpracováním, lze posoudit a optimalizovat pomocí metody OWRK (v procesech jako je malování, tisk, lepení a hydrofobní nebo hydrofilní natírání).

Knih [1] popisuje, že adhezi, respektive adhezní energii W_A kapaliny a pevné látky lze vyjádřit pomocí povrchové a mezipovrchové energie. Pomocí těchto parametrů lze také popsat kohezní energii W_C , rozdíl těchto energií se nazývá rozestírací koeficient S . Pokud je jeho hodnota větší než 0, kapalina povrch smáčí, pokud ne a je tedy rozestírací koeficient menší než 0, kapalina povrch nesmáčí. Na Obrázku 5 je zobrazeno schéma ilustrující kohezní a adhezní energii s příslušnými parametry.



Obrázek 5: Schéma ilustrující kohezní a adhezní energii kapaliny na pevném povrchu [4]

To, jestli kapalina materiál smáčí dobře nebo špatně, závisí také na chemické povaze kapaliny i substrátu [13].

Další metodou je metoda acido-bazická navržená Ossem a Goodem a je popsána ve zdroji [14]. Tak jako předchozí dvě metody, tak i tato využívá k výpočtu povrchové energie pevné látky kontaktních úhlů několika kapalin. Povrchová energie je zde rozdělena na disperzní část spolu s Lewisovou kyselinou a Lewisovou bází.

Mezifázové napětí γ_{ls} se vypočítá na základě dvou povrchových napětí γ_s a γ_l a interakcí mezi fázemi. Tyto interakce jsou interpretovány jako geometrický průměr disperzní části γ^d a odpovídajících kyselých částí γ^+ a bazických částí γ^- povrchového napětí nebo volné povrchové energie.

Podle Lewisovy acidobazické teorie dochází k polárním interakcím, když akceptor elektronů (+) narazí na donor elektronů (-). Geometrický průměr je odpovídajícím způsobem vytvořen z příslušných protilehlých částí (Rovnice 3).

$$\gamma_{ls} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \left(\sqrt{\gamma_s^d \times \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^+ \times \gamma_l^-} \times \sqrt{\gamma_s^- \times \gamma_l^+} \right) \quad (3)$$

K určení povrchové energie pevné látky jsou zapotřebí nejméně tři kapaliny: čistě disperzní kapalina a dvě kapaliny se známými kyselými a zásaditými částmi. Jako neutrální bod v Lewisově stupnici by měla být ve všech případech použita voda.

Další z metod, která rovněž využívá k výpočtu povrchové energie pevné látky kontaktních úhlů několika kapalin je metoda podle Wu (Wu metoda) [15]. Povrchová energie je zde rozdělena na polární a disperzní část. Na základě Fowkesovy metody se mezipovrchové napětí γ_{ls} vypočítá na základě dvou povrchových napětí γ_s a γ_l a vzájemných interakcí mezi fázemi. Tyto interakce jsou interpretovány jako harmonický průměr disperzní části γ^D a polární části γ^P povrchového napětí nebo volné povrchové energie (Rovnice 4):

$$\gamma_{ls} = \gamma_s + \gamma_l - 4 \left(\frac{\gamma_l^D \times \gamma_s^D}{\gamma_l^D + \gamma_s^D} + \frac{\gamma_l^P \times \gamma_s^P}{\gamma_l^P + \gamma_s^P} \right) \quad (4)$$

K určení volné povrchové energie pevné látky jsou zapotřebí alespoň dvě kapaliny se známými disperzními a polárními částmi povrchového napětí, přičemž alespoň jedna z kapalin musí mít polární část nenulovou.

Empirický základ metody tvoří měření mezifázového napětí mezi polymerními taveninami, tj. materiály s převážně nízkým povrchovým napětím jednotlivých fází. Podle toho se metoda Wu pro výpočet povrchové energie většinou používá pro polymery s nízkou povrchovou energií (do 40 mN/m).

Zismanova metoda, kterou popisuje zdroj [16], využívá stejně jako ostatní metody kontaktního úhlu ke stanovení smáčivosti pevné látky pomocí kritického povrchového napětí. Při této metodě se vypočítá povrchové napětí, které musí kapalina mít k úplnému smáčení pevné látky.

V Zismanově metodě je kosinus kontaktního úhlu θ vynesena proti povrchovému napětí příslušné kapaliny. Hodnota povrchového napětí extrapolovaná na $\cos \theta = 1$ (kontaktní úhel = 0 °) se označuje jako kritické povrchové napětí γ_c .

Tato hodnota se často interpretuje jako povrchová energie pevné látky. Na základě této rovnosti se povrchová energie často stanoví pomocí testovacích inkoustů. Kapalina, která právě úplně smáčí pevnou látku, je hledána z řady kapalin se stanoveným povrchovým napětím.

Tuto rovnost však lze podle zdroje [16] zpochybnit, protože se nebere v úvahu povaha interakcí mezi fázemi. Podle Fowkesovy metody a Owens, Wendt, Rabel a Kaelble metody, které rozlišují mezi polární částí a disperzní částí povrchového napětí, je v praxi γ_c stejná jako povrchová energie pouze pro nepolární systémy.

Společnost Proinex Instruments, s. r. o. [17] na svých stránkách popisuje měření povrchového napětí pomocí testovacích fixů a inkoustů. V tiskárnách se nejčastěji pro určení povrchové

energie pevných látek používají testovací fixy a inkousty s kapalinou o známém povrchovém napětí. Tato metoda je velmi jednoduchá a rychlá. Její přesnost je $\pm 1 \text{ mNm}^{-1}$. Principem této metody je nakreslení čáry na testovaný materiál a následné vyhodnocení povrchového napětí podle toho, zda se čára rozpadne či zůstane nezměněná. V případě, že dojde k rozpadu čáry, je povrchové napětí materiálu nižší než povrchové napětí kapaliny. V opačném případě, kdy k rozpadu čáry nedojde je povrchové napětí materiálu vyšší než hodnota povrchového napětí kapaliny.

1.2 Polymerní materiály

Povrchové napětí některých polymerních materiálů není dostatečně vysoké, aby umožňovalo dobré smáčení a adhezi kapaliny s potiskovaným materiálem [18]. Pro lepší kvalitu tisku, laminace a nátěrů, by se proto mělo zvýšit jejich povrchové napětí.

Jednotlivými metodami úpravy volné povrchové energie může být úprava pomocí korony, plamenem nebo plasmou. Podrobnému popisu jednotlivých metod úprav povrchu polymerních materiálů je věnována kapitola 1.3.

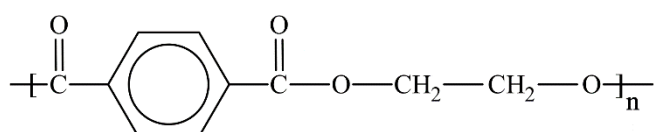
Podle zdroje [18] lze ne všechny filmové materiály stejně dobře upravovat. Polypropylen (PP) se např. velmi těžko upravuje a je potřeba ho vystavit vyšší expoziční dávce. U polyethylenu (PE) je snazší zvýšit jeho povrchové napětí ve srovnání s PP. Polyvinylchlorid (PVC) a polyethylentereftalát (PET) většinou nevyžadují pro tisk úpravy povrchového napětí, protože jejich počáteční povrchové napětí je vyšší. Hodnoty povrchových napětí některých polymerních materiálů zobrazuje Tabulka 1.

Tabulka 1: Povrchová napětí některých polymerních materiálů [1]

Polymerní materiál	Povrchové napětí [mNm^{-1}]
PET	44,6
PMMA (polymethylmethakrylát)	41,1
PS (polystyren)	40,7
PVC	39,6–41,9
PE	32,4–35,7
PP	29,4–30,1
PTFE (teflon)	19,1–21,5

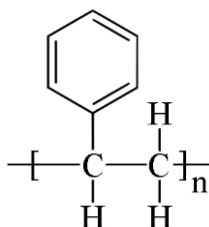
Úprava povrchové energie není trvalá. Povrchová energie upravených materiálů s časem klesá na původní hodnoty před provedením jejich úpravy [19]. Rychlost, s jakou se snižuje povrchová energie, je ovlivněna použitým typem materiálu, zvolenou metodou úpravy povrchu a dobou úpravy materiálu.

Polyethyltereftalát je čirý termoplast ze skupiny polyesterů. Jeho taveninu lze zvláknovat, a proto je používán jako syntetické vlákno v textilním průmyslu. V polygrafii je nejčastěji používán jako obalový materiál [20]. Jeho strukturní vzorec je zobrazen na Obrázku 6.



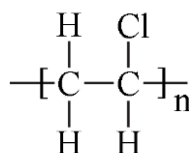
Obrázek 6: Strukturní vzorec PET

Polystyren je křehký plast, který má vynikající průzračnost a lesk [20]. Je používán jako zvukový a tepelný izolant ve stavebnictví, na výrobu těsnění, nádobí na jedno použití atd. V polygrafii se používá k výrobě obalů, fólií a lepidel [21]. Strukturní vzorec polystyrenu je zobrazen na Obrázku 7.



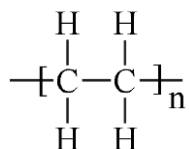
Obrázek 7: Strukturní vzorec PS

Polyvinylchlorid je plast ze skupiny polyhalogenolefinů. Jedná se o bílý prášek, ze kterého se vyrábí produkty s vynikající odolností proti vodě, kyselinám a alkáliím, nízkou propustností plynů a par. Dále se vyznačuje vysokou pevností, tvrdostí a odolností proti oděru. Má dobré elektroizolační vlastnosti [20]. Používá se na výrobu vodovodního potrubí, záchodových prkének, podlahových materiálů, hraček, umělé kožešiny a umělé kůže. V polygrafii se z něj vyrábí potiskovaný materiál, který je možné potiskovat sítotiskem, flexotiskem, hlubotiskem a knihtiskem [21]. Strukturní vzorec PVC je zobrazen na Obrázku 8.



Obrázek 8: Strukturální vzorec PVC

Polyethylen je termoplast ze skupiny polyolefinů [20]. Jedná se o tuhou látku na omak voskovitého charakteru. Vykazuje dobré optické vlastnosti (průhlednost), nízkou pevnost v tahu a má nízkou odolnost proti povětrnostním podmínkám, především pak proti slunečnímu záření [1]. Běžně se používá jako obalový materiál, mikrotenové sáčky, igelitové tašky, nádoby, hračky, hadice, umělé cévy (zdravotnictví). V polygrafii je používán jako laminovací fólie nebo potiskovatelný materiál pro sítotisk, flexotisk, hlubotisk a knihtisk [21]. Strukturální vzorec PE je zobrazen na Obrázku 9.

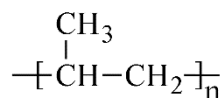


Obrázek 9: Strukturální vzorec PE

Zdroj [22] uvádí informace o variantách polyethylenu. Hlavními skupinami polyethylenu jsou vysokohustotní polyethylen (HDPE), nízkohustotní polyethylen (LDPE) a lineární nízkohustotní polyethylen (LLDPE). LDPE jsou široce používány pro fóliovou produkci. Fólie vyrobené z LDPE se používají při výrobě přepravních pytlů a smršťovacích fólií pro balení potravin. Pro balení čisticích prostředků se používají lisované lahve (squeeze bottles) vyrobené také z LDPE. HDPE s vyšší molekulovou hmotností se používá pro výrobu předmětů vyfukovaných do formy, jako jsou lahve, bubny, hračky. Také se používá k výrobě trubek. HDPE s nízkou molekulovou hmotností se široce používá pro výrobu vstříkovaných a rotačně tvarovaných výrobků. Vstříkovaně vyráběné výrobky vyrobené z HDPE zahrnují hračky, těsnění, přepravky, nádoby na potraviny, uzávěry a víčka.

Polypropylen je také jako PE termoplast ze skupiny polyolefinů [20]. Jeho vlastnosti jsou podobné PE. Oproti PE má však menší odolnost vůči mrazu, oxidaci a ovzduší, naopak je pevnější, tvrdší a odolnější vůči oděru. Má dobré elektroizolační vlastnosti a je méně propustný pro plyny a vodní páry [1]. Běžně se používá pro výrobu potrubí, izolace elektrických kabelů, provazů a lan. V polygrafii jej jako potiskovatelný materiál lze potiskovat sítotiskem,

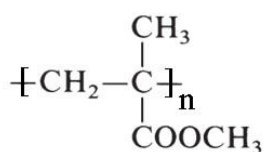
hlubotiskem, flexotiskem a knihtiskem. Dále se uplatňuje při použití jako smšřovací fólie nebo obalový materiál, kdy je pevnější než PE [21]. Strukturní vzorec PP je zobrazen na Obrázku 10.



Obrázek 10: Strukturní vzorec PP

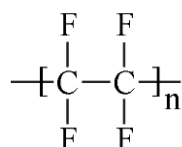
Zdroj [22] uvádí ještě některá další použití polypropylenu a jeho dva typy. Mezi další použití polypropylenu patří jeho použití pro výrobu vláken a textilií. Páska z PP se používá jako podklad koberce kvůli své schopnosti odolat růstu plísní. Používá se také např. k výrobě motouzů, tkanin do pytlů na krmiva a hnojiva, nebo také pro výrobu bytových koberců. Typy PP fólie se liší podle způsobu nebo orientace zpracování na lité/odlévané fólie a biaxiálně orientované fólie (BOPP). Odlévané fólie se používají k výrobě tašek, oděvních výrobků, jako jsou pánské košile, nebo třeba vnější neporézní část na jednorázových plenách. BOPP fólie má vynikající čistotu a svým leskem našla uplatnění především v balení. BOPP fólie může chránit potraviny před vlhkostí. Je možné ji také použít jako tepelně svařitelnou vrstvu. V obalovém průmyslu ji lze také využít pro výrobu etiket lahví s nealkoholickými nápoji a pro různé obaly potravin. Díky schopnosti odolávat vysokým teplotám (> 100 °C) jsou i nádoby na skladování vyrobeny z PP jeho vstřikováním. Šroubovací uzávěry lahví a sklenic jsou dalším běžným příkladem použití PP vstřikovaných produktů. Díky své schopnosti odolávat sterilizačním podmínkám, se používá i v lékařské oblasti pro výrobu stříkaček, lékařských lahviček, malých nádob na pilulky. Všechny tyto výrobky jsou výhradně vyráběny vstřikováním z PP.

Polymethylmethakrylát (PMMA) je čirý a bezbarvý plast s vynikající odolností proti povětrnosti a vodě, dobrými mechanickými a elektroizolačními vlastnostmi [20]. Běžně se používá pro výrobu plexiskel a umělých skel. V polygrafii se používá zejména pro výrobu potiskovatelného materiálu pro sítotisk [21]. Strukturní vzorec PMMA je zobrazen na Obrázku 11.



Obrázek 11: Strukturní vzorec PMMA

Polytetrafluorethylen (PTFE) patří jako PVC do skupiny polyhalogenolefinů a je běžně známý pod názvem Teflon. Tento polymer je mimořádně tepelně odolný, má nejlepší chemickou odolnost oproti ostatním polymerům a vynikající elektroizolační vlastnosti [20]. V polygrafii se nepoužívá, avšak běžně se používá u kuchyňského nádobí a dříve byl používán jako kostní náhrada v chirurgii [21]. Strukturní vzorec PTFE je zobrazen na Obrázku 12.



Obrázek 12: Strukturní vzorec PTFE

1.3 Metody úprav volné povrchové energie polymerních materiálů

Jak již bylo zmíněno výše, volná povrchová energie některých polymerních materiálů není dostatečně vysoká, aby umožňovala dobré smáčení a přilnavost tiskové barvy, a proto je nutno ji zvýšit. Toho lze dosáhnout níže popsanými metodami.

Časopis Journal of Applied Polymer Science uveřejnil v roce 2017 článek [23] o studii o úpravě volné povrchové energie na polymerních materiálech upravených korunou, vlivu její dávky a změny této dávky během skladování. Polární a disperzní část volné povrchové energie byla měřena metodou OWRK po dobu až 140 dnů od ošetření korunou. Dávka korony měla až 280 W×min/m². Nejvyšší účinek koronové úpravy byl u fólie z polyethylenu s nízkou hustotou (LDPE), poté u biaxiálně orientovaného polypropylenu (BOPP) a nejnižší u biaxiálně orientovaného polyethylentereftalátu (BOPET). Se zvyšující se dobou skladování volná povrchová energie podle očekávání poklesla. Čím vyšší je dávka koronové úpravy, tím rychleji polární část volné povrchové energie klesala.

Článek [23] také uvádí, že v literatuře se doporučují dávky korony pro určité fólie a to: 10–13 W×min/m² pro PET fólie, 10–33 W×min/m² pro LDPE fólie a 27–33 W×min/m² pro PP fólie. Rozdílem v doporučených dávkách je rozdílná počáteční polarita polymerů.

Dávka korony (Corona dosage) E (Rovnice 5) byla vypočtena z výkonu generátoru P (0, 150, 300, 600 a 800 W) děleno rychlostí pásu v (5 m/min), šířkou koronové elektrody l (570 mm) a počtem ošetřených stran (2), protože výboj se objevuje na obou stranách fólie. Dávky korony

byly 52, 105, 210 a 280 W×min/m². Zkušebními kapalinami byly voda, diiodmethan a ethylenglykol.

$$E = \frac{P}{(l \times v)} \quad (5)$$

V článku [23] jsou uvedeny počáteční volné povrchové energie před ošetřením korunou, které by podle literatury měli mít hodnoty 29–32 mN/m pro BOPP fólie, 30–32 mN/m pro LDPE fólie a 42–43 mN/m pro BOPET fólie. Přičemž hodnoty získané při studii byly u BOPP a LDPE fólií nižší než tyto hodnoty. U BOPET fólie byla hodnota volné povrchové energie podobná hodnotám uváděných v literatuře.

Jak již bylo uvedeno výše, článek [23] uvádí, že největší účinek koronové úpravy byl pozorován u LDPE fólie, kde po úpravě došlo ke zvýšení volné povrchové energie až o 21 mN/m. U BOPP fólie došlo ke zvýšení až o 11 mN/m a u BOPET fólie došlo k nejnižšímu zvýšení a to o 7 mN/m. Hodnoty nárůstu volné povrchové energie mohou být způsobeny chemickou povahou polymerů, protože polyolefiny mají před úpravou jen málo nebo žádné polární skupiny zvyšující povrchovou energii.

Maximální hodnoty po úpravě korunou uváděné v literatuře byly porovnány s maximálními hodnotami získanými ve studii [23]. U fólie BOPP byla maximální hodnota 35 mN/m, přičemž hodnota z literatury uvádí hodnotu 40 mN/m. Maximální hodnota u LDPE fólie ze studie je 43 mN/m, která je pod hodnotou z literatury, kde se uvádí 46 mN/m. Maximální hodnota volné povrchové energie pro BOPET získaná ve studii je 52 mN/m, ovšem literatura uvádí hodnotu 57 mN/m.

Článek [23] také dále uvádí, že volná povrchová energie den po úpravě korunou má nejrychlejší pokles u BOPET fólie, která má nejvyšší volnou povrchovou energii. Fólie BOPP s nejnižší volnou povrchovou energií po úpravě má pokles nejpomalejší. Mezi rychlostí relaxace a dávkou korony nebyla nalezena korelace.

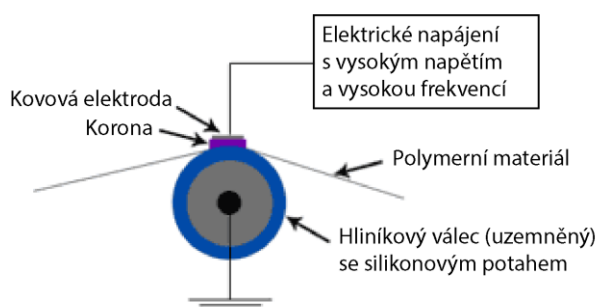
Polární část volné povrchové energie klesá v průběhu doby skladování pro všechny substráty. Pro BOPET je pokles polární části asi 32 % (po 55 dnech skladování), pro LDPE 45 % (po 55 dnech skladování) a pro BOPP 54 % (po 136 dnech skladování) (maximální hodnoty). Ve srovnání s tím, je pokles disperzní části mnohem nižší. Pro BOPET je to 7 %, pro LDPE 15 % a pro BOPP 13 % (maximální hodnoty).

1.3.1 Úprava koronou

Zdroj [18] uvádí, že úprava koronou je v dnešní době široce používaná metoda ke zvýšení volné povrchové energie polymerních materiálů. Úprava polymerní fólie koronou se provádí průchodem materiálu koronovým výbojem, ke kterému dochází mezi elektrodou a uzemněným válcem pokrytým dielektrikem (obvykle silikonovým gumovým potahem), zobrazeno na Obrázku 13. Vzduchová mezera mezi elektrodou a válcem je 2–3 mm. Elektroda je připojena k elektrickému napájení s vysokým napětím a vysokou frekvencí. Mezi elektrodou a válcem je vidět plamen fialové barvy, což je koronový výboj.

Koronový výboj je podrobně popsán ve zdroji [23]. Koronový výboj tvoří plazmu, což je vysoce reaktivní plyn, který obsahuje ionty, radikály a také reaktivní ozon. Tento plyn reaguje primárně s polymerními povrchy rozbitím H–C vazeb. Tím se na nepolárních polymerních površích tvoří polární skupiny, např. karbonylové a karboxylové skupiny. Polární skupiny zvyšují polární část povrchové energie a tím i celkovou volnou povrchovou energii. Zvyšování volné povrchové energie lze provádět jen do určité limitní hodnoty, kdy dosáhne úprava povrchu (zvýšení volné povrchové energie) svého maxima. Další úprava koronou nebo zvyšování expoziční dávky již nezvýší volnou povrchovou energii upravovaného polymerního materiálu.

Zvýšení volné povrchové energie vykazuje pouze ta strana materiálu, která je obrácená k elektrodě s vysokým potenciálem [19]. Účinnost úpravy koronou závisí na několika parametrech: expoziční dávce korony, typu substrátu (druh polymeru), prodlevě mezi úpravou a dalším zpracováním materiálu [23]. Ošetření koronou ovlivňuje pouze tenkou povrchovou vrstvu plastu přibližně do hloubky 0,01 mikrometru a nemění jeho vzhled ani pevnost [13].



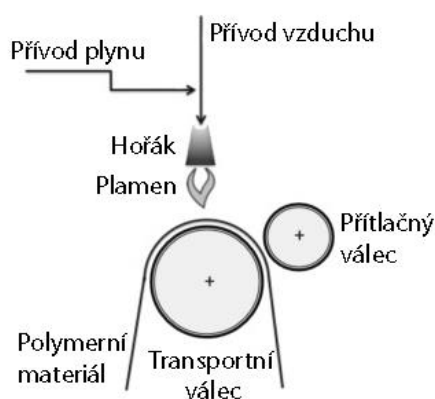
Obrázek 13: Schéma úpravy volné povrchové energie koronou [18]

1.3.2 Úprava plamenem

Úprava plamenem je popsána ve zdroji [19]. Optimální podmínky zpracování plamene řídí čtyři proměnné:

- poměr vzduch-plyn,
- tepelný výkon hořáku,
- vzdálenost upravovaného povrchu od vrcholu plamene,
- prodleva upravovaného povrchu v oxidační zóně nad plamenem.

Směs vzduch-plyn se přivede na čelo hořáku a zapálí se. Oxidační zóna plamene, která je optimální ve vzdálenosti od 9,5 mm do 12,7 mm od špičky plamene, upravuje povrch substrátu. Přebytek kyslíku aktivovaný vysokými teplotami reaguje s molekulami uhlíku a vytváří polární skupiny na povrchu upravovaného materiálu. Takto dojde ke změně původně nepolárního povrchu materiálu na materiál s vyšším obsahem polárních skupin, a tedy ke zvýšení volné povrchové energie, která zajistí lepší smáčení a adhezi tiskové barvy na daném materiálu. Ošetřený povrch má tloušťku přibližně jedné molekulární vrstvy [19]. Schéma úpravy plamenem je zobrazeno na Obrázku 14.

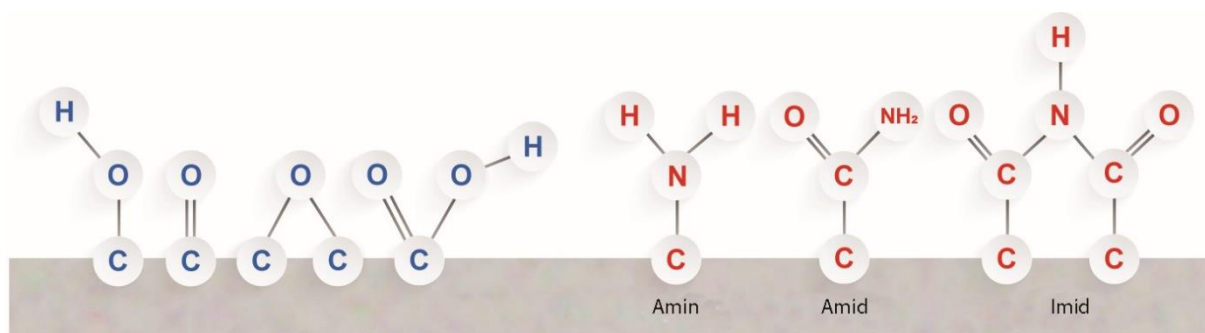


Obrázek 14: Schéma úpravy volné povrchové energie plamenem [24]

1.3.3 Úprava plasmou

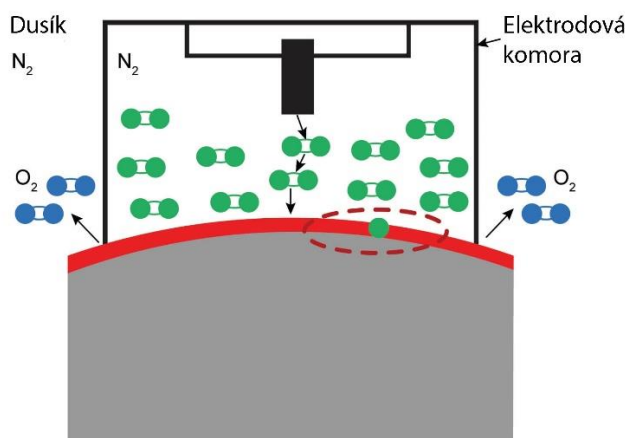
Poslední ze zmíněných úprav je úprava plasmou, kterou popisuje zdroj [25]. Úprava korunou byla sice po mnoho let neúčinnějším a nákladově nejefektivnějším prostředkem povrchové úpravy a ve více než 95 % případů tomu tak je i dnes. Zbývajících 5 % jsou substráty, které je obtížné upravovat korunou.

Úprava volné povrchové energie pomocí plasmu se oproti úpravě koronou provádí v řízené atmosféře. Plasma oproti koronovému výboji, který se provádí v okolním vzduchu (modré funkční skupiny na Obrázku 15 vlevo), používá ke štěpení malé množství dopantového plynu (vznik červených funkčních skupin na Obrázku 8 vpravo).



Obrázek 15: Tvorba funkčních skupin v důsledku úpravy koronou (vlevo) a tvorba funkčních skupin obsahujících dusík v závislosti na složení dusíkové atmosféry vznikajících při úpravě plasmou (vpravo) [25]

Ke štěpení dochází v atmosféře založené na dusíku. Tato atmosféra vytváří na povrchu substrátu nové funkční skupiny (zobrazeno na Obrázku 16). Smícháním s jinými plyny, nazývanými dopující látky vznikají nové funkční skupiny, díky kterým lze přesně řídit množství požadovaných skupin aminů, amidů a imidů.



Obrázek 16: Schéma úpravy volné povrchové energie plasmou [25]

Takto lze upravit chemické složení povrchu a tím dosáhnout vysokého povrchového napětí, které zajišťuje dobrou přilnavost mezi povrchem substrátu a nanášenou barvou, lakem nebo lepidlem. Úprava plasmou má menší tepelný dopad na povrch substrátu a vzhledem k větší kontrole procesu úpravy poskytuje vyšší úroveň povrchového napětí, které v čase klesá pomaleji [25].

Protože je plasma homogennější a obecně je popsána jako šetrnější forma povrchové úpravy než úprava korunou, je často považována za efektivní způsob výměny korony a tekutého priveru v jednom průchodu [25].

2 Experimentální část

2.1 Experimentální materiály

2.1.1 Polymerní fólie a laminační fólie

BOPET

BOPET od firmy Mitsubishi Polyester Film GmbH [26]. Obchodním názvem Hostaphan® RNK C. Jedná se o transparentní polyesterovou fólii, která je biaxiálně orientovaná, s jednostrannou koronovou úpravou. Výrobce uvádí, že upravený povrch má vysokou volnou povrchovou energii ($> 50 \text{ mN/m}$) a že tato úroveň volné povrchové energie je zaručena po dobu 6 měsíců při uchování na roli v původním obalu. Používá se pro potisk a laminování. Pro měření byla použita fólie o tloušťce $12 \mu\text{m}$.

BOPP

Fólie BOPP Radil C od italského výrobce RADICI FILM S. p. A. [27]. Tato fólie se používá v obalovém průmyslu pro balení potravin, kosmetických výrobků, toaletních potřeb nebo také ve zdravotnictví. Má bariérové vlastnosti, kdy nepropouští vodní páru, aroma, mikroby, pachy, plyny atd. Pro měření byla použita fólie o tloušťce $30 \mu\text{m}$.

LDPE

Vyfukovaná fólie z LDPE od výrobce GRANITOL z Moravského Berouna [28]. Její obchodní název je GRANOTEN®. Jedná se o materiál, který vykazuje vysokou odolnost k většině chemických látek. Výrobce uvádí, že se používá jako plachta pro ochranu předmětů před vlhkem, prachem a znečištěním. Je možné ji použít ke stavbě fóliovníků, nebo jako jednoduchou izolaci ploch proti vlhkosti či pro překrývání a balení rozměrných předmětů. Má široké využití v obalovém průmyslu jako např. smršťitelná fólie. Hodí se pro výrobu sáčků, tašek i pro potisk. Čirá fólie je vhodná pro styk s potravinami. Potiskovat ji lze flexotiskem, kdy je nejprve nutná její povrchová úprava. Pro měření byla použita fólie o tloušťce $60 \mu\text{m}$.

Derprosa™ Matte

Materiál poskytnutý firmou Komfi spol. s r. o. Jedná se o matný PP o tloušťce 30 µm laminovaný na kartón o plošné hmotnosti 200 g/m². V práci bude tento materiál dále označován jako Derprosa PP.

Lesklá laminační fólie PP

Laminační fólie z PP poskytnutá firmou Komfi spol. s r. o. má označení 800 H6S010124012, jejím výrobcem je PKC Co., Ltd.

Derprosa™ Matte DL Pro-Shield™

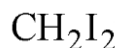
Jedná se o extra matné lamino BOPP, které má maximální ochranu proti odírání, poškrábání a oděru. Laminování proběhlo přes černě potištěnou lepenku Gardagloss art 300 g/m². Na jeho povrch lze tisknout i po laminování pomocí UV barev. Používá se pro obálky knih, balení elektroniky, luxusní skládací kartony, jako jsou např. parfémy, lihoviny, šperky [29]. V práci bude dále pro tento materiál použito označení Derprosa DL.

2.1.2 Kapaliny

Pro měření kontaktního úhlu na všech materiálech byly použity kapaliny od firmy Sigma-Aldrich® Solutions a to: diiodmethan, ethylenglykol a formamid. Dále byla pro měření kontaktního úhlu použita destilovaná voda.

Dijodmethan ReagentPlus®

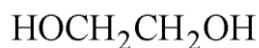
Jedná se o kapalinu světlehnědé barvy s charakteristickým zápachem, která obsahuje měď jako stabilizátor. Molekulová hmotnost diiodmethanu je 267,84 g/mol [30]. Pro práci byla použita kapalina o čistotě 99 % [30]. Vzorec diiodmethanu je zobrazen na Obrázku 17.



Obrázek 17: Vzorec diiodmethanu

Ethylenglykol, bezvodý

Jedná se o bezvodou bezbarvou kapalinu bez zápachu o molekulové hmotnosti 62,07 g/mol [31]. Pro práci byla použita kapalina o čistotě 99,8 %. Vzorec ethylenglykolu je zobrazen na Obrázku 18.



Obrázek 18: Vzorec ethylenglykolu

Formamid

Jedná se o bezbarvou kapalinu bez zápachu o molekulové hmotnosti 45,04 g/mol [32]. Pro práci byla použita kapalina o čistotě $\geq 99,5\%$. Vzorec formamidu je zobrazen na Obrázku 19.



Obrázek 19: Vzorec formamidu

Testovací fixy PINK arcotest®

K měření volné povrchové energie byly použity testovací fixy s definovaným povrchovým napětím. Tyto fixy s rozsahem od 30 do 44 mN/m s krokem 2 mN/m byly použity pouze pro měření některých polymerních fólií.

Testovací inkousty PINK arcotest®

Kromě testovacích fix byly pro měření volné povrchové energie také použity testovací inkousty s definovaným povrchovým napětím. Pro práci byly použity inkousty v rozsahu od 30 do 58 mN/m s krokem 2 mN/m. Těmito inkousty byla měřena většina vzorků.

2.2 Experimentální přístroje a zařízení

Koronovací zařízení ASL 400 TUM AHLBRANDT

Polymerní a laminační fólie byly upravovány koronovacím zařízením ASL 400 TUM od firmy Ahlbrandt. Koronovací hlava je vybavena dvěma keramickými elektrodami. Rychlost pohybu koronovací hlavy je možné měnit. Pro úpravu materiálů byla použita rychlost koronovací hlavy 10,5 m/min. Dále je možné nastavit výkon korony v rozsahu 400 až 800 W s krokem 50 W. Stůl tohoto zařízení není vybaven odsáváním a vzorky je tedy nutno k povrchu stolu přilepit po krajích, aby nedošlo k jejich pohybu a přisátí na elektrody (vzduch je z prostoru elektrod odsáván z důvodu odvodu vznikajícího ozónu).

CAM 100

Přístroj CAM 100 byl použit pro měření kontaktního úhlu metodou přisedlé kapky (sessile drop). Díky kameře je snímán obraz kapky bezprostředně po jejím dopadu na měřený materiál. Nasnímaný obraz kapky je zpracován a kontaktní úhel vyhodnocen softwarem CAM 100.

Mikrostříkačka Hamilton

Pomocí mikrostříkačky byla dávkována měřená kapalina (tvořeny kapičky testovaných kapalin na polymerních materiálech). Tato mikrostříkačka o celkovém objemu 1 ml je určena k přesnému dávkování, má šroubovací píst, který zaručuje co nejmenší možný objem nadávkování kapaliny.

2.3 Příprava vzorků, postup měření

Pro měření volné povrchové energie byly použity polymerní fólie z BOPET, BOPP a LDPE. Fólie BOPP a LDPE byly upravovány ve dvou sadách (Sada 1 a Sada 2). Dále byly také upravovány a měřeny polypropylenové laminační fólie Derprosa PP, lesklá laminační fólie PP a Derprosa DL. Měřeny byly materiály upravené korunou i neupravené.

Sada 1 obsahovala fólie z BOPET, BOPP, LDPE. Fólie v této sadě byly upravovány z obou stran korunou o výkonu 800 W. Sada 2 obsahovala fólie z BOPP a LDPE. Tato Sada 2 byla upravována jen z vrchní strany. K úpravě byla použita korona o výkonu 800 a 2×800 W. Označení úpravy 2×800 W znamená, že materiál byl upravován dvěma po sobě následujícími průjezdy. Laminační fólie Derprosa PP byla upravována korunou o výkonu 400, 600, 800 a 2×800 W. Lesklá laminační fólie PP a Derprosa DL byly upraveny korunou o výkonu 400 a 800 W. Rychlost pohybu koronovací hlavy nad upravovaným materiálem byla 10,5 m/min.

K úpravě volné povrchové energie, jak již bylo uvedeno výše, bylo použito koronovací zařízení ASL 400 TUM. Jednotlivé materiály byly nejprve nastříhány na pruhy, poté byly očištěny ethanolem a přilepeny páskou ke koronovacímu stolu. Sada 1 a laminační fólie byly stříhány na pruhy široké cca 10 cm. Tyto pruhy byly po úpravě korunou stříhány na vzorky široké cca 1 cm. Vzorky byly stříhány kolmo na pohyb koronovací hlavy. Fólie ze Sady 2 byly stříhány na pruhy široké cca 5 cm. Ty pak po úpravě dále stříhány na vzorky rovnoběžné s pohybem koronovací hlavy. Délka pruhů byla cca 30 cm. Delší strana pruhu byla rovnoběžná s pohybem koronovací hlavy.

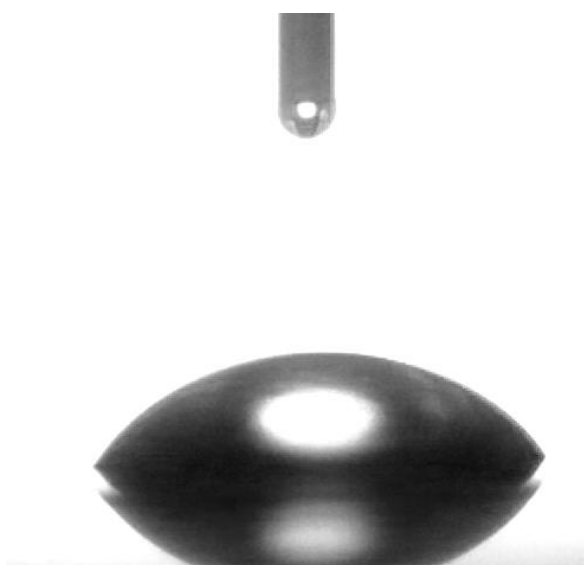
Pro měření kontaktního úhlu byly použity 4 kapaliny, které byly na jednotlivé vzorky dávkovány pomocí mikrostříkačky Hamilton. Kapaliny byly měřeny u všech vzorků v tomto pořadí: destilovaná voda, diiodmethan, ethylenglykol a formamid. Na začátku každého měření nové kapaliny byla mikrostříkačka Hamilton vymyta ethanolem, poté se nechala vyschnout a před samotným měřením kapaliny byla mikrostříkačka Hamilton touto novou kapalinou nejprve propláchnuta (aby se zamezilo kontaminaci, a tedy znehodnocení nové kapaliny

kapalinou předchozí). Od každé kapaliny bylo naneseno a změřeno 6 kapek na jednom vzorku. Kapky se nanášely samovolným utržením od jehly. U některých vzorků bylo pro zpřesnění měření provedeno nanesení a proměření více kapek nebo dvou vzorků stejného materiálu. K tomu docházelo v případě, kdy bylo např. obtížné změřit kontaktní úhel, nebo byly kontaktní úhly jedné kapaliny na jednom pásku příliš rozdílné.

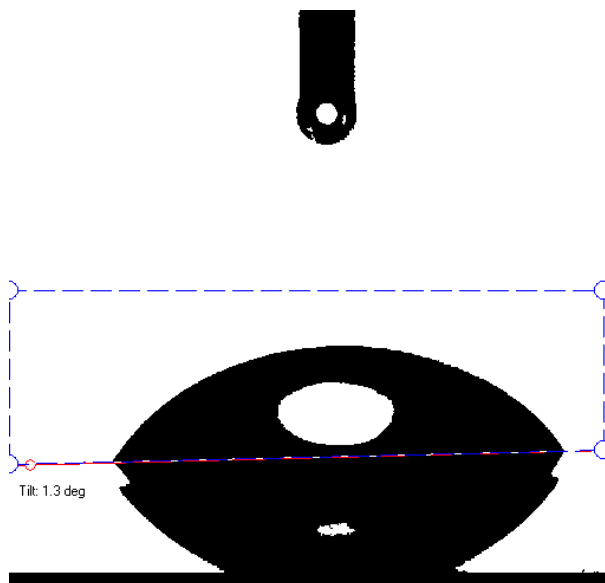
Souběžně s měřením kontaktních úhlů kapalin bylo prováděno měření volné povrchové energie jednotlivých materiálů pomocí testovacích fix a inkoustů o definovaném povrchovém napětí.

2.4 Vyhodnocení naměřených hodnot

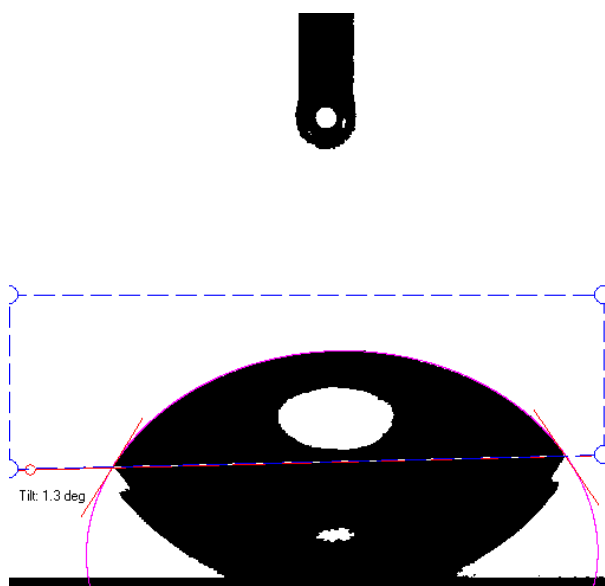
Nanesené kapky byly snímány přístrojem CAM 100 a v softwaru CAM 100 docházelo k jejich vyhodnocení, respektive k vyhodnocení jejich kontaktního úhlu. Každá kapka byla nasnímána desetkrát s intervalem jednotlivých snímků 1 s. Po nasnímání (Obrázek 20) došlo nejprve k určení pozice kapky (Obrázek 21) a poté k jejímu fitování (Obrázek 22). Kontaktní úhel jednoho snímku byl určen jako průměr pravého a levého úhlu. Z těchto deseti průměrných kontaktních úhlů byl určen jeden výsledný kontaktní úhel pro jedno měření (jednu kapku kapaliny). Takto byly nasnímány a vyhodnoceny i další kapky (obvykle 6 pro jednu kapalinu na jednom materiálu). Z výsledných kontaktních úhlů šesti kapek byl vypočítán jejich průměr a jeho směrodatná odchylka (σ). Takto byly snímány a vyhodnoceny všechny 4 kapaliny. Pro jeden vzorek byly výsledkem tedy 4 kontaktní úhly (4 kapaliny), ze kterých se metodou OWRK stanovila volná povrchová energie.



Obrázek 20: Snímání kapky kapaliny



Obrázek 21: Určení pozice kapky kapaliny



Obrázek 22: Fitování kapky kapaliny

2.5 Výsledky a diskuse

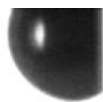
Volná povrchová energie jednotlivých materiálů byla hodnocena na základě měření kontaktních úhlů kapalin. Měřeny byly dvě sady polymerních fólií a 3 laminační fólie.

2.5.1 Sada 1

První byla měřena Sada 1. Jak již bylo uvedeno výše, materiály ze Sady 1 byly upravovány korunou o výkonu 800 W z obou stran. Tato Sada 1 byla průběžně proměřována po dobu 30 dnů

od úpravy korunou. Neupravený materiál byl během této doby měřen dvakrát, na začátku před samotnou úpravou a poté ještě jednou v průběhu měření pro kontrolu.

Fólie z BOPET změnila po úpravě korunou tvar a částečně se zkroutila, bylo tedy obtížnější ji měřit, protože kapky kapalin se roztékaly, a ne vždy bylo možné je vyhodnotit. V tomto případě bylo tedy nutné provést měření vícekrát a na více vzorcích. Pro názornost je takováto kapka zobrazena na Obrázku 23. V Tabulce 2 a 3 jsou uvedeny hodnoty vypočítané volné povrchové energie (metodou OWRK) a hodnoty volné povrchové energie změřené pomocí testovacích fix. Výraz „> 44“ znamená, že volná povrchová energie testovaného materiálu byla vyšší než 44 mN/m a nebylo ji danou sadou fix/inkoustů možno přesněji změřit (toto také platí u všech následujících Tabulek a Příloh). Z těchto hodnot je patrné, že hodnoty volné povrchové energie získané měřením pomocí testovacích fix neodpovídají hodnotě vypočítané na základě kontaktních úhlů. Při porovnání hodnot neupraveného materiálu s upraveným nevykazuje vrchní strana rozdíl v naměřených hodnotách volné povrchové energie. U spodní strany došlo k navýšení volné povrchové energie a růstu polární složky volné povrchové energie. Při měření sedmý den od koronování a dále to na první pohled vypadá, že došlo k nějaké systematické chybě při měření, protože hodnota volné povrchové energie mírně stoupla. Při bližším zkoumání výsledků a všech dalších hodnot (průměr úhlů pro jednotlivé kapaliny, jejich směrodatná odchylka, hodnota polární a disperzní složky, R^2 , volná povrchová energie vypočítaná a získaná pomocí testovací kapaliny), které jsou uvedeny v Příloze 1 a 2 lze zjistit, že výběrová směrodatná odchylka má u destilované vody a diiodmethanu vyšší hodnoty než u dalších kapalin a předchozích měření. Je tedy pravděpodobné, že vlivem deformace materiálu po jeho úpravě korunou a následném obtížném měření došlo k této chybě. Dalším možným důvodem, proč došlo ke stanovení takto rozdílných hodnot je, že od sedmého dne měření byl používán jiný pruh upraveného materiálu než ten, ze kterého probíhalo předchozí měření.



Obrázek 23: Ukázka, jak se kapka kapaliny vlivem deformace upraveného BOPET roztekla

Tabulka 2: Sada 1 – BOPET vrchní strana – 800 W

Datum měření	Počet dní od úpravy	γ_s – výpočet [mN/m]	γ_s – Testovací kapaliny [mN/m]
30. 4.	Neupravený materiál	55	> 44
7. 5.	Neupravený materiál	54	–
3. 5.	0	55	> 44
4. 5.	1	53	> 44
10. 5.	7	55	42
20. 5.	17	57	44
2. 6.	30	58	36

Tabulka 3: Sada 1 – BOPET spodní strana – 800 W

Datum měření	Počet dní od úpravy	γ_s – výpočet [mN/m]	γ_s – Testovací kapaliny [mN/m]
30. 4.	Neupravený materiál	42	40
7. 5.	Neupravený materiál	45	–
3. 5.	0	56	> 44
4. 5.	1	52	36
10. 5.	7	56	40
20. 5.	17	60	40
2. 6.	30	61	36

Druhým materiálem ze Sady 1 byla fólie z BOPP. V Tabulce 4 a 5 jsou uvedeny hodnoty vypočítané volné povrchové energie a hodnoty volné povrchové energie změřené pomocí testovacích fixů. Tak jako u předchozího materiálu ani zde se tyto hodnoty neshodují. Hodnoty

volné povrchové energie neupraveného materiálu se po jeho úpravě korunou změnila, došlo k jejich navýšení, a to jak na vrchní, tak i na spodní straně materiálu. Skoková změna hodnot u měření sedmý den od koronování je s největší pravděpodobností způsobena opět použitím nového pruhu BOPP materiálu pro měření, které mohou být díky částečnému přisávání materiálu k elektrodám rozdílně upraveny. V průběhu měření destilované vody sedmnáctý den od koronování na spodní straně materiálu bylo zjištěno, že v rámci jednoho vzorku dochází k rozdílnému chování kapky kapaliny. Každá kapka měla jiný průměrný kontaktní úhel. Toto chování je zobrazeno na Obrázku 24. Jak je z obrázku patrné, naměřené kontaktní úhly od jednoho kraje pásku k druhému výrazně kolísají. Z tohoto důvodu bylo provedeno proměření dalšího vzorku. Ten toto chování nevykazoval. Celkové průměrné hodnoty kontaktního úhlu na prvním a druhém pásku se mezi sebou lišily o cca 5 ° a ve výsledných výpočtech se hodnota volné povrchové energie lišila o 3 mN/m, což není markantní rozdíl. Toto rozdílné chování kapek kapaliny v rámci jednoho vzorku se náhodně objevovalo i při měření některých dalších polymerních i laminačních fólií a bylo řešeno větším počtem provedených měření.

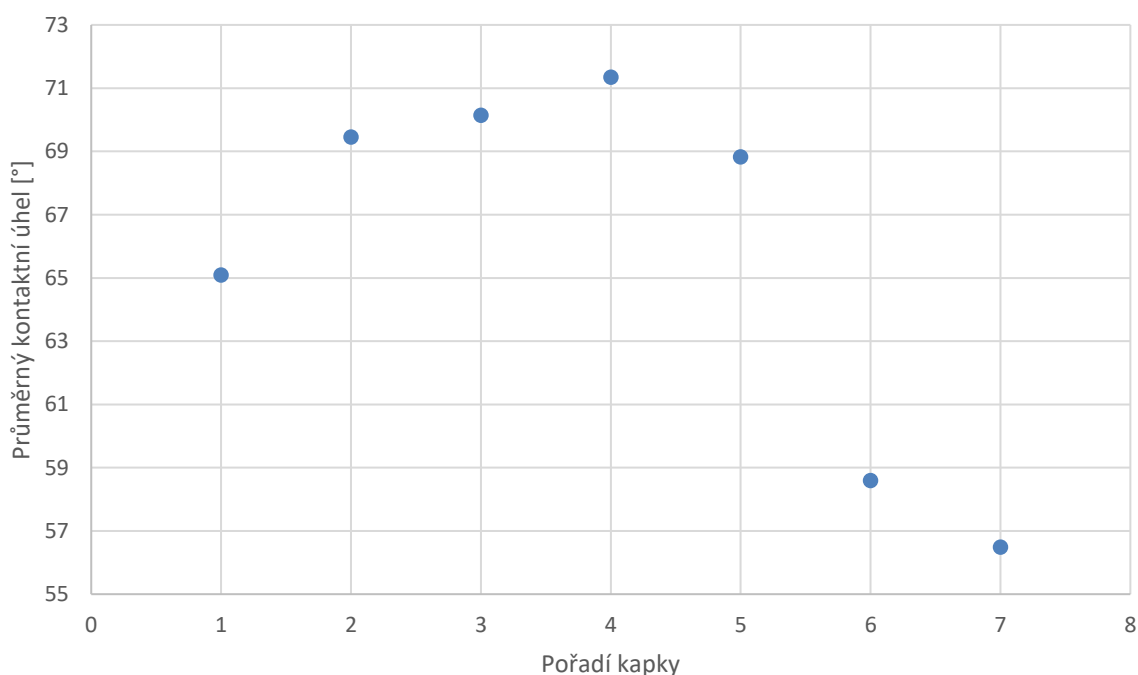
Mírné kolísání hodnot volné povrchové energie v časovém horizontu 30 dní od koronování nasvědčuje tomu, že se volná povrchová energie po úpravě korunou příliš nemění. Mírný pokles lze sledovat až ke konci měření po 30 dnech od koronování. Stejně jako u materiálu BOPET došlo u BOPP po úpravě korunou k navýšení polární složky volné povrchové energie (Příloha 3 a 4). Disperzní složka se u vrchní strany materiálu ani po úpravě korunou příliš nezměnila. U spodní strany byla změna o něco patrnější.

Tabulka 4: Sada 1 – BOPP vrchní strana – 800 W

Datum měření	Počet dní od úpravy	γ_s – výpočet [mN/m]	γ_s – Testovací kapaliny [mN/m]
30. 4.	Neupravený materiál	35	34
7. 5.	Neupravený materiál	33	–
3. 5.	0	44	38
4. 5.	1	41	34
10. 5.	7	46	36
20. 5.	17	43	38
2. 6.	30	42	42

Tabulka 5: Sada 1 – BOPP spodní strana – 800 W

Datum měření	Počet dní od úpravy	γ_s – výpočet [mN/m]	γ_s – Testovací kapaliny [mN/m]
30. 4.	Neupravený materiál	26	30
7. 5.	Neupravený materiál	26	–
3. 5.	0	40	36
4. 5.	1	37	34
10. 5.	7	43	36
20. 5.	17	41	36
2. 6.	30	36	38

**Obrázek 24:** Chování destilované vody sedmnáctý den od koronování na spodní straně BOPP Sady 1

Třetím materiálem Sady 1 byla fólie z LDPE. Tak jako u předchozích dvou materiálů v této sadě, tak ani u tohoto materiálu se hodnoty volné povrchové energie získané měřením pomocí testovacích fix neshodovaly s hodnotami vypočítanými. Konkrétní hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 6 a 7 a v Příloze 5 a 6. Z naměřených hodnot volné povrchové energie tohoto materiálu je opět patrná skoková změna volné povrchové energie od sedmého dne měření od koronování. Ta může být tak jako v předchozích dvou případech způsobena použitím dvou pruhů pro měření pásek, ke kterému sedmý den od koronování došlo. Celkově tato fólie vykazovala obdobné chování jako předchozí fólie z BOPP. Změna hodnoty volné povrchové

energie byla ovlivňována změnou polární složky, a to především u spodní strany materiálu. Obě strany materiálu vykazovaly podobné hodnoty volné povrchové energie po úpravě korunou.

Tabulka 6: Sada 1 – LDPE vrchní strana – 800 W

Datum měření	Počet dní od úpravy	γ_s – výpočet [mN/m]	γ_s – Testovací kapaliny [mN/m]
30. 4.	Neupravený materiál	36	42
7. 5.	Neupravený materiál	36	–
3. 5.	0	39	> 44
4. 5.	1	36	42
10. 5.	7	45	38
20. 5.	17	43	36
2. 6.	30	41	42

Tabulka 7: Sada 1 – LDPE spodní strana – 800 W

Datum měření	Počet dní od úpravy	γ_s – výpočet [mN/m]	γ_s – Testovací kapaliny [mN/m]
30. 4.	Neupravený materiál	30	32
7. 5.	Neupravený materiál	30	–
3. 5.	0	35	> 44
4. 5.	1	35	34
10. 5.	7	43	36
20. 5.	17	42	40
2. 6.	30	40	42

2.5.2 Derprosa PP

Jak již bylo uvedeno výše, laminační fólie Derprosa PP byla upravována korunou o výkonu 400, 600, 800 a 2×800 W. Změna volné povrchové energie byla sledována po dobu 29 dní od úpravy korunou. Neupravený materiál byl proměřen před úpravou a poté ještě jednou na konci celého měření. Výchozí hodnota volné povrchové energie pro neupravený materiál byla stanovena na metodou OWRK na 45 mN/m. Při opakování měření neupraveného materiálu na konci celého měření (přibližně po měsíci) byla hodnota volné povrchové energie stanovena na 42 mN/m. Obě hodnoty jsou pro PP vysoké a značí předchozí úpravu volné povrchové energie. V Tabulce 8–11 jsou uvedeny hodnoty volné povrchové energie vypočítané a změřené testovacími kapalinami, konkrétně testovacími inkousty. Hodnoty volné povrchové energie určené pomocí testovacích inkoustů se shodovaly, nebo alespoň přibližovaly pouze u materiálu, který byl upravován korunou o výkonu 400 W. U zbývajících tří variant úpravy tohoto

materiálu nedocházelo při testování inkousty k průkazným výsledkům. Byla použita celá škála hodnot testovacích inkoustů, které se lišily svojí těkavostí, což ztěžovalo vyhodnocení, zda kapalina materiál smáčí nebo nikoliv (inkousty se chovaly mezi sebou rozdílně). Při prvním pohledu na hodnoty volné povrchové energie získané měřením kontaktních úhlů před a po úpravě korunou to vypadá, že nedošlo k její změně. V celkovém výsledku to sice pravda je, ale při detailnějším vyhodnocování a porovnávání hodnot polární a disperzní složky volné povrchové energie, které jsou uvedeny v Příloze 7–10, lze říci, že po úpravě korunou docházelo ke změně právě v jejích složkách. Po úpravě docházelo v průběhu sledování k postupnému snižování hodnoty polární složky, a ke zvyšování hodnoty složky disperzní. Z naměřených dat také vyplývá, že změna dávky korony neměla téměř žádný vliv na úpravu volné povrchové energie tohoto materiálu.

Tabulka 8: Derprosa PP – 400 W

Datum měření	Počet dní od úpravy	γ_s – výpočet [mN/m]	γ_s – Testovací kapaliny [mN/m]
17. 5.	Neupravený materiál	45	44
15. 6.	Neupravený materiál	42	44
17. 5.	0	43	44
18. 5.	1	44	–
19. 5.	2	–	44
24. 5.	7	42	44
31. 5.	14	41	44
15. 6.	29	43	44

Tabulka 9: Derprosa PP – 600 W

Datum měření	Počet dní od úpravy	γ_s – výpočet [mN/m]	γ_s – Testovací kapaliny [mN/m]
17. 5.	Neupravený materiál	45	44
15. 6.	Neupravený materiál	42	44
17. 5.	0	40	> 58
18. 5.	1	42	–
19. 5.	2	–	> 58
24. 5.	7	40	> 58
31. 5.	14	41	48
15. 6.	29	41	46

Tabulka 10: Derprosa PP – 800 W

Datum měření	Počet dní od úpravy	γ_s – výpočet [mN/m]	γ_s – Testovací kapaliny [mN/m]
17. 5.	Neupravený materiál	45	44
15. 6.	Neupravený materiál	42	44
17. 5.	0	41	> 58
18. 5.	1	41	–
19. 5.	2	–	> 58
24. 5.	7	40	> 58
31. 5.	14	41	> 58
15. 6.	29	41	58

Tabulka 11: Derprosa PP – 2 × 800 W

Datum měření	Počet dní od úpravy	γ_s – výpočet [mN/m]	γ_s – Testovací kapaliny [mN/m]
17. 5.	Neupravený materiál	45	44
15. 6.	Neupravený materiál	42	44
17. 5.	0	42	> 58
18. 5.	1	41	–
19. 5.	2	–	> 58
24. 5.	7	41	> 58
31. 5.	14	42	> 58
15. 6.	29	42	58

2.5.3 Derprosa DL

Laminační fólie Derprosa DL byla upravována korunou o výkonu 400 a 800 W, jak již bylo uvedeno výše. Změna volné povrchové energie byla sledována po dobu 28 dní od koronování. Neupravený materiál byl proměřen před úpravou a poté ještě jednou na konci celého měření. V Tabulce 12 a 13 jsou uvedeny vypočítané hodnoty volné povrchové energie a hodnoty získané měřením pomocí testovací kapaliny v tomto případě testovacích inkoustů. Hodnota volné povrchové energie určená testovacími inkousty se s vypočítanou hodnotou u neupraveného materiálu výrazně lišila. Hodnoty po úpravě se shodovaly nebo alespoň blížily hodnotě vypočítané. Hodnota volné povrchové energie se změnila (zvýšila) pouze při měření v den 0, tedy v den, kdy došlo k úpravě materiálu korunou. Z časových důvodů nebylo možné provést další měření dříve než šestý den od úpravy korunou, proto bylo alespoň den od koronování provedeno měření pomocí testovacích inkoustů. Při tomto měření se ukázalo, že hodnota volné povrchové energie klesla o 4 mN/m u materiálu upravovaného 400 W

a o 2 mN/m u materiálu upravovaného 800 W. Vypočítané hodnoty volné povrchové energie od šestého dne dále se shodovaly s hodnotami, případně se jen minimálně lišily od vypočítaných hodnot volné povrchové energie na neupraveném materiálu. Z přehledu všech získaných hodnot uvedených v Příloze 11 a 12 si lze všimnout, že hodnoty naměřených úhlů se výrazněji změnily pouze v den 0 u destilované vody, ethylenglykolu a v případě úpravy korunou 400 W i u formamidu. Ve všech ostatních případech se hodnoty naměřených úhlů pro jednotlivé kapaliny mezi sebou nijak výrazně nelišily, a to ani v porovnání s neupraveným materiálem. Zvýšení hodnoty volné povrchové energie v den 0 bylo ovlivněno zvýšením polární složky. Hodnota disperzní složky se neměnila, případně jen nepatrně kolísala o 1 mN/m. Ve všech ostatních měřeních se hodnota polární a disperzní složky shodovala nebo jen mírně kolísala okolo hodnot složek volné povrchové energie neupraveného materiálu. Lze tedy říci, že volná povrchová energie tohoto materiálu se změnila pouze v den úpravy. Poté došlo k rychlému návratu volné povrchové energie na původní hodnotu. Tento materiál měl už před svou úpravou vysokou hodnotu volné povrchové energie, proto je možné, že úprava korunou měla jen tento malý vliv na její změnu.

Tabulka 12: Derprosa DL – 400 W

Datum měření	Počet dní od úpravy	γ_s – výpočet [mN/m]	γ_s – Testovací kapaliny [mN/m]
18. 5.	Neupravený materiál	45	34
15. 6.	Neupravený materiál	44	34
18. 5.	0	50	46
19. 5.	1	–	42
24. 5.	6	46	42
31. 5.	13	47	42
15. 6.	28	47	42

Tabulka 13: Derprosa DL – 800 W

Datum měření	Počet dní od úpravy	γ_s – výpočet [mN/m]	γ_s – Testovací kapaliny [mN/m]
18. 5.	Neupravený materiál	45	34
15. 6.	Neupravený materiál	44	34
18. 5.	0	50	46
19. 5.	1	–	44
24. 5.	6	44	44
31. 5.	13	45	44
15. 6.	28	45	42

2.5.4 Lesklá laminační fólie PP

Lesklá laminační fólie PP byla také upravována, jak již bylo zmíněno výše dvěma různými dávkami korony (400 a 800 W). Změna volné povrchové energie byla sledována po dobu 22 dnů od úpravy korunou. Spolu s měřením kontaktních úhlů kapalin a jejich vyhodnocováním byl tento materiál také jako předchozí proměřován testovacími inkousty. Hodnoty volné povrchové energie jsou uvedeny v Tabulce 14 a 15 a v Přílohách 13 a 14. Hodnoty volné povrchové energie získané testovacími inkousty se v případě upraveného materiálu od hodnot vypočítaných nepatrně lišily, v případě neupraveného materiálu byla hodnota získaná testovacími inkousty značně rozdílná (nižší). Při porovnávání hodnot neupraveného a upraveného materiálu nedochází k žádným výrazným změnám volné povrchové energie. Tuto skutečnost potvrzuje i to, že hodnoty polární a disperzní složky před a po úpravě se nijak výrazně neliší. Hodnoty volné povrchové energie při úpravě korunou s výkonem 800 W jsou podobné hodnotám získaným po úpravě korunou s výkonem 400 W a tento rozdíl v dávce korony se tedy nijak na hodnotě volné povrchové energie neprojevil.

Tabulka 14: Lesklá laminační fólie PP – 400 W

Datum měření	Počet dní od úpravy	γ_s – výpočet [mN/m]	γ_s – Testovací kapaliny [mN/m]
24. 5.	Neupravený materiál	37	30
24. 5.	0	40	40
27. 5.	3	37	34
3. 6.	10	39	38
9. 6.	16	37	36
15. 6.	22	39	36

Tabulka 15: Lesklá laminační fólie PP – 800 W

Datum měření	Počet dní od úpravy	γ_s – výpočet [mN/m]	γ_s – Testovací kapaliny [mN/m]
24. 5.	Neupravený materiál	37	30
24. 5.	0	41	40
27. 5.	3	39	38
3. 6.	10	41	38
9. 6.	16	38	38
15. 6.	22	39	36

2.5.5 Sada 2

Jak již bylo uvedeno výše, Sada 2 obsahovala polymerní fólie BOPP a LDPE, které byly upravovány pouze z vrchní strany materiálu koronou o výkonu 800 a 2×800 W. Připravované a upravované pruhy koronou v Sadě 2 byly užší, aby bylo dosaženo homogennější úpravy. Změna volné povrchové energie byla sledována po dobu 21 dní od úpravy koronou. Obě varianty úpravy byly testovány také pomocí testovacích inkoustů. Hodnoty volné povrchové energie vypočítané i zjištěné měřením jsou uvedeny v Tabulkách 16–19 a v Přílohách 15–18. Tyto hodnoty se vzájemně nijak výrazně u upravených materiálů nelišily. Hodnoty volné povrchové energie neupraveného materiálu byly testovacími inkousty stanoveny vyšší, než byly hodnoty vypočítané.

U materiálu BOPP došlo po úpravě koronou k jednoznačnému nárůstu volné povrchové energie. To potvrzuje nejen nárůst hodnoty polární složky, ale také to, že všechny průměrné hodnoty kontaktních úhlů klesly oproti hodnotám na neupraveném materiálu. Všechny tyto hodnoty jsou uvedeny v Příloze 15 a 16. V průběhu sledování změny volné povrchové energie dochází od jejího navýšení po úpravě koronou zpátky k jejímu poklesu. Při porovnání hodnot polární a disperzní složky u materiálu upravovaného koronou o výkonu 800 W, je patrné, že po úpravě hodnota polární složky v čase mírně stoupá, oproti tomu disperzní složka zůstala po úpravě koronou nezměněná a s časem klesá. U úpravy 2×800 W došlo pouze po úpravě koronou ke změně polární složky, disperzní složka se nezměnila. Obě složky v čase spíše kolísají nebo mírně klesají. Pro přesnější určení by bylo nutné provádět měření v delším časovém horizontu a opakovaně.

Fólie BOPP vrchní strana ze Sady 1 by měla vykazovat podobné chování jako fólie BOPP ze Sady 2 upravovaná koronou o výkonu 800 W. I přestože se jedná o stejný materiál a stejnou stranu úpravy při stejném výkonu korony, toto chování se nepotvrdilo. Hodnoty volné povrchové energie na materiálu ze Sady 1 byly vyšší (po úpravě o 6 mN/m) než hodnoty na BOPP ze Sady 2. Rozdíl může být daný např. rozdílnou úpravou v důsledku jiného přilepení/přísátí materiálu při úpravě koronou.

Tabulka 16: Sada 2 – BOPP – 800 W

Datum měření	Počet dní od úpravy	γ_s – výpočet [mN/m]	γ_s – Testovací kapaliny [mN/m]
25. 5.	Neupravený materiál	33	36
25. 5.	0	38	36
27. 5.	2	36	36
3. 6.	9	36	34
9. 6.	15	34	34
15. 6.	21	32	34

Tabulka 17: Sada 2 – BOPP – 2 × 800 W

Datum měření	Počet dní od úpravy	γ_s – výpočet [mN/m]	γ_s – Testovací kapaliny [mN/m]
25. 5.	Neupravený materiál	33	36
25. 5.	0	40	36
27. 5.	2	41	36
3. 6.	9	38	36
9. 6.	15	39	34
15. 6.	21	39	34

Druhým materiálem Sady 2 byla fólie z LDPE. Jak již bylo uvedeno výše byla tato fólie upravována dvěma různými dávkami korony (800 a 2 × 800 W). Změna volné povrchové energie byla sledována po dobu 21 dní. Vypočítané hodnoty volné povrchové energie a hodnoty získané měřením pomocí testovacích inkoustů jsou uvedeny v Tabulce 18 a 19. Testovacími inkousty byla hodnota volné povrchové energie na neupraveném materiálu určena vyšší než hodnota získaná výpočty na základě měření kontaktních úhlů. Hodnoty na upraveném materiálu se vzájemně lišily. Po úpravě materiálu korunou došlo k nárůstu hodnoty volné povrchové energie, kdy se změnila její disperzní složka, polární složka se výrazně neměnila, spíše její hodnota jen mírně kolísala v průběhu měření. Podrobné hodnoty jsou uvedeny v Příloze 17 a 18. V měřeném časovém úseku nedošlo od úpravy korunou k výraznému poklesu k původní hodnotě volné povrchové energie. LDPE fólie ze Sady 2 (800 W) by měla vykazovat podobné chování, jako LDPE fólie ze Sady 1 (vrchní strana). Rozdíl v naměřených hodnotách před úpravou korunou je minimální (2 mN/m, metoda OWRK). Po úpravě korunou byla volná povrchová energie zvýšena více u Sady 2 a to o 9 mN/m.

Tabulka 18: Sada 2 – LDPE – 800 W

Datum měření	Počet dní od úpravy	γ_s – výpočet [mN/m]	γ_s – Testovací kapaliny [mN/m]
25. 5.	Neupravený materiál	38	42
25. 5.	0	47	42
27. 5.	2	48	44
3. 6.	9	45	44
9. 6.	15	44	44
15. 6.	21	46	44

Tabulka 19: Sada 2 – LDPE – 2 × 800 W

Datum měření	Počet dní od úpravy	γ_s – výpočet [mN/m]	γ_s – Testovací kapaliny [mN/m]
25. 5.	Neupravený materiál	38	42
25. 5.	0	45	42
27. 5.	2	47	44
3. 6.	9	48	44
9. 6.	15	46	44
15. 6.	21	44	44

3 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo studium úpravy volné povrchové energie na polymerních materiálech v závislosti na dávce korony a sledování změny úpravy v čase. K měření byly použity 3 polymerní fólie (BOPET, BOPP a LDPE) a 3 laminační fólie (dvě PP fólie v matném provedení a jedna v lesklém provedení). Vedle měření kontaktních úhlů kapalin a jejich následném zpracování pro výpočet volné povrchové energie bylo provedeno měření pomocí testovacích kapalin (fix/inkoustů). Ne vždy spolu tyto hodnoty korelovaly, proto nelze jednoznačně říci, že měření pomocí fixů/inkoustů mělo dostatečně vypovídací hodnotu o skutečné hodnotě volné povrchové energie. Toto měření lze považovat spíše jen jako orientační. Neshoda s vypočítanými hodnotami může být způsobena například nevhodným skladováním testovacích fixů/inkoustů, jejich stářím a rozdílnou těkavostí, kdy některé inkousty netěkaly vůbec a jiné velmi intenzivně, což znesnadňovalo stanovení volné povrchové energie.

Polymerní fólie byly upravovány ve dvou sadách. Sada 1 obsahovala BOPET, BOPP, LDPE fólie. Po úpravě materiálu BOPET korunou došlo k částečné deformaci materiálu, další dva materiály pak při měření kontaktních úhlů kapalin vykazovaly náhodné změny chování (občasné výraznější kolísání v hodnotách odečítaných kontaktních úhlů). Vzorky z této sady byly stříhány kolmo na pohyb koronovací hlavy. Deformace materiálu a vznik náhodných změn chování při měření byl s největší pravděpodobností způsoben tím, že stůl koronovacího zařízení není vybaven perforovaným stolem s odsáváním/podtlakem, který by pevně fixoval upravovaný materiál na povrchu koronovacího zařízení. Proto při úpravě korunou došlo pravděpodobně k nerovnoměrné úpravě materiálu. V Sadě 2 byly pouze fólie BOPP a LDPE. Vzorky z této sady byly z důvodu snahy omezit nerovnoměrnost úpravy stříhány rovnoběžně s pohybem koronovací hlavy (ostatní vzorky byly stříhány kolmo na pohyb koronovací hlavy) a byly užší pro lepší přichycení ke koronovacímu stolu zařízení. Bohužel ani toto řešení se neprojevovalo jako účinné.

Měření laminačních fólií vykazovalo lepší výsledky/stabilitu při vyhodnocení kontaktních úhlů kapek, protože byly laminované na kartonech. Výsledný materiál tak byl silnější a stabilnější při koronování a nedocházelo tak k výraznému zdvihu/přisátí materiálu při pohybu koronovací hlavy nad povrchem upravovaného materiálu, jako v případě samotných polymerních fólií.

Celkově lze říci, že úpravou materiálů pomocí korony došlo ke zvýšení volné povrchové energie v závislosti na počáteční hodnotě před úpravou a ke zvýšení polární části volné povrchové energie. U materiálů s vysokou počáteční hodnotou volné povrchové energie došlo jen k mírnému nárůstu, u materiálů s nižší hodnotou pak k nárůstu většímu. Změna ve výkonu koronovací hlavy (400, 600, 800 nebo 2×800 W) se nijak výrazně na změně volné povrchové energie neprojevila. Pozitivem pak může být velmi dobrá shoda/podobnost naměřených výsledků mezi vícenásobným měřením stejného typu materiálu s rozdílným nastavením výkonu korony.

Co se týče hodnocení stálosti v čase, nebyla sledovaná doba dlouhá (do 30 dní), což bylo ovlivněno omezeným časovým prostorem pro měření v důsledku epidemie Covid-19. V průběhu této doby docházelo nejčastěji jen k mírnému kolísání volné povrchové energie kolem hodnoty získané po úpravě korunou nebo k jejímu mírnému poklesu. Obecně je tato doba příliš krátká na dlouhodobější hodnocení změny volné povrchové energie.

Pro další měření bych doporučila použít při úpravě koronovacím zařízením perforovaný stůl s podtlakem pro zajištění konstantní vzdálenosti vzorku od elektrod, úpravu sledovat po mnohem delší dobu a zvolit polymerní materiály, které budou mít nižší počáteční hodnoty volné povrchové energie (delší odstup od jejich výroby a úpravy).

4 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] KAPLANOVÁ, M. *Moderní polygrafie*. 2. vydání. Praha: Svaz polygrafických podnikatelů, 2010. ISBN 978-80-254-4230-2.
- [2] KASÁLKOVÁ. Návod pro laboratoře. Výroba léčiv. Měření smáčivosti plazmaticky modifikovaných polymerů jako substrátů pro výrobu léčiv. *Ústav inženýrství pevných látek – VŠCHT Praha* [online]. [cit. 2020-04-03]. Dostupné z: https://ipl.vscht.cz/files/uzel/0024345/Kasalkova_VL2.pdf?redirected
- [3] Fázové rozhraní. *VŠCHT Praha* [online]. 2005 [cit. 2020-11-12] Dostupné z: https://vydavatelstvi-old.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/fazove_rozhrani.html
- [4] VALIŠ, J. *Povrchové napětí kapalin a pevných látek I*. Pardubice: Univerzita Pardubice, Katedra polygrafie a fotofyziky, Studijní materiály k předmětu: Fyzikálně-chemické děje v tiskových procesech. 2021
- [5] Sběrka fyzikálních pokusů. *Sběrka fyzikálních pokusů* [online]. Katedra didaktiky fyziky. Matematicko-fyzikální fakulta Univerzity Karlovy v Praze, 2018 [cit. 2021-05-29] Dostupné z: <http://fyzikalnipokusy.cz/2337/vodni-kapky-na-ruznych-povrsich>
- [6] Měření úhlu smáčení. *VŠCHT Praha* [online]. 2005 [cit. 2020-11-12] Dostupné z: https://vydavatelstvi-old.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/mereni_uhlu_smaceni.html
- [7] Metoda vyvažování Wilhelmyho destičky. *VŠCHT Praha* [online]. 2005 [cit. 2020-11-12] Dostupné z: https://vydavatelstvi-old.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/metody.vyvazovani_desky.html
- [8] DOMINCZUK, J., KRAWCZUK, A. Comparison of Surface Free Energy Calculation Methods. *Scientific.Net* [online]. 2015, Applied Mechanics and Materials vol. 791, s. 259–265. ISSN 16609336. [cit. 2020-12-20] Dostupné z: <https://www.proquest.com/docview/1709476110?accountid=17239>
- [9] KUDRLE, V. Volná povrchová energie modely učební materiál. *Informační systém Masarykovy univerzity* [online]. 2009 [cit. 2020-12-23]. Dostupné z: https://is.muni.cz/el/sci/jaro2015/F8542/um/Volna_povrchova_energie_modely_ucebni_material.pdf?lang=en

- [10] Contact angle. *Dataphysics Understanding Interfaces* [online]. [cit. 2020-12-20].
Dostupné z: <https://www.dataphysics-instruments.com/knowledge/understanding-interfaces/contact-angle/>
- [11] Fowkes method. *KRÜSS* [online]. [cit. 2020-12-23]. Dostupné z: <https://www.kruss-scientific.com/en/know-how/glossary/fowkes-method>
- [12] Owens, Wendt, Rabel and Kaelble (OWRK) method. *KRÜSS* [online]. [cit. 2020-12-23]. Dostupné z: <https://www.kruss-scientific.com/en/know-how/glossary/owens-wendt-rabel-and-kaelble-owrk-method>
- [13] CORONA TREATMENT. *VETAHPHONE* [online]. [cit. 2020-12-20]. Dostupné z: <https://vetaphone.com/our-offering/corona-treatment/>
- [14] Oss and Good method. *KRÜSS* [online]. [cit. 2020-12-23]. Dostupné z: <https://www.kruss-scientific.com/en/know-how/glossary/oss-and-good-method>
- [15] Method according to Wu. *KRÜSS* [online]. [cit. 2020-12-23]. Dostupné z: <https://www.kruss-scientific.com/en/know-how/glossary/method-according-to-wu>
- [16] Method according to Zisman. *KRÜSS* [online]. [cit. 2020-12-23]. Dostupné z: <https://www.kruss-scientific.com/en/know-how/glossary/method-according-to-zisman>
- [17] Arcotest – Fixy a inkousty. *PROINEX INSTRUMENTS* [online]. [cit. 2020-04-12].
Dostupné z: <https://www.proinex.cz/cs/61-arcotest-fixy-a-inkousty.html>
- [18] CORONA TREATMENT. *ELECTRO TECH INDUSTRIES* [online]. [cit. 2020-12-29].
Dostupné z: <https://www.etind.com/corona-treatment.php>
- [19] MARKGRAF, D. A. Corona Treatment: An Overview. *Enercon INDUSTRIES CORPORATION* [online]. [cit. 2020-12-20]. Dostupné z: <https://www.enerconind.com/mediaLib/stml/techPaper/Enercon-corona-treating-overview.pdf?ext=.pdf>
- [20] ŠŇUPÁREK, J. *Makromolekulární chemie: úvod do chemie a technologie polymerů*. Vyd. 3., dopl. a upr. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2014. ISBN 978-80-7395-761-2.
- [21] Syntetické polymery. *ELEKTRONICKÁ UČEBNICE* [online]. [cit. 2021-01-03]
Dostupné z: <https://eluc.kr-olomoucky.cz/verejne/lekce/2537>

- [22] IZDEBSKA, J., THOMAS, S. *Printing on Polymers Fundamentals and Applications*. [online] 2016. ISBN: 978-0-323-37468-2 [cit. 2021-05-31]. Dostupné z: <https://books.google.cz/books?id=IjROBQAAQBAJ&pg=PA21&lpg=PA21&dq=Polymeric+Materials+Structure,+Properties,+and+Applications+C.V.+Pious+and+Sabu+Thomas+International+and+Interuniversity+Center+for+Nanoscience+and+Nanotechnology,+Mahatma+Gandhi+University,+Kottayam,+India&source=bl&ots=DZycnRLe5i&sig=ACfU3U3CL387Q7y6GX7r-moqvGfIU76vrg&hl=cs&sa=X&ved=2ahUKEwikpSKldnxAhUiNOwKHSNGDVEQ6AEwAHoECAMQAw#v=onepage&q&f=false>
- [23] LINDNER, M., RODLER, N., JESDINSZKI, M., SCHMID, M., SÄNGERLAUB, S. *Surface energy of corona treated PP, PE and PET films, its alteration as function of storage time and the effect of various corona dosages on their bond strength after lamination*. [online] JOURNAL OF Applied Polymer SCIENCE 2017, DOI: 10.1002/APP.45842 [cit. 2020-02-08]. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/app.45842>
- [24] FABBRI, P., MWSSORI, M. Chapter 10: Surface Modification of Polymers in PEEK Biomaterials Handbook. Ed. Steven M. Kurtz *ScienceDirect* [online] 2017. [cit. 2020-12-20]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/flame-treatment>
- [25] PLASMA TREATMENT. *VETAPHONE Corona & Plasma* [online]. [cit. 2020-12-20]. Dostupné z: <https://www.vetaphone.com/our-offering/plasma-treatment/>
- [26] Hostaphan® RNK C. *MITSUBISHI POLYESTER FILM* [online]. [cit. 2021-06-21]. Dostupné z: https://www.m-petfilm.de/wp-content/uploads/RNK_Ce.pdf
- [27] Food packaging films. *Taghleef Industries* [online]. [cit. 2021-05-31]. Dostupné z: <https://www.ti-films.com/en/food-packaging-films/products>
- [28] GRANITOL MORAVSKÝ BEROUN TECHNICKÉ FÓLIE, PLACHTY. *GRANITOL akciová společnost* [online]. [cit. 2021-06-21]. Dostupné z: <https://www.granitol.cz/doc/cz/11-technicke-folie-plachty.pdf>
- [29] Derprosa™ Matte DL Pro-Shield™. *Derprosa™ by Taghleef Industries* [online]. [cit. 2021-06-21]. Dostupné z: <https://www.derprosa.com/wp-content/uploads/2020/06/23-derprosa-matte-dl-pro-shield-202011a.pdf>

- [30] BEZPEČNOSTNÍ LIST Diodmethane. *Sigma-Aldrich* [online]. [cit. 2021-06-21].
Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/cs/sds/sial/158429>
- [31] BEZPEČNOSTNÍ LIST Ethylenglykol. *Sigma-Aldrich* [online]. [cit. 2021-06-21].
Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/cs/sds/sial/324558>
- [32] BEZPEČNOSTNÍ LIST Formamide. *Sigma-Aldrich* [online]. [cit. 2021-06-21].
Dostupné z <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/cs/sds/sigald/f7503>

5 PŘÍLOHY

Příloha 1: Sada 1 – BOPET vrchní strana – 800 W	54
Příloha 2: Sada 1 – BOPET spodní strana – 800 W	55
Příloha 3: Sada 1 – BOPP vrchní strana – 800 W	56
Příloha 4: Sada 1 – BOPP spodní strana – 800 W	57
Příloha 5: Sada 1 – LDPE vrchní strana – 800 W	58
Příloha 6: Sada 1 – LDPE spodní strana – 800 W	59
Příloha 7: Derprosa PP – 400 W	60
Příloha 8: Derprosa PP – 600 W	61
Příloha 9: Derprosa PP – 800 W	62
Příloha 10: Derprosa PP – 2 × 800 W	63
Příloha 11: Derprosa DL – 400 W	64
Příloha 12: Derprosa DL – 800 W	65
Příloha 13: Lesklá laminační fólie PP – 400 W	66
Příloha 14: Lesklá laminační fólie PP – 800 W	67
Příloha 15: Sada 2 – BOPP – 800 W	68
Příloha 16: Sada 2 – BOPP – 2 × 800 W	69
Příloha 17: Sada 2 – LDPE – 800 W	70
Příloha 18: Sada 2 – LDPE – 2 × 800 W	71

Zkratka NM označuje Neupravený materiál, 0 značí měření v den úpravy materiálu koronou, Ø je průměr měření kontaktních úhlů, σ je směrodatná odchylka, V značí vodu, D je diiodmetan, E je ethylenglykol, F je formamid a R^2 je hodnota spolehlivosti lineárního proložení při stanovení volné povrchové energie metodou OWRK, γ_s – Výpočet – hodnota volné povrchové energie vypočítaná metodou OWRK, γ_s – Testovací kapaliny – hodnota volné povrchové energie získaná měřením pomocí testovacích fixů/inkoustů

Příloha 1: Sada 1 – BOPET vrchní strana – 800 W

Datum měření	Počet dní od úpravy	Ø úhlů – V [°]	σ – V [°]	Ø úhlů – D [°]	σ – D [°]	Ø úhlů – E [°]	σ – E [°]	Ø úhlů – F [°]	σ – F [°]	Polární složka [mN/m]	Disperzní složka [mN/m]	R^2	γ_s – Výpočet [mN/m]	γ_s – Testovací kapaliny [mN/m]
30. 4.	NM	44,6	0,7	31,8	0,9	26,2	1,5	23,7	1,6	19	36	0,91	55	> 44
7. 5.	NM	42,7	2,5	55,1	2,5	29,1	1,6	20,9	1,8	26	27	0,96	54	–
3. 5.	0	48,1	1,2	38,1	2,2	20,2	1,6	18,1	2,2	19	36	0,96	55	> 44
4. 5.	1	51,3	1,2	39,7	1,5	27,4	0,7	19,5	0,3	17	36	0,95	53	> 44
10. 5.	7	41,6	7,2	51,6	8,8	22,9	1,6	13,7	1,7	26	29	0,96	55	42
20. 5.	17	35,3	7,8	45,6	4,1	24,6	0,6	17,8	1,5	27	30	0,94	57	44
2. 6.	30	28,5	3,3	48,0	6,6	33,1	4,4	21,4	3,2	31	27	0,91	58	36

Příloha 2: Sada 1 – BOPET spodní strana – 800 W

Datum měření	Počet dní od úpravy	Ø úhlů – V [°]	σ – V [°]	Ø úhlů – D [°]	σ – D [°]	Ø úhlů – E [°]	σ – E [°]	Ø úhlů – F [°]	σ – F [°]	Polární složka [mN/m]	Disperzní složka [mN/m]	R²	γ_s – Výpočet [mN/m]	γ_s – Testovací kapaliny [mN/m]
30. 4.	NM	65,9	0,9	36,0	2,0	49,6	0,9	54,7	1,5	9	33	0,85	42	40
7. 5.	NM	75,9	5,2	31,9	2,7	44,5	2,4	49,0	1,8	4	41	0,95	45	–
3. 5.	0	42,8	1,5	36,7	1,6	21,0	0,8	13,3	1,7	21	35	0,94	56	> 44
4. 5.	1	52,5	4,4	39,4	0,8	29,4	3,8	26,0	3,4	16	35	0,95	52	36
10. 5.	7	40,0	8,2	45,2	5,6	21,9	1,8	18,7	1,4	25	31	0,95	56	40
20. 5.	17	27,8	8,7	43,5	5,2	19,8	2,4	18,2	3,0	31	29	0,93	60	40
2. 6.	30	23,8	8,1	46,8	3,4	21,3	2,4	18,8	2,1	34	27	0,93	61	36

Příloha 3: Sada 1 – BOPP vrchní strana – 800 W

Datum měření	Počet dní od úpravy	Ø úhlů – V [°]	σ – V [°]	Ø úhlů – D [°]	σ – D [°]	Ø úhlů – E [°]	σ – E [°]	Ø úhlů – F [°]	σ – F [°]	Polární složka [mN/m]	Disperzní složka [mN/m]	R²	γ_s – Výpočet [mN/m]	γ_s – Testovací kapaliny [mN/m]
30. 4.	NM	79,0	0,5	44,4	1,4	70,9	0,5	60,0	2,5	4	30	0,67	35	34
7. 5.	NM	77,7	2,1	62,6	0,9	52,5	9,7	62,2	14,8	8	25	0,99	33	–
3. 5.	0	57,6	9,9	48,4	9,6	45,4	4,6	49,7	0,3	16	28	0,91	44	38
4. 5.	1	63,0	1,7	54,0	0,5	44,4	1,9	50,2	4,0	14	27	0,95	41	34
10. 5.	7	54,6	2,7	47,3	1,3	40,4	2,1	43,2	2,4	17	29	0,93	46	36
20. 5.	17	59,1	2,3	50,0	1,7	47,0	3,2	45,5	3,4	15	28	0,92	43	38
2. 6.	30	64,8	2,7	40,6	0,9	49,5	3,0	54,2	1,2	10	32	0,87	42	42

Příloha 4: Sada 1 – BOPP spodní strana – 800 W

Datum měření	Počet dní od úpravy	Ø úhlů – V [°]	σ – V [°]	Ø úhlů – D [°]	σ – D [°]	Ø úhlů – E [°]	σ – E [°]	Ø úhlů – F [°]	σ – F [°]	Polární složka [mN/m]	Disperzní složka [mN/m]	R²	γ_s – Výpočet [mN/m]	γ_s – Testovací kapaliny [mN/m]
30. 4.	NM	91,4	2,0	64,1	2,0	80,1	1,6	72,6	2,8	3	23	0,75	26	30
7. 5.	NM	96,0	2,2	62,1	2,9	72,6	4,8	80,3	2,6	1	25	0,86	26	–
3. 5.	0	70,6	3,3	45,5	2,2	45,2	0,9	56,3	0,6	8	32	0,94	40	36
4. 5.	1	77,5	1,4	54,1	2,4	45,2	1,5	57,8	5,1	6	31	0,99	37	34
10. 5.	7	60,7	0,8	51,0	2,1	38,4	0,7	48,6	1,9	14	29	0,96	43	36
20. 5.	17	65,7	5,9	51,2	1,3	46,2	5,9	52,2	8,8	11	29	0,95	41	36
2. 6.	30	70,7	3,0	52,3	3,8	56,1	3,3	60,0	2,9	9	27	0,90	36	38

Příloha 5: Sada 1 – LDPE vrchní strana – 800 W

Datum měření	Počet dní od úpravy	θ úhlů – V [°]	σ – V [°]	θ úhlů – D [°]	σ – D [°]	θ úhlů – E [°]	σ – E [°]	θ úhlů – F [°]	σ – F [°]	Polární složka [mN/m]	Disperzní složka [mN/m]	R ²	γ_s – Výpočet [mN/m]	γ_s – Testovací kapaliny [mN/m]
30. 4.	NM	71,6	4,3	45,8	1,0	57,0	2,4	68,5	1,1	8	28	0,80	36	42
7. 5.	NM	68,0	0,8	62,3	0,9	52,6	6,0	59,7	6,8	13	23	0,95	36	–
3. 5.	0	64,9	2,8	49,7	1,9	49,2	4,2	60,2	3,0	12	27	0,89	39	> 44
4. 5.	1	73,3	4,2	57,5	2,7	47,9	1,3	58,5	2,1	9	27	0,98	36	42
10. 5.	7	53,8	2,4	65,6	5,5	41,1	3,2	42,0	3,2	23	22	0,97	45	38
20. 5.	17	55,1	2,7	57,3	3,1	46,1	3,7	50,7	1,5	19	24	0,93	43	36
2. 6.	30	59,2	2,0	51,8	1,6	47,5	3,6	57,0	6,4	15	26	0,90	41	42

Příloha 6: Sada 1 – LDPE spodní strana – 800 W

Datum měření	Počet dní od úpravy	Ø úhlů – V [°]	σ – V [°]	Ø úhlů – D [°]	σ – D [°]	Ø úhlů – E [°]	σ – E [°]	Ø úhlů – F [°]	σ – F [°]	Polární složka [mN/m]	Disperzní složka [mN/m]	R²	γ_s – Výpočet [mN/m]	γ_s – Testovací kapaliny [mN/m]
30. 4.	NM	89,5	1,3	49,7	1,5	75,1	0,7	77,2	1,3	2	28	0,57	30	32
7. 5.	NM	84,8	1,1	60,6	2,0	67,3	2,5	64,7	10,8	4	26	0,91	30	–
3. 5.	0	67,3	1,9	48,9	1,0	55,8	2,0	71,0	2,9	10	25	0,79	35	> 44
4. 5.	1	80,1	1,2	56,8	1,4	51,6	5,8	60,5	4,0	6	29	0,99	35	34
10. 5.	7	54,8	2,6	63,9	1,5	43,9	1,6	53,2	2,7	22	21	0,95	43	36
20. 5.	17	57,3	2,8	54,1	2,2	47,1	2,3	51,0	0,9	17	25	0,92	42	40
2. 6.	30	60,6	4,1	47,8	3,3	51,2	3,5	58,0	1,9	13	27	0,87	40	42

Příloha 7: Derprosa PP – 400 W

Datum měření	Počet dní od úpravy	Ø úhlů – V [°]	σ – V [°]	Ø úhlů – D [°]	σ – D [°]	Ø úhlů – E [°]	σ – E [°]	Ø úhlů – F [°]	σ – F [°]	Polární složka [mN/m]	Disperzní složka [mN/m]	R²	γ_s – Výpočet [mN/m]	γ_s – Testovací kapaliny [mN/m]
17. 5.	NM	60,3	2,3	53,9	0,9	37,8	0,9	38,9	0,8	15	30	0,97	45	44
15. 6.	NM	63,8	1,0	41,9	1,6	50,8	0,4	54,1	0,9	11	31	0,86	42	44
17. 5.	0	58,1	4,1	53,9	1,5	39,8	1,1	50,0	2,2	17	26	0,95	43	44
18. 5.	1	55,8	3,6	51,5	0,7	43,2	1,0	52,3	4,4	18	26	0,92	44	–
19. 5.	2	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	44
24. 5.	7	63,4	1,3	42,5	0,8	45,8	3,5	53,00	3,7	11	31	0,90	42	44
31. 5.	14	67,6	3,1	39,7	1,7	46,5	4,4	56,4	0,8	8	33	0,89	41	44
15. 6.	29	65,1	6,8	37,2	1,4	45,5	3,7	50,3	4,2	9	34	0,89	43	44

Příloha 8: Derprosa PP – 600 W

Datum měření	Počet dní od úpravy	\emptyset úhlů – V [°]	σ – V [°]	\emptyset úhlů – D [°]	σ – D [°]	\emptyset úhlů – E [°]	σ – E [°]	\emptyset úhlů – F [°]	σ – F [°]	Polární složka [mN/m]	Disperzní složka [mN/m]	R ²	γ_s – Výpočet [mN/m]	γ_s – Testovací kapaliny [mN/m]
17. 5.	NM	60,3	2,3	53,9	0,9	37,8	0,9	38,9	0,8	15	30	0,97	45	44
15. 6.	NM	63,8	1,0	41,9	1,6	50,8	0,4	54,1	0,9	11	31	0,86	42	44
17. 5.	0	64,5	1,3	49,8	1,1	46,3	0,7	57,5	0,9	12	28	0,92	40	> 58
18. 5.	1	64,0	0,9	48,7	1,7	43,7	4,5	48,2	4,0	12	30	0,95	42	–
19. 5.	2	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	> 58
24. 5.	7	67,4	3,9	40,5	1,5	50,6	1,1	57,7	1,2	9	31	0,86	40	> 58
31. 5.	14	68,5	1,1	38,8	1,1	51,3	0,8	57,3	1,1	8	33	0,85	41	48
15. 6.	29	68,5	1,6	34,1	1,0	50,0	0,7	57,8	0,7	7	34	0,83	41	46

Příloha 9: Derprosa PP – 800 W

Datum měření	Počet dní od úpravy	θ – úhlů – V [°]	σ – V [°]	θ – úhlů – D [°]	σ – D [°]	θ – úhlů – E [°]	σ – E [°]	θ – úhlů – F [°]	σ – F [°]	Polární složka [mN/m]	Disperzní složka [mN/m]	R^2	γ_s – Výpočet [mN/m]	γ_s – Testovací kapaliny [mN/m]
17. 5.	NM	60,3	2,3	53,9	0,9	37,8	0,9	38,9	0,8	15	30	0,97	45	44
15. 6.	NM	63,8	1,0	41,9	1,6	50,8	0,4	54,1	0,9	11	31	0,86	42	44
17. 5.	0	64,5	4,1	46,0	1,2	44,4	1,3	55,8	3,0	11	30	0,91	41	> 58
18. 5.	1	63,2	2,0	47,7	1,2	44,8	2,3	54,6	2,3	12	29	0,92	41	–
19. 5.	2	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	> 58
24. 5.	7	74,2	1,2	37,7	2,8	51,0	1,7	57,6	1,4	5	35	0,88	40	> 58
31. 5.	14	69,8	0,9	37,6	0,9	51,0	1,4	57,3	1,1	7	34	0,85	41	> 58
15. 6.	29	69,7	0,5	33,6	2,3	51,4	1,6	58,6	0,7	7	34	0,82	41	58

Příloha 10: Derprosa PP – 2 × 800 W

Datum měření	Počet dní od úpravy	Ø úhlů – V [°]	σ – V [°]	Ø úhlů – D [°]	σ – D [°]	Ø úhlů – E [°]	σ – E [°]	Ø úhlů – F [°]	σ – F [°]	Polární složka [mN/m]	Disperzní složka [mN/m]	R²	γ_s – Výpočet [mN/m]	γ_s – Testovací kapaliny [mN/m]
17. 5.	NM	60,3	2,3	53,9	0,9	37,8	0,9	38,9	0,8	15	30	0,97	45	44
15. 6.	NM	63,8	1,0	41,9	1,6	50,8	0,4	54,1	0,9	11	31	0,86	42	44
17. 5.	0	63,9	1,4	44,8	1,1	43,5	0,6	54,1	2,9	11	31	0,92	42	> 58
18. 5.	1	67,0	1,3	46,3	1,2	45,9	0,8	53,9	1,3	10	31	0,93	41	–
19. 5.	2	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	> 58
24. 5.	7	69,5	0,3	38,2	1,8	48,6	2,0	55,4	0,8	7	34	0,88	41	> 58
31. 5.	14	69,8	1,2	36,7	1,1	48,1	1,1	55,1	1,7	7	35	0,88	42	> 58
15. 6.	29	68,8	0,9	35,1	0,6	49,1	0,7	55,5	1,2	7	35	0,86	42	58

Příloha 11: Derprosa DL – 400 W

Datum měření	Počet dní od úpravy	Ø úhlů – V [°]	σ – V [°]	Ø úhlů – D [°]	σ – D [°]	Ø úhlů – E [°]	σ – E [°]	Ø úhlů – F [°]	σ – F [°]	Polární složka [mN/m]	Disperzní složka [mN/m]	R²	γ_s – Výpočet [mN/m]	γ_s – Testovací kapaliny [mN/m]
18. 5.	NM	60,3	0,2	38,4	1,1	44,8	1,2	46,4	2,8	12	33	0,89	45	34
15. 6.	NM	60,2	2,1	40,8	1,4	46,8	1,5	49,6	0,8	12	32	0,88	44	34
18. 5.	0	51,2	1,0	36,5	1,1	37,1	2,2	39,3	4,9	17	33	0,90	50	46
19. 5.	1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	42
24. 5.	6	58,1	2,3	38,3	0,6	40,9	0,8	43,7	1,2	13	33	0,91	46	42
31. 5.	13	57,3	0,9	36,0	1,0	41,0	1,6	41,7	1,9	13	34	0,90	47	42
15. 6.	28	56,7	1,8	34,4	2,2	40,5	3,6	45,9	4,5	13	34	0,88	47	42

Příloha 12: Derprosa DL – 800 W

Datum měření	Počet dní od úpravy	\emptyset úhlů – V [°]	σ – V [°]	\emptyset úhlů – D [°]	σ – D [°]	\emptyset úhlů – E [°]	σ – E [°]	\emptyset úhlů – F [°]	σ – F [°]	Polární složka [mN/m]	Disperzní složka [mN/m]	R ²	γ_s – Výpočet [mN/m]	γ_s – Testovací kapaliny [mN/m]
18. 5.	NM	60,3	0,2	38,4	1,1	44,8	1,2	46,4	2,8	12	33	0,89	45	34
15. 6.	NM	60,2	2,1	40,8	1,4	46,8	1,5	49,6	0,8	12	32	0,88	44	34
18. 5.	0	47,3	2,7	38,6	1,8	37,5	0,8	43,0	1,3	19	31	0,89	50	46
19. 5.	1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	44
24. 5.	6	60,9	1,9	38,0	0,6	45,8	2,1	49,0	1,4	12	32	0,88	44	44
31. 5.	13	59,9	1,4	36,3	0,9	46,7	2,5	47,1	1,8	12	33	0,87	45	44
15. 6.	28	59,9	2,0	34,5	1,7	45,6	1,6	50,0	1,6	12	33	0,86	45	42

Příloha 13: Lesklá laminační fólie PP – 400 W

Datum měření	Počet dní od úpravy	Ø úhlů – V [°]	σ – V [°]	Ø úhlů – D [°]	σ – D [°]	Ø úhlů – E [°]	σ – E [°]	Ø úhlů – F [°]	σ – F [°]	Polární složka [mN/m]	Disperzní složka [mN/m]	R²	γ_s – Výpočet [mN/m]	γ_s – Testovací kapaliny [mN/m]
24. 5.	NM	72,5	0,6	42,5	1,9	61,8	1,0	61,0	1,6	7	30	0,78	37	30
24. 5.	0	68,2	0,8	41,6	0,7	51,9	0,7	56,8	0,6	8	32	0,87	40	40
27. 5.	3	77,0	1,0	43,3	1,1	56,3	1,0	61,1	1,3	5	32	0,87	37	34
3. 6.	10	66,5	2,3	41,2	1,4	56,6	0,7	57,3	1,2	9	30	0,81	39	38
9. 6.	16	72,1	0,4	42,9	1,0	58,6	2,6	60,5	1,5	7	30	0,82	37	36
15. 6.	22	73,3	0,4	39,8	1,9	54,9	1,2	58,2	1,5	6	33	0,85	39	36

Příloha 14: Lesklá laminační fólie PP – 800 W

Datum měření	Počet dní od úpravy	Ø úhlů – V [°]	σ – V [°]	Ø úhlů – D [°]	σ – D [°]	Ø úhlů – E [°]	σ – E [°]	Ø úhlů – F [°]	σ – F [°]	Polární složka [mN/m]	Disperzní složka [mN/m]	R²	γ_s – Výpočet [mN/m]	γ_s – Testovací kapaliny [mN/m]
24. 5.	NM	72,5	0,6	42,5	1,9	61,8	1,0	61,0	1,6	7	30	0,78	37	30
24. 5.	0	66,4	0,9	41,7	1,4	49,0	1,1	56,3	1,8	9	32	0,88	41	40
27. 5.	3	70,6	1,6	42,4	1,2	53,1	1,0	59,6	0,6	8	31	0,86	39	38
3. 6.	10	63,6	1,2	41,0	1,1	53,6	1,5	55,5	0,2	11	30	0,83	41	38
9. 6.	16	72,2	1,2	42,7	0,9	56,7	0,9	58,9	1,6	7	31	0,84	38	38
15. 6.	22	71,5	0,9	43,2	0,6	56,8	0,6	56,6	1,2	7	32	0,85	39	36

Příloha 15: Sada 2 – BOPP – 800 W

Datum měření	Počet dní od úpravy	Ø úhlů – V [°]	σ – V [°]	Ø úhlů – D [°]	σ – D [°]	Ø úhlů – E [°]	σ – E [°]	Ø úhlů – F [°]	σ – F [°]	Polární složka [mN/m]	Disperzní složka [mN/m]	R²	γ_s – Výpočet [mN/m]	γ_s – Testovací kapaliny [mN/m]
25. 5.	NM	89,8	4,2	50,2	2,1	60,6	17,3	72,7	4,8	2	31	0,86	33	36
25. 5.	0	71,8	4,6	45,1	0,8	54,6	1,6	58,0	0,9	7	31	0,88	38	36
27. 5.	2	73,6	0,7	44,4	1,3	64,9	5,9	57,0	0,8	6	30	0,77	36	36
3. 6.	9	73,2	1,7	52,5	5,0	58,8	1,2	58,1	3,5	8	28	0,90	36	34
9. 6.	15	74,6	9,1	61,9	6,9	58,2	2,2	56,6	1,6	9	25	0,95	34	34
15. 6.	21	74,4	2,3	68,4	2,5	65,2	2,4	52,1	1,5	10	22	0,90	32	34

Příloha 16: Sada 2 – BOPP – 2 × 800 W

Datum měření	Počet dní od úpravy	Ø úhlů – V [°]	σ – V [°]	Ø úhlů – D [°]	σ – D [°]	Ø úhlů – E [°]	σ – E [°]	Ø úhlů – F [°]	σ – F [°]	Polární složka [mN/m]	Disperzní složka [mN/m]	R²	γ_s – Výpočet [mN/m]	γ_s – Testovací kapaliny [mN/m]
25. 5.	NM	89,8	4,2	50,2	2,1	60,6	17,3	72,7	4,8	2	31	0,86	33	36
25. 5.	0	67,4	2,3	43,7	1,9	51,7	0,9	56,3	2,2	9	31	0,88	40	36
27. 5.	2	63,6	0,6	40,6	0,9	49,9	1,0	57,9	1,3	11	30	0,85	41	36
3. 6.	9	69,7	1,2	46,7	3,6	57,5	1,3	57,2	1,8	9	29	0,86	38	36
9. 6.	15	69,7	1,6	44,9	1,5	53,6	1,7	55,7	1,7	8	31	0,88	39	34
15. 6.	21	69,9	1,4	45,2	0,7	54,2	1,6	56,4	0,8	8	31	0,88	39	34

Příloha 17: Sada 2 – LDPE – 800 W

Datum měření	Počet dní od úpravy	Ø úhlů – V [°]	σ – V [°]	Ø úhlů – D [°]	σ – D [°]	Ø úhlů – E [°]	σ – E [°]	Ø úhlů – F [°]	σ – F [°]	Polární složka [mN/m]	Disperzní složka [mN/m]	R²	γ_s – Výpočet [mN/m]	γ_s – Testovací kapaliny [mN/m]
25. 5.	NM	60,1	8,1	60,8	1,0	57,0	0,5	59,1	2,7	17	21	0,89	38	42
25. 5.	0	54,1	3,3	47,2	2,9	35,3	0,8	42,0	1,4	17	30	0,95	47	42
27. 5.	2	52,4	0,5	52,7	2,8	35,6	0,9	38,7	1,3	20	28	0,96	48	44
3. 6.	9	58,1	2,5	48,1	2,6	43,7	1,2	43,2	2,6	15	30	0,93	45	44
9. 6.	15	56,0	1,0	50,1	2,6	43,2	3,5	50,5	1,9	17	27	0,92	44	44
15. 6.	21	53,4	2,0	49,4	3,8	39,4	2,9	42,6	1,0	18	28	0,93	46	44

Příloha 18: Sada 2 – LDPE – 2 × 800 W

Datum měření	Počet dní od úpravy	Ø úhlů – V [°]	σ – V [°]	Ø úhlů – D [°]	σ – D [°]	Ø úhlů – E [°]	σ – E [°]	Ø úhlů – F [°]	σ – F [°]	Polární složka [mN/m]	Disperzní složka [mN/m]	R²	γ_s – Výpočet [mN/m]	γ_s – Testovací kapaliny [mN/m]
25. 5.	NM	60,1	8,1	60,8	1,0	57,0	0,5	59,1	2,7	17	21	0,89	38	42
25. 5.	0	62,9	3,1	43,1	1,3	38,8	1,1	46,0	1,0	12	33	0,95	45	42
27. 5.	2	55,1	3,8	52,1	2,1	33,8	1,2	38,2	1,0	18	29	0,97	47	44
3. 6.	9	50,5	1,1	54,3	4,1	36,1	0,5	42,0	2,9	22	26	0,95	48	44
9. 6.	15	55,0	2,0	47,7	5,2	44,8	0,8	39,9	1,3	17	29	0,91	46	44
15. 6.	21	57,6	4,0	48,5	4,2	46,4	1,3	44,5	2,7	15	29	0,91	44	44