

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2023

Hynek Ondráček

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Stanovení volné povrchové energie vybraných pevných látek metodou sedící kapky

Bakalářská práce

2023

Hynek Ondráček

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Hynek Ondráček**
Osobní číslo: **C20168**
Studijní program: **B0531A130014 Polygrafie**
Téma práce: **Stanovení volné povrchové energie vybraných pevných látek metodou sedící kapky**
Téma práce anglicky: **Determination of Surface Free Energy of selected materials by Sessile Drop method**
Zadávající katedra: **Katedra polygrafie a fotofyziky**

Zásady pro vypracování

1. Literární rešerše zaměřená na měření kontaktních úhlů různých materiálů metodou sedící kapky.
2. Experimentální část zaměřena na práci se zařízením pro měření kontaktních úhlů OCA 50 (DataPhysics Instruments).
3. Stanovení kontaktních úhlů a stanovení volné povrchové energie pomocí Owens, Wendt, Rabel and Kaelble (OWRK) metody.

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Tomáš Halenkovič, PhD.**
Katedra polygrafie a fotofyziky

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2023**
Termín odevzdání bakalářské práce: **30. června 2023**

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

doc. Ing. Tomáš Syrový, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2023

Prohlašuji:

Práci s názvem Stanovení volné povrchové energie vybraných pevných látek metodou sedící kapky jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen 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 30.6.2023

Hynek Ondráček v.r.

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji mému vedoucímu bakalářské práce Dr. Tomášovi Halenkovičovi za pomoc, rady a trpělivost při tvorbě této bakalářské práce.

Bakalářská 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 bakalářská práce se zabývá problematikou stanovení kontaktních úhlů γ pevných látek pomocí metody sedící kapky a následného výpočtu volné povrchové energie σ . Práce diskutuje problémy při měření kontaktních úhlů s použitím standardních kapalin za účelem rigorózního měření a vyhodnocení použitím Owens, Wendt, Rabel a Kaelble (OWRK) teorie. Součástí práce je také stručný návod na obsluhu zařízení pro měření kontaktních úhlů OCA 50EC (Dataphysics Instruments).

KLÍČOVÁ SLOVA

volná povrchová energie, sedící kapka, kontaktní úhel

TITLE

Determination of the Surface free energy of selected solids by the sessile drop method

ANNOTATION

This bachelor work aims at the determination of contact angle γ of solids using the sessile drop method followed by the determination of surface free energy σ . The problems during the contact angle measurement using standard liquids to achieve rigorous measurement and evaluation using Owens, Wendt, Rabel and Kaelble (WORK) model. The work includes a brief operating manual for the OCA 50EC (Dataphysics Instruments) contact angle measurement system.

KEYWORDS

surface free energy, sessile drop, contact angle

OBSAH

SEZNAM OBRÁZKŮ A GRAFŮ	10
SEZNAM TABULEK.....	11
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK	12
ÚVOD	13
1 Teoretická část.....	14
1.1 Povrchové napětí	14
1.2 Povrchová energie	14
1.3 Smáčení pevného povrchu kapalinou	14
1.4 Owens, Wendt, Rabel a Kaelble (OWRK teorie).....	15
1.5 Superhydrofobicita a superoleofobicita.....	15
1.5.1 Hystereze kontaktního úhlu.....	16
1.5.2 Wenzelův stav	16
1.5.3 Cassie–Baxterův stav	17
1.6 Běžné měření kontaktního úhlu metodou sedící kapky.....	17
1.6.1 Testovací kapaliny.....	17
1.6.2 Měřené vzorky.....	17
1.6.3 Podmínky při měření	17
1.7 Volná povrchová energie různých pevných povrchů	18
1.7.1 Polymerní materiály	18
1.7.2 Skla.....	18
1.7.3 Kovy.....	18
1.7.4 Dřevo.....	18
1.8 Povrchové úpravy pevných povrchů	19
1.8.1 Korónový výboj.....	19
1.8.2 Plazma	19
1.9 Biomimetika	19

1.9.1	Lotosový list.....	20
1.10	3D tištěné biomimetické povrchy	21
1.10.1	Makrotexturovaný povrch	21
1.10.2	Dvoufotonová stereolitografie.....	21
2	Experimentální část	22
2.1	Stanovení kontaktních úhlů pomocí zařízení OCA 50EC	22
2.2	Testovací kapaliny	24
3	Výsledky a diskuse.....	25
3.1	PTFE.....	25
3.2	Sklo s vrstvou ITO.....	27
3.3	Mikroskopické sklo od výrobce Knittel glass a Thermoscientific	29
3.4	Monokrystalický Křemík.....	31
3.5	Monokrystalický Křemík leptaný argonem po dobu 5 a 30 minut.....	32
3.6	Monokrystalický křemík upravený korónovým výbojem	35
3.7	Porovnání výsledků monokrystalického křemíku	35
	ZÁVĚR	36
	CITOVANÁ LITERATURA.....	37
	PŘÍLOHA 1 – Postup měření na goniometru OCA 50EC (Dataphysics Instruments).....	41
	PŘÍLOHA 2 – Contact angle measurement using OCA 50EC (Dataphysics Instruments).....	45

SEZNAM OBRÁZKŮ A GRAFŮ

Obrázek 1: Různé stavy kapky vody na povrchu pevné látky.....	16
Obrázek 2: Mikroskopické snímky zmrazeného listu po aplikaci roztoku voda–glycerol (a). Pohled na kontaktní zónu ukazující hydrofilní meniskus mezi kapkou a zakončením buněk (b, c) [21].	20
Obrázek 3: Měřicí zařízení OCA 50EC.....	22
Obrázek 4: Topografie skla s vrstvou ITO	27
Obrázek 5: Topografie monokrystalického křemíku leptaného 5 minut.....	32
Obrázek 6: Topografie monokrystalického křemíku leptaného 30 minut.....	32
Graf 1: Vyhodnocení přisedlých kapek na PTFE.....	25
Graf 2: Vyhodnocení přisedlých kapek na skle s ITO.....	28
Graf 3: Vyhodnocení přisedlých kapek na mikroskopickém skle výrobce Knittel glass.....	29
Graf 4: Vyhodnocení přisedlých kapek na mikroskopickém skle výrobce Thermoscientific.....	30
Graf 5: Vyhodnocení přisedlých kapek na monokrystalickém křemíku	31
Graf 6: Vyhodnocení přisedlých kapek na monokrystalickém křemíku leptaném 5 minut	33
Graf 7: Vyhodnocení přisedlých kapek na monokrystalickém křemíku leptaném 5 minut	34

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Metody určování kontaktních úhlů a rozsahy úhlů pro jejich použití.....	23
Tabulka 2: Přehled použitých testovacích kapalin, jejich povrchové napětí při 20 °C, disperzní a polární složka povrchového napětí	24
Tabulka 3: Průměrné hodnoty kontaktních úhlů testovacích kapalin na PTFE	25
Tabulka 4: Vypočítaná hodnota volné povrchové energie PTFE.....	26
Tabulka 5: Průměrné hodnoty kontaktních úhlů testovacích kapalin na skle s ITO	27
Tabulka 6: Vypočítaná hodnota volné povrchové energie skla s ITO	28
Tabulka 7: Průměrné hodnoty kontaktních úhlů testovacích kapalin na mikroskopickém skle výrobce Knittel glass	29
Tabulka 8: Průměrné hodnoty kontaktních úhlů testovacích kapalin na mikroskopickém skle výrobce Thermoscientific	30
Tabulka 9: Vypočítaná hodnota volné povrchové energie skla výrobce Knittel glass.....	30
Tabulka 10: Vypočítaná hodnota volné povrchové energie skla výrobce Thermoscientific	30
Tabulka 11: Průměrné hodnoty kontaktních úhlů testovacích kapalin na monokrystalickém křemíku.....	31
Tabulka 12: Vypočítaná hodnota volné povrchové energie monokrystalického křemíku	31
Tabulka 13: Průměrné hodnoty kontaktních úhlů testovacích kapalin na monokrystalickém křemíku leptaném 5 minut.....	33
Tabulka 14: Průměrné hodnoty kontaktních úhlů testovacích kapalin na monokrystalickém křemíku leptaném 30 minut.....	33
Tabulka 15: Vypočítaná hodnota volné povrchové energie monokrystalického křemíku leptaného 5 minut.....	34
Tabulka 16: Vypočítaná hodnota volné povrchové energie monokrystalického křemíku leptaného 30 minut.....	34
Tabulka 17: Průměrné hodnoty kontaktních úhlů testovacích kapalin na monokrystalickém křemíku upraveném korunou.....	35
Tabulka 18: Hodnoty volné povrchové energie všech vzorků monokrystalického křemíku	35

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

α	Úhel odvalení
γ	Povrchové napětí
σ	Povrchová energie
θ	Kontaktní úhel
OWRK	Owens, Wendt, Rabel a Kaelble teorie
CCD	Zařízení s vázanými náboji (Charge-coupled device)
LED	Elektroluminiscenční dioda (Light-emitting diode)
PTFE	Polytetrafluorethylen
ITO	Cínem dopovaný oxid inditý (Indium tin oxide)
RF	Radiofrekvenční
sccm	standardní krychlový centimetr za minutu (standard cubic centimeter per minute)

ÚVOD

Geometrická analýza tvaru kapky sedící na pevném povrchu pomocí měření kontaktního úhlu je obecně uznávanou metodou pro stanovení různých charakteristik pevných povrchů jako například volná povrchová energie, superhydrofobicita, superolejophobicita, smáčivost či adheze.

Znalosti volné povrchové energie pevných látek a její ovlivnění jsou důležité v nejrůznějších odvětvích, kde dochází ke smáčení povrchu. Praktické využití těchto znalostí se objevuje v oblastech jako jsou nátěrové hmoty, adheziva, samočistící povlaky a v neposlední řadě také v oblasti tisku.

Na principu rozdílné smáčivosti tisknoucí a netisknoucích míst je založena ofsetová tisková forma [1] nebo v problematice potisku polymerních fólií, kde je třeba upravovat volnou povrchovou energii fólie pro její smáčení tiskovou barvou [2].

Tato bakalářská práce je zaměřena na měření kontaktního úhlu a následný výpočet volné povrchové energie pro různé materiály. V rámci experimentální části byly měřeny kontaktní úhly pro vybrané pevné látky, konkrétně pro desku z polytetrafluoretylenu, mikroskopické sklo, křemíkové desky a sklo s tenkou vrstvou transparentní vodivé vrstvy ITO. Volná povrchová energie pevných látek byla stanovena na základě Owens, Wendt, Rabel a Kaelble (OWRK) teorie. Práce diskutuje běžné operační problémy při měření kontaktních úhlů s použitím standardních kapalin za účelem rigorózního měření a vyhodnocení.

1 Teoretická část

1.1 Povrchové napětí

U pevných látek i kapalin jsou molekuly ovlivňovány řadou mezimolekulárních sil, které mají snahu uvnitř těchto látek vytvořit energeticky nejvýhodnější soudržné vazby. U kapalin jsou to vazby převážně fyzikální zapříčiněné vznikem mezimolekulárních nebo také kohezních sil. Tyto síly jsou uvnitř kapaliny negovány, avšak na rozhraní například se vzduchem jsou molekuly přitahovány do prostředí s vyšší kohezní energií. Na povrchu kapaliny se tak vytváří pomyslná tenká blána, která by v situaci, kdy na kapalinu nepůsobí vnější síly, zapříčinila kulový tvar objemu kapaliny, tedy co nejmenší obsah povrchu. Povrchové napětí se označuje řeckým písmenem γ a je definováno jako tečná síla působící ve směru povrchu na úsečku jednotkové délky. Jednotkou je $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ [3].

1.2 Povrchová energie

Pro zvětšení povrchu kapaliny je třeba dodat práci, aby mohly molekuly, které se chtějí dostat z vnitřního objemu kapaliny do povrchové vrstvy, překonat dané kohezní síly. Volná povrchová energie je tedy rozdíl energií molekul uvnitř kapaliny a na jejím povrchu. Povrchová energie se značí řeckým písmenem σ a je definována jako energie potřebná na zvětšení povrchu o jednotku plochy, jednotkou je tedy $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ [3].

1.3 Smáčení pevného povrchu kapalinou

Smáčivost se projevuje na jakémkoli povrchu, který se dostane do kontaktu s kapalinou. Při tomto jevu vznikají tři rozhraní mezi pevnou látkou, kapalinou a plynem. Na rozhraní mezi dvěma povrchy působí mezipovrchová energie, která je úměrná ploše rozhraní. Povrchovou energii, respektive povrchové napětí je možné použít pro vyhodnocení kvantitativních vlastností povrchu. Chování kontaktního úhlu kapaliny na hladkém a rovném povrchu je vyjádřeno Youngovou rovnicí.

$$\sigma_{sv} = \sigma_{sl} + \sigma_{lv} \cdot \cos\theta \quad (1)$$

Kde σ_{sv} je mezifázové napětí mezi pevnou látkou a plynem, σ_{sl} je mezifázové napětí mezi pevnou látkou a kapalinou, σ_{lv} je mezifázové napětí mezi kapalinou a plynem, θ je kontaktní úhel mezi kapalinou a pevnou látkou [4]. Povrchové napětí γ je kvantitativně rovno povrchové energii σ , protože platí, že $\text{N} \cdot \text{m}^{-1} = \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ [3].

1.4 Owens, Wendt, Rabel a Kaelble (OWRK teorie)

OWRK teorie se používá velmi často pro stanovení volné povrchové energie pevných látek s využitím kontaktních úhlů alespoň dvou různých testovacích kapalin. Pro testovací kapaliny je třeba znát polární a disperzní složku povrchového napětí. Rovnice (2) je geometrickým průměrem disperzní a polární složky povrchového napětí kapaliny σ_l a povrchové energie pevné látky σ_s .

$$\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - \left[2 \cdot \left(\sqrt{\sigma_s^d \cdot \sigma_l^d} \right) + \left(\sqrt{\sigma_s^p \cdot \sigma_l^p} \right) \right] \quad (2)$$

Dosazením rovnice (2) do rovnice (1) vznikne lineární rovnice ve tvaru $y = ax + b$.

$$\frac{\sigma_l \cdot (1 + \cos\theta)}{2\sqrt{\sigma_l^d}} = \sqrt{\sigma_s^p} \cdot \sqrt{\frac{\sigma_l^p}{\sigma_l^d}} + \sqrt{\sigma_s^d} \quad (3)$$

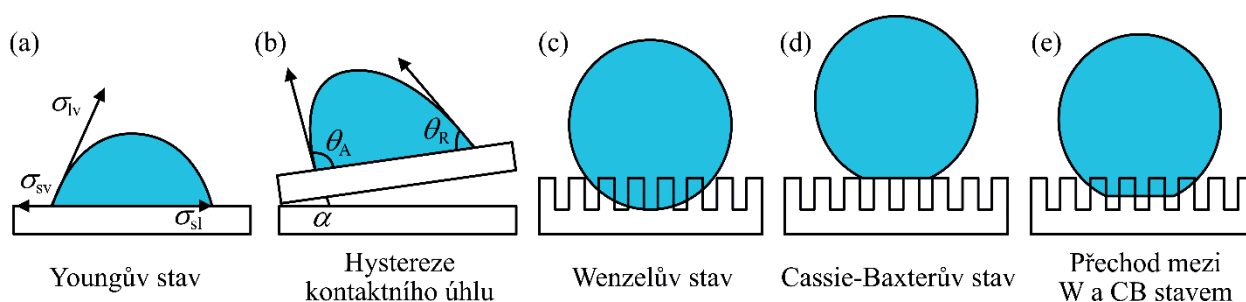
Hodnoty pro σ_l^p a σ_l^d jsou pro většinu běžných kapalin známé. Hodnoty σ_s^p a σ_s^d jsou zjištěny z přeložení bodů lineární regresi [5]. Jako další teorie pro stanovení volné povrchové energie lze uvést například Wouvu či Fowkesovu teorii. Wouvova teorie vykazuje podobné výsledky jako OWRK teorie. Fowkesova teorie se však hodí pouze pro stanovení disperzního příspěvku volné povrchové energie [6].

1.5 Superhydrofobicita a superoleofobicita

Kontaktní úhel (θ_w^Y) vody na hladkém povrchu, který je dán z rovnice (1), nepřesahuje úhel 125° – 130° bez ohledu na chemii povrchu [7]. Superhydrofobní povrch je charakterizován zdánlivým kontaktním úhlem okolo 150° , kde stanovení hystereze a posuvných úhlů poskytne informace o adhezi povrchu. Takového povrchu se dosáhne vhodnou kombinací drsnosti povrchu a materiálu s nízkou povrchovou energií. Tento materiál pak vykazuje nesmáčivé vlastnosti díky

metastabilní vzduchové vrstvě mezi kapkou a povrchem pevné látky. Přestože je měření kontaktního úhlu vhodnou technikou pro stanovení smáčivosti povrchu v širokém rozsahu θ , při měření superhydrofobních povrchů může dojít ke komplikacím. K problémům dochází z důvodu nepřesnosti způsobené optickými omezeními, zejména v oblasti třífázového rozhraní. Umístěním základní linie přes body rozhraní může snadno dojít k chybě o jeden nebo více pixelů. Tato chyba se značně projeví u velkých kontaktních úhlů ($\theta > 170^\circ$) [8].

Zdánlivý kontaktní úhel je pro superoleofilní povrch okolo $5\text{--}10^\circ$. Určující je pak velmi rychlé šíření vody po povrchu [9].



Obrázek 1: Různé stavy kapky vody na povrchu pevné látky

1.5.1 Hystereze kontaktního úhlu

Zohledňuje adhezi kapkou kapaliny a pevnou látkou. Jedná se o rozdíl mezi postupujícím (θ_A) a ustupujícím kontaktním úhlem (θ_R). Dynamické experimenty s kapkou na povrchu se provádějí tak, že se povrch nakloní o úhel odvalení (α). Vysoká hodnota kontaktního úhlu a nízká hodnota hystereze se u superhydrofobních povrchů projeví odvalováním kapek z povrchu. (obr. 1b)

1.5.2 Wenzelův stav

Popisuje situaci, kdy kapalina zcela proniká do nerovností chemicky homogenního (nekompozitního) povrchu. Tato skutečnost výrazně zvyšuje hysterezi kontaktního úhlu a kapalina se není schopna odvalit od povrchu. Drsnost zde výrazně mění skutečnou kontaktní plochu a kontaktní úhel. (obr. 1c)

1.5.3 Cassie–Baxterův stav

Popisuje situaci, kdy kapalina spočívá na vrcholcích nerovností chemicky nehomogenního (kompozitního) materiálu. Jako kompozitní materiál je zde myšlen povrch pevná látka–vzduch. Tím, že je kapka kapaliny v kontaktu pouze se špičkami nerovností a vzduchové kapsy pod ní ji nedovolí kontakt s povrchem, se může kapka snadno odvalit pryč [4]. (obr. 1d)

1.6 Běžné měření kontaktního úhlu metodou sedící kapky

1.6.1 Testovací kapaliny

Pro měření kontaktního úhlu se doporučuje použít nejméně dvě testovací kapaliny. V tomto případě by se měla použít kombinace destilované vody a diiodmethanu, při užití tří testovacích kapalin se ke dvěma zmíněným přidá ethylenglykol. Žádná z kapalin by neměla fyzicky ani chemicky poškozovat testovaný vzorek.

Dle normy ČSN EN ISO 19403-2 by mělo být dávkování kapaliny při vlastním měření nastaveno tak, aby byl objem kapky 2–6 μl v závislosti na použité kapalině (pro diiodmethan se doporučuje objem kapky 1–3 μl) [10].

1.6.2 Měřené vzorky

Povrch měřeného vzorku by neměl být žádným způsobem kontaminován. Pokud ke kontaminaci dojde, je možné vzorek očistit rozpouštědlem, které se beze zbytku rychle odpaří a chemicky neovlivní povrch měřeného vzorku.

Jestliže má měřený vzorek sklony se elektrostaticky nabíjet, ovlivní to smáčivost a naměřené hodnoty kontaktního úhlu. Této nežádoucí vlastnosti je možné se zbavit komerčně dostupným ionizátorem [10].

1.6.3 Podmínky při měření

Měřicí zařízení by se mělo nacházet v prostředí, kde není vystaveno vibracím, intenzivnímu proudění vzduchu ani venkovnímu světelnému záření. Při měření podle normy ČSN EN ISO 19403-2 by měly být všechny kapaliny, vzorky a měřicí zařízení v prostředí s teplotou 23 ± 2 °C a relativní vlhkostí vzduchu 50 ± 5 % tak dlouho, aby při vlastním měření vykazovali tuto teplotu [10].

1.7 Volná povrchová energie různých pevných povrchů

1.7.1 Polymerní materiály

Polymery mají obecně poměrně nízkou hodnotu volné povrchové energie. S touto problematikou se setkáme například při potisku takovýchto materiálů, kde je potřeba smáčet potiskovaný materiál tiskovou barvou. Tato situace je možná, pokud bude povrchová energie potiskovaného materiálu vyšší, než je povrchové napětí tiskové barvy. Jako příklady jsou uvedeny rozsahy volné povrchové energie vybraných polymerů. Uvedeným hodnotám přísluší veličina $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$. PP: 29–30; PE: 31–36; PET: 43–47; PLA: ~50 [11].

1.7.2 Skla

Sklo lze definovat jako pevnou amorfnní látku zcela postrádající periodicitu atomové struktury na dlouhou vzdálenost [12].

Metoda výroby plaveného skla spočívá v lití roztaveného skla na hladinu cínové lázně. Roztavené sklo plave na hladině tekutého skla několik minut. V průběhu procesu se sklo ochladí z počáteční teploty skoro $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ na teplotu okolo $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Během plovoucí fáze část cínu difunduje do spodní strany skleněné tabule, ta pak vykazuje odlišné optické vlastnosti než strana druhá [13]. Konkrétně, pod ultrafialovým zářením lze pozorovat emisi iontů cínu (hlavně Sn^{4+}) na straně lázně. Guldiren aj. uvádí hodnotu kontaktního úhlu kapky vody na vzorku sodnovápenatého skla $24,5^{\circ}$ [14]. Kewei aj. pozorovali hydrofilní chování křemenného skla s kontaktním úhlem $\sim 47^{\circ}$ [15].

1.7.3 Kovy

Měření povrchové energie kovů se dlouhou dobu provádělo stanovením povrchového napětí kapalně fáze a extrapolací na nulovou teplotu. Modernější a přesnější jsou modely pro teoretické stanovení. Jako příklady jsou uvedeny povrchové energie vybraných kovů. Uvedeným hodnotám přísluší veličina $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$. Al: 1160; Ti: 1989; Fe: 2417; Cu: 1790; Ag: 1250 [16].

1.7.4 Dřevo

Volná povrchová energie dřeva je důležitou veličinou pro pochopení smáčivosti dřeva kapalinou, jako třeba nátěr nebo lepidlo. Při znalosti této veličiny je taky možné posuzovat změny

chemického složení povrchu při zvětrávání nebo stárnutí dřeva. Jako příklady jsou uvedeny povrchové energie vybraných druhů dřeva. Osika: 55; třešeň: 54; javor: 61; dub bílý: 50 [17].

1.8 Povrchové úpravy pevných povrchů

1.8.1 Korónový výboj

Korónový výboj vzniká v tenkých vodičích, když se mezi dvě elektrody přivede vysoké napětí, při kterém vzniká elektrické pole uprostřed plynné atmosféry, obvykle vzduchu. V okolní atmosféře se korónový výboj skládá z iontů, elektronů a excitovaných forem kyslíku a dusíku, které mají dostatečnou energii k rozbití vazeb uhlík-uhlík, uhlík-vodík a ke vzniku volných radikálů. Tato technika se úspěšně používá při úpravě polymerních povrchů, kde volné radikály reagují s atomy kyslíku a ozonu a vytvářejí na povrchu polymeru chemické funkční skupiny obsahující kyslík [2].

1.8.2 Plazma

Ošetření materiálu plazmou se provádí v zařízení, které se skládá z paralelních elektrod v kapacitně vázaném plazmovém systému. K zapálení plazmatu dochází mezi horní elektrodou napájenou zdrojem 13,56 MHz a spodní uzemněnou elektrodou (držák pro vzorek). Ošetření vzorku probíhá za nízkého tlaku. Pracovní plyny argon a kyslík se přivádí do vakuové komory systémem s hromadným průtokem.

Ošetření povrchu polymeru plazmatem se provádí za účelem zvýšení smáčivosti nebo potiskovatelnosti. Pro úpravu polymerů na bázi olejů se používá zejména plazma na bázi kyslíku. Specifickou vlastností úpravy plazmou je selektivní změna povrchové struktury do hloubky několika nanometrů, aniž by se změnila požadované objemové vlastnosti. Při použití čistého kyslíkového plazmatu energetické částice v něm vznikající interagují s povrchem polymeru prostřednictvím radikálové chemie. Použitím směsi plynů, zejména vzácných, může vést k synergickým účinkům v důsledku interakce radikálů a iontů, které mohou zvýšit funkční vlastnosti polymeru [18].

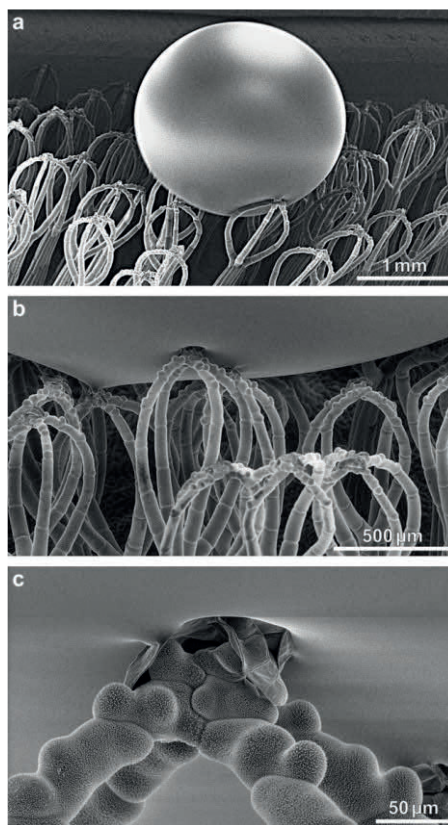
1.9 Biomimetika

Biomimetika je inovativní forma technologie, která napodobuje nebo imituje přírodu s cílem zlepšit lidský život. Studiem a pochopením přírodních jevů, zákonů, principů a mechanismů lze

získat nové nápady a koncepty, které mohou být přínosné pro vědu, medicínu, farmacii a jiné obory [19]. Jako příklad je možné uvést biomimetycké materiály se superhydrofobními vlastnostmi [7].

1.9.1 Lotosový list

Povrch lotosového listu vykazuje kontaktní úhel s vodou nad 150° a úhel skluzu 2° . Superhydrofobní a samočistící vlastnosti jsou způsobeny spikulárním voskem a hierarchickou architekturou papil v mikro měřítku s vrstevnatou nanostrukturou. Takto strukturovaný povrch (obr. 2) zaručuje snadné odvalení kapek vody spolu s nečistotami pryč z povrchu listu. Lotosový list již inspiroval velké množství umělých superhydrofobních povrchů [20].



Obrázek 2: Mikroskopické snímky zmrazeného listu po aplikaci roztoku voda–glycerol (a). Pohled na kontaktní zónu ukazující hydrofilní meniskus mezi kapkou a zakončením buněk (b, c) [21].

1.10 3D tištěné biomimetické povrchy

1.10.1 Makrotexturovaný povrch

Při tvorbě superhydrofobních povrchů se může materiál strukturovat v makroskopickém měřítku například pomocí 3D tisku. Struktura by mohla vypadat jako kužely o výšce okolo 0,1 mm v pravidelném uspořádání na hladkém povrchu. Při tomto řešení je výhodou dobrá mechanická odolnost při udržení dobré hydrofobicity [22].

1.10.2 Dvoufotonová stereolitografie

Mechanismus dvoufotonové stereolitografie je založen na excitaci elektronu pomocí současné absorpce dvou fotonů. Při simultánní dvoufotonové stereolitografii obsahující virtuální mezistupeň při excitaci se zaplní první excitovaná hladina absorpcí prvního fotonu. V čase životnosti této hladiny v rozmezí 10^{-4} – 10^{-9} s je absorbován druhý foton. V případě dvoufotonové polymerizace je fotosenzibilace vyvolána současnou absorpcí dvou fotonů dvoufotonovým chromoforem [23].

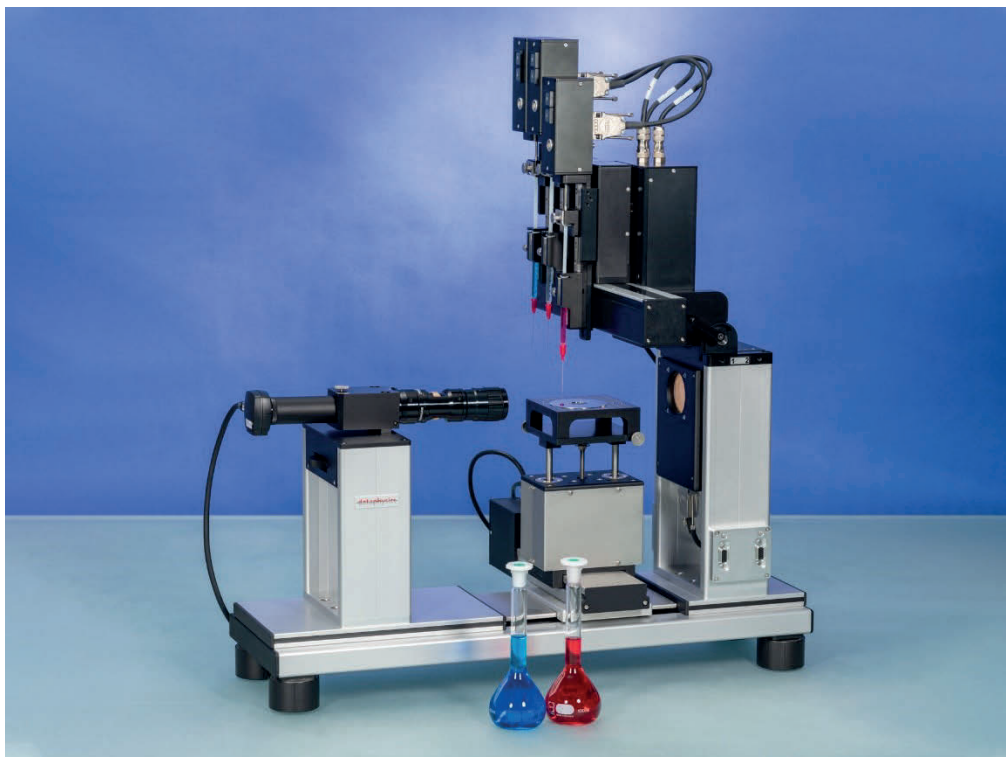
2 Experimentální část

Místnost, ve které probíhalo měření byla klimatizována na teplotu 20 °C a relativní vlhkost vzduchu v ní se pohybovala v rozmezí 35–45 %.

2.1 Stanovení kontaktních úhlů pomocí zařízení OCA 50EC

OCA 50EC

Jedná se o goniometr pro měření kontaktního úhlu kapky na pevném povrchu, který kromě analýzy sedící kapky umožňuje měření postupujícího/ustupujícího kontaktního úhlu, měření kapalin pomocí metody visící kapky a další základní techniky pro vyhodnocování povrchové energie analýzou obrazu. Zařízení na obrázku 3 sestává ze stolku, jehož polohu je možné regulovat v osách X,Y a Z, dále z CCD kamery pro záznam kapky s možností zaostření. Naproti kameře je zabudován světelný zdroj LED. Nad stolkem se nachází systém pro fixaci stříkačky s elektronicky poháněným pístem určeným k automatickému dávkování kapek. Tyto části je možné vidět na (obr. 3). Při tomto měření byla použita mikrostříkačka Hamilton 500 μl , která je opatřena jehlou o vnějším průměru 1,6 mm. Pro každou kapalinu byla použita jiná mikrostříkačka.



Obrázek 3: Měřící zařízení OCA 50EC [29]

OCA20

Tento software je propojen s goniometrem OCA 50EC. Pomocí tohoto softwaru je možné definovat polohu stolku, objem kapky vytlačené ze stříkačky a zpracovat obraz z CCD kamery goniometru. Pro tuto práci byla použita metoda sedící kapky pro stanovení kontaktního úhlu kapaliny na pevné látce. V tomto softwaru lze použít i metody jako visící kapka nebo analýza kapalinového můstku. Pro tuto práci byla snímkovací frekvence CCD kamery nastavena na 50 snímků za sekundu, doba snímání kapky na vzorku byla 12 sekund a pro vyhodnocování byl použit každý 50. snímek. Automatické dávkování kapaliny bylo nastaveno mezi 3–4 μl s rychlostí dávkování $4 \mu\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ tak aby byl objem kapky sedící na vzorku v rozmezí 1–3 μl . Pro výpočet volné povrchové energie vzorku byla pro každou kapalinu použita průměrná hodnota ze tří měření tedy z 36 hodnot kontaktního úhlu.

V softwaru OCA20 se také volí způsob určování kontaktního úhlu kapky sedící na povrchu. Jedná se o metody vyhodnocování obrysu kapky fitováním kruhu, elipsy, tečny (tangent), polynomu, anebo Young–Laplacova algoritmu. Použití konkrétní metody záleží na kontaktním úhlu sedící kapky, kde má daná metoda nejmenší odchylku. U různých zdrojů se hodnoty úhlů doporučené pro danou metodu mohou mírně lišit (tab. 1). Metodu kruhu lze nejlépe použít pro kontaktní úhly do 30° , metodu elipsy pro kontaktní úhly $30\text{--}110^\circ$ a metodu tečny pro kontaktní úhly nad 110° [24] [10].

Tabulka 1: Metody určování kontaktních úhlů a rozsahy úhlů pro jejich použití

metody	ISO - 19403	dataphysics Application note 12
circle	pod 20°	pod 30°
polynom	20° až nad 110°	
conic/ellipse	$20^\circ - 110^\circ$	$30^\circ - 100^\circ$
tangent		nad 100°

2.2 Testovací kapaliny

Pro měření kontaktního úhlu byly použity čtyři kapaliny a to destilovaná voda, ethylenglykol (čistota 99 % , PENTA, Česká republika), formamid (čistota 98 % , PENTA, Česká republika) a diiodmethan (čistota 99 % , SIGMA–ALDRICH). Pro výpočty povrchové energie slouží hodnoty z tab. 2

Tabulka 2: Přehled použitých testovacích kapalin, jejich povrchové napětí při 20 °C, disperzní a polární složka povrchového napětí

Testovací kapalina	Povrchové napětí ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$)		
	Celkem	Disperzní složka	Polární složka
destilovaná voda	72,8	21,8	51,0
ethylenglykol	47,7	26,4	21,3
formamid	58,0	39,0	19,0
dijodmethan	50,8	50,8	0

3 Výsledky a diskuse

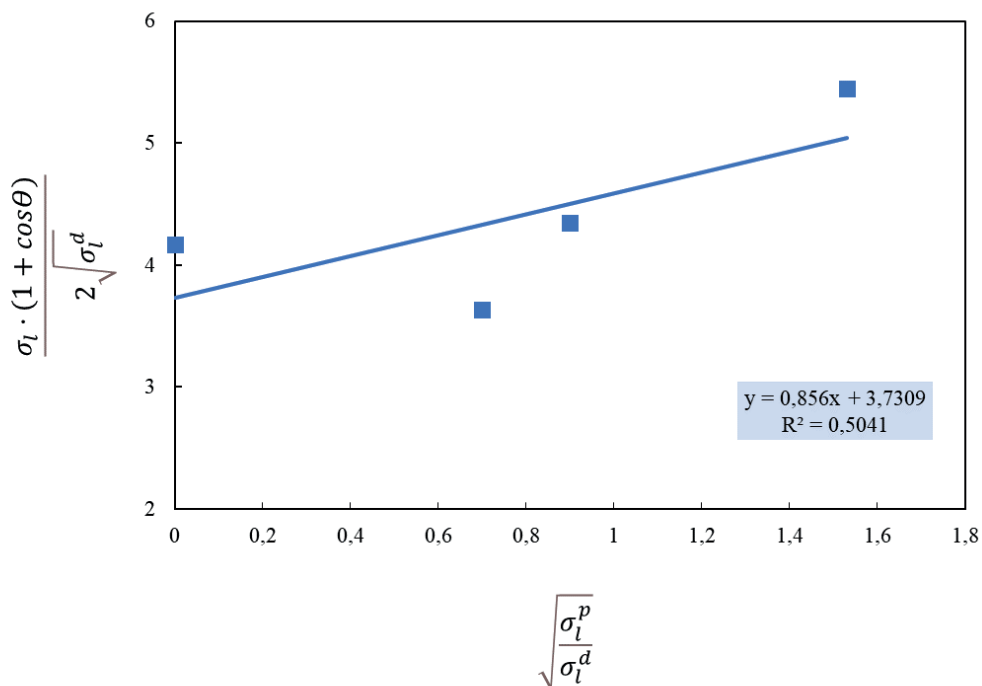
Výsledné hodnoty volné povrchové energie jsou počítány z rovnice regrese, které jsou uvedeny v příslušných grafech. Grafy jsou vytvořeny pomocí regresní OWRK metody. Kontaktní úhly jsou uvedeny včetně 95 % intervalu spolehlivosti.

3.1 PTFE

Vzorky PTFE byly ve formě destiček. Před vlastním měřením se vzorky očistily saponátem a vodou. Bezprostředně před nanesením kapky se vzorky umístily do proudu ionizovaného vzduchu po dobu jedné minuty.

Tabulka 3: Průměrné hodnoty kontaktních úhlů testovacích kapalin na PTFE

	destilovaná voda	ethylenglykol	dijodmethan	formamid
kontaktního úhel $\theta [^\circ]$	$107,5 \pm 0,4$	$93,6 \pm 0,3$	$88,8 \pm 0,1$	$95,9 \pm 0,1$



Graf 1: Vyhodnocení přisedlých kapek na PTFE

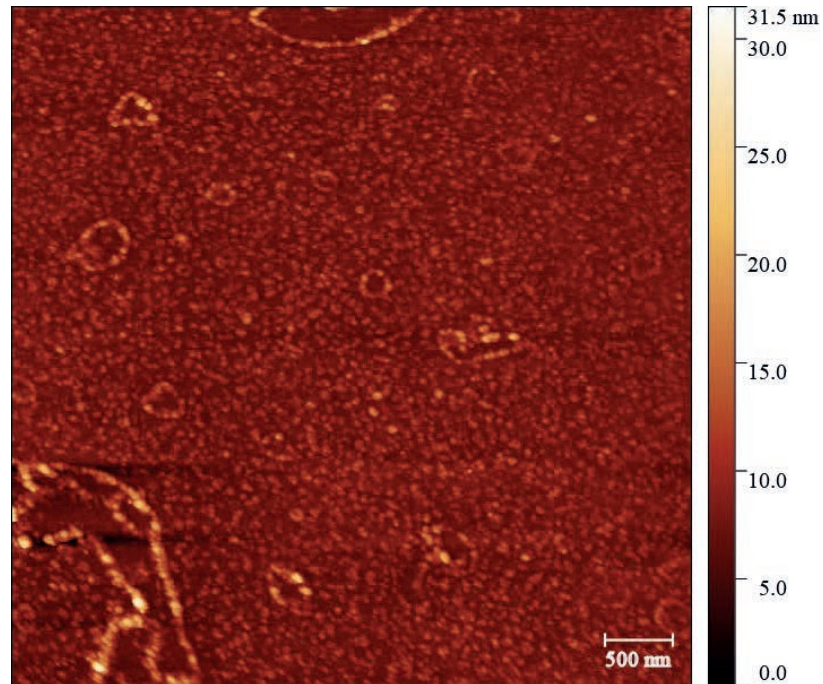
Tabulka 4: Vypočítaná hodnota volné povrchové energie PTFE

[mJ · m ⁻²]	σ_s	σ_s^p	σ_s^d
vypočítaná hodnota	14,7	0,7	14
reference	18 [25]		

Výsledná hodnota povrchové energie je nižší než uvádí reference [25]. Tento nesoulad výsledků je možné přisoudit kondici měřených vzorků, jelikož ty byly mírně ohnuty vlivem degradace materiálu v čase nebo nařezáním materiálu na vzorky. Z tohoto důvodu došlo k rozdílu kontaktních úhlů mezi pravou a levou stranou kapky. Problémem může být také hodnota spolehlivosti regrese R^2 v grafu 1, která je způsobená nepřesností a nekonzistentností měření kontaktních úhlů.

3.2 Sklo s vrstvou ITO

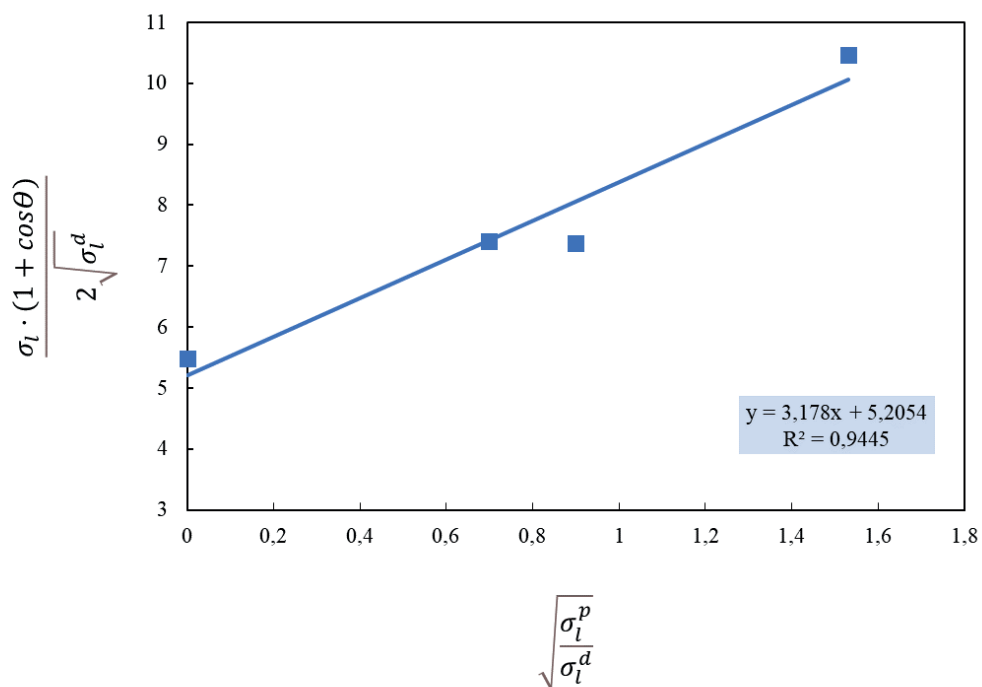
Jedná se o plavené sklo s vrstvou ITO o tloušťce 100 nm (Solems, Francie). Elektrický odpor této vrstvy je 25–30 Ω . Jak je vidět na obrázku 3, povrch vrstev je nesourodý, což je dáno procesem přípravy vrstvy ITO. Ta je vytvořena pomocí reaktivního naprašování. Po depozici ITO zpravidla následuje temperace vrstev pro zvýšení elektrické vodivosti.



Obrázek 4: Topografie skla s vrstvou ITO

Tabulka 5: Průměrné hodnoty kontaktních úhlů testovacích kapalin na skle s ITO

	destilovaná voda	ethylenglykol	dijodmethan	formamid
kontaktního úhel θ [°]	$70 \pm 0,2$	$53,4 \pm 0,1$	$53,4 \pm 0,1$	$57,3 \pm 0,3$



Graf 2: Vyhodnocení přisedlých kapek na skle s ITO

Tabulka 6: Vypočítaná hodnota volné povrchové energie skla s ITO

$[\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}]$	σ_s	σ_s^p	σ_s^d
vypočítaná hodnota	37,2	10,1	27,1
reference	36,1 [26]		

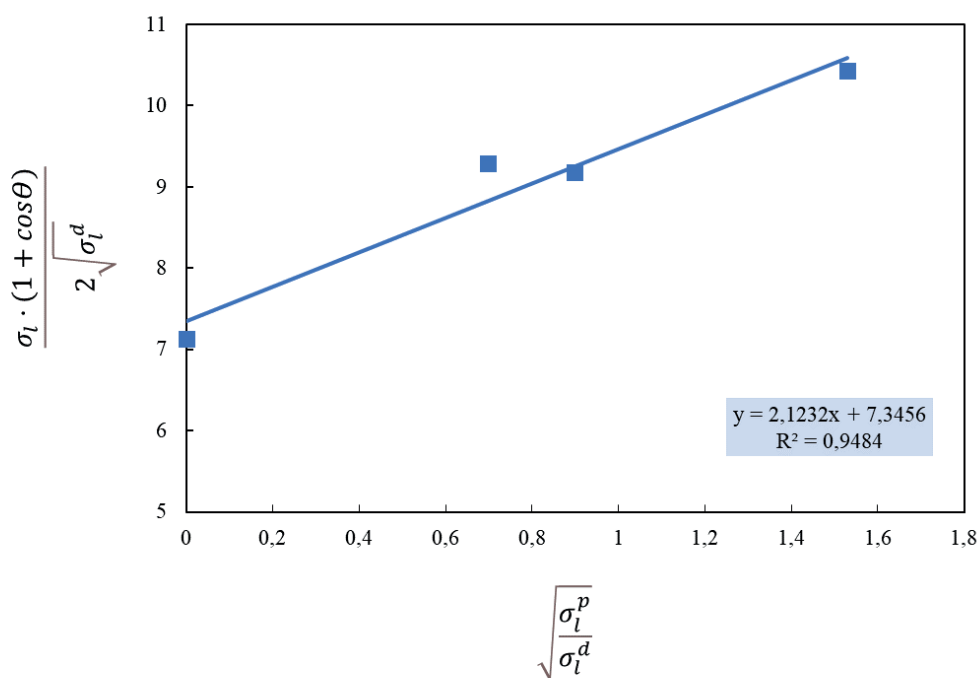
Vypočítaná hodnota se oproti referenci liší pouze minimálně, nicméně hodnoty kontaktních úhlů v referenci [26] (voda: 84°, diiodmethan: 47°, formamid: 65°) se od naměřených hodnot v této práci liší výrazněji. Tento nesoulad je možné přisoudit jiné metodě stanovení kontaktních úhlů, pouze třem použitým kapalinám a poměrně velké chybě $\pm 3^\circ$ měření v referenci.

3.3 Mikroskopické sklo od výrobce Knittel glass a Thermoscientific

Mikroskopická skla všech výrobců i šarží se často liší obsahem Fe^{2+} iontů vnesených jako nečistoty při výrobě. Skla od výrobce Knittel glass obsahují vyšší koncentraci těchto iontů, což je možné vidět na řezu sklem, který má zelené zabarvení. Skla od výrobce Thermoscientific obsahuje podstatně méně těchto iontů, tedy zde se zelené zabarvení nevyskytuje. Vzorky byly před měřením kontaktního úhlu očištěny saponátem a vodou. Bezprostředně před měřením byly vzorky umístěny do proudu ionizovaného vzduchu po dobu jedné minuty.

Tabulka 7: Průměrné hodnoty kontaktních úhlů testovacích kapalin na mikroskopickém skle výrobce Knittel glass

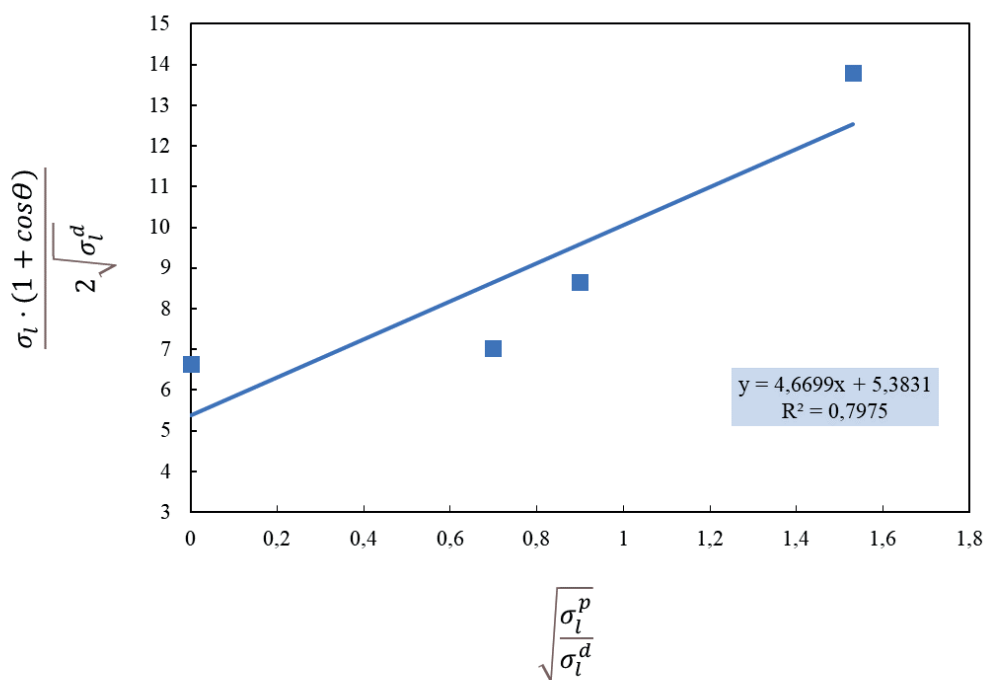
	destilovaná voda	ethylenglykol	dijodmethan	formamid
kontaktního úhel θ [°]	$61,6 \pm 0,1$	$56,1 \pm 0,2$	59,7	$30,9 \pm 0,2$



Graf 3: Vyhodnocení přisedlých kapek na mikroskopickém skle výrobce Knittel glass

Tabulka 8: Průměrné hodnoty kontaktních úhlů testovacích kapalin na mikroskopickém skle výrobce Thermoscientific

	destilovaná voda	ethylenglykol	dijodmethan	formamid
kontaktního úhel θ [°]	$39,7 \pm 0,1$	$30,1 \pm 0,5$	$58,9 \pm 0,2$	$30,5 \pm 0,1$



Graf 4: Vyhodnocení přisedlých kapek na mikroskopickém skle výrobce Thermoscientific

Tabulka 9: Vypočítaná hodnota volné povrchové energie skla výrobce Knittel glass

[mJ · m ⁻²]	σ	σ_s^p	σ_s^d
vypočítaná hodnota	58,5	4,5	54

Tabulka 10: Vypočítaná hodnota volné povrchové energie skla výrobce Thermoscientific

[mJ · m ⁻²]	σ	σ_s^p	σ_s^d
vypočítaná hodnota	50,8	21,8	29

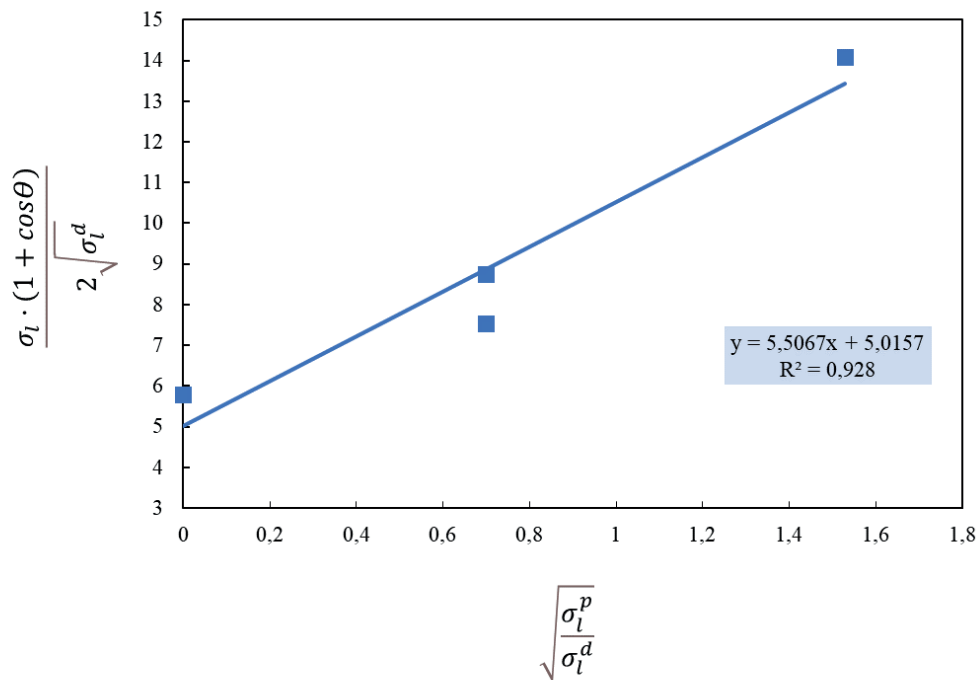
Moshin aj. uvádí hodnotu kontaktního úhlu vody na mikroskopickém skle (plavené sklo) $55^\circ \pm 1^\circ$ [27]. K této hodnotě se přibližuje stanovená hodnota pro sklo výrobce Knittel glass, zatímco u skla výrobce Thermoscientific je odchylka od reference vyšší. Při porovnání kontaktních úhlů vody a ethylenglykolu na měřených vzorcích je zřejmé, že sklo s menším obsahem Fe^{2+} je lépe smáčeno.

3.4 Monokrystalický Křemík

Jedná se o monokrystalický křemík typu P, s orientací <100>, dotovaný borem (ON semiconductor, Česká republika).

Tabulka 11: Průměrné hodnoty kontaktních úhlů testovacích kapalin na monokrystalickém křemíku

	destilovaná voda	ethylenglykol	dijodmethan	formamid
kontaktního úhel θ [°]	$36,2 \pm 0,2$	$24,2 \pm 0,3$	$51,3 \pm 0,1$	$28,0 \pm 0,2$



Graf 5: Vyhodnocení přisedlých kapek na monokrystalickém křemíku

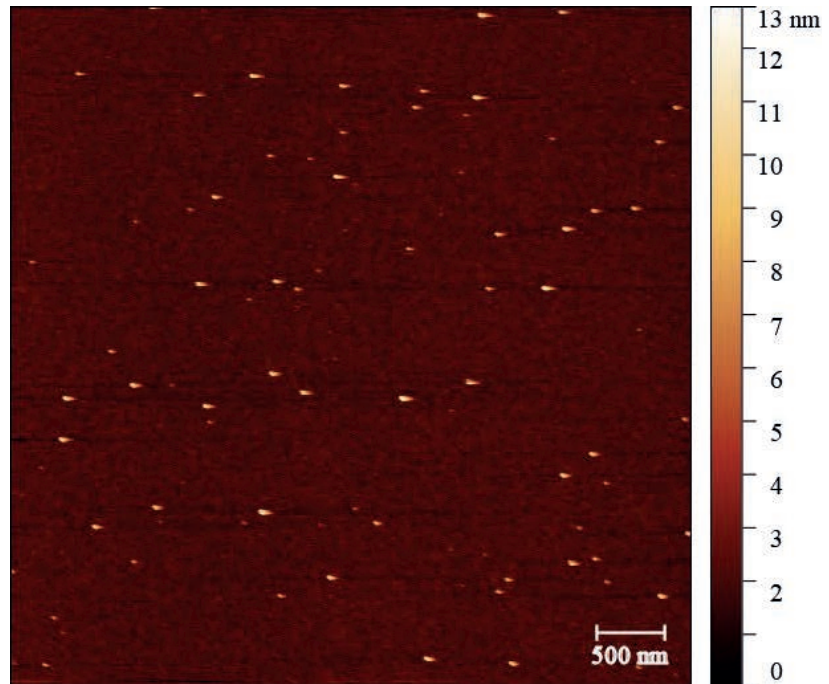
Tabulka 12: Vypočítaná hodnota volné povrchové energie monokrystalického křemíku

[mJ · m ⁻²]	σ_s	σ_s^p	σ_s^d
vypočítaná hodnota	55,5	30,3	25,2
reference	56,8 – 66,5 [28]		

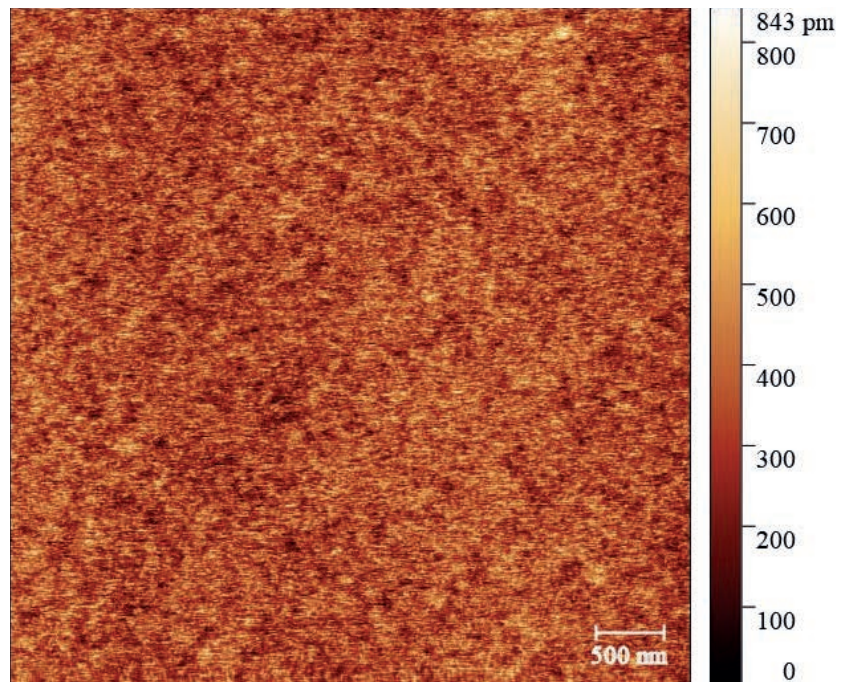
Dle reference [28] je v rozsahu 10–30 % relativní vlhkosti vzduchu vypočítaná hodnota σ velmi podobná. Při měření kontaktního úhlu monokrystalického křemíku byla relativní vlhkost vzduchu pouze 25 %.

3.5 Monokrystalický Křemík leptaný argonem po dobu 5 a 30 minut

Monokrystalický křemík byl leptán v plazmě argonu aplikací RF (13,56 MHz) po dobu 5 a 30 minut. Průtok argonu byl 35 sccm a vložené napětí 300 V. V obou případech byl výsledný elektrický výkon na katodě 32 W.



Obrázek 5: Topografie monokrystalického křemíku leptaného 5 minut



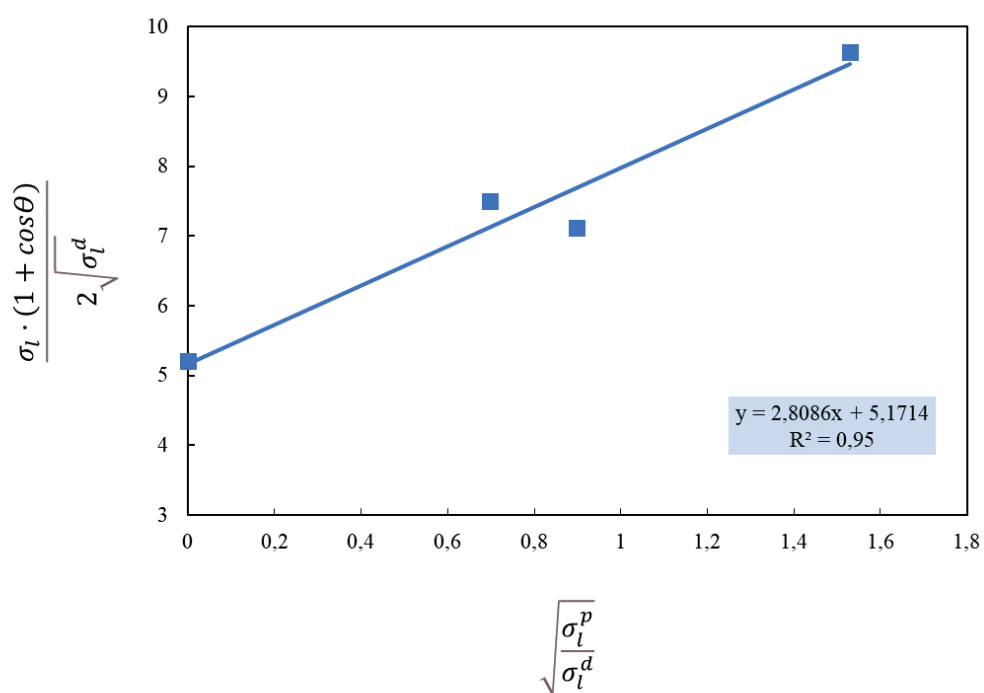
Obrázek 6: Topografie monokrystalického křemíku leptaného 30 minut

Tabulka 13: Průměrné hodnoty kontaktních úhlů testovacích kapalin na monokrystalickém křemíku leptaném 5 minut

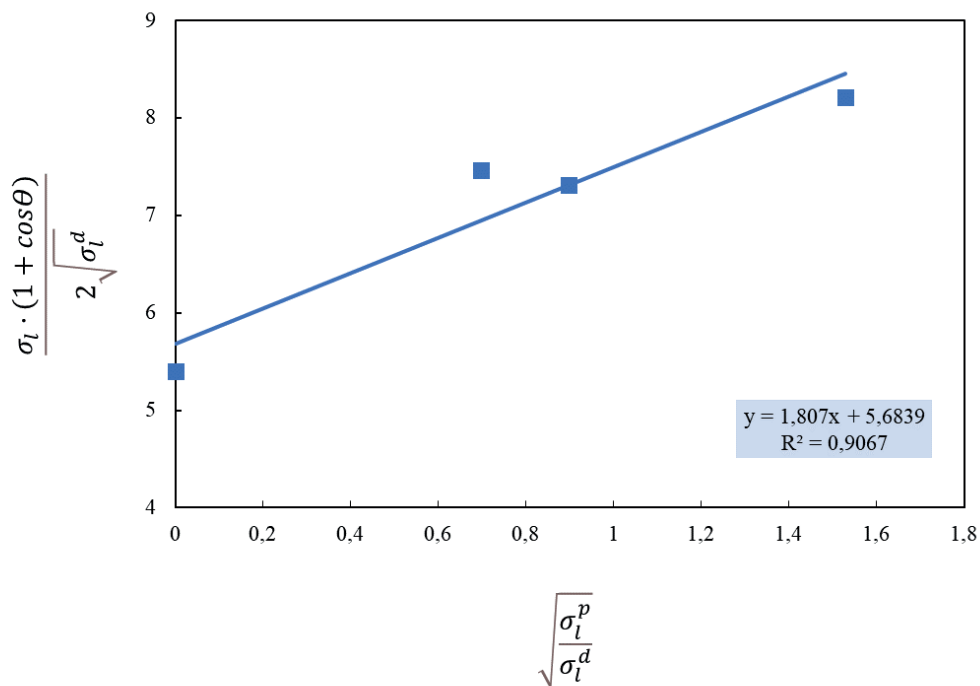
	destilovaná voda	ethylenglykol	dijodmethan	formamid
kontaktního úhel $\theta [^\circ]$	$76,4 \pm 0,1$	$57,7 \pm 0,2$	52,0	$62,6 \pm 0,2$

Tabulka 14: Průměrné hodnoty kontaktních úhlů testovacích kapalin na monokrystalickém křemíku leptaném 30 minut

	destilovaná voda	ethylenglykol	dijodmethan	formamid
kontaktního úhel $\theta [^\circ]$	$86,9 \pm 0,2$	$54,9 \pm 0,1$	52,7	$58,9 \pm 0,1$



Graf 6: Vyhodnocení přisedlých kapek na monokrystalickém křemíku leptaném 5 minut



Graf 7: Vyhodnocení přisedlých kapek na monokrystalickém křemíku leptaném 5 minut

Tabulka 15: Vypočítaná hodnota volné povrchové energie monokrystalického křemíku leptaného 5 minut

$[\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}]$	σ_s	σ_s^p	σ_s^d
vypočítaná hodnota	34,6	7,9	26,7

Tabulka 16: Vypočítaná hodnota volné povrchové energie monokrystalického křemíku leptaného 30 minut

$[\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}]$	σ_s	σ_s^p	σ_s^d
vypočítaná hodnota	35,6	3,3	32,3

3.6 Monokrystalický křemík upravený korónovým výbojem

Vzorky monokrystalického křemíku byly upraveny jedním průjezdem zařízením na úpravu povrchového napětí korónovým výbojem (800 W, rychlost $10 \text{ m} \cdot 60 \text{ s}^{-1}$).

Tabulka 17: Průměrné hodnoty kontaktních úhlů testovacích kapalin na monokrystalickém křemíku upraveném korónou

	destilovaná voda	ethylenglykol	dijodmethan	formamid
kontaktního úhel θ [°]	$16,8 \pm 0,4$	dokonalé smáčení	$39,4 \pm 0,2$	dokonalé smáčení

Úprava monokrystalického křemíku korónovým výbojem se projevila velkým snížením kontaktních úhlů. Volná povrchová energie se zvýšila natolik, že pro ethylenglykol a formamid nebylo možné změřit kontaktní úhel, jelikož docházelo k okamžitému smáčení povrchu kapalinou. Pro tento vzorek nebyla počítána hodnota volné povrchové energie σ .

3.7 Porovnání výsledků monokrystalického křemíku

Tabulka 18: Hodnoty volné povrchové energie všech vzorků monokrystalického křemíku

[$\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$]	σ_s	σ_s^p	σ_s^d
Bez úpravy	55,5	30,3	25,2
Leptaný 5 min.	34,6	7,9	26,7
Leptaný 30 min.	35,6	3,3	32,3
Úprava korónou			

V tabulce 18 je možné sledovat, že vzorky leptané v plazmě argonu vykazují snížení σ oproti vzorku bez úpravy. Toto snížení se projevilo u obou leptaných vzorků pouze snížením σ_s^p a u vzorku leptaného 30 minut je pozorován značný nárůst hodnoty σ_s^d . Vzorek upravený korónovým výbojem má hodnotu σ pravděpodobně vyšší než vzorek bez úpravy, protože hodnoty kontaktního úhlu pro vodu a dijodmethan jsou podstatně nižší.

ZÁVĚR

Tato bakalářská práce je zaměřena na stanovení volné povrchové energie vybraných pevných látek metodou sedící kapky. Zařízením OCA50 EC byly stanoveny hodnoty kontaktních úhlů sedící kapky na pevném povrchu a metodou OWRK byla vypočítána celková volná povrchová energie i její polární a disperzní složky ($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$). Výsledky byly pro vybrané materiály následující PTFE ($\sigma_s = 14,7$; $\sigma_s^p = 0,7$; $\sigma_s^d = 14,0$), sklo s vrstvou ITO ($\sigma_s = 37,2$; $\sigma_s^p = 10,1$; $\sigma_s^d = 27,1$), mikroskopická skla výrobců Knittel glass ($\sigma_s = 58,5$; $\sigma_s^p = 4,5$; $\sigma_s^d = 54,0$) a Thermoscientific ($\sigma_s = 50,8$; $\sigma_s^p = 21,8$; $\sigma_s^d = 29,0$), monokrystalický křemík ($\sigma_s = 55,5$; $\sigma_s^p = 30,3$; $\sigma_s^d = 25,2$), dvě série vzorků leptaných plazmou argonu po dobu 5 ($\sigma_s = 34,6$; $\sigma_s^p = 7,9$; $\sigma_s^d = 26,7$) a 30 ($\sigma_s = 35,6$; $\sigma_s^p = 3,3$; $\sigma_s^d = 32,3$) minut a monokrystalický křemík upravený korónovým výbojem (nebylo možné stanovení σ_s z důvodu smáčení povrchu kapalinou).

Během zpracování bakalářské práce bylo zjištěno, že v dostupných zdrojích zabývajících se stanovením volné povrchové energie se výsledky pro stejné materiály častokrát liší. Rozdíly ve výsledcích poukazují na to, že měření kontaktního úhlu metodou sedící kapky na pevném povrchu je náchylné na přípravu a manipulaci se vzorkem nebo nedodržení stálých ambientních podmínek. Měření může být subjektivní například při zanedbání požadovaného kontrastu naměřeném snímku kapky.

Jedním z dílčích cílů bakalářské práce byla příprava návodu pro měření na zařízení OCA50 EC. Návod je sepsán v češtině i angličtině a nachází se v přílohách.

CITOVANÁ LITERATURA








- [1] TIAN, Dongliang, Yanlin SONG a Lei JIANG. Patterning of controllable surface wettability for printing techniques. *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry, 2013, **42**, 5184-5209. Dostupné z: doi:10.1039/C3CS35501B
- [2] LOUZI, Vitor César a João Sinézio de Carvalho CAMPOS. Corona treatment applied to synthetic polymeric monofilaments (PP, PET, and PA-6). *Surfaces and Interfaces*. [online], 2019, **14**, 98-107. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.12.005
- [3] BARTOVSKÁ, L. a M. ŠIŠKOVÁ. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 5. Praha: Vysoká škola chemicko - technologická Praze, 2005. ISBN 80-7080-579X.
- [4] Sumit Parvate, Prakhar Dixit, and Sujay Chattopadhyay: Superhydrophobic Surfaces: Insights from Theory and Experiment. *The Journal of Physical Chemistry B*. [online], 2020, (1248), 1323–1360. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08567
- [5] DATAPHYSICS INSTRUMENTS GMBH. *Optical Contact Angle Measuring and Contour Analysis (OCA): Why measuring with at least three test liquids is recommended for Surface Energy analysis* [online]. Application Note. 34. 2023. <https://www.dataphysics-instruments.com/Downloads/ApplicationNote-OCA-Three-test-liquids-for-SE-analysis.pdf>.
- [6] JANSSEN, Dimitri, Randy De PALMA, Stijn VERLAAK, Paul HEREMANS a Wim DEHAEN. Static solvent contact angle measurements, surface free energy and wettability determination of various self-assembled monolayers on silicon dioxide. *Thin Solid Films*. [online], 2006, **515**(4), 1433-1438. ISSN 1879-2731. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.04.006

- [7] DARMANIN, Thierry a Frédéric GUITTARD. Superhydrophobic and superoleophobic properties in nature. *Materials today*. [online], 2015, **18**(5), 273-285. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.01.001>
- [8] VUCKOVAC, Maja, Mika LATIKKA, Kai LIU, Tommi HUHTAMÄKI a Robin H. A. RAS. Uncertainties in contact angle goniometry. *Soft Matter*. Royal Society of Chemistry, 2019, **15**(35), 7089-7096. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1039/C9SM01221D>
- [9] DARMANIN, Thierry a Frederic GUITTARD. *Wettability of conducting polymers: From superhydrophilicity to superoleophobicity: Progress in Polymer Science*. [online], 2014, **39**(4), 656-682. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.10.003>
- [10] ČSN EN ISO 19403-2. *Nátěrové hmoty – Smáčivost – Část 2: Stanovení povrchové volné energie u pevných povrchů měřením kontaktního úhlu: Část 2: Stanovení povrchové volné energie u pevných povrchů měřením kontaktního úhlu*. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2020.
- [11] Printing on Polymers: Theory and Practice. In: IZDEBSKA, Joanna a Thomas SABU. *Printing on Polymers Fundamentals and Applications: Fundamentals and Applications*. 2016, s. 12-14. ISBN 978-0-323-37468-2.
- [12] SHELBY, James E. *Introduction to Glass Science and Technology*. 3. USA: Royal society of chemistry, 2021. ISBN 978-1-83916-239-8.
- [13] SYNOWICKI, Ron A., Blaine D. JOHS a Andrew C. MARTIN. Optical properties of soda-lime float glass from spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Films*. [online], 2001, **519**(9), 2907-2913. ISSN 1879-2731. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.12.110>
- [14] GULDIREN, Duygu, İpek ERDEM a Suheyła AYDIN. Influence of silver and potassium ion exchange on physical and mechanical properties of soda lime glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*. [online], 2016, **441**, 1-9. ISSN 1873-4812. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.03.007>

- [15] LI, Kewei, Nathaniel MYERS, Grant BISHOP, Yuxin LI a Xin ZHAO. Study of surface wettability on fused silica by ultrafast laser-induced micro/nano-surface structures. *Journal of Manufacturing Processes*. [online], 2022, **79**, 177-184. ISSN 1526-6125. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2022.04.035>
- [16] VITOS, L., A.V. RUBAN, H.L. SKRIVER a J. Kollár KOLLÁR. The surface energy of metals. *Surface Science*. [online], 1998, **411**(1-2), 186-202. Dostupné z: doi:[https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(98\)00363-X](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00363-X)
- [17] DE MEIJER, Mari, Sander HAEMERS, Wiro COBBEN a Holger MILITZ. Surface Energy Determinations of Wood: Comparison of Methods and Wood Species. *Langmuir*. 2000, **16**(24), 9352–9359. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1021/la001080n>
- [18] VASSALLO, Espedito, Marco ALOISIO, Matteo PEDRONI, Francesco GHEZZI, Pierfrancesco CERRUTI a Riccardo DONNINI. Effect of Low-Pressure Plasma Treatment on the Surface Wettability of Poly(butylene succinate) Films. *Coatings*. 2022, **12**(2). ISSN 2079-6412. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.3390/coatings12020220>
- [19] S. HAIDAR, Ziyad, ed. INTECH OPEN. *Biomimetics - Bridging the Gap*. 2023, 172 s. ISBN 978-1-80356-897-3. Dostupné z: doi:[10.5772/intechopen.100667](https://doi.org/10.5772/intechopen.100667)
- [20] LIU, Kesong, Xi YAOB a Lei JIANG. Recent developments in bio-inspired special wettability. *Chemical Society Reviews*. [online], 2010, **39**(8), 3240-3255. Dostupné z: doi:doi.org/10.1039/B917112F
- [21] BARTHLOTT, Wilhelm, Thomas SCHIMMEL, Sabine WIERSCHE et al. The Salvinia Paradox: Superhydrophobic Surfaces with Hydrophilic Pins for Air Retention Under Water. *Advanced Materials*. [online], 2010, **22**(21), 2279-2380. ISSN 0935-9648. Dostupné z: doi:[doi:10.1002/adma.200904411](https://doi.org/10.1002/adma.200904411)
- [22] GRAEBER, Gustav, Oskar B. MARTIN KIELIGER, Thomas M. SCHUTZIUS a Dimos POULIKAKOS. 3D-Printed Surface Architecture Enhancing Superhydrophobicity and Viscous Droplet Repellency. *ACS Applied Materials &*

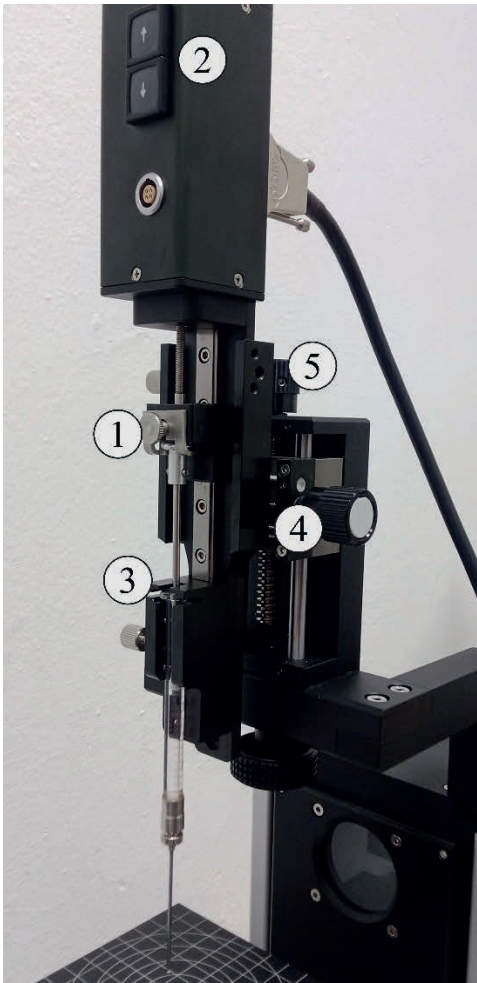
- Interfaces*. 2018, **10**(49), 43275–43281. Dostupné z: doi:doi.org/10.1021/acsami.8b16893
- [23] PARK, Sang-Hu, Dong-Yol YANG a Kwang-Sup LEE. Two-photon stereolithography for realizing ultraprecise three-dimensional nano/microdevices. *Laser & Photonics Reviews*. [online], 2009, **3**(1–2), 1–11. ISSN 1863-8880. Dostupné z: doi:doi10.1002/lpor.200810027
- [24] *Application note 12: Determination of contact angles by different methods of dropshape analysis*. Germany: dataphysics.
- [25] *Surface Energy Data for PTFE: Polytetrafluoroethylene* [online]. Diversified Enterprises, 2009 [cit. 2023-06-28]. Dostupné z: http://www.accudynetest.com/polymer_surface_data/ptfe.pdf
- [26] BAYOUDH, S., A. OTHMANE, F. BETTAIEB, A. BAKHROUF, H. OUADA a L. PONSONNET. Quantification of the adhesion free energy between bacteria and hydrophobic and hydrophilic substrata. *Materials Science and Engineering: C*. [online], 2006, **26**(2-3), 300-305. ISSN ISSN: 2772-9508. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.msec.2005.10.045
- [27] MOHSIN, H., U. SULTAN, Y. F. JOYA, S. AHMED, M. S. AWAN a S. N. ARSHAD. Development and characterization of cobalt based nanostructured super hydrophobic coating. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Pakistan, 2016, **146**. Dostupné z: doi:10.1088/1757-899X/146/1/012038
- [28] HOŁYSZ, L., M. MIROŚLAW, K. TERPIŃOWSKI a A. SZCZEŚ. Influence of relative humidity on the wettability of silicon wafer surfaces. *Maria Curie-Skłodowska University*. Poland, 2008, **18**.
- [29] *OCA 50EC* [online]. [cit. 2023-06-30]. Dostupné z: <https://www.dataphysics-instruments.com/products/oca/#Images-OCA50-2>

PŘÍLOHA 1 – Postup měření na goniometru OCA 50EC (Dataphysics Instruments)

1. Zapnout klimatizaci v místnosti a počkat až se teplota stabilizuje na 20 °C.
2. Zapnout PC (login: OCA50, heslo: OCA50) a goniometr.
3. Vybrat stříkačku Hamilton 500 µl pro námi zvolenou kapalinu (stříkačky a jehly označeny D – diiodmethan, V – destilovaná voda, E – ethylenglykol, G – glycerol).
4. Naplnění stříkačky danou kapalinou z kádinky (ve stříkačce se nesmí nacházet vzduchové bublinky).
5. Fixace stříkačky do goniometru (pro popis slouží obr. S1). Stříkačka se upevní za skleněný lem (3), upraví se poloha dávkovacího mechanismu pomocí šipek (2) tak aby píst doléhal, píst se zafixuje aretačním šroubem (1) (při použití jednorázové stříkačky Braun 1 ml je nutné použít nástavec do systému uchycení obr. S2).
6. Zapnout software SCA 20.
7. Nastavení výšky stolku goniometru (nastavení se provádí v okně XYZ Table, ) pomocí hodnoty pro osu Z, výšku stříkačky nastavíme šroubem (obr. S1/5), tak aby byl stolec i konec jehly (nastavení polohy na střed šroubem obr. S1/4) vidět na monitoru a zaostřit obraz úpravou ohniskové vzdálenosti na kameře a intenzity světelného zdroje (obr. S3).
8. V softwaru nastavení stříkačky *Device/DevicePreferences/Syringe* (obr. S4).
9. Nastavení časování *Edit/Preferences/General/Movie Document Parameter/Recording parameter/Start/Stop/Frame Rate* (Doporučené nastavení obr. S5 a obr. S6), potvrdit OK.
10. Umístění měřeného vzorku na stolec pod hrot stříkačky (při manipulaci se vzorkem je doporučeno použít rukavice; možnost úpravy vzorku před měřením použitím ionizátoru).
11. V okně ES-M11  nastavit rychlost dávkování (dosing rate), objem vytlačené kapky (dosing volume) a tlačítkem *Dispense* (obr. S7 spustit Automatické dávkování objemu kapky (5 µl) rychlostí (4 µl · s⁻¹)).
12. V okně M-info (obr. S8) se nastaví vnější průměr jehly jako referenční hodnota (ref. Size, pro stříkačku Hamilton 500 µl – 1,6 mm) Provést kalibraci tlačítkem , mezera mezi vodorovnými červenými linkami by měla být min. 50 pixelů.
13. Přiblížit hrot stříkačky šroubem (obr. S1/5) s kapkou ke vzorku; při kontaktu kapaliny se vzorkem odtrhnout hrot pohybem zpět a po ustálení kapky na vzorku (2 sekundy) spustit záznam obrazu tlačítkem .
14. Po ukončení záznamu obrazu umístit spodní linku na rozhraní kapalina pevná látka a horní linku mezi hrot a kapku. Automaticky určit spodní linku (baseline) přesně na rozhraní tlačítkem  (obr. S9) a vytvořit konturu tlačítkem .
15. Zvolit způsob fitu (obr. S10) a spustit fitování pro všechny vybrané snímky tlačítkem . V okně pro výsledky se zobrazí výsledky (výsledky je možné zkopírovat do schránky a vložit do aplikace Excel).
16. Provést několik zkušebních přenosů kapky na měřený substrát. Ze zjištěného objemu přenesené kapky upravit automatické dávkování (objem přenesené kapky 1–3 µl).
17. Opakovat měření.



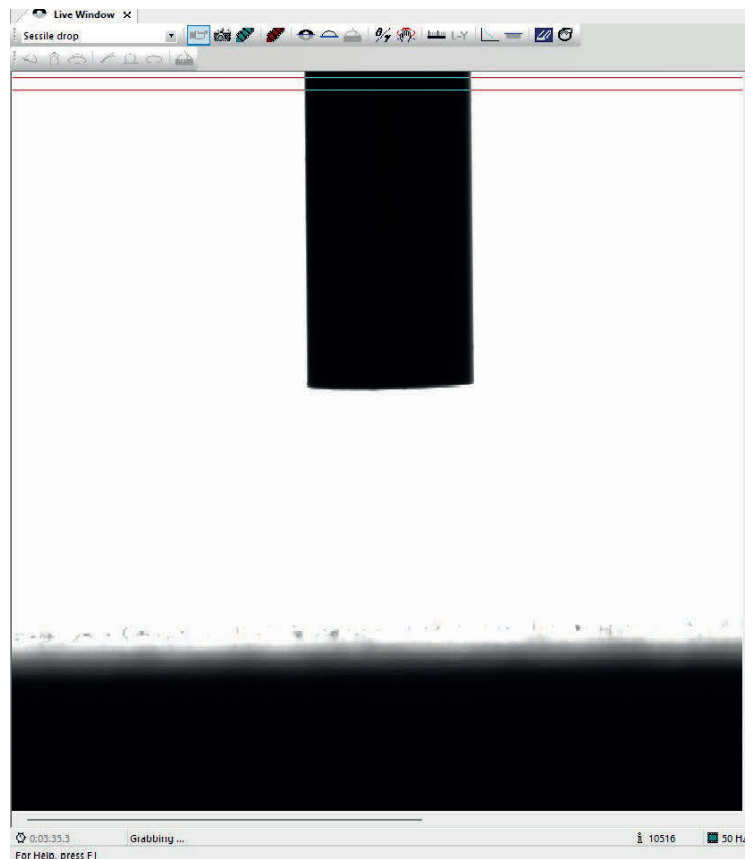
Tato příloha je licencována pod mezinárodní licenci Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0. Pokud chcete vidět přesné znění licence podívejte se na <http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/> nebo pošlete dopis na Creative Commons, PO Box 1866, Mountain View, CA 94042, USA.



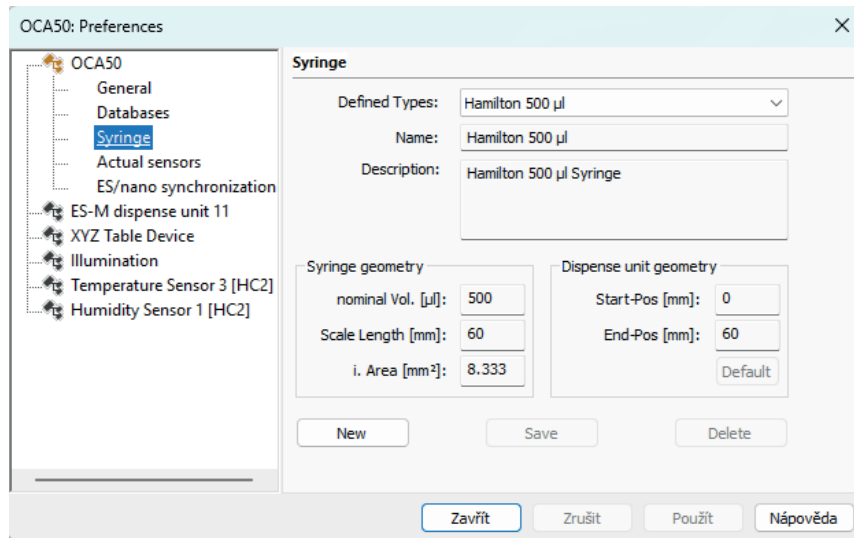
Obrázek S1



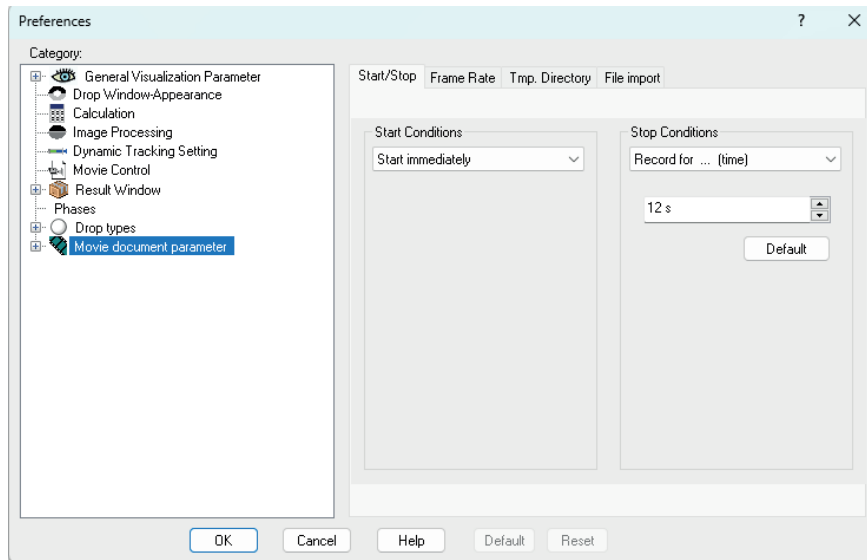
Obrázek S2



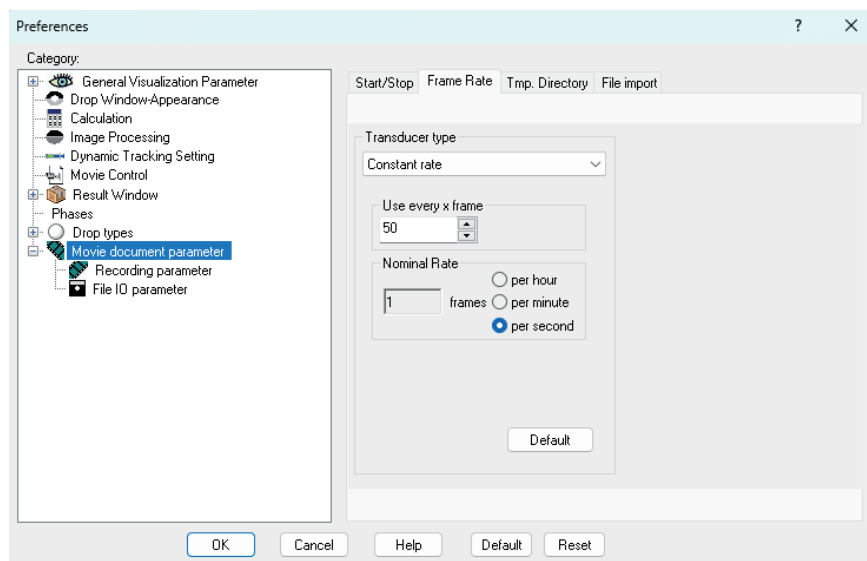
Obrázek S3



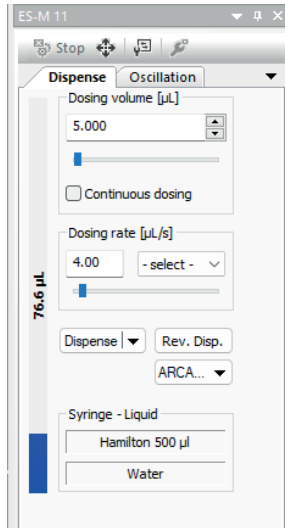
Obrázek S4



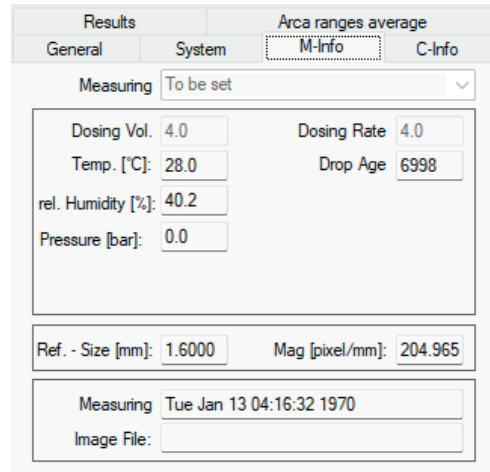
Obrázek S5



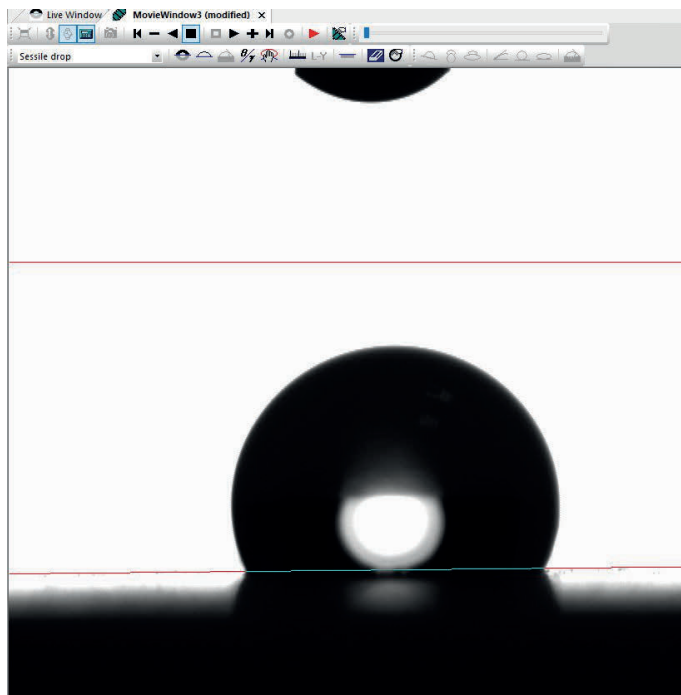
Obrázek S6



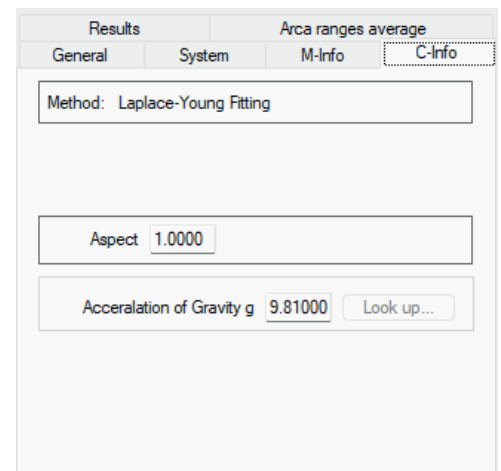
Obrázek S7



Obrázek S8










Obrázek S9



Obrázek S10

PŘÍLOHA 2 – Contact angle measurement using OCA 50EC (Dataphysics Instruments)

1. Switch the air conditioning system on and wait until the temperature in the room stabilizes at 20 °C.
2. Switch the computer (login: OCA50, password: OCA50) and the goniometer on.
3. Prepare the Hamilton 500 µl syringe for selected liquid (syringes and needles are marked as D – diiodomethane, V – distilled water, E – ethylene glycol, F – formamide).
4. Fill the syringe with the selected liquid from the beaker (all the air bubbles must be removed).
5. Fix the syringe to the dispensing mechanism (description in Fig. S1). The syringe is fixed by its glass edge (3), and the position of dispensing mechanism is adjusted using arrows (2) so the piston of the syringe is pressed. The piston is then fixed with a locking screw (1) (when using the Braun 1 ml disposable syringe, it is necessary to use the metallic adapter depicted in Fig. S2).
6. Turn on the SCA 20 software.
7. Set the height of the sample stage (the setting is done in XYZ Table window ) by changing the Z axis value, and set the position of the syringe by adjusting the screw (fig. S1/5) so both the tip of the needle and the sample stage are visible on the screen (setting the position on the center using screw in fig. S1/4). Focus the image by adjusting the focal length and the intensity of the illumination source so the image is sharp (fig. S3).
8. Set the syringe *Device/DevicePreferences/Syringe* (fig.S4).
9. Set the acquisition details *Edit/Preferences/General/Movie Document Parameter/Recording parameter/Start/Stop/Frame Rate* (Recommended settings are shown in Fig. S5 and Fig. S6). Confirm by pressing OK.
10. Place the sample on the stage just below the syringe tip. Always wear gloves when manipulating the sample; using the ionization fan to neutralize the static charge on the sample surface is desirable.
11. Set the dosing rate and volume in the ES-M11 window, . Press *Dispense* (fig.S7 runs the automatic dispensing of defined drop volume (5 µl), (4 µl · s⁻¹)).
12. Set the outer diameter of a needle as a reference value in the M-info window (fig. S8) for Hamilton 500 µm – 1.6 mm. Perform the scale calibration . The gap between two horizontal red lines should be at least 50 px.
13. Approach the syringe tip with the liquid towards the sample using a screw (fig. S1/5); at the point of liquid-sample contact, remove the syringe tip by releasing the screw and then press the data acquisition .
14. After the acquisition, place the bottom line (baseline) at the liquid-solid interface and the top line between the syringe tip and the sessile drop. Automatic baseline detection on the interface is done by pressing  (fig.S9). Generate the contour by pressing .
15. Select the fit function (fig. S10) and run the fit for all selected frames by pressing . The results are shown in the Results window (results can be copied to Clipboard and pasted into MS Excel).

16. Perform the needed number of drop transfers on measured material. The automatic dosing can be adjusted based on the actual volume of the sessile drop calculated by SCA 20. The sessile drop volume should be within the 1–3 μl range.
17. Repeat the measurement.



This work is licensed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/> or send a letter to Creative Commons, PO Box 1866, Mountain View, CA 94042, USA.