

Příprava, charakterizace a 3D tisk magnetických kompozitních systémů na bázi termoplastických elastomerů

Bc. Tomáš Teichmann

Diplomová práce
2021



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Tomáš Teichmann**
Osobní číslo: **T19525**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **Příprava, charakterizace a 3D tisk magnetických kompozitních systémů na bázi termoplastických elastomerů**

Zásady pro vypracování

V současnosti se technologie 3D tisku rozvíjí velmi rychle a z pohledu průmyslových aplikací začíná být velmi žádanou zpracovatelskou technologií pro různé typy polymerních materiálů.

Použití aktivního magnetického plniva a termoplastického elastomeru, navíc poskytuje výslednému materiálu další funkcionalitu vlivem magnetického pole (aktuace (vratný děj změny rozměru materiálu) anebo řízení výsledné tuhosti materiálu). 3D tisk pak umožňuje těmto systémům dodat zajímavý většinou velmi složitý tvar, kterého by konvenčními zpracovatelskými metodami (vytlačování, vstřikování) nebylo možné dosáhnout.

Student se bude v rešeršní části zabývat 3D tiskem obecně. Popíše různé typy materiálů, které jsou vhodné pro 3D tisk a zaměří se na tisk termoplastických elastomerů. Dále pak obecně uvede možnosti 3D tisku kovových materiálů (magnetických i nemagnetických) a nakonec se zaměří na 3D tisk kompozitních systémů a konkrétně na systémy plněné magnetickým plnivem.

V experimentální části připraví student polymerní kompozity na bázi termoplastických elastomerů obsahující různé množství magnetického plniva. Tyto systémy bude charakterizovat pomocí různých analytických metod, spektroskopických technik, termických metod a mechanických vlastností. Nakonec provede 3D tisk připravených systémů do formy finálních výrobků a bude hodnotit jejich vlastnosti pod vlivem různé intenzity magnetického pole.

Forma zpracování diplomové práce: **Tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

1. CHEN, S.Y., ZHANG, Q.L., FENG, J.C., 3D printing of tunable shape memory polymer blends, *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, vol. 5, pp. 8361-8365.
2. QI, S., XIE, Y. P., LI, Y. P., GAN, R. Y., YU, M., Versatile magnetorheological elastomer with 3D printability, switchable mechanics, shape memory and self-healing capacity, *Composites Science and Technology*, 2019, vol. 183, pp. 108017.
3. QI, S., GUO, H. Y., FU, J., XIE, Y. P., ZHU, M., YU, M., 3D printed shape-programmable magneto-active soft matter for biomimetic applications, *Composites Science and Technology*, 2020, vol. 188, pp. 107973.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Miroslav Mrlík, Ph.D.**
Centrum polymerních systémů

Datum zadání diplomové práce: **31. prosince 2020**

Termín odevzdání diplomové práce: **14. května 2021**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 19. února 2021

PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode ~~mne~~ požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

podpis studenta

MASTER'S THESIS AUTHOR'S DECLARATION

I take cognizance of the fact that:

- my Master's thesis will be stored in electronic form in the university information system and will be available for viewing;
- my Master's thesis fully adheres to the Act No. 121/2000 Coll. on Copyright and Related Rights and on Amendments to Certain Acts (Copyright Act), as amended, in particular to § 35 Paragraph 3;
- in accordance with § 60 Paragraph 1 of the Copyright Act, Tomas Bata University in Zlín is entitled to conclude a licence agreement on the utilisation of a school work within the scope of § 12 Paragraph 4 of the Copyright Act;
- in accordance with § 60 Paragraph 2 and 3 of the Copyright Act, I may use my work – Master's thesis – or grant the licence for the utilisation thereof to another party only with prior written consent by Tomas Bata University in Zlín, which is in such a case entitled to claim from me an appropriate contribution to the reimbursement of the costs incurred by Tomas Bata University in Zlín due to the creation of the work (up to the full amount of this cost);
- if a software was provided for the preparation of the Master's thesis by Tomas Bata University in Zlín or by other entities only for study and research purposes (i.e. for non-commercial use), the results of the Master's thesis cannot be used for commercial purposes;
- if the output of the Master's thesis is a software product, the source codes and/or the files of which the project is comprised are considered as an inseparable part of the thesis. Failure to submit this part may be a reason for failure to defend the thesis.

I declare

- that the Master's thesis has been solely the result of my own work and that I have cited all the sources I had used. In case of publication of the results, I will be listed as a co-author.
- that the submitted version of the Master's thesis and the version uploaded in electronic form in the IS/STAG system are identical in terms of their content.

In Zlín on:

Name and surname of student:

.....
Signature of student

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá chováním termoplastického elastomeru na bázi blokového kopolymeru poly(styrene-*b*-poly(ethylene-*stat*-butylene)-*b*-poly(styrene)) (SEBS) plněného magnetickými částicemi karbonylového železa (CI) ve specifických poměrech (5-60 hm. %). Tyto kompozity mají vynikající schopnost chytrých materiálů reagovat na vnější podnět (magnetické pole) a také je lze připravovat ve formě scaffoldů poskytujících vhodné prostředí pro kultivaci buněk. Teoretická část této práce se věnuje metodám 3D tisku a jeho využití pro přípravu scaffoldů. Dále jsou zde popsány elastomerní systémy a materiály schopné odezvy na vnější podnět. Praktická část popisuje přípravu kompozitních materiálů obsahujících SEBS a CI částice a jejich následné charakterizování pomocí diferenciální snímací kalorimetrie, dynamické mechanické analýzy, rotační reometrie v oscilačním režimu bez a v přítomnosti magnetického pole. Popsány jsou dále procesy přípravy 3D tištěných scaffoldů. V závěru práce je vyhodnocena cytotoxicita na základě extraktů a přímého kontaktu s buňkami, která zcela potvrzuje možnou aplikaci scaffoldů jako substrátu v buněčném prostředí.

Klíčová slova: termoplastický elastomer, SEBS, karbonylové železo, 3D tisk, scaffoldy, magnetické pole, chytré systémy, biokompatibilita

ABSTRACT

This master thesis deals with behaviour of the thermoplastic elastomer based on block copolymer poly(styrene-*b*-poly(ethylene-*ran*-butylene)-*b*-poly(styrene)) (SEBS) filled with magnetic particles carbonyl iron (CI) at various filler content (5-60 wt. %). These composites have superior capability of smart systems responding on the external stimulus (magnetic field) and also can be fabricated in the form of scaffolds providing excellent substrate for cell culturing. Theoretical part of this thesis is dedicated to methods of 3D printing and its possibilities of the scaffold preparation. Furthermore, there is specific description of various elastomeric systems and stimuli responsive materials. The practical part is focused on the preparation of masterbatches containing SEBS and CI particles and

their subsequent characterization using differential scanning calorimetry, dynamic mechanical analysis, rotation rheometry in oscillatory mode in absence as well as in the presence of magnetic field. The fabrication procedure of 3D printed scaffolds is carefully investigated. Finally, the evaluation of the scaffolds cytotoxicity, based on extracts and direct contact with cells clearly confirming their possible application as a substrate in the cells environment.

Keywords: thermoplastic elastomer, SEBS, carbonyl iron, 3D printing, scaffolds, magnetic field, smart systems, biocompatibility

Děkuji vedoucímu své diplomové práce Ing. Miroslavu Mrlíkovi, Ph.D. za trpělivou přípravu, odborné vedení a čas, který mi věnoval. Poděkování patří i Ing. Danilu Gorgolovi za asistenci v laboratořích. Taktéž bych rád poděkoval mému kolegovi Filipu Mikulkovi za podporu v průběhu studia. V neposlední řadě patří obrovské poděkování mé rodině za poskytnuté možnosti a oporu.

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	11
TEORETICKÁ ČÁST	13
1 3D TISK	14
1.1 3D TISK KOVOVÝCH MATERIÁLŮ.....	14
1.2 3D TISK POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ.....	17
2 STIMULI RESPONSIVE MATERIALS	23
2.1 TYPY MATERIÁLŮ PODLE ODEZVY.....	23
3 ELASTOMERNÍ SYSTÉMY	30
4 SCAFOLDY S ODEZVOU NA VNĚJŠÍ STIMUL	34
4.1 METODY PŘÍPRAVY SCAFOLDŮ.....	34
4.2 VÝROBA SCAFOLDŮ S ODEZVOU NA MAGNETICKÉ POLE.....	35
5 APLIKACE SCAFOLDŮ S ODEZVOU NA MAGNETICKÉ POLE PŘÍPRAVENÝCH POMCÍ 3D TISKU	37
PRAKTICKÁ ČÁST	40
6 PŘÍPRAVOVANÉ VZORKY	41
6.1 POUŽITÉ MATERIÁLY.....	41
6.2 PROCES PŘÍPRAVY VZORKŮ.....	42
7 CHARAKTERIZACE VZORKŮ	43
7.1 DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE.....	43
7.2 REOLOGICKÉ VLASTNOSTÍ.....	43
7.2.1 Hodnocení reologických vlastností v oscilačním režimu.....	43
7.2.2 Hodnocení viskoelastických vlastností v magnetickém poli.....	44
7.3 DYNAMICKÁ MECHANICKÁ ANALÝZA.....	44
7.4 OPTICKÁ A SNÍMACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE.....	44
7.5 BIODKOMPATIBILITA SCAFOLDŮ.....	45
8 3D TISK PŘÍPRAVENÝCH VZORKŮ	46
8.1 POUŽITÁ 3D TISKÁRNA.....	46
8.2 PARAMETRY TISKU.....	46
8.3 PŘÍPRAVENÉ SCAFOLDY.....	46
9 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A JEJICH DISKUZE	48
9.1 CHARAKTERIZACE KOMPOZITŮ.....	48
9.1.1 Diferenciální snímací kalorimetrie.....	48
9.1.2 Dynamická mechanická analýza.....	50
9.1.3 Reologická měření.....	52

9.2	CHARAKTERIZACE SCAFOLDŮ	58
9.2.1	Optická analýza vláken	58
9.2.2	Snímací elektronová mikroskopie	61
9.2.3	Odezva scaffoldů v magnetickém poli	71
9.2.4	Biokompatibilita scaffoldů	72
ZÁVĚR		77
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK		85
SEZNAM OBRÁZKŮ		86
SEZNAM TABULEK.....		89

ÚVOD

Magnetoreologické materiály schopné odezvy na vnější podnět lze řadit díky této vlastnosti do skupiny tzv. Smart materials (chytré materiály). Tato skupina materiálů byla studována a vyvíjena od poloviny 20. století, kdy jednoho z prvních patentů dosáhl Jacob Rabinow s magnetoreologickou kapalinou. Obecně lze do této skupiny řadit magnetoreologické kapaliny, elastomery, gely nebo pěny [1]. V průběhu posledních desetiletí se dostaly produkty schopné odezvy na působící magnetické pole do mnoha odvětví zasahující běžný život. ať už se jedná o automobilový, letecký, medicínský nebo spotřební průmysl. Odezvou materiálu je myšlena schopnost dynamické změny mechanických vlastností v podobě zvýšení nebo snížení pevnosti, houževnatosti, viskoelasticity, případně tvaru jako celku. Veškeré tyto změny jsou vratné v návaznosti na působící magnetické pole. Konkrétní využití lze nalézt například v tlumících elementech, snímacích zařízeních, seismických izolátorech staveb nebo prvcích uchycení systémů s vysokou mírou vibrací, jako jsou elektromotory [2].

Od přelomu tisíciletí byla oblast 3D tisku rozvíjena k využití širšího spektra materiálů a technologií. První stereolitografická metoda již nedostačovala a docházelo k nástupu ať už tisku polymerních materiálů ve formě strun nebo granulátu nebo dále širšímu použití kovových prášků a keramiky. Mezi nejnovější technologie lze zařadit biotisk zahrnující procesy zpracování materiálů schopných sloužit například jako živné prostředí pro růst buněk. Tyto 3D tiskárny musí být schopny zohlednit biologické zpracovatelské podmínky. Přípravu materiálů pro specifická využití magnetoreologických elastomerů, které nelze vyrobit standardními procesy, lze zajistit zařízením 3D tisku. Technické možnosti 3D tiskáren umožňují splnit jak zpracovatelské požadavky, tak přípravu jemných struktur, například v podobě scaffoldů [1].

Tato diplomová práce je zaměřena na zkoumání chování termoplastického elastomerního systému poly(styren-*b*-poly(ethylen-*stat*-butylen)-*b*-poly(styren)) (SEBS) plněného karbonylovým železem (CI) v různém množství zastoupení částic (5-60 hm. %) při deformačním a teplotním zatížení a v působícím magnetickém poli. Odezva připravených vzorků byla zkoumána pomocí diferenciální snímací kalorimetrie, dynamické mechanické analýzy a reologických měření v oscilačním režimu. V pozdější fázi zkoumání byly z připravených kompozitních materiálů tisknuty scaffoldy pomocí zařízení umožňujícího 3D tisk technikou extruze taveného materiálu „*Fused Deposition Modeling*“ (FDM). Scaffoldy a jejich základní charakteristiky byly následně hodnoceny pomocí optického

mikroskopu a snímacího elektronového mikroskopu, kde byla mimo jiné provedena prvková analýza složení pro potvrzení přítomnosti železných částic. Aktivita scaffoldů v magnetickém poli byla hodnocena jako schopnost pohybovat se vlivem magnetického pole, které bylo generované cívkou. Posledním krokem bylo ověření biokompatibility scaffoldů provedením testu na cytotoxicitu použitím extraktů a také přímým kontaktem buněk se scaffoldy.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 3D TISK

Technologie 3D tisku bývá čím dál častěji zařazována do výroby nejen v běžném průmyslu, ale i v menších firmách nebo vývojových laboratořích. Na druhou stranu je v tomto odvětví stále velký kus vývoje před námi. Aditivní technologie umožňuje na rozdíl od ostatních technik, jakými jsou frézování, soustružení, vrtání, broušení nebo hoblování, výrobu jak nejmenších součástí různých zařízení, tak i samostatných hotových výrobků bez většího podílu odpadového materiálu. Proměnit návrh na papíře ve skutečný objekt nebo vyrobit věci denní potřeby v domácnosti se díky technologii aditivní výroby může stát dostupnější. Dostáváme se zde do rozměrů, u kterých běžné obráběcí linky nedosahují takové přesnosti. Navržený produkt je vyráběn vrstvou po vrstvě s přesností mikrometrů. Pojem aditivní výroba (AM) zahrnuje celý proces od návrhu po 3D tisk výrobku [3].

Prvním krokem je tedy připravit návrh požadovaného produktu v některém z návrhových programů, například ve formě CAD, softwaru dodaného k používané 3D tiskárně, nebo provést 3D sken již hotového modelu. Takto navržený produkt je v ovládacím programu tiskárny převeden na STL formát, který návrh rozdělí na vrstvy o požadované výšce. U složitějších tvarů program tiskárny sám navrhne rozmístění podpěr u namáhaných částí produktu. Následuje samotný proces tisku, kdy je produkt tisknut po definovaných vrstvách. Následují post procesy, jako například chlazení, vytvrzování, broušení, leštění a další, které zajistí požadovaný finální výrobek. Tento obecný princip platí téměř pro všechny běžně používané metody [4, 5].

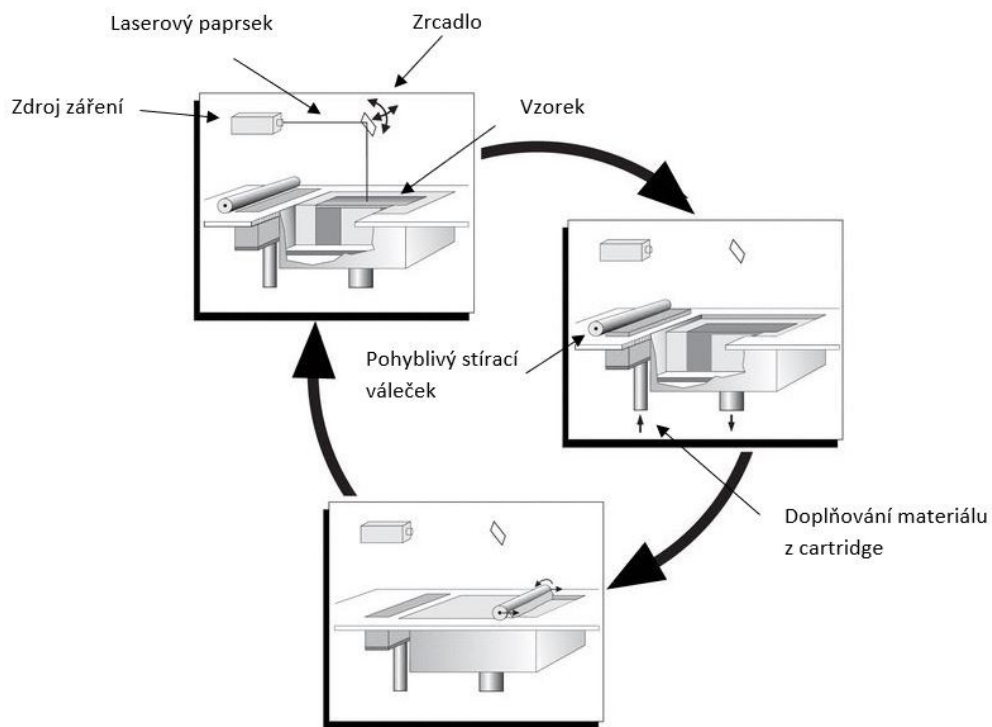
1.1 3D tisk kovových materiálů

S rozšířením technologie 3D tisku do odvětví průmyslu zabývající se převážně kovovými produkty bylo potřeba vyvíjet technologie a materiály, které by se mohly zapojit do projektů z oblasti automobilového, leteckého, elektronického nebo biomedicínského průmyslu. Ačkoli jsou polymerní materiály běžně brány jako hlavní materiál vhodný pro 3D tisk, nacházejí i kovy podobný rozsah uplatnění. Právě rozdíl vlastností umožňuje široké spektrum využití. Roli při volbě tisku z kovového materiálu mohou hrát následující vlastnosti: vyšší bod tání, elektrická vodivost nebo tepelná vodivost a s tím spojená citlivost, která je vhodná například pro senzory. Mezi základními požadavky na kovový tisk jsou efektivita výroby, hmotnost produktu, funkčnost a odolnost. Společně se zde řeší

technologické i ekonomické hledisko. Zkoumanými vlastnostmi tisknutých produktů jsou například účinek tepelného a tlakového namáhání, porozita a vady mikrostruktury [5, 9].

Selective Laser Melting (SLM)

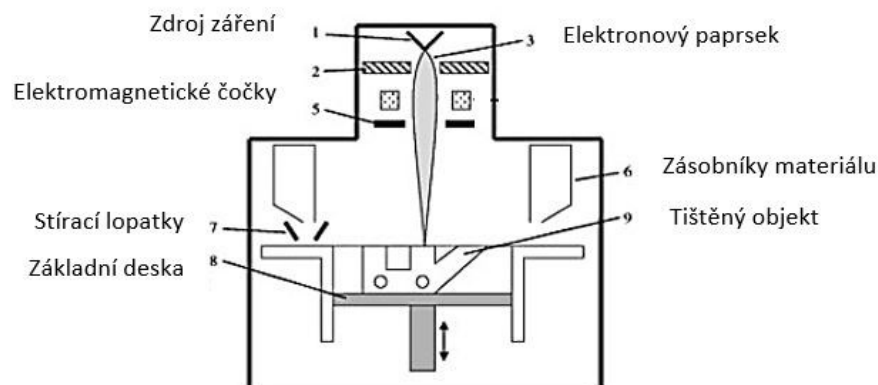
Technologie využívá materiál ve formě prášku, který je taven laserovým paprskem o specifické energii (400-1 000 W) v místech definovaných CAD návrhem. Zařízení pro tuto metodu se obvykle skládá ze zdroje záření, zaostřovacích zrcadel nebo čoček, dopravníku práškového materiálu, základní stavební desky, řídicí jednotky a dalších součástí jako systému pro zajištění inertního plynu v prostoru tisku a válce nebo stěrky zajišťující roznášení nové vrstvy prášku mezi jednotlivými vrstvami. Obvyklá výška tiskové vrstvy se pohybuje od 20 μm do 100 μm . Prášek je vrstven na základní desku, která se nachází v ochranné atmosféře argonu nebo dusíku k zamezení oxidace materiálu. V principu se jedná o proces svařování, kdy mezi paprskem laseru a částicemi kovu dochází k absorpci, odrazu, záření a přenosu tepla, koalescence částic a fázovému přechodu. Dále může docházet k toku taveniny způsobenému gradientem povrchového napětí. Následuje tuhnutí materiálu a možné chemické reakce. Celý proces probíhá v rozmezí přibližně od 0,5 do 25 ms. Během tohoto velmi krátkého časového intervalu proběhne rychlý nárůst a následně prudký pokles teploty vedoucí k zakalení povrchu. SLM metoda je schopna pracovat jak s železem, tak s neželeznými čistými kovy, jakými jsou titan, hliník, měď nebo hořčík. Dalšími používanými materiály jsou slitiny železa, titanu, kobalt-chromu, niklu, hliníku nebo hořčíku. Metoda se neomezuje jen na výrobu nových dílů, ale umožňuje i opravy poškozených součástí, jako například turbíny ze slitiny niklu [4, 6, 10, 11].



Obr. 1 Schéma metody SLM [6]

Electron Beam Melting (EBM)

Metoda na podobném principu jako SLM, která místo laserového paprsku využívá proud elektronů. Svazek elektronů je schopen pronikat do větší hloubky materiálu oproti laseru a zároveň pracovat s vyšší rychlostí. Tato vlastnost umožňuje provést například předehřátí materiálu v definovaných místech před samotným tavením. Dalším rozdílem je použití vakua místo atmosféry dusíku nebo argonu v pracovním prostoru tiskárny [5, 6, 12, 13].

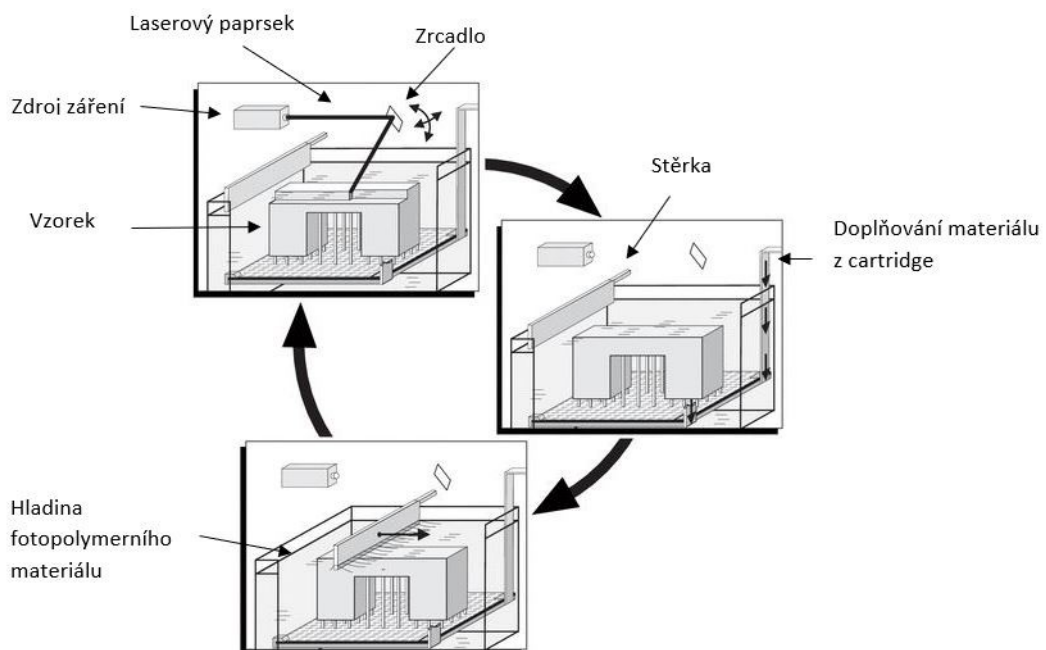


Obr. 2 Schéma metody EBM [13]

1.2 3D tisk polymerních materiálů

Stereolitografie (SLA)

Jedná se o nejstarší metodu aditivní výroby, která ovšem stále umožňuje jeden z nejpreciznějších způsobů tisku. Výrobek je připravován polymerizací tekutého monomeru pomocí UV-laseru. Tekutý materiál se nachází v zásobníku, do kterého je ponořena platforma, na které bude docházet k tisku. Tato platforma se během procesu pohybuje ve směru osy z . Vždy po dokončení jednotlivé vrstvy dojde k posunu právě o výšku tiskové vrstvy. Laserový paprsek bývá zaměřován pomocí zrcadla do konkrétního bodu v nádobě tekutého monomeru. V tomto místě dochází k síťování a tvorbě polymeru. Takto je vytvrzen tvar v osách x a y navrženého modelu v každé vrstvě. Výška vrstev se u této metody pohybuje obvykle v rozmezí 0,05–0,15 mm. Po dokončení jednotlivé vrstvy a posunutí platformy může také docházet ke stírání monomeru v nádobě pomocí stěrky, tento krok ovšem záleží na viskozitě materiálu [3, 6].

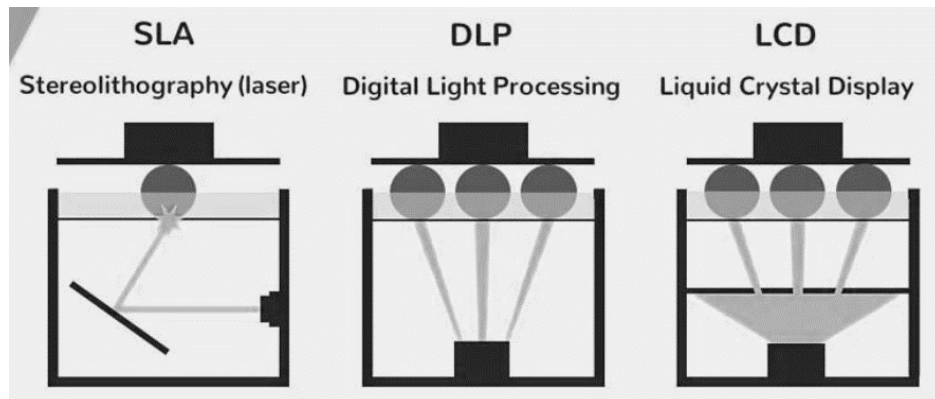


Obr. 3 Schéma stereolitografické metody [6]

Po dokončení tisku může být produkt ošetřen UV zářením, případně může následovat leštění a jiné postprocesové úpravy [3, 6].

Digital Light Processing (DLP) a Liquid Crystal Display (LCD)

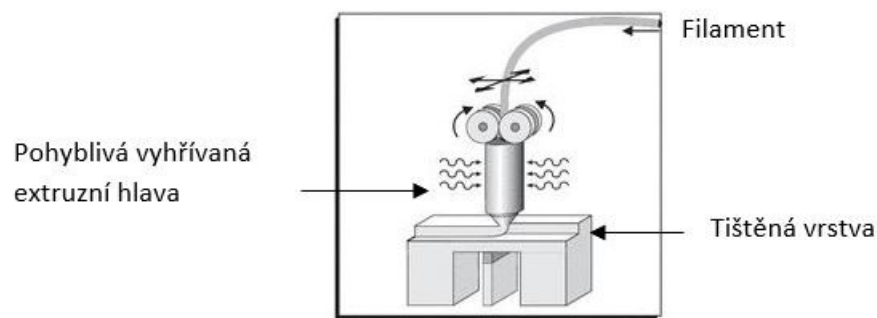
Ty to dvě metody vychází z SLA metody, kde je také ozařována fotopolymerní pryskyřice. Rozdíl najdeme v použitém zdroji záření. Na rozdíl od SLA, kde byl zdrojem laser, u DLP metody je tekutý materiál ozařován projektorem a u LCD metody obrazovkou. Nedochozí tedy k vytvrzování bod po bodu, ale je vždy ozářena celá vrstva najednou. To umožňuje zvýšit rychlost tisku [3, 7].



Obr. 4 Porovnání technologií SLA – DLP – LCD [7]

Fused Deposition Modeling (FDM)

Zařízení pro tuto metodu tisku se skládá z vyhřívané základní tiskové desky a extruzní hlavy. Dále zde najdeme osy, po kterých se pohybuje extruzní hlava s materiálem ve formě filamentu – struny. Filament je kontinuálně dodáván do extruzní hlavy, kde zároveň dochází k jeho tavení na definovanou tiskovou teplotu. Následně je skrze jehlu vytlačován na přehřátou základní desku. Vytlačovací jehla má standardní průměry 0,1 a 0,3 mm. Na trhu se objevují verze tiskáren, kde se základní deska po dokončení každé vrstvy posune v ose z o výšku tiskové vrstvy nebo je posun v této ose zajištěn extruzní hlavou současně s posuny v osách x a y . Tato metoda svým principem dává finálnímu povrchu specifickou strukturu, v níž lze rozeznat jednotlivé vrstvy. To je jedním z důvodů náročnějšího postprocesu úpravy, pokud je potřeba se zbavit viditelných vrstev [3, 6].



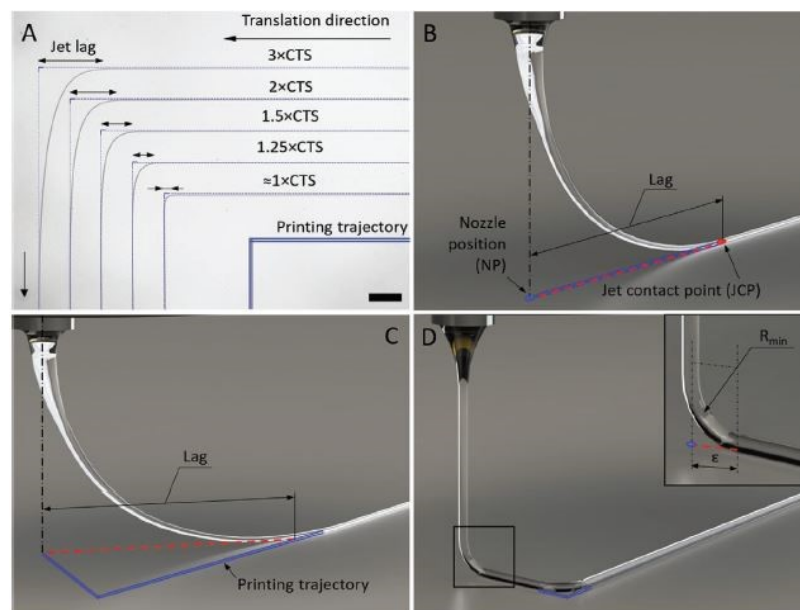
Obr. 5 Schéma FDM metody [6]

Mechanické vlastnosti vytištěných produktů výrazně ovlivňuje použitý rastr vnitřní struktury. Tvar trojúhelníků, čtverců nebo šestihranů bývá obvykle používán v místech, kde by jinak produkt byl dutý nebo k posílení stěn. Dalším krokem, který ovlivní finální mechanické vlastnosti, je změna tloušťky vnitřních stěn nebo úhlu, který svírají. Při navrhování požadovaného objektu by měl konstruktér zohlednit orientaci namáhání výtisku během používání a tomu přizpůsobit umístění podpurných výplní a celkovou pozici výrobku během tisku. Více konstrukčních opor se však projeví i na množství spotřebovaného materiálu [5, 8].

Melt Electrowriting (MEW)

Jednou z nejmladších technologií aditivní výroby je Melt Electrowriting, který umožňuje tisk vláken o průměrech od jednotek po desítky mikrometrů. Odchyšky průměrů tištěných vláken se pohybují pod 5 %. Tato variabilita průměrů vláken i jejich umístění při tisku jsou předmětem většiny výzkumů zabývajících se touto metodou. Právě geometrie vláken je hlavním parametrem při výrobě scaffoldů, které se připravují i pro výzkum v oblasti tkáňového inženýrství [14]. Více o takto orientovaných strukturách je uvedeno v kapitole 4 Scaffoldy s odezvou na vnější stimul. Důležitými prvky, které je potřeba nastavit při přípravě procesu MEW, jsou průměr tiskové hlavičky, napětí a vzdálenost mezi hlavicí a základní deskou, rychlost nanášení materiálu a rychlost posuvu hlavičky. Materiál je na začátku procesu taven na tiskovou teplotu v hlavičce, kde současně dochází k jeho nabití na napětí v rozsahu 5–20 kV. Právě nastavení teploty tavení a rychlost vytlačování mají významný vliv na stabilitu vlákna. S tím souvisí problém udržení rovnoměrného průměru vlákna v průběhu celého procesu. Materiál je vytlačován z hlavičky nejčastěji pomocí stlačeného vzduchu [15]. Dalším parametrem ovlivňujícím tištěnou strukturu je rozdíl

pozice pohybující se tiskové hlavičky během procesu a místa, v němž dochází reálně ke styku materiálu se základní deskou. Tento rozdíl vzdálenosti může ovlivnit rozměry struktury, například při změně směru tisku, kdy na hraně struktury místo pravého úhlu následuje materiál hlavičkou po křivce. Pro vhodné nastavení tisku a eliminaci tohoto problému je potřeba určit kritickou rychlost posuvu „*Critical Translation Speed*“ (CTS) hlavičky. Na Obr. 6 můžeme vidět porovnání, jak se mění trajektorie nanášení materiálu při rychlostech násobků kritické rychlosti posuvu. V části A lze vidět rozdíl trajektorie nanášeného materiálu při rychlostech vyšších než CTS. Část B ukazuje mezeru (Lag) mezi polohou hlavičky „*Nozzle Position*“ (NP) a místem kontaktu „*Jet Contact Point*“ (JCP) materiálu se základní deskou. Při rychlostech nad CTS materiál následuje hlavičku po nejkratší trajektorii znázorněné v části C. Snímek D ukazuje téměř dokonalé následování hlavičky materiálem při CTS [16].



Obr. 6 Rozdíl polohy hlavičky a místa nanášení materiálu při tisku. A) Rozdíl trajektorie nanášeného materiálu při rychlosti vyšší než CTS, B) Mezera (Lag) mezi polohou hlavičky (NP) a místem kontaktu materiálu se základní deskou (JCP), C) Při rychlostech nad CTS materiál následuje hlavičku po nejkratší ose, D) Při CTS materiál téměř dokonale kopíruje navrženou trajektorii hlavičky [16]

Jeden z nejpoužívanějších materiálů tištěných pomocí Melt Electrowritingu je polykaprolakton. Ten se mimo jiné využívá jako biologicky degradabilní semikrystalický polyester, který výborně slouží jako základ scaffoldů v tkáňovém inženýrství. Obecně je nutné volit materiál vhodně vzhledem k jeho následnému použití, to znamená brát ohled právě na biologickou kompatibilitu a s tím související toxicitu. Kromě již zmíněného

polykaprolaktonu se využívají pro technologii MEW standardní polymery, jako polypropylen (PP), polyvinilidenfluorid (PVDF) [17], dále fotopolymery, hydrogely nebo polymery s příměsemi reagující na elektrické a magnetické pole [17, 18].

1.3 3D tisk kompozitních systémů

Při tisku standardními polymery může u složitých geometrií docházet k nestabilitě systému výtisku v důsledku například zamrzlých napětí, špatné krystalizaci polymeru nebo jeho smrštění. Tyto faktory jsou způsobeny nedostatečnou kvalitou 3D tisku plynoucí ze špatně zvoleného materiálu pro daný účel. Dražší, ale vhodnější volba může být použití kompozitního materiálu. S vyššími požadavky na praktické využití 3D tištěných produktů přichází i potřeba pracovat s komplexnějšími materiály. Lepších vlastností dosahuje materiál využívající polymer jako matici, do které je přimícháváno plnivo. Příkladem takovýchto plniv poskytujících materiálu větší flexibilitu jsou skelná a uhlíková vlákna, keramické přísady, kovové prášky nebo dokonce uhlík ve formě grafenu a uhlíkových nanotrubiček. Všechny tyto druhy přísad mohou sloužit nejen jako vyztužení materiálu, tedy zvýšení jeho pevnosti, ale i ke zvýšení tepelné nebo elektrické vodivosti. Při přípravě kompozitu je třeba brát ohled jak na výsledný produkt, tak i na způsob jeho výroby. V případě 3D tisku je nutno vzít v úvahu konečnou orientaci skelných vláken po procesu tisku, protože vlákna během procesu v tavenině způsobují větší tření. Ve výtisku navíc mohou být vlákna orientována jinak v rámci celkového objemu uvnitř a v blízkosti povrchu materiálu. U plniv ve formě prášků je důležité míchání, aby nedocházelo k tvorbě aglomerátů. Dalším parametrem ovlivňujícím výsledné vlastnosti výtisku je porozita systému. V konečném důsledku je nutno volit vhodnou kompatibilitu matrice a plniva, například vzhledem k možným velkým rozdílům teplot tání [19].

Příkladem přípravy kompozitních systémů jsou již zmíněné technologie stereolitografie, Fused Deposition Modeling nebo Selective Laser Sintering.

Magnetické materiály

Kombinace 3D tisku a magnetického materiálu poskytuje spoustu možností využití, ale spolu s tím přichází i jistá úskalí. Největší výhodou je asi samotné určení 3D tisku, a to široká škála možností výroby různých tvarů a geometrií, které můžou dát zmíněným magnetickým materiálům zcela nové využití. Další významným parametrem je schopnost upravit rozmístění částic a orientaci jejich domén již během tisku použitím malého magnetického pole během procesu. Takto může vytisknutý produkt specificky ovlivňovat

vlastnosti svého okolí, ale zároveň je schopen měnit vlastnosti kompozitu, kterého je součástí. Nevýhody mohou nastat například při plnění polymerní matrice nedostatečným mícháním, vznikem aglomerátů nebo sedimentací v případě tekuté fotopolymerní pryskyřice, která se používá například u technologie SLA. Magnetické kompozitní systémy mohou být dále zpracovávány 3D technologiemi jako FDM nebo SLS [7, 8, 9].

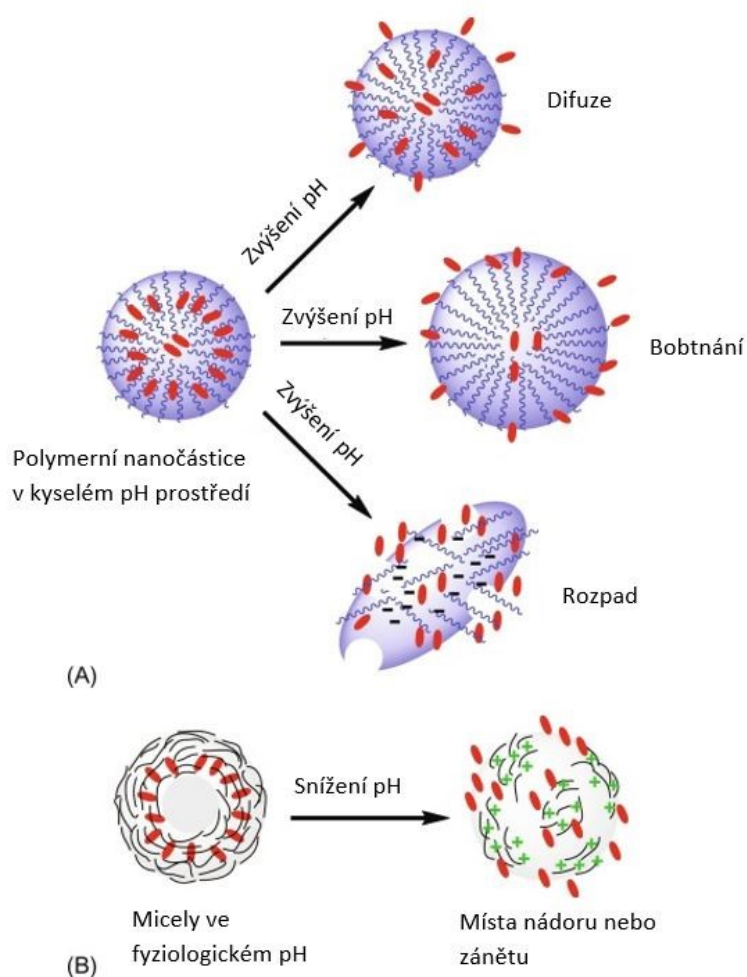
2 STIMULI RESPONSIVE MATERIALS

Vývoj nejnovějších technologií umožnil přípravu materiálů schopných makroskopické změny vlastností na základně mikroskopické změny struktury ať už na povrchu nebo v objemu. Jedná se o tzv. Smart materials neboli inteligentní materiály, které reagují na vnější podnět v podobě změny teploty, pH, elektrického pole, magnetického pole, UV záření nebo přítomnosti specifické chemické látky [18]. Reakce vyvolaná vnějším působením může například vést ke změně orientace struktury atomů a molekul, jejich koncentraci nebo lokálnímu napětí v materiálu. Inspirací pro design těchto materiálů může být samotná příroda, kde na stejných principech fungují běžné jevy kolem nás. Význam přípravy těchto materiálů má obrovský potenciál v oblastech sensoriky, robotiky, textilních výrobků nebo v biotechnologiích [18]. Spojením s odvětvím 3D tisku dostáváme novou oblast přípravy materiálu rozšířenou teoreticky o čtvrtý rozměr chytré odezvy materiálu na podnět, jedná se o tzv. 4D tisk. Funkční skupinu schopnou reakce lze přidat do polymeru již prepolymerizací nebo až v postpolymerizaci. Další možností je příprava kopolymerů, blendů, tenkých filmů nebo gelů [20, 21, 22].

2.1 Typy materiálů podle odezvy

pH sensitivní materiály

Této reakce se využívá například v oblasti medicíny při podávání léků, kde polymer funguje jako membrána. Tato membrána při změně pH začíná uvolňovat léčivou látku. Změnou prostředí na kyselější dochází například k oddálení bočních větví polymerního řetězce, které držely léčivou látku a touto změnou dojde k jejímu uvolnění. Princip semipermeabilní membrány založený na elektrochemických potenciálech řízených změnou pH prostředí můžeme vidět na Obr. 7 [22, 23, 24, 25].



Obr. 7 Uvolnění polymerních řetězců při změně pH [25]

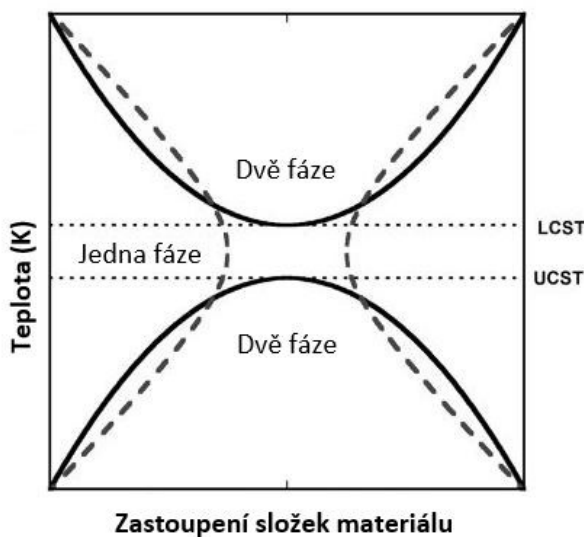
Materiály s odezvou na světelný podnět

Reakce materiálu je založena na fotochemické odezvě. Prakticky se jedná o přeměnu světla na mechanickou energii. Při návrhu je nutno zohlednit, zda je potřeba, aby reakce byla vratná. Parametry ovlivňujícími tento proces jsou ozařovaná plocha, vlnová délka záření a čas působení. Prakticky lze využít široké spektrum záření od ultrafialového po infračervené. Konkrétně dochází při působení záření k mechanismům zahrnujícím pericyklické reakce, cis-trans izomerizaci, disociaci nebo posuny atomů vodíků a elektronů. Tyto změny struktury mohou vést i ke změně optických vlastností, což v důsledku může znamenat i změnu zbarvení materiálu. Příkladem využití materiálů s odezvou na světelný podnět jsou membrány pro propustnost nebo naopak nasákavost, dále v oblasti medicíny nebo v elektronice u tekutých krystalů. Dalším příkladem jsou materiály obsahující azobenzenovou skupinu, která při interakci se světlem dokáže vrátit

povrchu původní formaci nanostruktury po jeho poškození. Materiály vykazující tuto vlastnost se nazývají Selfhealing materials [21, 26, 27].

Materiály s odezvou na změnu teploty

Mezi tyto materiály schopné odezvy na změnu specifické teploty řadíme materiály s pamětí původního tvaru, tekuté krystaly a teplotně citlivé roztoky. Termoplastické elastomery schopné návratu do původního tvaru mívají obvykle vyšší teplotu skelného přechodu. Materiál si pamatuje tvar, který má v okolí této přechodové teploty. Při následném ohřívání a deformaci materiálu dojde ke změně jeho tvaru, avšak při opětovném poklesu teploty k přechodovému pásmu teplot materiál vykazuje paměť a navrátí si svůj původní tvar. Polymerní roztoky jsou charakterizovány dvěma specifickými teplotami, a to LCST (Lower Critical Solution Temperature) a UCST (Upper Critical Solution Temperature). Tyto teplotní hranice popisují mísitelnost rozhraní roztoků. Materiál je charakterizován buď LCST nebo UCST, výjimečně oběma současně. Na Obr. 8 můžeme vidět rozdělení hranic mísitelnosti roztoku. Každý roztok má své specifické rozhraní [28, 29, 30, 31].



Obr. 8 Graf popisující oblasti mísitelnosti polymerního roztoku [28]

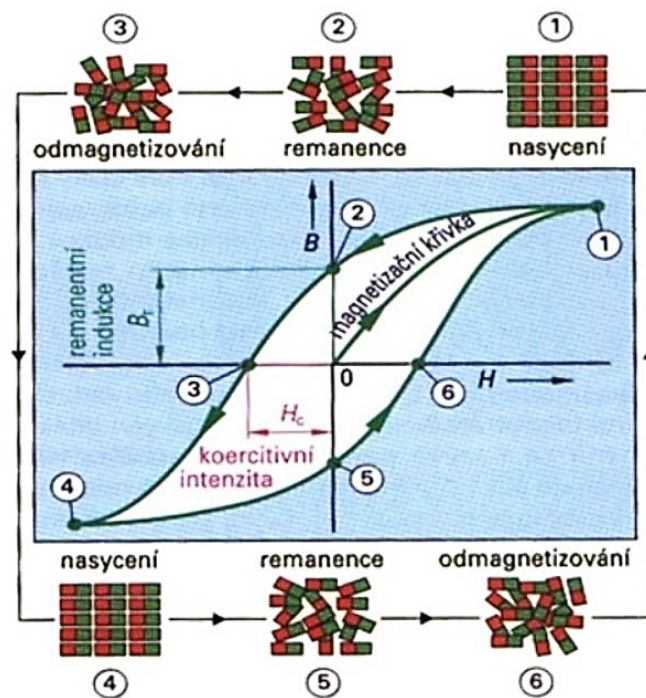
Materiály s odezvou na elektrické pole

Proces přeměny působícího elektrického pole na mechanickou změnu materiálu může probíhat několika způsoby, jako například elektrochemicky, vyvolaným osmotickým tlakem aktivovaných iontů, aktivováním komplexu, iontovou interakcí mezi polymerem a

plnivem nebo elektoreologickým efektem. Jinou možností je reakce vyvolaná elektrostatickými (Coulombickými) silami materiálu uloženého mezi dvěma elektrodami. V důsledku těchto mechanismů se materiál může ohýbat, smršťovat nebo bobtnat. Většina polymerů sensitivních na elektrické pole se řadí mezi tzv. polyelektrolyty. Na druhou stranu ty polymery, které toto chování nevykazují, je potřeba dopovat látkami schopnými polarizace. Přírodní polymery schopné odezvy obsahují chitosan, chondroitin sulfát nebo kyselinu hyaluronovou. Významnou roli hraje elektrosensitivita u tekutých krystalů, kde je ovšem nutno dodat plniva pro lepší odezvu materiálu. Parametry ovlivňujícími chování materiálu jsou jeho rozměry, velikost napětí a frekvence. Dalšími faktory ovlivňujícími výsledné parametry jsou velikost, koncentrace, geometrie a disperze částic plniva. Velikost částic se obvykle pohybuje v rozsahu 0,1–100 μm , kde je nutno počítat s fyzikálními silami odpovídajícími použité velikosti částic. U velmi malých rozměrů je jejich poloha ovlivněna Brownovým pohybem a naopak, čím jsou částice větších rozměrů, tím jsou náchylnější k sedimentaci. U těchto elektoreologických suspenzí dochází při působení vnějšího pole na materiál, obsahující polarizovatelné částice, k jejich uspořádání do tenkých řetízků orientovaných ve směru působícího pole. Tyto indukované struktury vedou ke změnám mechanických vlastností materiálu. Z reologického hlediska dochází k posunutí tokové křivky, elastického a ztrátového modulu, napětí a viskozity [32, 33].

Materiály s odezvou na magnetické pole

Podobně jako u elektoreologických suspenzí vede i v případě magnetoreologických materiálů působení vnějšího pole k orientaci částic plniva v důsledku vzniku dipólového momentu. Nejběžněji používanými plnivy jsou částice železa, oxidy železa a karbonylové železo. Tato volba je dána především vysokou mírou saturace magnetizace, a naopak nízkou magnetickou hysterezí. Vlastnosti materiálu jsou popsány na Obr. 9. Pokročilými materiály využívanými jako plnivo jsou formy uhlíku například v podobě uhlíkových nanotrubiček, vláken nebo grafenu a jeho oxidů [34].



Obr. 9 Magnetizační křivka [34]

Na obrázku magnetizační křivky můžeme vidět závislost magnetické indukce B na intenzitě magnetického pole H . Tato závislost platí pro feromagnetickou látku. Uzavřená křivka popisuje chování materiálu od vložení do vnějšího magnetického pole po jeho odmagnetizování. Celý průběh křivky je dán použitým materiálem, teplotou, historií materiálu a silou působení. Pokud materiál nebyl dříve zmagnetizován, jeho křivka vychází z počátku a směřuje do bodu nasycení 1. V tomto bodě jsou veškeré vnitřní domény materiálu, chovající se jako „malé magnety“, orientovány ve směru vnějšího působícího magnetického pole. Po ukončení jeho působení setrvává část domén orientována, zatímco část svou orientaci změní. Tento jev se nazývá remanentní (zbytková) magnetizace a její projev vidíme protnutím osy magnetické indukce v bodě 2. Pro odmagnetizování je nutno působit na látku opačně orientovaným polem o koercitivní intenzitě. Její velikost odpovídá vzdálenosti počátku a bodu 3, kde křivka protíná osu intenzity pole. Pokračováním tohoto opačně orientovaného magnetizování opět dosáhne nasycení, kdy všechny vnitřní domény jsou orientovány ve směru působení pole. Toto nasycení vidíme v bodě 4. Odmagnetizování probíhá stejným způsobem jako u opačně orientované magnetizace. Tímto krokem se uzavře celá hysterezní křivka, která popisuje schopnost materiálu orientace vnitřních domén vyvolanou vnějším působením. Velikost obsahu křivky nám

ukazuje, jak snadno dochází k orientaci domén, a tedy, zda je materiál magneticky tvrdý a je nutné pole o silné intenzitě, nebo naopak magneticky měkký a domény jsou snadno orientovatelné. S tímto popisem souvisí i doba, po kterou domény setrvávají ve stejném stavu, a tedy i směru. Mezi magneticky měkké látky patří čisté železo a nízkouhlíkové oceli, naopak mezi magneticky tvrdé látky patří například permanentní magnety tvořené látkami, jako jsou samarium nebo neodym. Základní rozdělení materiálu vzhledem k magnetismu se řídí jejich permeabilitou μ a susceptibilitou χ [30, 32, 33].

Diamagnetické látky – vyznačují se slabým magnetickým momentem indukovaným po vložení do vnějšího magnetického pole, který po jeho přerušení rychle zaniká. Magnetický moment je orientován proti vnějšímu poli. Tyto látky mají relativní permeabilitu menší než 1 a magnetickou susceptibilitu menší než 0.

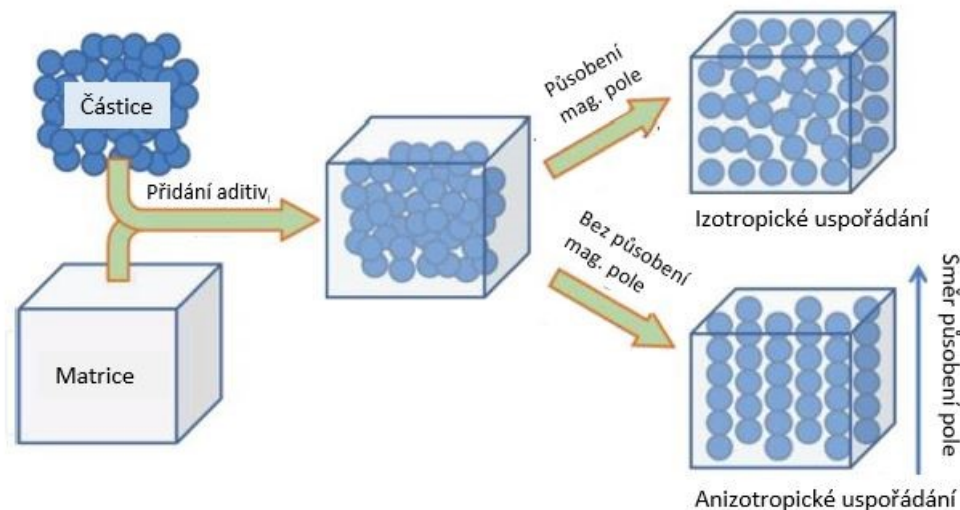
Paramagnetické látky – tyto látky vykazují slabé zmagnetování v důsledku orientace vlastního indukovaného magnetického momentu ve směru působení vnějšího pole a současně toto pole lehce zesilují. Relativní permeabilita paramagnetických látek je větší než 1 a hodnota magnetické susceptibility se pohybuje mírně nad 0.

Feromagnetické látky – podobně jako u paramagnetických látek dochází k orientaci všech magnetických momentů ve směru vnějšího pole, které tyto atomy zesilují. Výsledkem je velikost relativní permeability výrazně větší než 1 a velikost magnetické susceptibility větší než 0. Důležitým parametrem chování feromagnetických látek je setrvání orientace magnetických momentů i po ukončení působení vnějšího pole [34].

Magnetoreologické elastomery

Pod tímto pojmem si můžeme představit polymerní matici plněnou feromagnetickými částicemi významně ovlivňující její výsledné vlastnosti. Elastomery, kterým je věnována samostatná kapitola, mají schopnost obrovské pružné deformace. Tento jev je ovlivněn přidáním plniva, které při působení vnějšího magnetického pole mění svoji strukturu uvnitř elastomeru. Změna reologického chování se uplatňuje například v místech potřeby regulovatelných tlumících prvků, těsnění nebo v pohonných jednotkách. Výhodou využití magnetoreologického jevu je rychlá odezva materiálu na změnu proudu v cívce ovládající magnetické pole systému. Při průchodu pole elastomerem s feromagnetickým plnivem dochází k tvorbě řetízkové struktury částic ve směru toku vnějšího pole. Tím dochází ke změně mechanických vlastností celého systému elastomer – plnivo. Materiály vhodné jako plnivo vykazují vysokou permeabilitu a vysokou saturaci magnetizace, ale na druhou stranu nízkou remanentní magnetizaci. Mezi tyto materiály řadíme karbonylové železo o velikosti částic v řádech mikrometrů. Hustota tohoto kovového prášku se pohybuje okolo

$7,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Matrici může tvořit široká škála polymerů od přírodního kaučuku po polyuretany nebo epoxidové pryskyřice. Volba záleží například na teplotě zpracovatelnosti nebo použití, toxicitě materiálu, elasticitě nebo chemické stabilitě. Příprava těchto systémů probíhá obvykle mechanickým mícháním částic plniva do matrice. Obecný proces přípravy magnetoreologických systémů můžeme vidět na Obr. 10 [35, 36, 37, 38].



Obr. 10 Schéma přípravy magnetoreologické kompozity [35]

3 ELASTOMERNÍ SYSTÉMY

Materiálem označovaným jako elastomer je polymer s vysokou mírou elasticity. Elastomerní systémy prochází při procesu výroby takzvanou vulkanizací. Jedná se o chemický proces síťování polymerních řetězců, které vytváří třídimenzionální síť. Řetězce jsou příčně propojeny díky vodíkovým můstkům nebo třeba iontovým vazbám mezi řetězci v komplexní systém. Takto propojená struktura polymeru dává této skupině elastomerů specifické vlastnosti. Elastomery lze obecně dělit na kaučuky, které po vulkanizaci tvoří pryže, a termoplastické elastomery schopné skloubit zpracovatelské a finální vlastnosti termoplastů a elastomerů. Výsledné vlastnosti jsou z velké části dány použitými plnivými, mezi které patří síťovací činidla, stabilizátory, barviva, retardéry hoření, nadouvadla nebo změkčovadla. Jiným příkladem ovlivnění finálních vlastností je kombinace více polymerů, ať už formou kopolymerů nebo blendů [39].

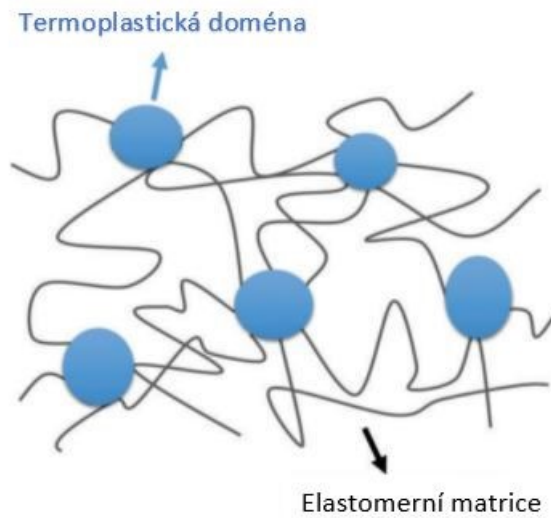
3.1 Síťované elastomery

Proces zesíťování struktury elastomeru poskytuje výslednému produktu větší elasticitu způsobenou trojrozměrnou sítí řetězců. Nevýhodou zesíťovaného elastomeru je problém s jeho recyklací. Jakmile je struktura tvořena sítí, velmi těžko může dojít ke zpětnému zpracování. Toto chování je podobné reaktoplastům. Jakmile je jednou produkt zesíťovaný, je jeho přirozená degradační doba velmi dlouhá. Recyklace se proto provádí procesem zvaným devulkanizace, kdy je nutné zbavit strukturu sítě, zároveň ale ponechat polymerní řetězce neporušeny pro další možné využití. Existuje několik způsobů devulkanizace. Prvním z nich je mechanické namáhání při termickém procesu, které vede ke štěpení sítě. Druhým způsobem je chemická cesta, která spočívá v použití devulkanizačních činidel za specifických podmínek. Jako nejúčinnější cesta se jeví kombinace dvou zmíněných procesů, tedy použití chemického devulkanizačního činidla za termického a mechanického namáhání. Novým zkoumaným procesem je najít biologickou cestu k devulkanizaci sítě elastomeru [39]. Síťování probíhá řetězovým procesem, například pomocí síry nebo peroxidů. Podmínkou pro použití síry je přítomnost dvojných vazeb elastomeru. Příklad síry a obecně všech přísad se počítá v jednotkách DSK, tedy v hmotnostních dílech přídatku na 100 hmotnostních dílů kaučuku. Po přídatku síry a působení teploty dojde na nenasycených částech řetězců k tvorbě sirných můstků na základě iontového procesu. Vznik těchto sirných můstků má za následek tvorbu sulfonového iontu, který se procesem adice připojí do místa dvojných vazeb elastomeru. Sirné můstky mohou dosahovat délky

přibližně až 40 atomů, což je poněkud neefektivní. Z tohoto důvodu se do směsi přidávají urychlovače a aktivátory, které sníží počet atomů můstek na jednotky. Nejrozšířenějšími aktivátory používanými v průmyslu jsou oxid zinečnatý (ZnO) a kyselina stearová. Druhým často používaným síťovacím činidlem jsou peroxidy. Ty tvoří síť při reakci s polyolefiny a polysiloxany. Proces je založen na tepelném rozkladu peroxidů na radikály, které vytvoří radikály v polymerním řetězci. Dále dochází na základě rekombinace k tvorbě bočních vazeb tvořících požadovanou síť. Častým způsobem tvorby radikálů je kromě tepelného rozkladu také rozklad pomocí UV záření [41, 42].

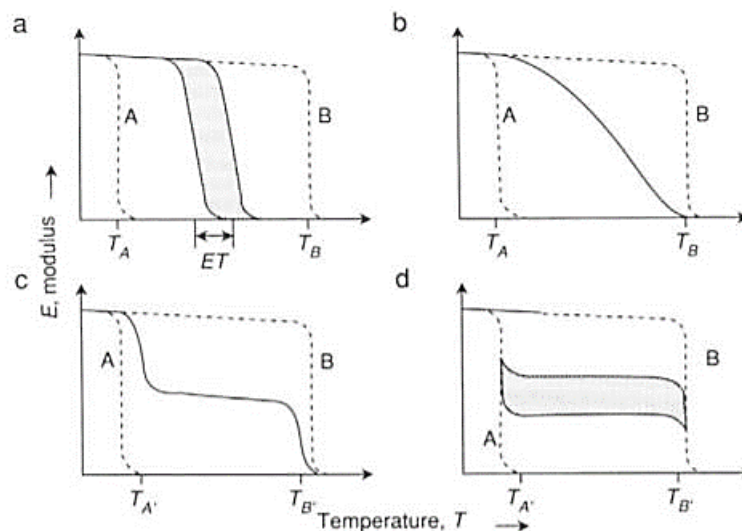
3.2 Termoplastické elastomery

Skupina termoplastických elastomerů (TPE) zahrnuje materiály vykazující vlastnosti jak termoplastů, tak elastomerů. To znamená, že materiál může být zpracováván jako termoplast, například vstřikováním, a jako konečný produkt využívá vlastnosti shodné s pryží. Lze je rozdělit na statistické kopolymery a blokové kopolymery. Mezi statistické kopolymery řadíme například etylen propylenový kaučuk (EPR), etylen- α olefin nebo propylen- α olefin [44]. Tento typ má rozdělení monomerních jednotek v rámci řetězce kopolymeru na základě statisticky dané pravděpodobnosti. Označení tohoto typu kopolymerů má tvar *A-stat-B* nebo pro více typů monomerů *A-stat-B-stat-C* apod. Konkrétním příkladem může být poly(styren-*stat*-butadien) [44]. Nahodilé uspořádání používá také označení *-ran-*, které můžeme vidět například na kopolymeru poly(etylen-*ran*-vinylacetát). Blokové kopolymery, jak už název napovídá, mají strukturu uspořádanou lineárně v blocích. Takový kopolymer může vypadat například následovně *-AAA-BBB-*. Konkrétně si tento typ můžeme předvést na kopolymeru poly(styren-*blok*-polybutadien) [42]. K blokovým kopolymerům patří poly(styren-butadien-styren), poly(styren-etylen-butadien-styren), termoplastický polyuretan (TPU) nebo kopolyamid [43]. Příprava termoplastických elastomerů probíhá například mechanickým mícháním nebo chemickým spojením termoplastické a elastomerní části. K tomuto spojení může dojít mimo jiné pomocí radikálové polymerace s přenosem atomu za zvýšené teploty [45, 46]. Termoplastické domény tvoří tzv. uzly sítě, které jsou dispergovány uvnitř elastomerní části, jak můžeme vidět na Obr. 11 [47].



Obr. 11 Schéma struktury termoplastického elastomeru [47]

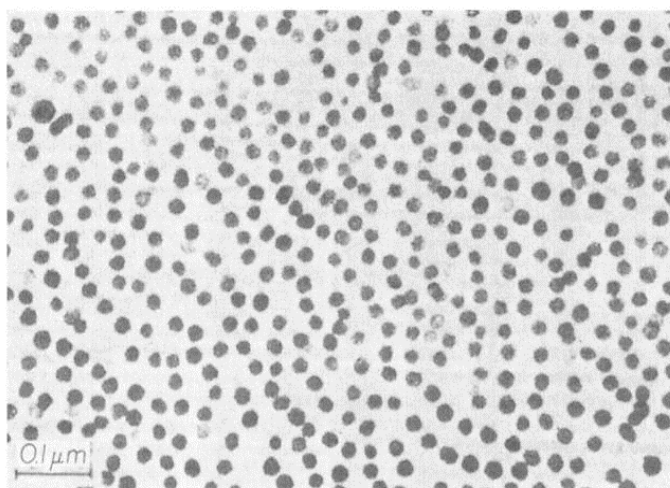
Kombinace je dána potřebnou aplikací závislou například na teplotním rozsahu použití, větší potřebě pružné deformace, snížení váhy nebo tepelných a elektrických izolačních vlastností. Dále jsou ovlivnitelné vlastním poměrem termoplast a elastomer a jejich mísitelností. Změnu vlastností můžeme pozorovat na následujícím Obr. 12 [47].



Obr. 12 Diagramy závislosti modulu na zvyšující se teplotě pro různé typy kopolymerů: a) Statistický kopolymer, b) Blokový kopolymer s krátkými bloky, c) Blokový kopolymer s nedokonalým rozhraním fází, d) Blokový kopolymer s dokonalým rozdělením fází [47]

Na jednotlivých diagramech můžeme vidět porovnání změny modulu při narůstající teplotě pro samostatné monomery A a B (čárkovaně) a pro jejich kopolymer (spojitě). Vyznačená oblast ukazuje variabilitu chování vzhledem k různému poměru složek A a B kopolymeru. V jednotlivých příkladech a) až d) porovnáváme jejich různé struktury [47].

Při využití je třeba zohlednit, zda je potřeba tvrdší nebo měkký materiál. Vhodným složením kopolymeru dochází k tomu, že měkká část se při provozní teplotě pohybuje nad teplotou skelného přechodu (T_g), případně teplotou tání (T_m), a její řetězce mají velkou mobilitu. Oproti tomu tvrdší fáze je při stejné provozní teplotě pod svou T_g . Specifické teploty a vnitřní struktura udávají výsledné mechanické vlastnosti [47]. Styrenové kopolymery se vyznačují nízkou teplotou skelného přechodu okolo 95 °C, což je může limitovat v některých možných využitích vyžadujících vyšší provozní teploty. Běžně vykazují výborné elastické vlastnosti do teplot okolo 60 °C [48, 49]. Na druhou stranu lze využít TPE pro opláštění kabelů nebo podle tvrdosti jako konstrukční polymery v automobilovém, leteckém nebo medicínském průmyslu. Kladným aspektem zohledňovaným prakticky všemi společnostmi jsou nízké náklady na výrobu. [50] Styrenový triblok polystyren-polyisopren-polystyren (SIS) nebo polystyren-polybutadien-polystyren (SBS) jsou připravovány pomocí aniontové polymerizace. Jiným příkladem styrenového tribloku je kopolymer polystyrene-polyisobutylene-polystyren, který se připravuje kationtovou polymerizací [47].



Obr. 13 Snímek domén butadienu v SBS pomocí transmisního elektronového mikroskopu [47]

4 SCAFOLDY S ODEZVOU NA VNĚJŠÍ STIMUL

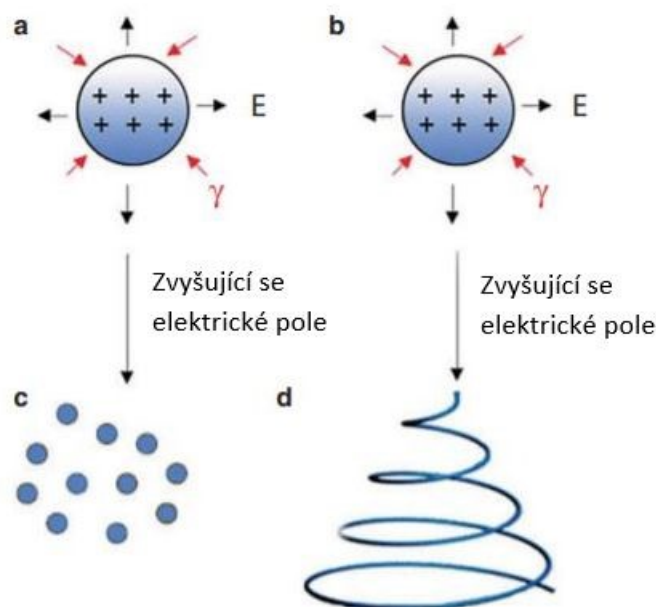
Pojem scaffold se začlenil v běžné literatuře biomedicínských věd spolu s rozvojem tkáňového inženýrství. Jeho význam odpovídá anglickému překladu, tedy jistému druhu lešení. Účelem je tvořit podporu mechanickou i funkční pro navazující účely, které jsou převážně biologické. Jedná se porózní systémy nebo třídímenzionální síť o specifických rozměrech, kde právě vnitřní domény, jejich svírané úhly, distribuce a celkové rozměry slouží například pro růst buněk a tkání. Mohou sloužit trvale nebo dočasně a být rozpustné nebo biodegradabilní. Při jejich návrhu je nutné skloubit fyzikální, chemické, a hlavně biologické vlastnosti, a jejich určení pro měkké nebo tvrdé tkáně. Z hlediska buněk je důležité, aby tvořená opora byla nejen biokompatibilní, ale zároveň dokázala buňkám poskytnout dostatečnou adhezi. Význam geometrie pórů můžeme vidět na příkladu velikosti elastického modulu, kdy sférické póry mají tento modul vyšší oproti válcovitým. [51]. Struktura scaffoldů může být tvořena materiálem schopným odezvy na vnější podnět, což může například upravovat podmínky růstu buněk. Tato schopnost mění roli scaffoldu z pasivní podpory na aktivní prostředí schopné v čase měnit své vlastnosti. Inteligentní prostředí dává možnost variability růstu buněk. Variabilita je řízena například změnou tuhosti stěn v průběhu jejich růstu, reakcí na vnitřní mikroelektrické pole způsobené piezoelektrickým jevem mezi buňkami nebo případně změnou toku buněk uvnitř živného prostředí. Mezi tyto vnější signály, na které je materiál schopen reagovat, patří světlo a různé druhy záření v širším spektru vlnových délek. Dále reakce na ultrazvuk, elektrické nebo magnetické pole.

Mezi materiály reagující na záření patří například hydrogel tvořený z polyethylenglykolu (PEG) [52] potaženého specifickými enzymy. Ten reaguje na záření okolo 405 nm, při kterém usměrňuje migraci buněk v jeho prostředí. Dalším příkladem fotocitlivého materiálu je hydrogel agarózy potažený thioly kumarinu, který při záření okolo 720 nm usměrňuje buňky. Elektrické pole je schopné ovlivňovat nejen strukturu scaffoldů, ale i přímo buňky uvnitř a jejich biologické pochody jako angiogenezi, mitózu, komunikaci buněk a jejich migraci. K vodivým biomateriálům lze zařadit polypyrrol (PPy), polyanilin (PANI) nebo deriváty polythiofenu [52].

4.1 Metody přípravy scaffoldů

Mezi materiály vhodné pro přípravu scaffoldů patří například hydroxyapatit nebo polykaprolaktan. Z biologických materiálů dále chitosan, kyselina hyaluronová, kolagen

nebo fibrin. Obecně se používají i kovy, keramiky, kompozity nebo skla [51]. Scaffolds se připravují například metodami zpěňováním, litím za mrazu, sušením mrazem, fázovou separací, 3D tiskem, metodou electrospraying, electrospinning nebo forcespinning [51].



Obr. 14 Schéma metod Electrospraying a Electrospinning [53]

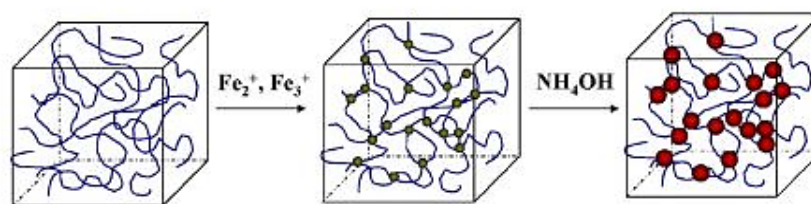
Na Obr. 14 znázorňuje část a) metodu Electrosprayingu, která v elektrickém poli strhává kapičky materiálu ze zásobníku k základní desce (část c), dalším krokem může být po zvýšení působícího pole metoda Electrospinningu (část b), která díky tomuto elektrickému poli strhává již plynule vlákno materiálu (část d).

Právě Electrospinning se používá pro přípravu nanovláknitých struktur a je možné ho kombinovat s jinými metodami přípravy [53].

4.2 Výroba scaffoldů s odezvou na magnetické pole

Na scaffoldy lze působit jak statickým magnetickým polem, tak i pulzním. K materiálům reagujícím na magnetické pole lze zařadit například různé modifikace polykaprolaktonu s přísadkou oxidů železa [54]. Ty reagují na pole s magnetickou indukcí okolo 25 mT a vedou například k aktivaci enzymů. Jako jedny z prvních scaffoldů tohoto typu byly připraveny kompozity hydroxyapatitu s kolagenem dopované oxidem železnato-železitým. Tyto materiály byly zvoleny vzhledem k jejich biokompatibilitě a možnosti využití růstu kostních buněk. Pro tkáňové inženýrství využívajících jako stimul magnetické pole jsou

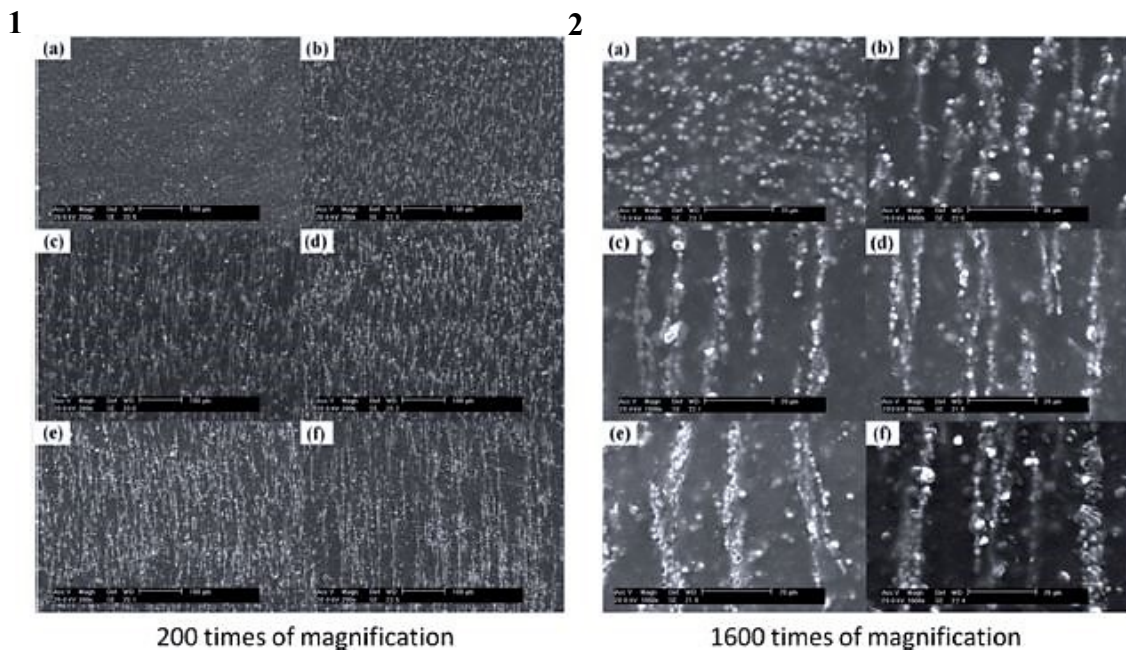
scaffolds schopné reagovat buď změnou vlastního vnitřního napětí, čímž stimulují růst buněk, nebo slouží k uvolňování bioaktivních látek pro růst buněk. Tyto systémy jsou připravovány pomocí 3D tisku [54]. Proces je ovlivněn zpracovatelskými podmínkami matrice. Hlavními faktory jsou právě teplota polymeru a viskozita ovlivněná plnivem. Při použití fotopolymerní pryskyřice jako matrice je vhodné zvolit stereolitografickou metodu 3D tisku s vytvrzováním pomocí laseru. U metod využívajících materiál ve formě prášku dochází k jeho tavení a následnému vytlačování pomocí trysky o specifickém průměru. Při těchto metodách se můžeme setkat s problémy stability průměru vytlačovaného filamentu, adheze materiálu s podkladem a mezi vrstvami materiálu nebo rozptylu tištěných vláken. Magnetické hydrogely se připravují například jako blendy, tedy mechanickým mícháním polymerního roztoku s magnetickými částicemi. V případě síťování polymeru může k tomuto kroku dojít již před mícháním nebo i v jeho průběhu. Metodou přípravy standardních polymerních výrobků, jakou je vstřikování, lze připravit i systémy plněné magnetickými částicemi, které splňují základní parametry scaffoldů, například pórovitost. Této houbovitě struktury může být dosaženo ovšem i pomocí rozpouštědla, které ve smíchaném blendu rozpustí pouze specifické části, v nichž vznikají po vymytí póry. Další možností je příprava *in-situ*, kdy jsou přimíchávány železnaté ionty do hydrogelu. Póry těchto systémů mívají průměry od 50 do 200 μm . Finálním krokem je promývání hydrogelu vodným roztokem hydroxidu amonného vedoucím ke vzniku oxidů železa. Tento proces je naznačen na Obr. 15 [55, 56].



Obr. 15 Schéma přípravy magnetického scaffoldu [55]

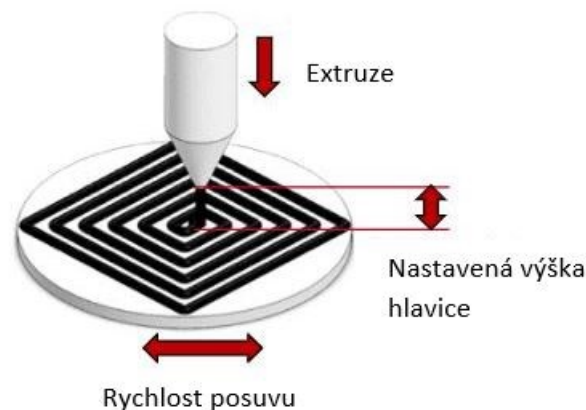
5 APLIKACE SCAFOLDŮ S ODEZVOU NA MAGNETICKÉ POLE PŘIPRAVENÝCH POMCÍ 3D TISKU

Současný stav poznání v oblasti tkáňového inženýrství je posouvám farmaceutickými společnostmi prostřednictvím finančních prostředků a vědeckých kapacit. Přípravy chytrých systémů schopných mechanické odezvy na vnější působící stimul vedou k dalšímu rozvoji této oblasti. Pomocí 3D tisku jsou připravovány specifičtější scaffoldy umožňující růst měkkých i tvrdých tkání. Kromě ovlivnění růstových faktorů buněk je systém scaffoldu schopen přispívat k regeneraci poškozených živých tkání. Změny struktury jsou způsobeny orientací částic plniva ve směru magnetického pole, jak můžeme vidět na Obr. 16, a vedou například v kombinaci s vhodnou biokompatibilní maticí k růstu kostních buněk nahrazujících defekty poškozených kostí [35, 57, 54].



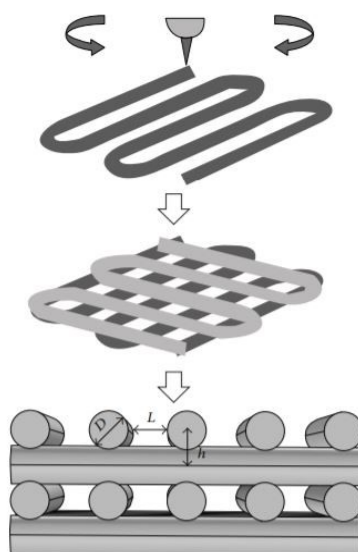
Obr. 16 SEM snímky vznikající řetězkové struktury při zvětšení 200x v části 1 a 1600x v části 2. V jednotlivých případech a) až f) je působeno na struktury magnetickým tokem. Na snímcích a) nepůsobí na strukturu žádné magnetické pole. Na dalších snímcích působí magnetický tok o velikostech b) 200 mT c) 400 mT d) 600 mT e) 800 mT a f) 1 000 mT. [35]

Extruze 3D tištěných vláken probíhá s depozicí různě orientovaných struktur v jednotlivých vrstvách. Model vrstvy může mít půdorys například mříže se střídáním směru vláken 0° a 90° . Tato struktura je naznačena na Obr. 17 [56, 58].



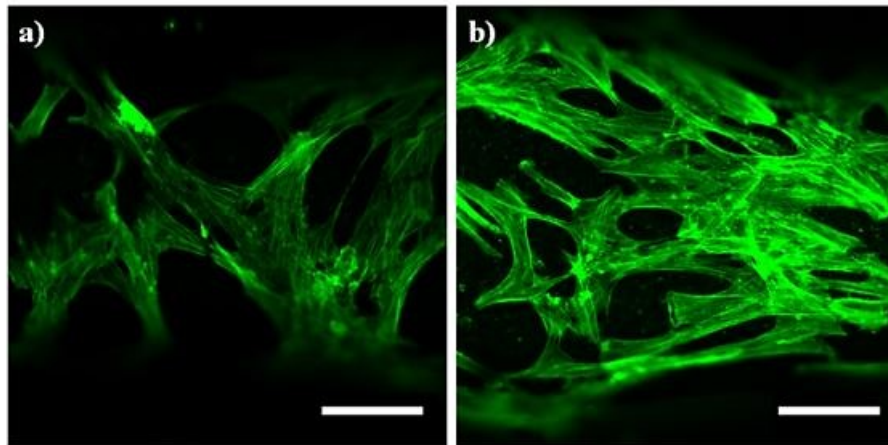
Obr. 17 Schéma tisku vrstvy s naznačenými parametry [38]

Pro růst buněk je jedním z důležitých parametrů scaffoldu specifický povrch pórů struktury. V případě dopování scaffoldu mezenchymálními kmenovými buňkami hraje právě plocha, se kterou reagují, významnou roli v jejich vývoji ke specifické tkáni určené pro růst krevních, kostních nebo dokonce neuronových částí. V návrhu scaffoldu je dále nutné kromě velikosti specifického povrchu zohlednit následnou adhezi a proliferaci aplikovaných buněk. Po jejich uchycení v systému scaffoldu je nutné zajistit vhodné živné prostředí, přísun kyslíku a přiměřenou teplotu. Obecně nejvíce používanými materiály sloužícími jako matrice jsou hydroxyapatit a kalcium fosfáty, z polymerních matric dále polykaprolakton, polyetylenglykol a složitější systémy jako kopolymery. Na Obr. 18 je naznačen 3D tisk polyetylenglykolu [13, 56, 58].



Obr. 18 Schéma tisku PEG scaffoldu [58]

Výsledný růst buněk můžeme sledovat na Obr. 19, kde 4 dny od aplikace buněk došlo k jejich nárůstu ve struktuře scaffoldu na snímku a) tvořeného poly(kaprolaktonem) a na snímku b) poly(kaprolaktonem) s železem dopovaným hydroxyapatitem. Na vzorky bylo působeno polem o intenzitě 30 mT s frekvencí 70 Hz po dobu 6 hodin každý den pozorování [59].



Obr. 19 Snímek z konfokálního mikroskopu růstu buněk po 4 dnech od aplikace. Měřítka odpovídá 100 μm . Na snímku a) struktura poly(kaprolaktonu) bez železa a na snímku b) poly(kaprolakton) s železem dopovaným hydroxyapatitem [59]

I. PRAKTICKÁ ČÁST

6 PŘIPRAVOVANÉ VZORKY

Zkoumané materiály bylo nutné nejprve připravit. Částice karbonylového železa (CI) byly smíchány s matricí blokového kopolymeru poly(styren)-*blok*-poly(ethylen-*stat*-butylen)-*blok*-poly(styren) (SEBS) v definovaných poměrech. Připraveny byly vzorky o plnění 0, 5, 10, 30 a 60 hmotnostních % (hm.%).

6.1 Použité materiály

Matrice je tvořena blokovým kopolymerem SEBS od společnosti (Sigma Aldrich, Velká Británie). Materiál se uchovává při pokojové teplotě ve formě prášku. Vybrané materiálové vlastnosti uváděné výrobcem jsou zmíněny v tabulce 1.

Tab. 1 Charakteristické vlastnosti kopolymeru SEBS

Materiálová vlastnost	Hodnota
Hmotnostně průměrná molekulová hmotnost M_w	$\sim 89\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Viskozita (ve 20% toluenu)	0,55 Pa.s
Hustota (25 °C)	$0,91\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Kopolymer byl plněn CI částicemi ve formě prášku. Konkrétně se jedná o pentakarbonyl železa s obsahem železa přes 97 % od firmy (BASF, Německo). V tabulce 2 jsou vypsány vybrané materiálové vlastnosti uváděné výrobcem.

Tab. 2 Charakteristické vlastnosti karbonylového železa

Materiálová vlastnost	Hodnota
Molekulová hmotnost	$55,85\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Hustota (25 °C)	$7,86\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Teplota tání	1535 °C
Průměrná velikost částic	$\sim 2,5\ \mu\text{m}$

6.2 Proces přípravy vzorků

Míchání matrice s karbonylovým železem probíhalo pomocí mikrohnětiče (Xplore MC15, Nizozemsko). Vzorky byly míchány po dobu 10 minut při teplotě 220 °C a 15 otáčkách za minutu.

Pro přípravu 5 vzorků o plnění 0, 5, 10, 30 a 60 hm.% byly vypočítány potřebné hmotnosti matrice a plniva na objem komory mikrohnětiče 15 ml. Jednotlivé hmotnosti přísadků matrice a plniva můžeme vidět v tabulce 3. Číslování vzorků 1 až 5 bylo pro jednotlivá plnění dodrženo po všechna následná měření.

Tab. 3 Hmotnostní složení připravovaných vzorků

Číslo vzorku	Obsah plnění polymeru [hm. %]	Hmotnost karbonylového železa [g]	Hmotnost polymeru [g]
1	0	0	13,5000
2	5	0,7062	13,4191
3	10	1,4811	13,3302
4	30	5,5147	12,8677
5	60	17,2785	11,5190

Pomocí mikrohnětiče byly vzorky připraveny do formy filamentů a následně vylisovány deskovým lisem při teplotě 220 °C po dobu 10 minut ve formě o rozměrech 120x120x0,3 mm. Z těchto připravených destiček bylo možné následně vyrážet tělíska vhodná pro následná testování specifických materiálových vlastností blíže popsanych v dalších kapitolách.

7 CHARAKTERIZACE VZORKŮ

Zkoumány byly změny chování termoplastického elastomeru a jeho kompozitů v závislosti na působícím mechanickém namáhání, teplotě a velikosti magnetického pole.

7.1 Diferenciální snímací kalorimetrie

Základní charakteristiky použitého blokového kopolymeru a jeho jednotlivých složek byly získány pomocí měření diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) zkoumané na zařízení DSC STAR Systém od společnosti (Metler Toledo, Švýcarsko).

Navážky pro jednotlivá měření můžeme vidět v tabulce 4. Vzorky byly měřeny v atmosféře dusíku v teplotním rozsahu od $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ při teplotním kroku $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Křivky v této teplotní oblasti byly blíže vyhodnoceny pomocí příslušného softwaru zařízení DSC STAR.

Tab. 4 Tabulka hmotností vzorků pro DSC

Vzorek číslo	Navážka [mg]
1	4,40
2	5,08
3	4,55
4	4,74
5	5,36

7.2 Reologické vlastnosti

Měření reologických vlastností bylo provedeno pomocí rotačního reometru v oscilačním režimu. Zde bylo zkoumáno chování vzorků při namáhání simulující zpracovatelské podmínky. Z tohoto měření bylo následně možné vyhodnotit tokové chování materiálů, změny elastického a ztrátového modulu a sledovat změnu komplexní viskozity s rostoucí deformací a frekvencí. Měření probíhalo na zařízení (Anton-Paar MCR 502, Rakousko).

7.2.1 Hodnocení reologických vlastností v oscilačním režimu

Z vylisované desky byly pro měření na reometru vyraženy kulaté vzorky o průměru 25 mm odpovídající měřicí sondě PP25. Sonda se vzorkem byla umístěna v teplotní cele. Reologické vlastnosti byly následně měřeny při teplotách $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $220\text{ }^{\circ}\text{C}$

a 240 °C. Pro každou teplotu byla změřena závislost změny elastického a ztrátového modulu na deformaci a na frekvenci.

7.2.2 Hodnocení viskoelastických vlastností v magnetickém poli

Pro měření v magnetickém poli byla oproti teplotní cele použita magnetická. Měření probíhalo při pokojové teplotě 25 °C. Vyraženy byly vzorky o průměru 20 mm pro měřicí sondu PP20/MRD/TI. Do magnetické cely byl při měření přiváděn proud indukující magnetické pole v rozsahu 0, 1, 2, 3 a 5 A, který odpovídal hodnotám v tabulce 5. Zkoumány byly opět závislosti elastického a ztrátového modulu na deformaci, frekvenci a smykovém napětí.

Tab. 5 Hodnoty intenzity magnetického pole indukované přiváděným proudem

Proud [A]	Intenzita magnetického pole [kA/m]
0	0
1	290
2	580
3	870
5	1450

7.3 Dynamická mechanická analýza

Odezva připravených vzorků na deformaci v širokém teplotním rozsahu byla zkoumána pomocí dynamické mechanické analýzy (DMA). Vlastnosti byly měřeny na zařízení DMA 1 od společnosti (Metler Toledo, Švýcarsko). Průběh reakce materiálu na mechanickou deformaci byl zaznamenáván od teploty - 150 °C do 25 °C. Oblast lineární viskoelastivity byla měřena při teplotě -150°C a 25°C v rozsahu deformací 0,01 μm až 250 μm. Pro frekvenční měření 0,5 Hz, 1 Hz, 2,5 Hz a 5 Hz, byla vybrána deformace 7 μm a měřena v rozsahu teplot od -150°C až po 25°C. Výsledkem měření byla závislost elastického modulu a ztrátového faktoru $\tan \delta$ na teplotě (Obrázky 24 a 25).

7.4 Optická a snímací elektronová mikroskopie

Po získání materiálových charakteristik byl proveden z připravených vzorků 3D tisk scaffoldů o specifických rozměrech. Tyto scaffoldy byly zkoumány pomocí elektronové

mikroskopie. Pozorování probíhalo v režimu sekundárních elektronů (SE), zpětně odražených elektronů (BSE) a rentgenově disperzní spektroskopie EDX odezvy materiálu pro určení prvkové analýzy vzorku. Před samotným snímáním byly vzorky pokoveny v naprašovači po dobu 90 sekund pomocí kombinace platiny a zlata. Následně byly vzorky vloženy do zařízení Nova NanoSEM 450 od firmy (Tescan, Česká republika), ve kterém probíhalo snímání ve všech zmíněných režimech.

7.5 Biokompatibilita scaffoldů

Biokompatibilita scaffoldů byla ověřena pomocí testu cytotoxicity. Scaffoldy byly uloženy v extraktu při teplotě 37 °C v prostředí se zvýšenou vlhkostí po dobu 24 hodin. Vyhodnocení životaschopnosti buněk na scaffoldech bylo provedeno pomocí spektrofotometrie. Absorbance byla měřena při vlnové délce 570 nm s referenční vlnovou délkou 690 nm. Výsledné množství životaschopných buněk bylo procentuálně srovnáno vzhledem k médiu bez vloženého scaffoldu. Následně byly vzorky podrobeny testu proliferace buněk. Scaffoldy byly nejprve ošetřeny 4% formaldehydem (Penta, Česká republika) po dobu 15 minut, poté byly vzorky promývány 0,5% Triton X-100 (Sigma-Aldrich, USA) po dobu 5 minut. Dále došlo k promývání pomocí fosfátovým pufrům (Invitrogen, USA). Posledním krokem před uložením bylo obarvení struktur pomocí látky Hoechst 33258. Vzorky byly naloženy na 30 minut v ethanolu a poté došlo k aplikaci buněk na jejich povrch. Po 96 hodinách byly pořízeny snímky kontrastním mikroskopem Olympus IX 81. Tyto snímky můžeme vidět na obrázcích 61 až 65.

8 3D TISK PŘIPRAVENÝCH VZORKŮ

8.1 Použitá 3D tiskárna

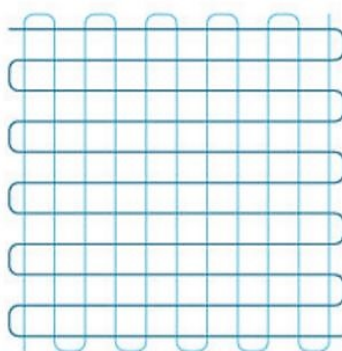
Z připravených vzorků o různém plnění byly tisknuty scaffoldy pomocí zařízení BioX od společnosti (Cellink, USA). Tisk probíhal s instalovanou termoplastickou hlavicí, kdy materiál byl nastříhán na dostatečně malé části vsypané následně do tiskového zásobníku. Uvnitř něho byl materiál přitlačen pístem, na který během tisku vyvíjel tlak stlačený vzduch.

8.2 Parametry tisku

V průběhu optimalizace tiskového procesu byla zvolena jako nejvhodnější trysková hlavička o průměru 0,8 mm. Menší průměry nebylo možné tisknout z důvodu vysoké viskozity připravených materiálů. Hlavička byla vyhřívána na 220 °C, tisková podložka na 65 °C a přítlak vzduchu byl nastaven na 450 kPa. Rychlost posuvu trysky byla 4 m.s⁻¹.

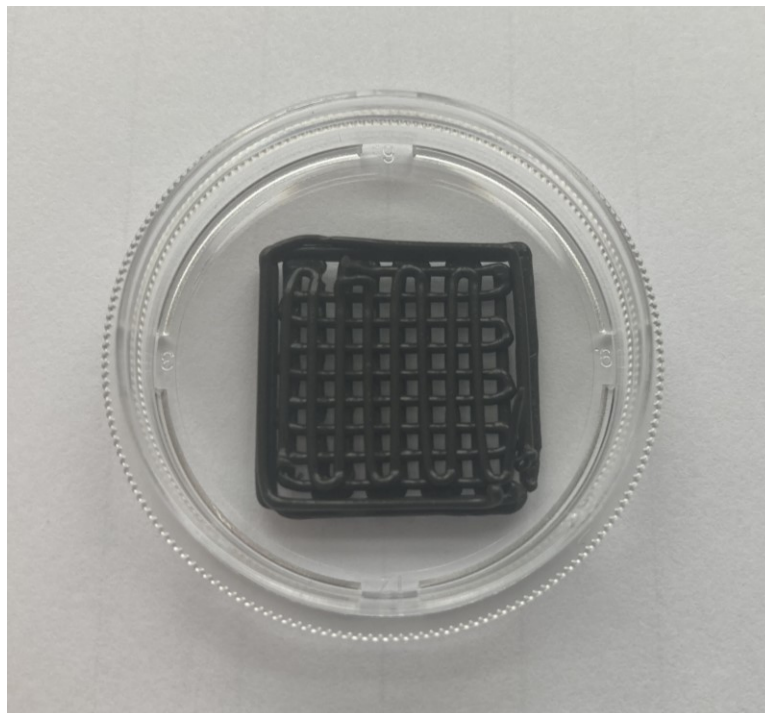
8.3 Připravené scaffoldy

Navržený mřížkový scaffold měl rozměry 20x20x3 mm s procentuálním vnitřním zahuštěním sítě mřížky 35 %. Model Rectilinear tiskl v každé vrstvě nepřerušným tahem. Pohyb trysky je znázorněn na Obr. 20.



Obr. 20 Tištěný Rectilinear model scaffoldu

Výsledný příklad tištěného vzorku je zobrazen na Obr. 21. Vzorky byly tisknuty do Petriho misek s upraveným vnitřním povrchem pro následné biologické ověřování.



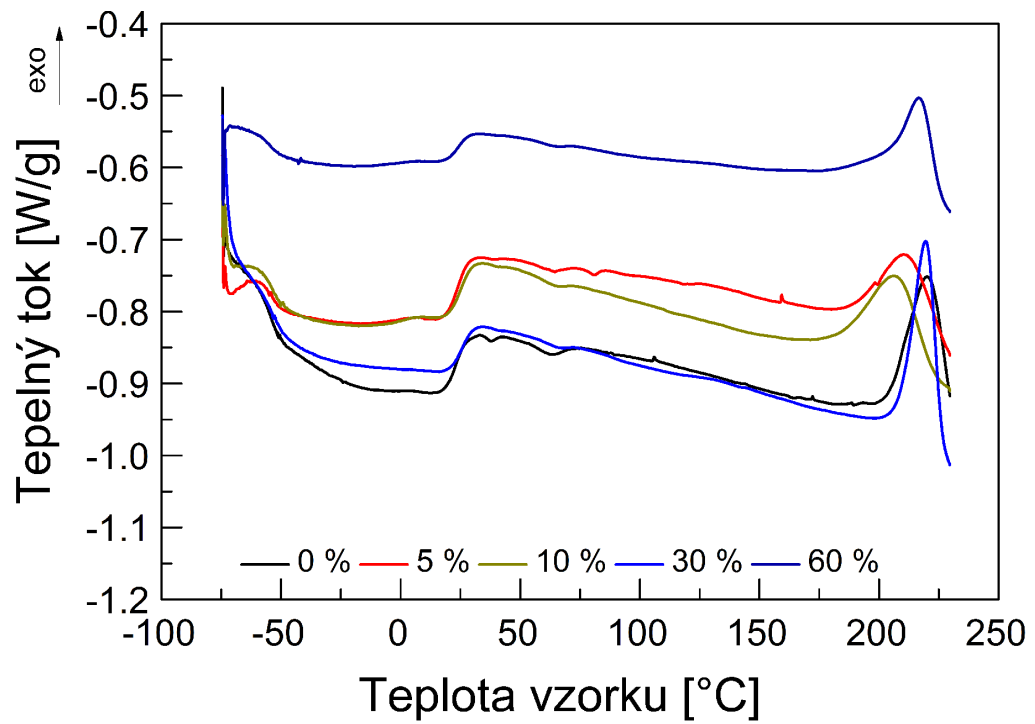
Obr. 21 Příklad tištěného vzorku (5 hm.% plnění)

9 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A JEJICH DISKUZE

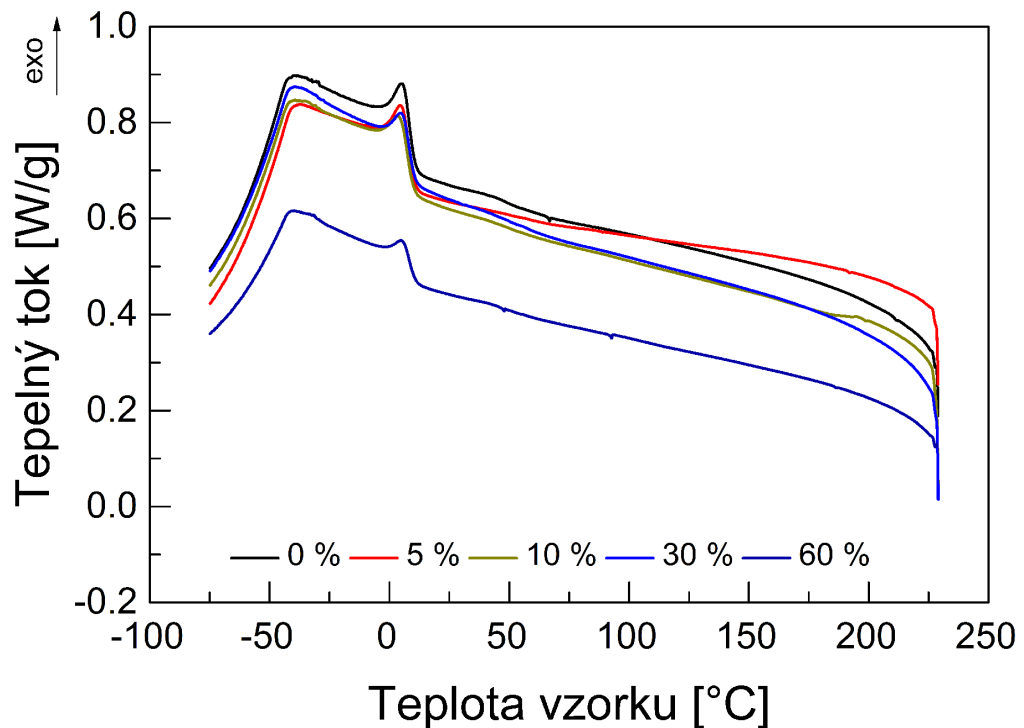
9.1 Charakterizace kompozitů

9.1.1 Diferenciální snímací kalorimetrie

Získané křivky prvního ohřevu na Obr. 22 ukazují, že připravený vzorek neplněného SEBS materiálu dosahoval při teplotách okolo $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ významného poklesu tepelného toku, což je projev fázového přechodu související s teplotou skelného přechodu (T_g). Tyto přechody se dále objevují i při procesu chlazení na Obr. 23. Vyhodnocení křivek bylo následně shrnuto do tabulky 6, ze které lze posuzovat vliv plnění částicemi CI na kalorimetrické veličiny materiálu SEBS a jeho kompozitů. Se zvyšujícím se obsahem plnění docházelo k posuvu píku T_g etylen-butylenové fáze systému k vyšším teplotám. kdy čistý materiál SEBS vykazoval $-54,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a s nejvyšším plněním $-50,3\text{ }^{\circ}\text{C}$. což může být způsobeno právě vyšším množstvím plniva, které omezuje pohyb polymerních řetězců. Další význačnou teplotní oblastí je změna tepelného toku v místech okolo $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, kde dochází k změnám styrenových bloků spojených s T_g . V důsledku změny plnění došlo k posuvu spolu se zvyšujícím se obsahem částic CI k vyšším teplotám. Zde je trend obecně nižší a dá se říci, že plnivo primárně ovlivňuje spíše T_g etylen-butylenu. Dalším významných fázovým přechodem je endotermní pík při teplotě $28\text{-}31\text{ }^{\circ}\text{C}$ v závislosti na množství plniva. Tento fázový přechod souvisí s táním etylen-butylenové krystalické fáze, podobně jako v případě publikace Karode et. al. [60]. Zde nebyl pozorován významný vliv množství plniva a ani logický trend, hodnoty se zde mění spíše nahodile. Poslední endotermní pík kolem $220\text{ }^{\circ}\text{C}$, souvisí pravděpodobně s degradací materiálu. Tyto hodnoty nebyly v tabulce 6 vyhodnocovány, protože výška píku významně souvisí s množstvím plniva a tedy materiálu, který může degradovat. Posun píku degradace do vyšších teplot je zjevné pro vzorek $30\text{ hm.}\%$ a $60\text{ hm.}\%$ naproti tomu vzorky $5\text{ hm.}\%$ a $10\text{ hm.}\%$ tento pík posouvají do nižších teplot.



Obr. 22 DSC křivky závislosti tepelného toku na teplotě vzorků při prvním ohřevu



Obr. 23 DSC křivky závislosti tepelného toku na teplotě vzorků při prvním chlazení

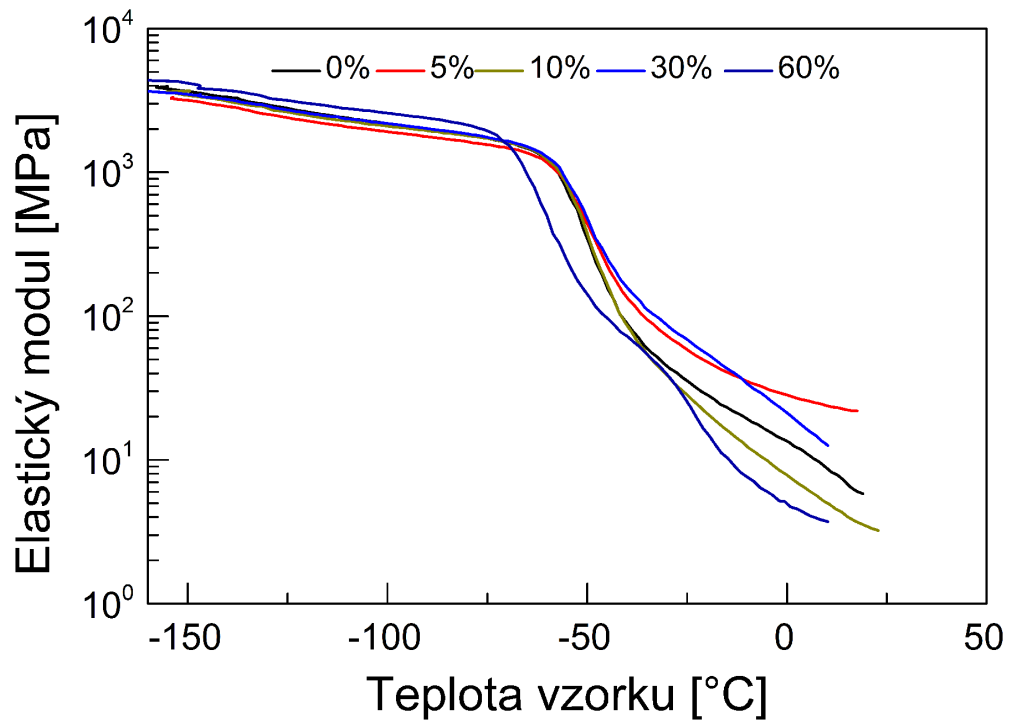
Tab. 6 Vyhodnocené specifické teploty a energie DSC měření

Vzorek	1. ohřev (blok ethylen- butylen)		1. ohřev (blok styren)		1. ohřev		1. chlazení	
	T _g [°C]	ΔC _p [J.g ⁻¹ .°C ⁻¹]	T _g [°C]	ΔC _p [J.g ⁻¹ .°C ⁻¹]	T _m [°C]	ΔH [W.°C.g ⁻¹]	T _c [°C]	ΔH [W.°C.g ⁻¹]
0%	-54	0,414	60,2	0,078	28,5	0,52	5,6	-1,23
5%	-53,7	0,281	64,1	0,003	27,9	0,2	5,1	-0,93
10%	-52,3	0,369	63,9	0,068	30,8	0,52	4,2	-1,14
30%	-47,9	0,447	63,7	0,079	31,3	0,43	5,4	-0,95
60%	-50,8	0,186	61,8	0,059	29,8	0,31	5,2	-0,65

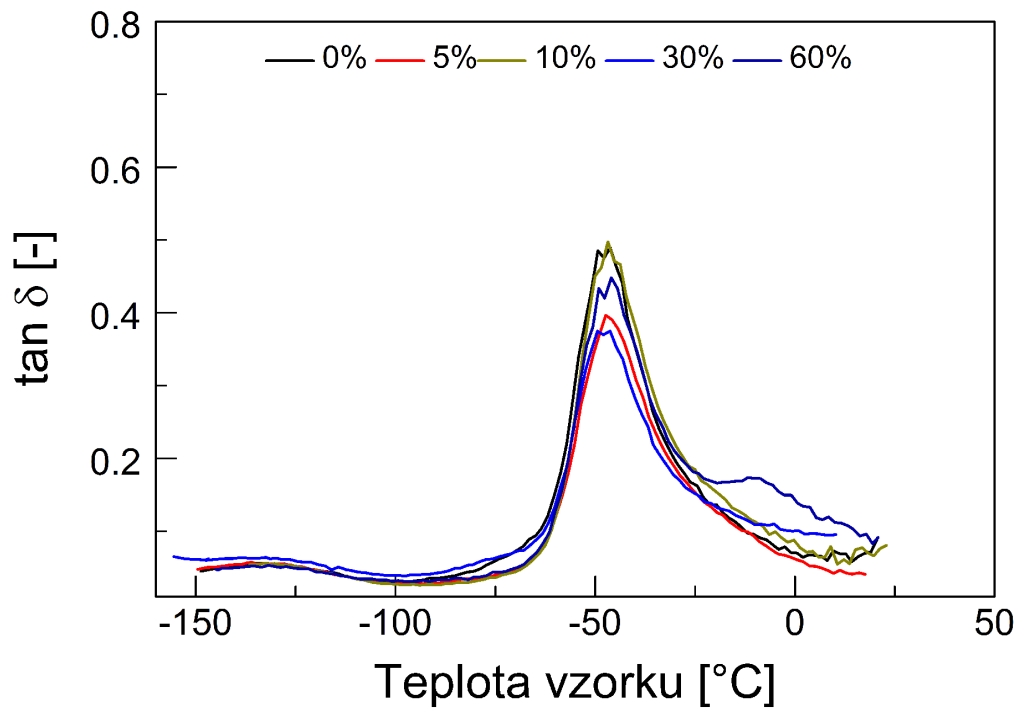
9.1.2 Dynamická mechanická analýza

Viskoelastické vlastnosti připravených kompozitů byly zkoumány pomocí dynamické mechanické analýzy. Na Obr. 24 jsou zobrazeny křivky závislosti elastického modulu na teplotě vzorku pro různá plnění CI částicemi. Jak lze vidět hodnoty elastických modulů jednotlivých vzorků se výrazně nemění v oblasti od -150 °C do -75 °C. Důsledkem zvyšujícího se obsahu plniva CI dochází k významným rozdílům až v oblasti T_g etylenbutylenové fáze. Všechny vzorky mají počátek poklesu přibližně stejný s výjimkou vzorku s 60 % CI částic, kdy je pokles posunutý k nižším teplotám asi o 15 °C pravděpodobně v důsledku možných lokálních nehomogenit souvisejících s vyšším množstvím částic. V případě posunu samotného T_g, odečítaného z inflexního bodu poklesu z Obr. 24, jsou všechny vzorky přibližně kolem -50 °C, což je obvyklé pro hodnotu T_g materiálu SEBS publikováno Lai a kol. [61]. Nicméně u vzorku s 60 % je tento pokles v širším rozsahu teplot a T_g se jednoznačně odečíst nedá. S ohledem na skutečnost, že měření probíhalo v tahovém režimu jsou již mechanické vlastnosti vzorku nad 0 °C natolik nízké, že odezva zařízení při dané deformaci není dostatečná pro správné měření. Na Obr. 25 je zobrazena závislost ztrátového faktoru tan δ na teplotě vzorku, kde jsou jasně čitelné dva píky odpovídající skleným přechodům pro všechna plnění. První pík je v oblasti teplot okolo -130 °C. Druhý pík, který se nachází okolo -50 °C, odpovídá již zjištěné oblasti T_g fáze etylenbutylen a více méně souhlasí s výsledky z měření DSC. Zde je opět vidět fenomén

již špatné odezvy materiálu během měření na 0 °C, což znemožnilo hodnocení při vyšších teplotách.



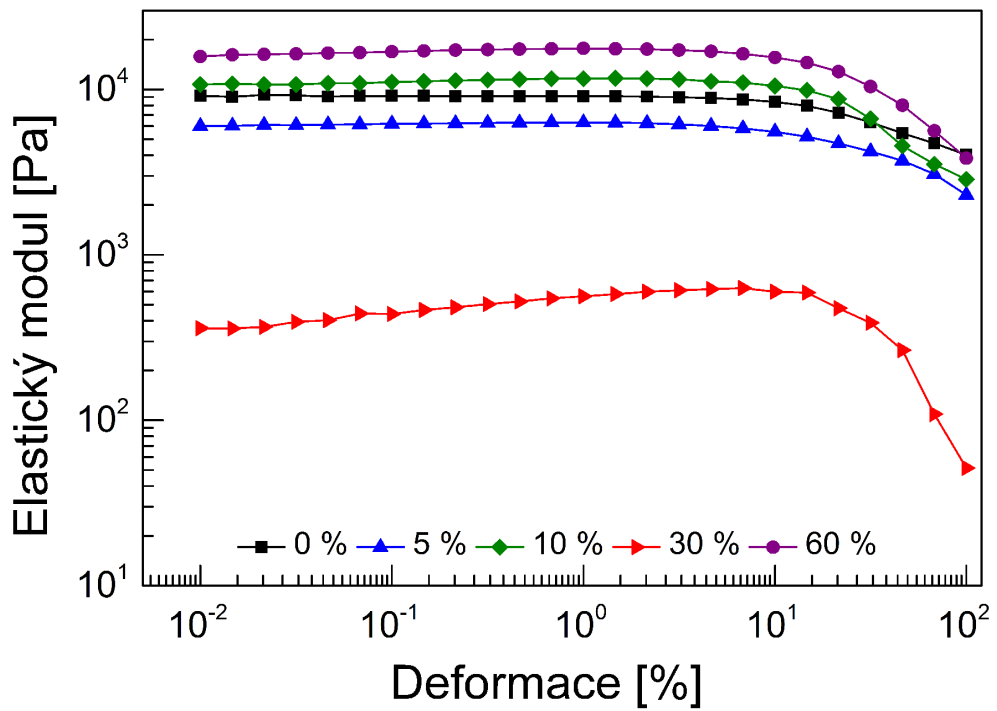
Obr. 24 Graf závislosti elastického modulu na teplotě vzorku při frekvenci deformace 1 Hz



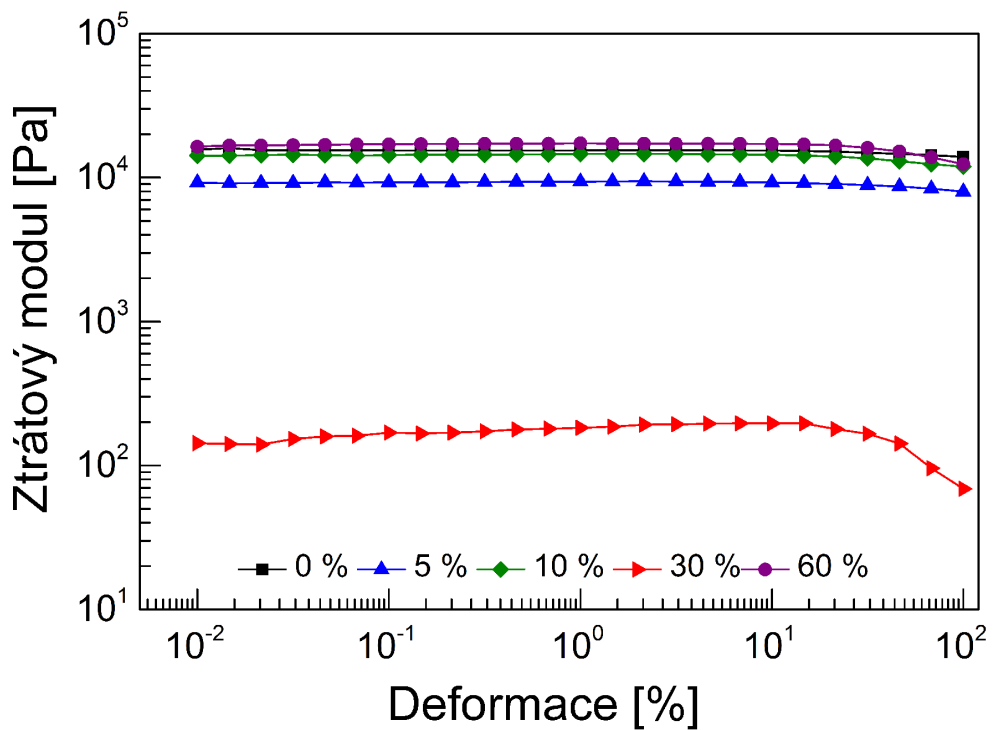
Obr. 25 Graf závislosti ztrátového faktoru na teplotě vzorku při frekvenci deformace 1 Hz

9.1.3 Reologická měření

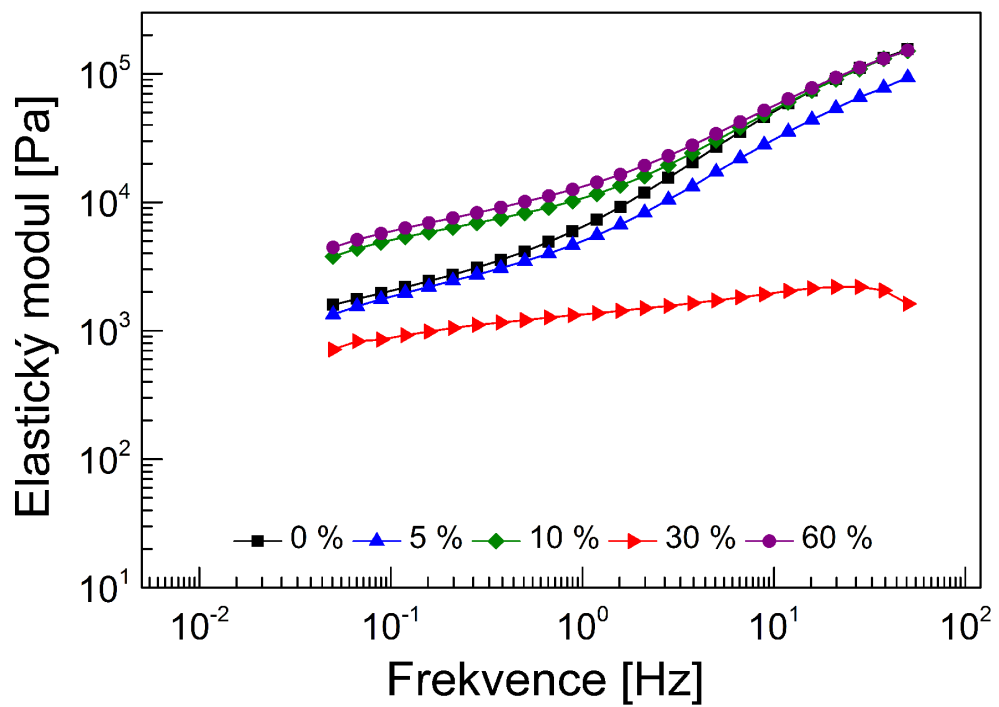
Charakterizace viskoelastických vlastností neplněného SEBS materiálů a jeho kompozitů s CI částicemi byla provedena při různých teplotách 180 °C, 200 °C, 220 °C a 240 °C. Pro posouzení vhodnosti 3D tisku byla nakonec prezentována pouze teplota 220 °C. U nižších teplot byly hodnoty viskoelastických modulů a komplexní viskozity velmi vysoké, a naopak při teplotě 240 °C, již docházelo k značné degradaci vzorku vlivem vysoké teploty. Teplota 220 °C byla navíc vybrána jako nejvýhodnější pro míchání kompozitů s různým plněním CI částic a také nakonec nejvhodnější pro samotnou technologii 3D tisku. Na Obr. 26 lze pozorovat oblast lineární viskoelasticity až do 10 % deformace, jelikož hodnota elastického modulu je více méně nezávislá na hodnotě deformace. Všechny vzorky vykazují velmi podobný trend. Jediný vzorek s 30 % CI částic vykazoval významně jiné vlastnosti, pravděpodobně z důvodu degradace materiálu vlivem vysoké teploty. S rostoucím zastoupením CI částic obecně elastický modul roste s výjimkou vzorku 5 % a je nejvyšší pro vzorek 60 %. Ztrátový modul na Obr. 27 v trendu odpovídá hodnotám jeho elastickému ekvivalentu. Z frekvenční závislosti měřené v oblasti lineární viskoelasticity je patrné, že elastický modul (Obr. 28) a ztrátový modul (Obr. 29) obecně rostou s množstvím CI částic a v trendu odpovídají hodnotám naměřených v deformačním režimu. Vzorky obecně vykazují závislost na frekvenci což je pro polymerní taveniny termoplastických elastomerů a jejich kompozitů obvyklé [46]. Zde vzorek 30 % vykazuje minimální závislost na frekvenci což souvisí s tím, že SEBS materiál, jednak degraduje, případně sítuje což vede k významně odlišnému reologickému chování. Nakonec je na Obr. 30 zobrazena komplexní viskozita se zvyšující se frekvencí pro všechna plnění. Všechny vzorky vykazují obvyklé pseudoplastické chování, kdy viskozita s frekvencí klesá, což je vhodné pro tento typ materiálů z pohledu 3D tisku. Trend odpovídá předešlým výsledkům a opět je vzorek s 30 % CI částic významně jiný pravděpodobně z důvodu degradace a případného sítování.



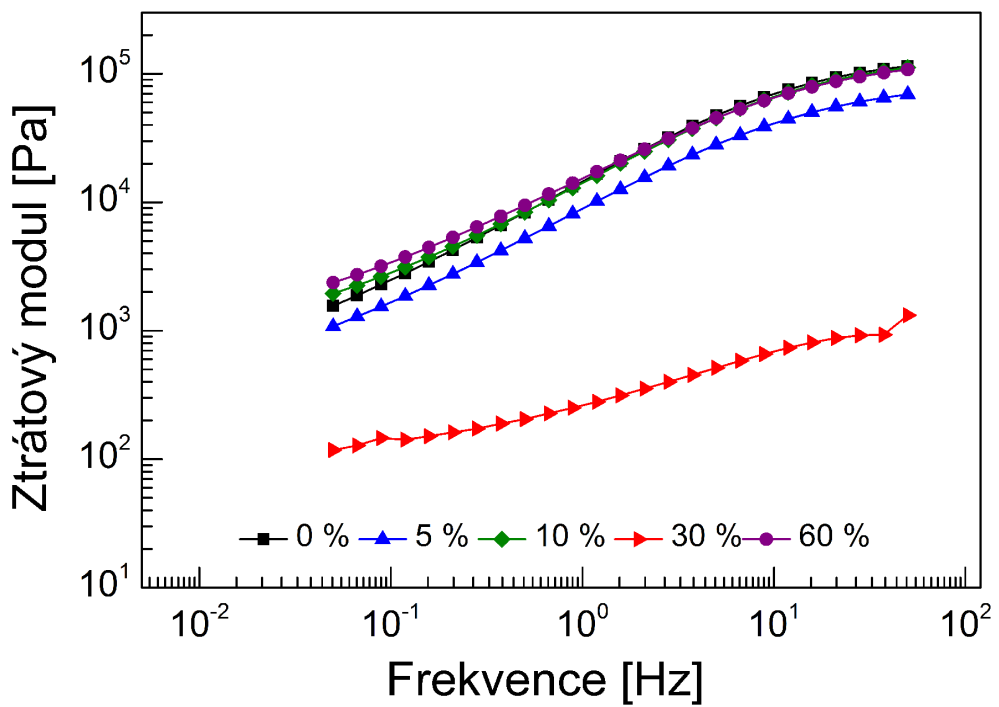
Obr. 26 Graf závislosti elastického modulu na deformaci při teplotě 220 °C



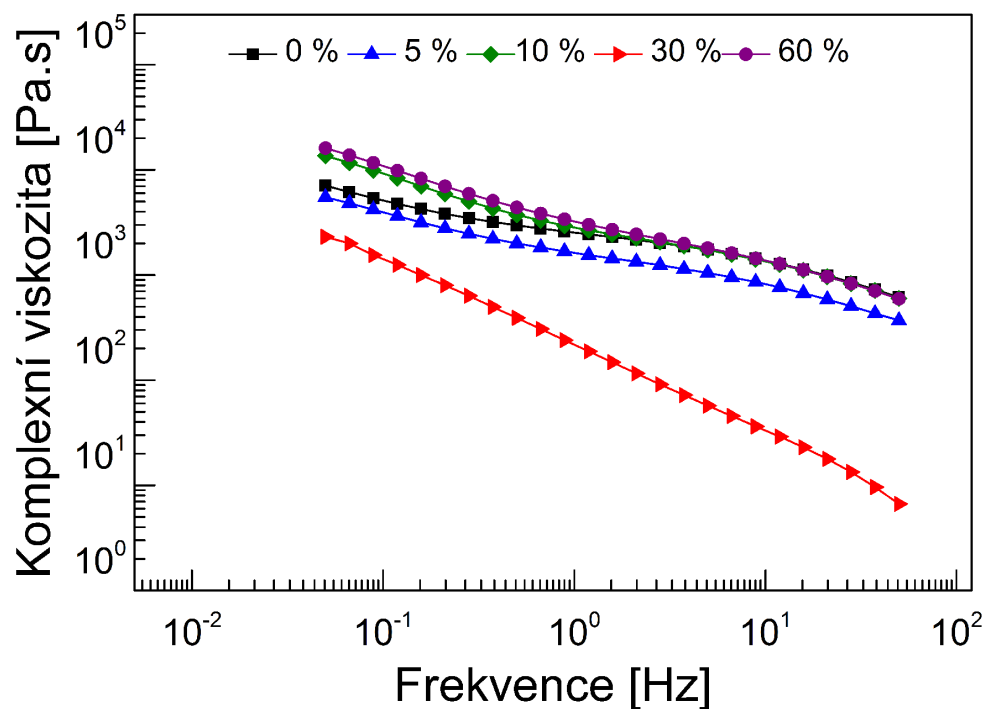
Obr. 27 Graf závislosti ztrátového modulu na deformaci při teplotě 220 °C



Obr. 28 Graf závislosti elastického modulu na frekvenci při teplotě 220 °C



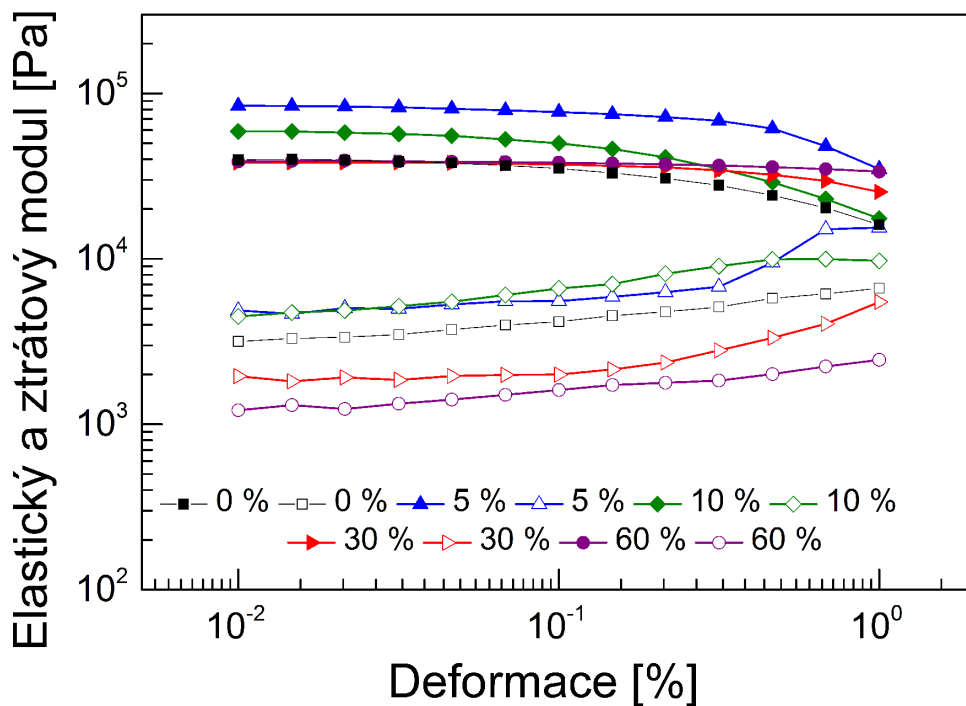
Obr. 29 Graf závislosti ztrátového modulu na frekvenci při teplotě 220 °C



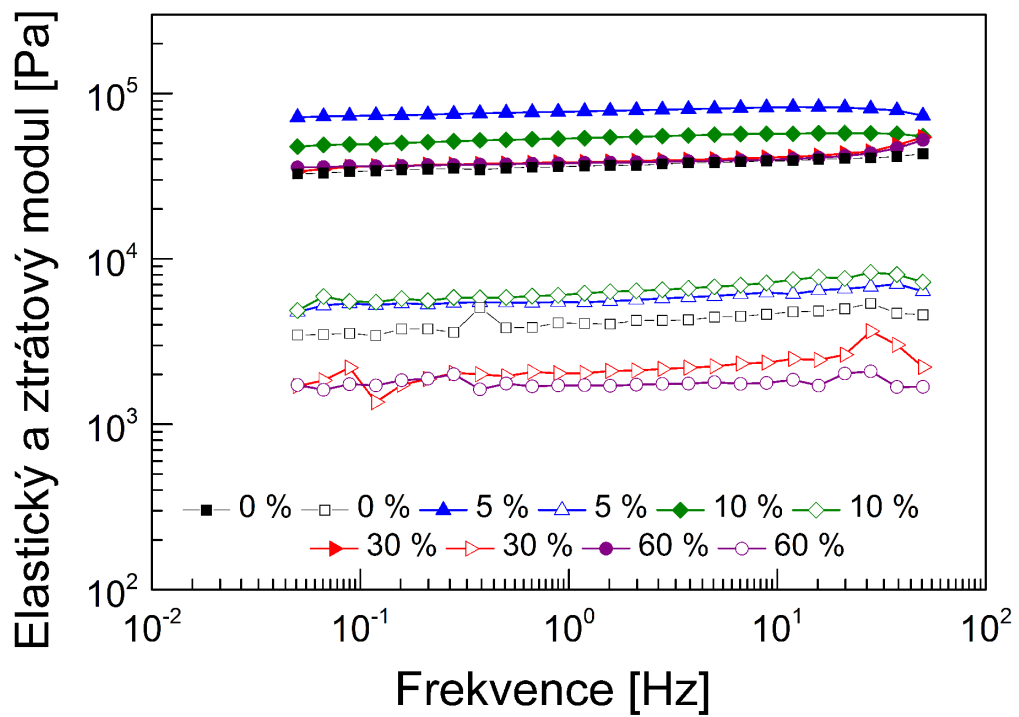
Obr. 30 Graf závislosti viskozity na frekvenci při teplotě 220 °C

Zamíchané kompozity obsahující různé množství CI částic byly hodnoceny na Obr. 31 a Obr. 32 při pokojové teplotě v magnetickém poli o intenzitě 870 kA/m. Pro vyhodnocení byla vybrána tato hodnota magnetického pole z důvodu nepřehlednějšího chování. Nicméně trend byl pro všechny měření stejný, pouze absolutní hodnoty se měnily. Zde je patrné, že největší změna elastického modulu byla naměřena pro vzorek 5 % a 10 % ostatní vzorky 30 % a 60 % se od neplněné SEBS matrice lišily zanedbatelně a minimální rozdíl byl vidět u deformací nad 0,1 %. Naopak ztrátový modul se významně měnil, když byl nejnižší pro vzorky 30 % a 60 %. Ze závislosti viskoelastických modulů na frekvenci při stejných podmínkách je zjevný obdobný trend jako při závislosti na deformaci. Vzorky jsou na frekvenci nezávislé a nejvyšší hodnota elastického modulu je opět pro vzorek 5 %. Trend je podobný jako u Obr. 32. Zde se by se dalo očekávat, že nejvyšší hodnoty elastického modulu budou právě pro vzorek 60 %, tak jak je v literatuře běžné [62]. Zde lze očekávat, že z důvodu poměrně vysoké teploty během zpracování a tuhosti taveniny, došlo k výrazné degradaci vzorků a tím pádem není možné jejich chování na rotačním reometru objektivně zhodnotit. Na následujícím Obr. 33 vidíme periodickou odezvu materiálů na magnetické pole střídající intenzitu 0 kA/m a 1 450 kA/m. V tomto případě se opět projevuje degradace materiálu nicméně je patrné, že vzorek 30 % a 60 % měl

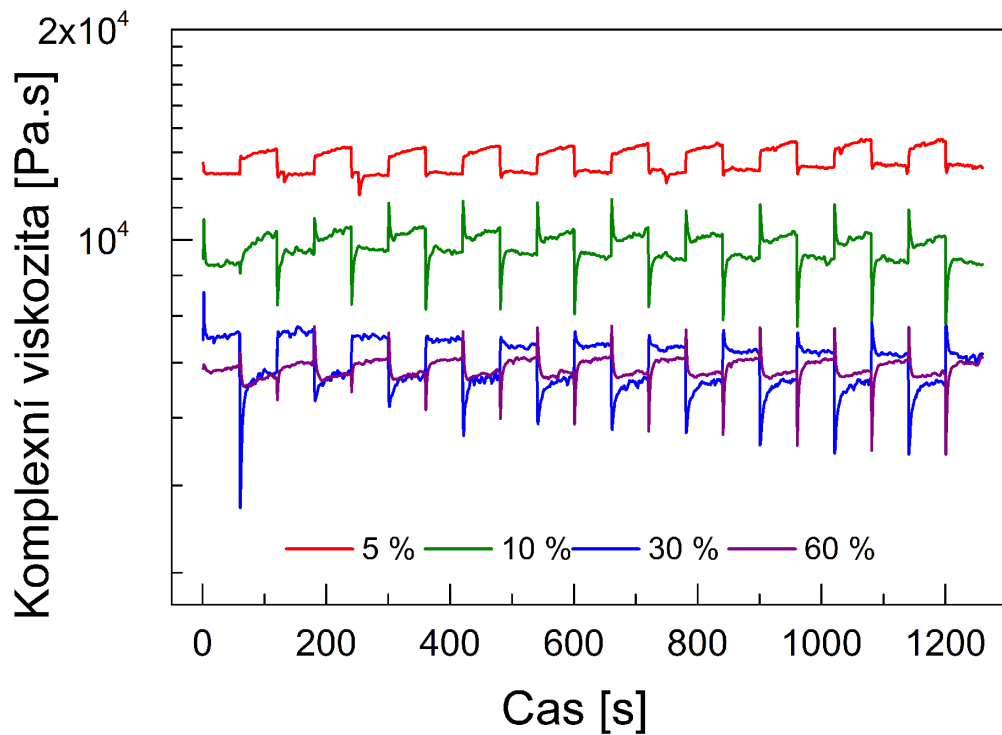
negativní odezvu, co znamená, že hodnota komplexní viskozity klesala při zapnutí magnetického pole, naproti tomu vzorky 5 % a 10 % vykazovaly opačný trend. Zde se dá pouze spekulovat o tom, zda rotační reometr s magnetoreologickou celou je vhodným systémem pro hodnocení odezvy chování v magnetickém poli, jelikož se obvykle pro termoplastické elastomery a elastomery obecně používá. Pro náš systém vykazoval různé výsledky, které s množstvím CI částic nekorespondovalo.



Obr. 31 Graf závislosti elastického a ztrátového modulu na deformaci v magnetickém poli o intenzitě 870 kA/m. Elastický modul je znázorněn plnými symboly a ztrátový modul prázdnými symboly.



Obr. 32 Graf závislosti elastického a ztrátového modulu na frekvenci v magnetickém poli o intenzitě 870 kA/m. Elastický modul je znázorněn plnými symboly a ztrátový modul prázdnými symboly.

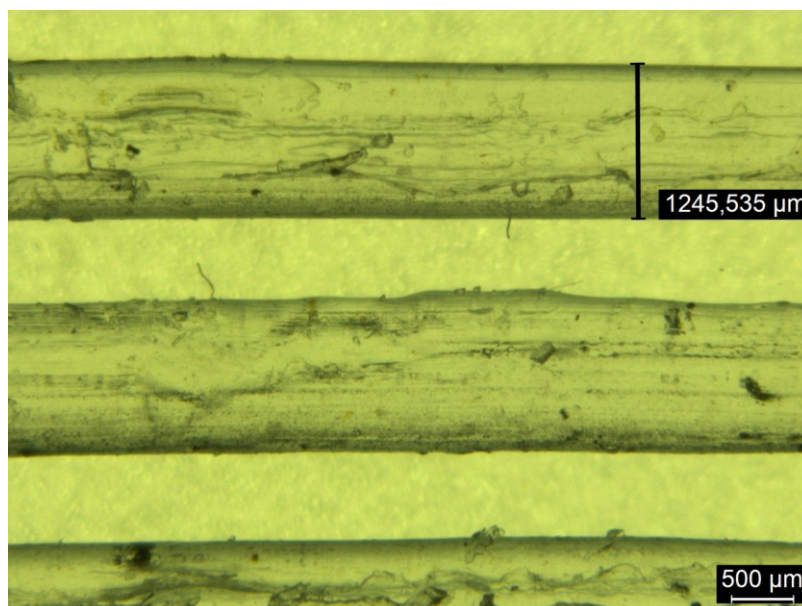


Obr. 33 Graf závislosti komplexní viskozity na čase při periodické změně působícího magnetického pole 0 kA/m a 1 450 kA/m

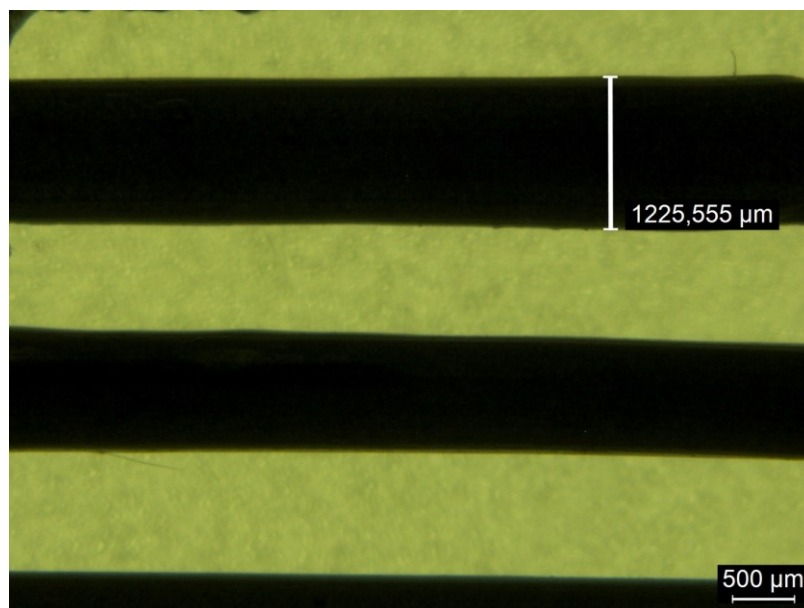
9.2 Charakterizace scaffoldů

9.2.1 Optická analýza vláken

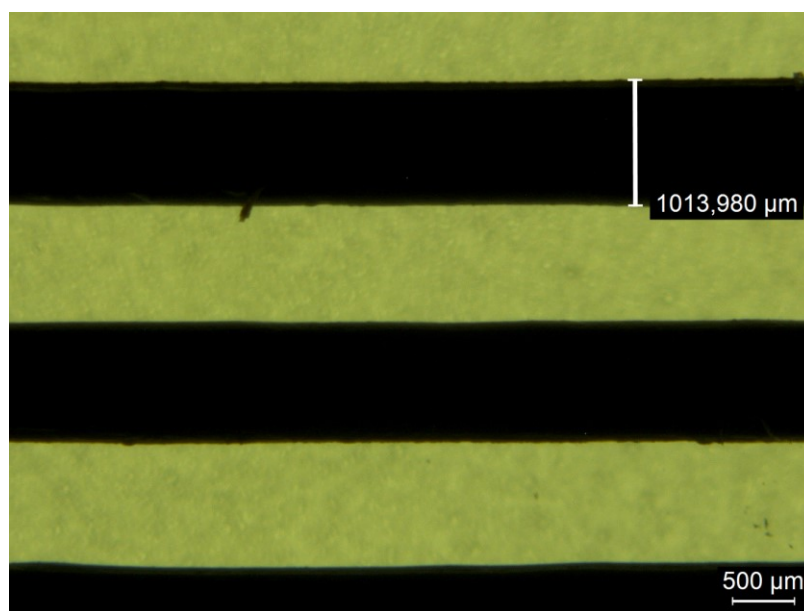
Pomocí optického mikroskopu Leica byly nasnímány jednovrstvé vzorky připravené za stejných podmínek, za kterých byly tisknuty celé scaffoldy. Tyto snímky (Obr. 34-38) byly následně podrobeny obrazové analýze pro porovnání průměrů tištěných vláken jednotlivých vzorků. Tisk probíhal přes trysku o průměru 800 μm , při teplotě 220 $^{\circ}\text{C}$, tlaku 450 kPa a rychlosti posuvu hlavičky 4 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Výsledky z tohoto hodnocení jsou shrnuty v tabulce 7 a průměry jsou naměřeny v několika náhodných místech u všech vzorků. Můžeme zde vidět, že se zvyšujícím se obsahem CI částic průměr tištěného vlákna klesal, nicméně pro vzorek 60 % byl mírně zvýšen.



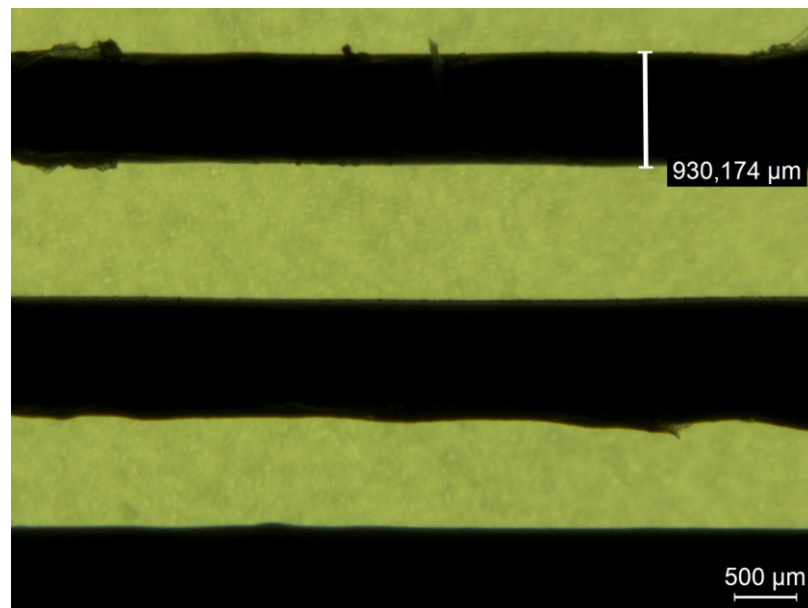
Obr. 34 Snímek optickým mikroskopem vzorku s 0 % plnění



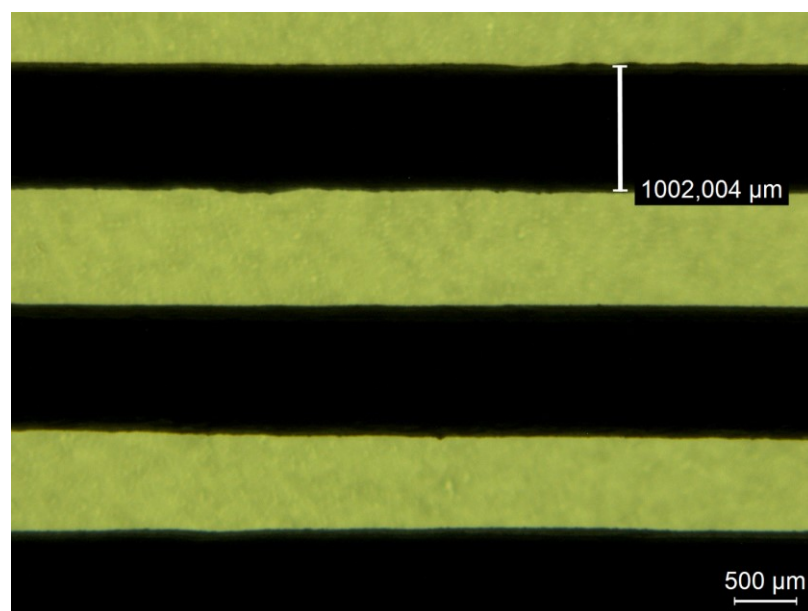
Obr. 35 Snímek optickým mikroskopem vzorku s 5 % plnění



Obr. 36 Snímek optickým mikroskopem vzorku s 10 % plnění



Obr. 37 Snímek optickým mikroskopem vzorku s 30 % plnění



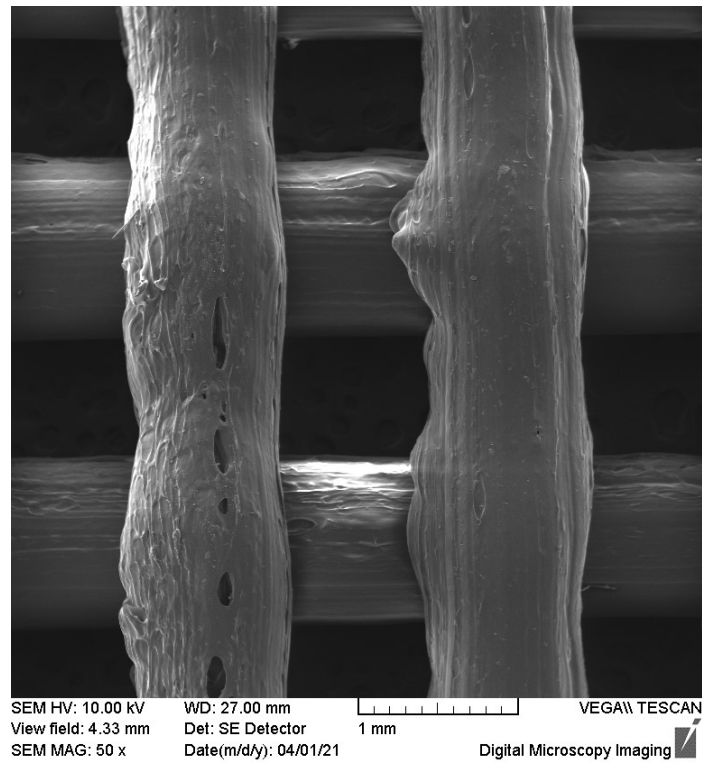
Obr. 38 Snímek optickým mikroskopem vzorku s 60 % plnění

Tab. 7 Porovnání průměrů tištěných vláken

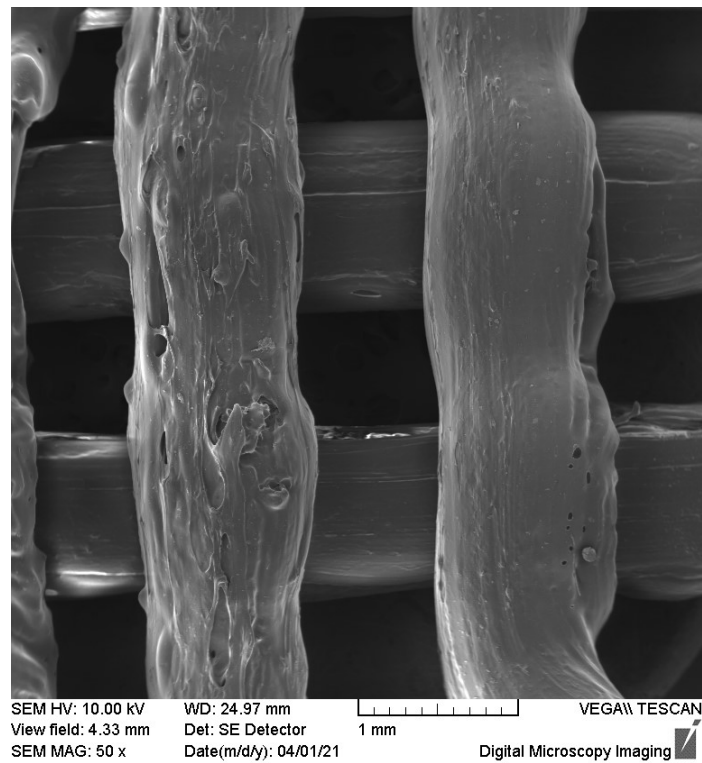
Obsah plnění [hm.%]	0	5	10	30	60
Naměřené průměry vláken [μm]	1225,635	1225,556	1013,98	930,174	1002,004
	1265,494	1189,627	1002,004	902,231	1037,932
	1245,535	970,093	986,036	942,192	1053,900
	1233,591	934,125	982,044	954,301	1017,995
	1249,558	1185,689	990,092	894,354	1010,012
Průměr	1244	1101	995	925	1025
Odchylka	7	62	6	12	10

9.2.2 Snímací elektronová mikroskopie

Na Obr. 39 až 47 vidíme snímky vzorků v režimech sekundárních elektronů (SE) a zpětně odražených elektronů (BSE), ze kterých můžeme blíže porovnat strukturu tištěných scaffoldů. Již snímky vzorku s obsahem CI částic 0 % se od ostatních výrazně liší. Je vidět velice nestabilní průměr vlákna s vlnitým průběhem. Tento jev se potlačil se zvyšujícím se obsahem plnění. Na obrázku 40 se vliv plnění výrazně neprojevil a stále docházelo k velkému rozdílu průměru vláken. Na obrázku 42 vzorku 10 % už došlo k menším výchylkám průměru vlákna, avšak stále jsou patrné defekty povrchu. Vzorky 4 a 5, tedy 30 % a 60 % CI částic, na obrázcích 44-47 lze ohodnotit jako struktury se stabilním průměrem vláken.



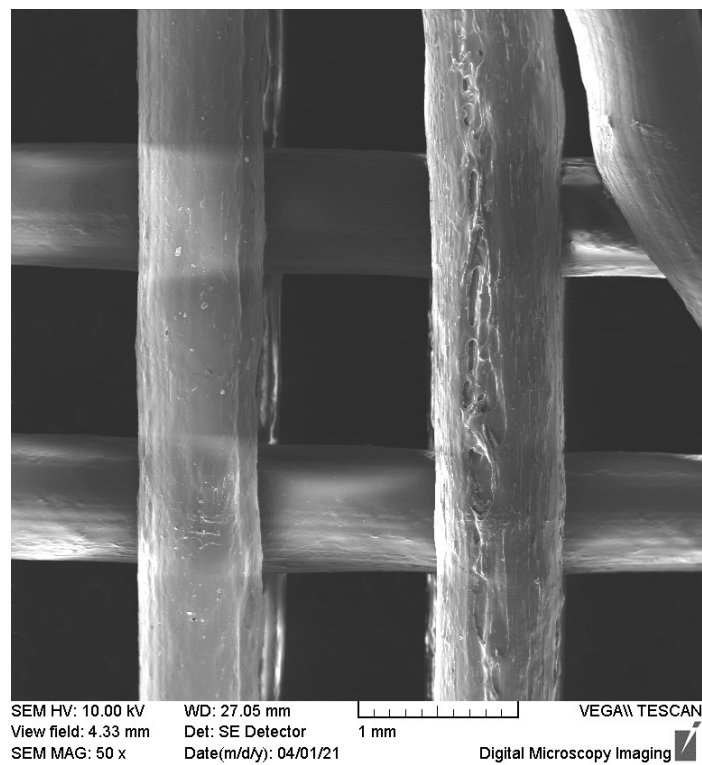
Obr. 39 SEM snímek v SE režimu pro vzorek s 0 % plnění



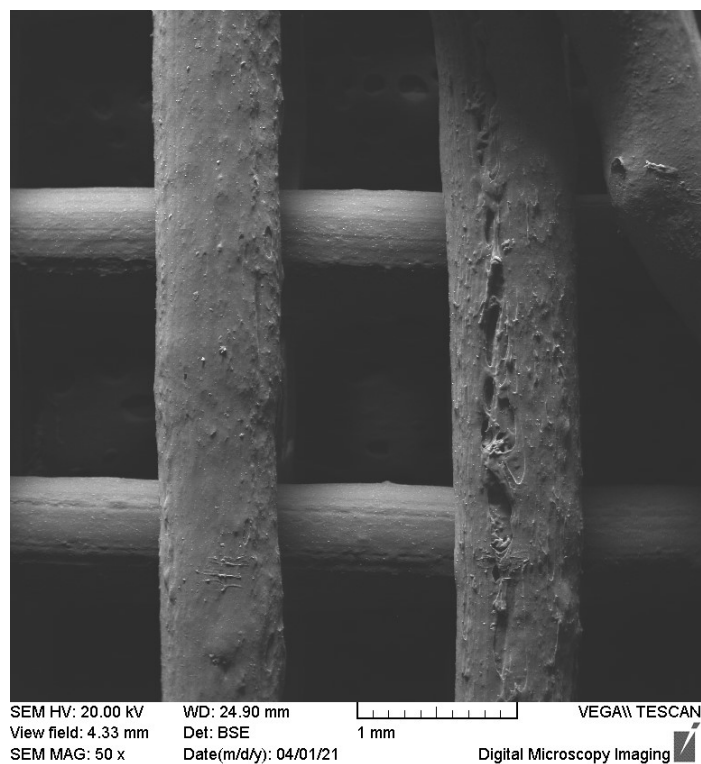
Obr. 40 SEM snímek v SE režimu pro vzorek s 5 % plnění



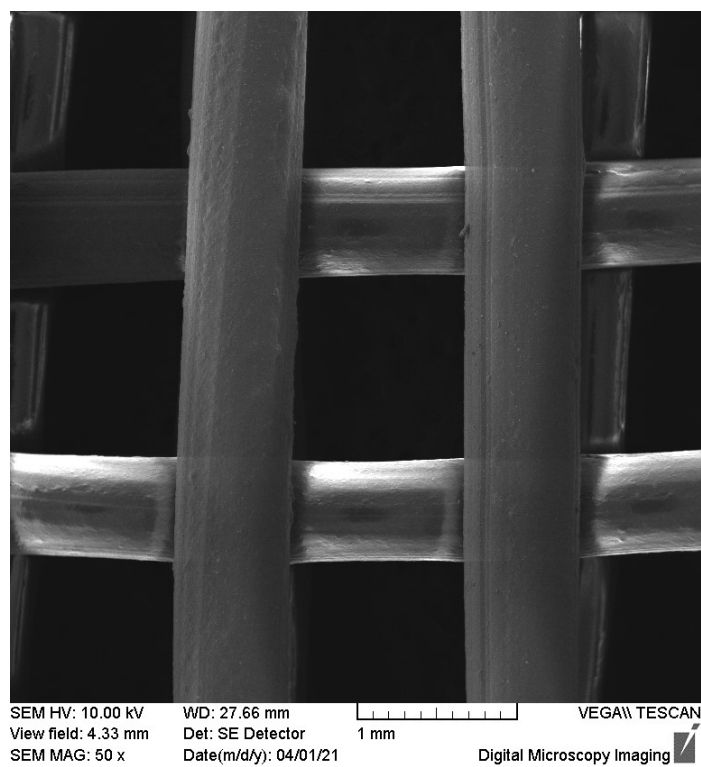
Obr. 41 SEM snímek v BSE režimu pro vzorek s 5 % plnění



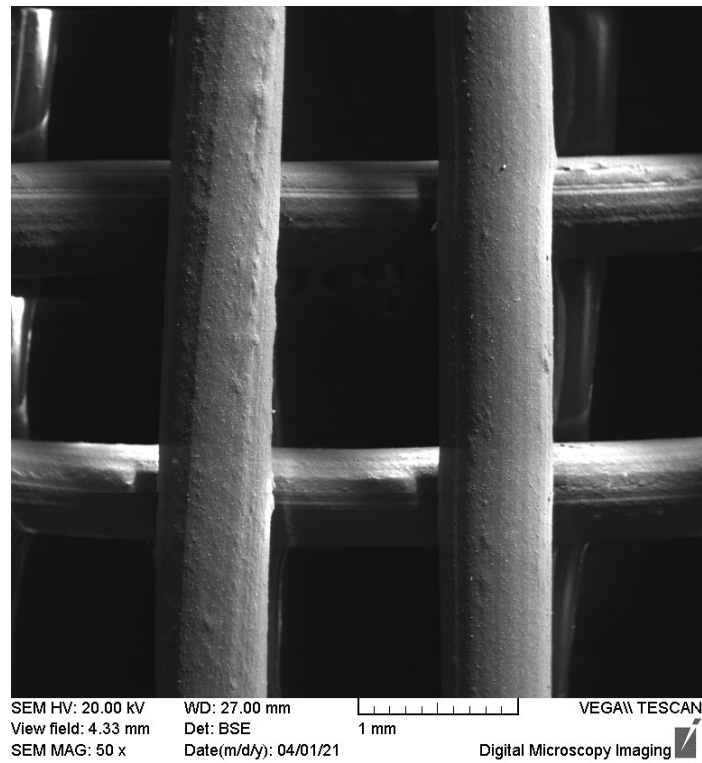
Obr. 42 SEM snímek v SE režimu pro vzorek s 10 % plnění



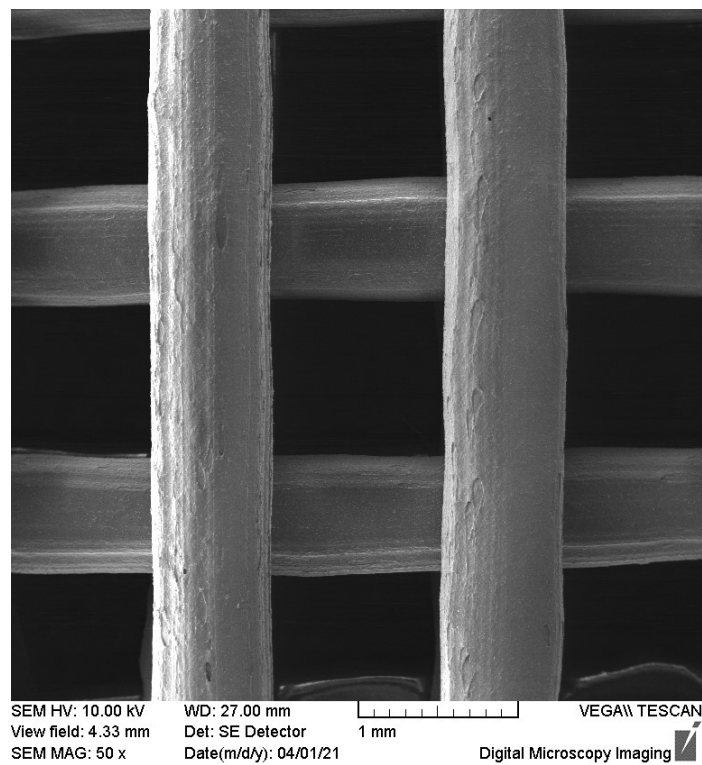
Obr. 43 SEM snímek v BSE režimu pro vzorek s 10 % plnění



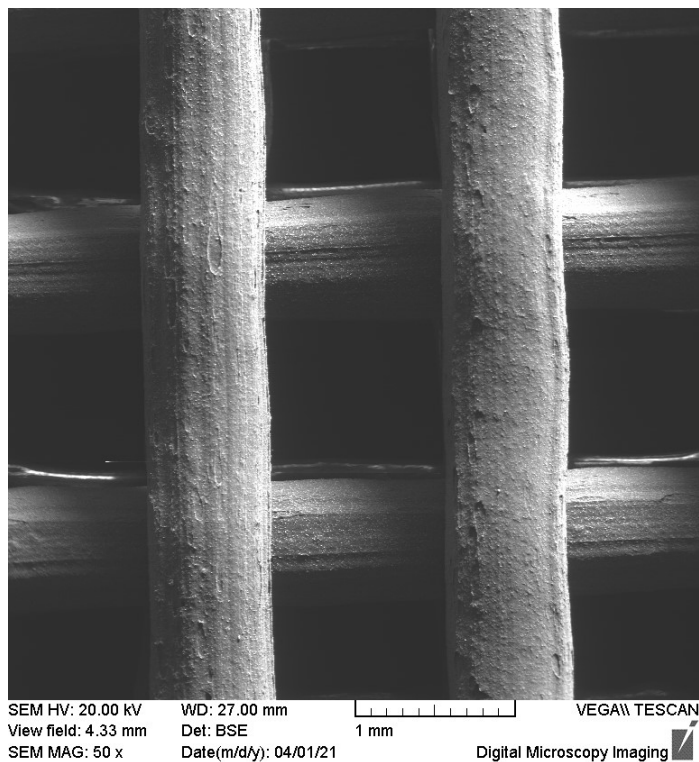
Obr. 44 SEM snímek v SE režimu pro vzorek s 30 % plnění



Obr. 45 SEM snímek v BSE režimu pro vzorek s 30 % plnění

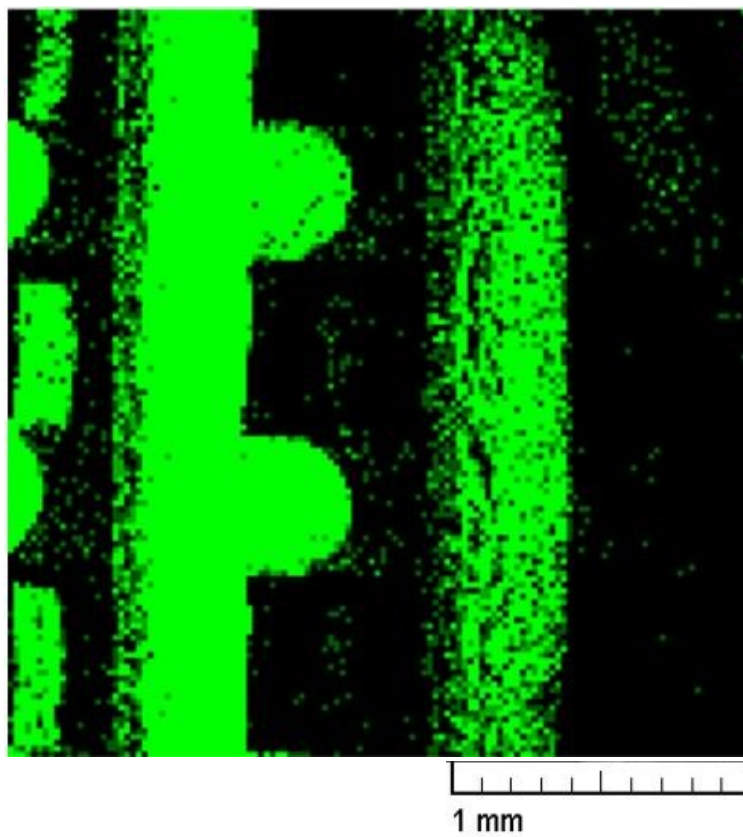


Obr. 46 SEM snímek v SE režimu pro vzorek s 60 % plnění

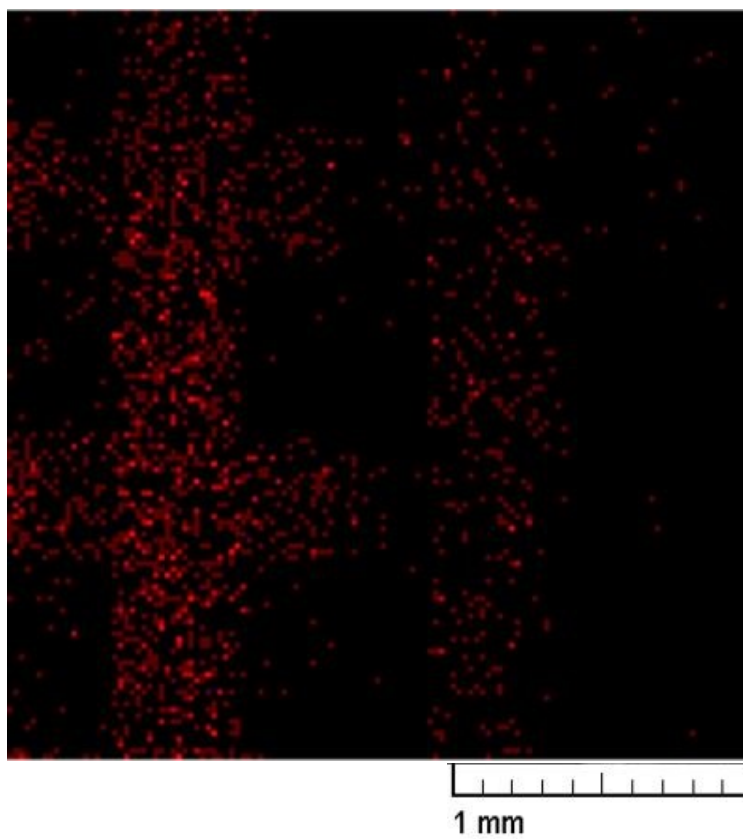


Obr. 47 SEM snímek v BSE režimu pro vzorek s 60 % plnění

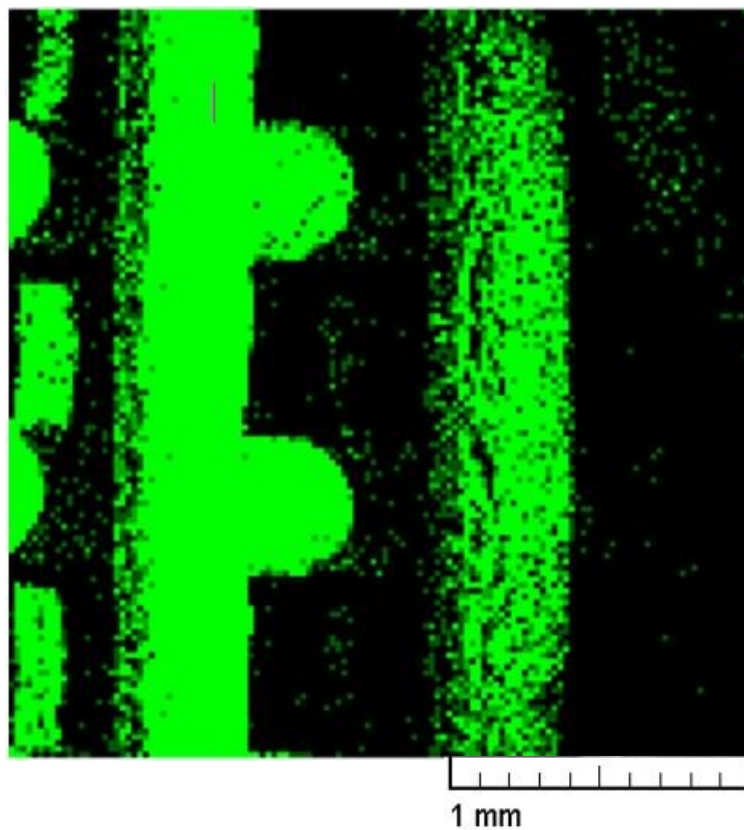
Obrázky 48 až 55 zobrazují částice obsažené ve vláknech scaffoldu pomocí rentgenové disperzní spektroskopie. Na snímcích lze vidět zeleně vyznačené částice uhlíku, které se vyskytují v řetězcích polymerní matrice i ve složce karbonylového železa. Červeně je vyznačen obsah částic železa, který odpovídá zvyšujícímu se obsahu plnění vzorků. Dále je zde možné posoudit rozdispergování částic plniva v objemu SEBS matrice, které je rovnoměrné a v průběhu přípravy nevznikly větší aglomeráty.



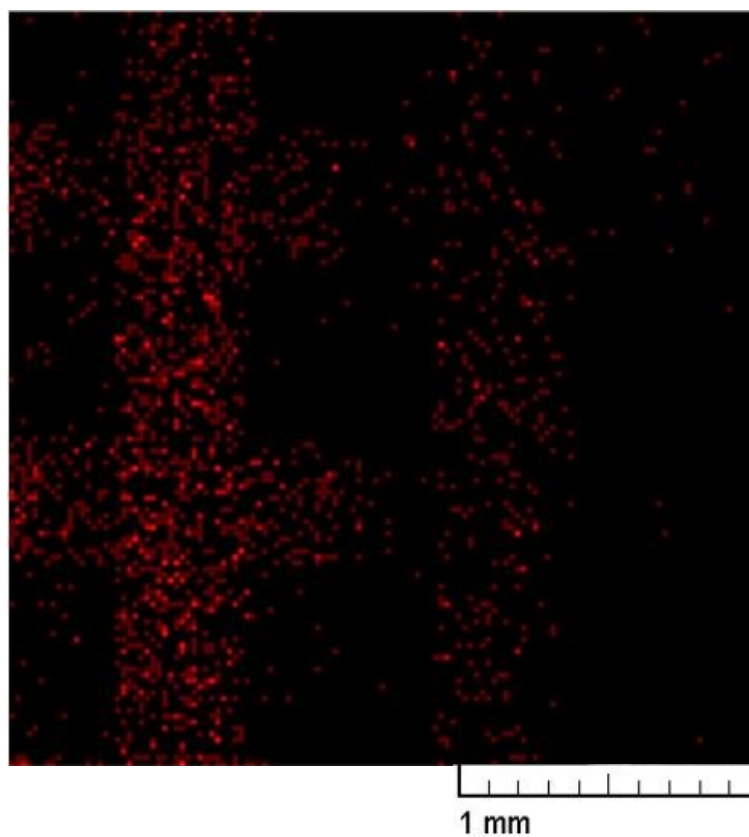
Obr. 48 Prvková analýza vzorku s 5 % plněním – přítomnost uhlíku



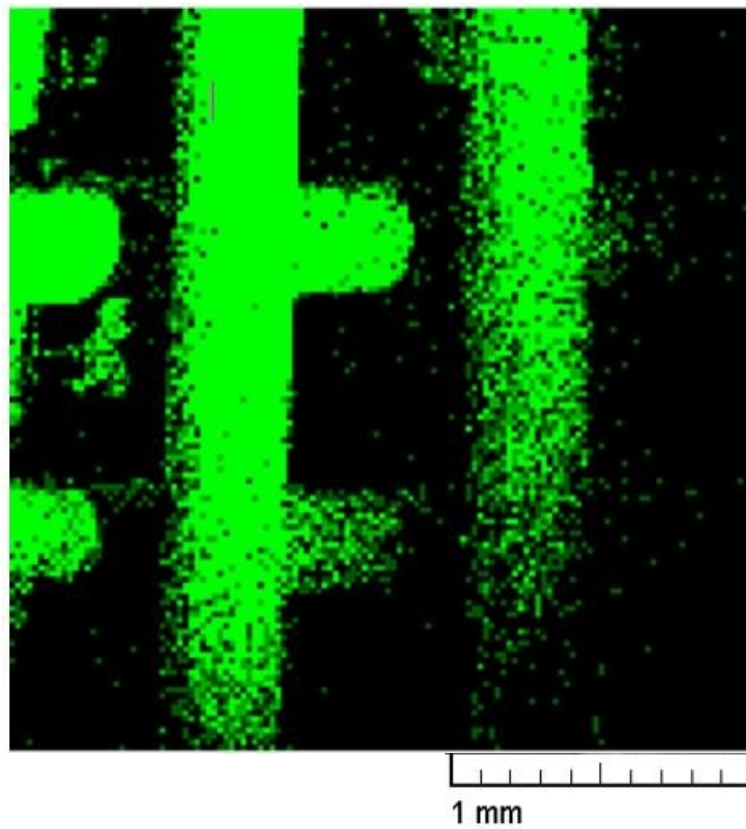
Obr. 49 Prvková analýza vzorku s 5 % plněním – přítomnost železa



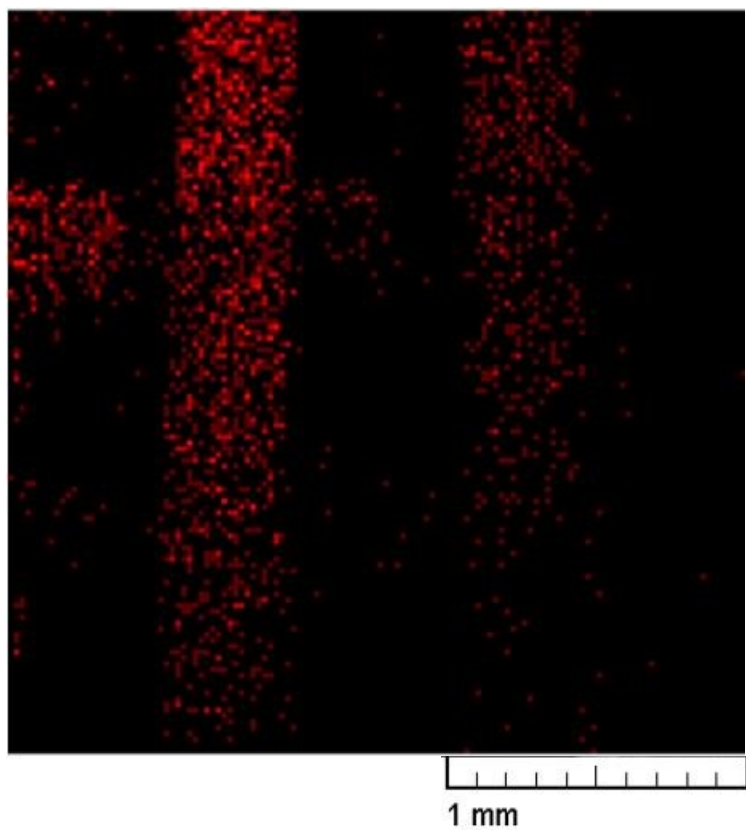
Obr. 50 Prvková analýza vzorku s 10 % plněním – přítomnost uhlíku



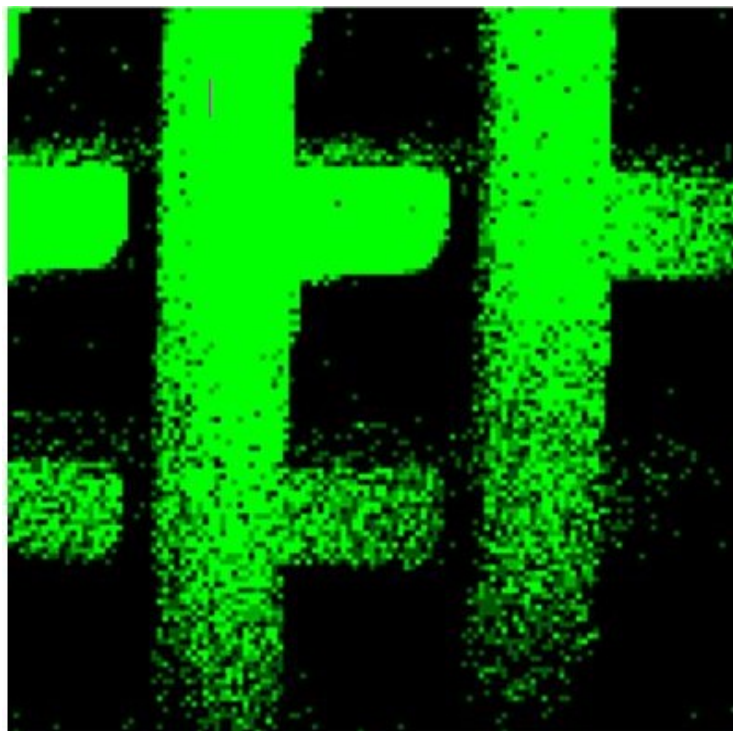
Obr. 51 Prvková analýza vzorku s 10 % plněním – přítomnost železa



Obr. 52 Prvková analýza vzorku s 30 % plněním – přítomnost uhlíku

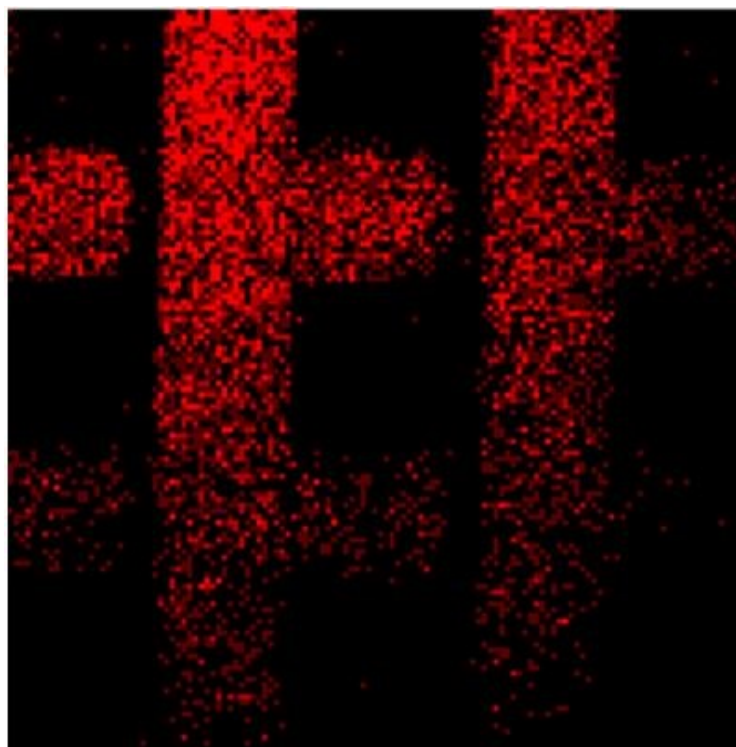


Obr. 53 Prvková analýza vzorku s 30 % plněním – přítomnost železa



1 mm

Obr. 54 Prvková analýza vzorku s 60 % plněním – přítomnost uhlíku

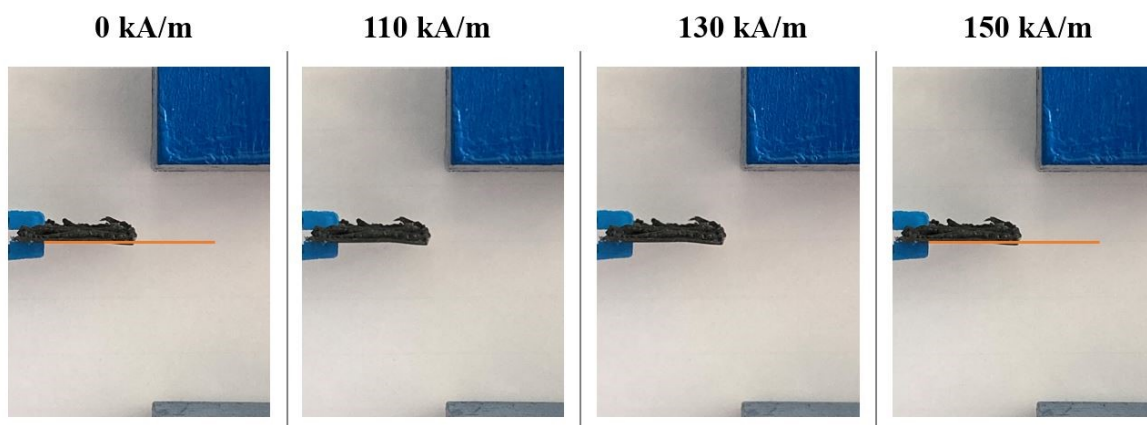


1 mm

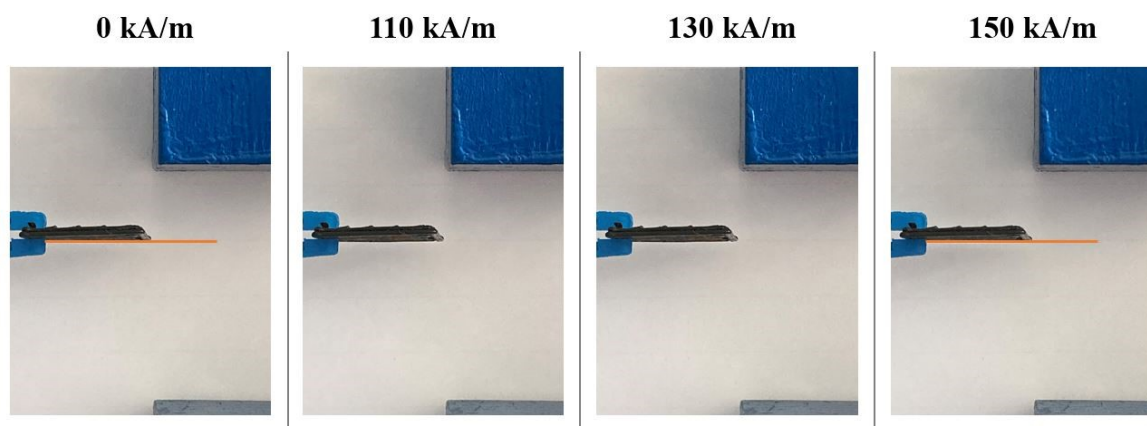
Obr. 55 Prvková analýza vzorku s 60 % plněním – přítomnost železa

9.2.3 Odezva scaffoldů v magnetickém poli

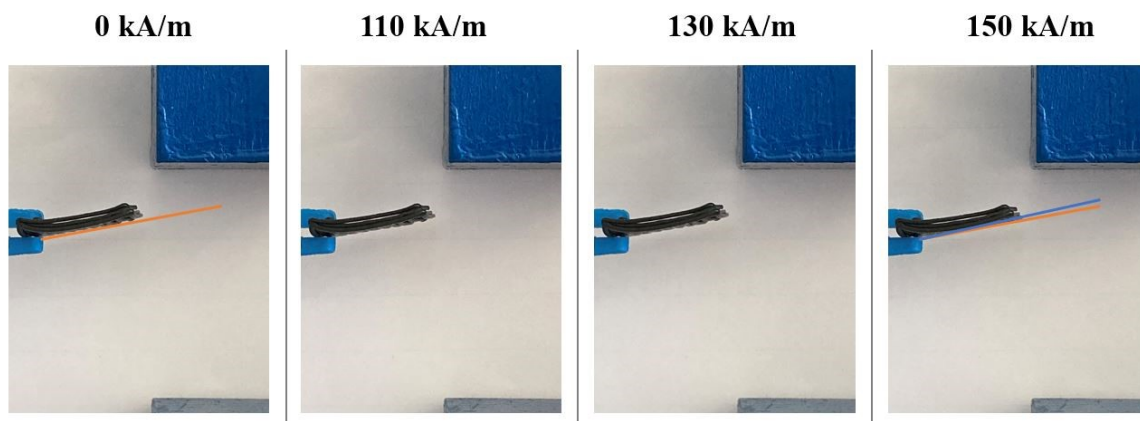
Připravené scaffoldy byly dále ohodnoceny vzhledem k působícímu magnetickému poli. Jednotlivé kompozity byly uchyceny v blízkosti elektromagnetu a při zvyšujícím se magnetickém poli byla snímána odezva a pohyb vytištěného scaffoldu. Jednotlivé vzorky při působícím magnetickém poli jsou zobrazeny na Obrázku 56-59. U vzorku 5 % CI částic v matrici nedošlo k žádnému výkyvu ve struktuře scaffoldu. Vzorek 10 % CI částic vykázal minimální téměř nepostřehnutelné vychýlení z rovnovážné polohy. Naopak u vzorku 30 % došlo již ke znatelnějšímu výkyvu, který lze vidět na Obr. 58. Odezva je znázorněna změnou orientace modré přímkové čáry oproti oranžové, která je orientována vzhledem k poloze scaffoldu při absenci magnetického pole. Taktéž tomu bylo u vzorku 60 % CI částic na Obr. 59, kde je změna orientace struktury významná. Odečet byl prováděn u maximálního působícího pole (150 kA/m), kde jsou změny orientace nejlépe čitelné.



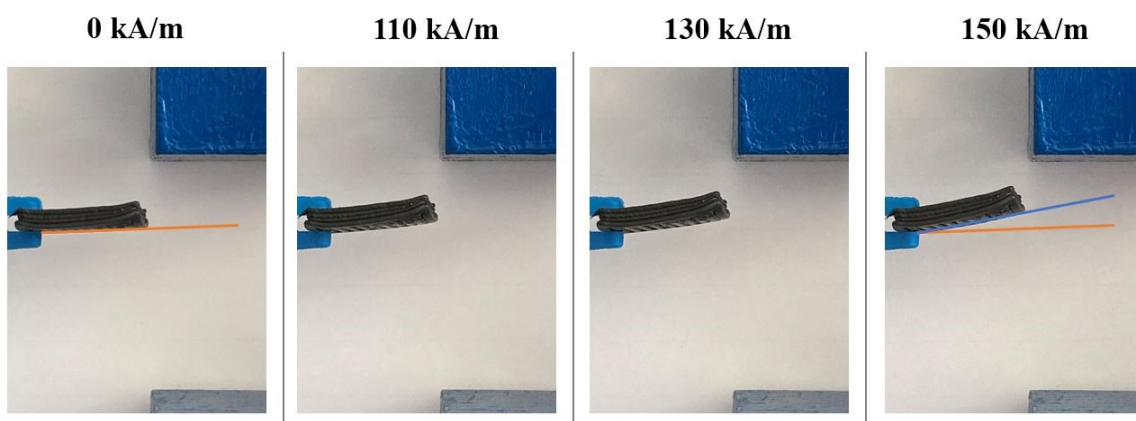
Obr. 56 Snímky výkyvu vzorku s 5 % plnění v magnetickém poli elektromagnetu



Obr. 57 Snímky výkyvu vzorku s 10 % plnění v magnetickém poli elektromagnetu



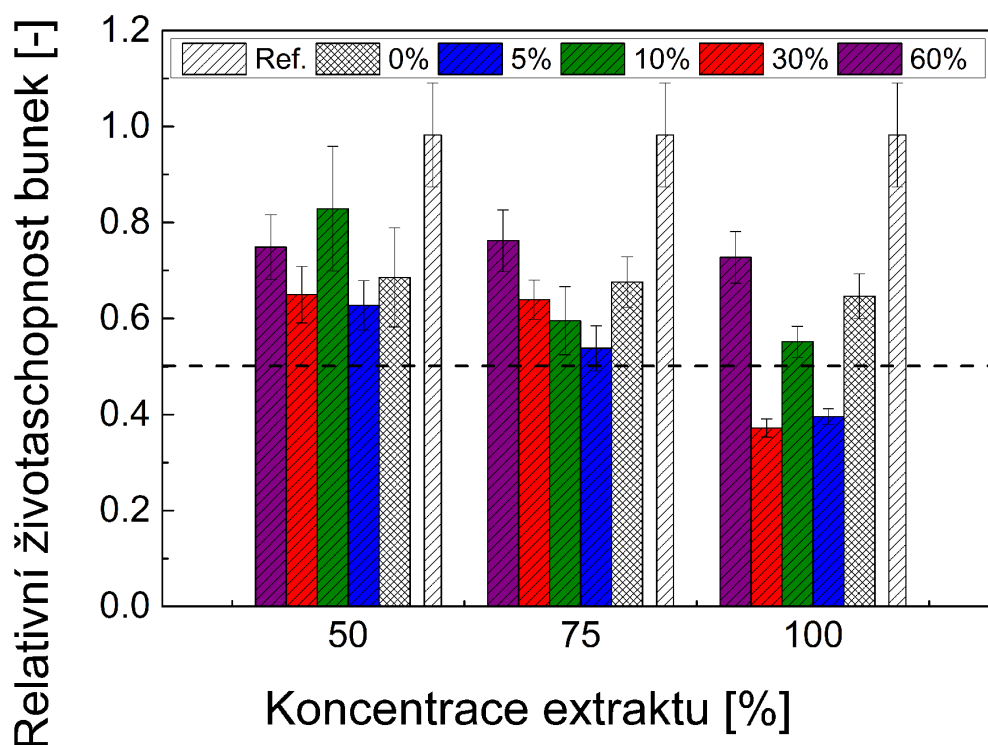
Obr. 58 Snímky výkyvu vzorku s 30 % plnění v magnetickém poli elektromagnetu



Obr. 59 Snímky výkyvu vzorku s 60 % plnění v magnetickém poli elektromagnetu

9.2.4 Biokompatibilita scaffoldů

Výsledky ověření cytotoxicity ukázaly, že scaffoldy jsou biokompatibilní s buněčným materiálem. Na Obr. 60 jsou porovnány relativní životaschopnosti extraktů porovnaných mezi vzorky o různém plnění. Na tento graf navazuje tabulka 8 s konkrétními hodnotami ověření biokompatibility, kdy vzorky vykazující hodnoty více než 0.5 jsou považované za biokompatibilní. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u vzorku 60 %. Za pozitivní výsledek lze považovat také biokompatibilitu vzorku 3 s 10 hm.% plnění.



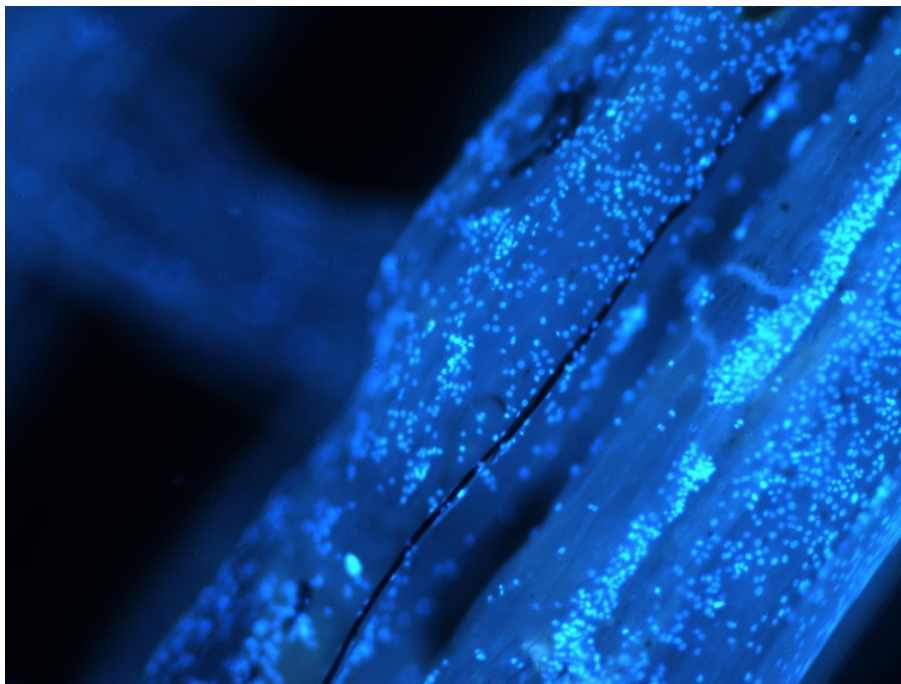
Obr. 60 Graf porovnání relativní životaschopnosti buněk v závislosti na koncentraci extraktu a plnění kompozitů

Tab. 8 Porovnání životaschopnosti buněk aplikovaných na scaffoldy při koncentracích extraktů 100 %, 75 % a 50 %

Vzorek č.	100% extrakt	75% extrakt	50% extrakt
1	0,65±0,05	0,68±0,05	0,69±0,09
2	0,40±0,02	0,60±0,05	0,62±0,05
3	0,55±0,03	0,60±0,07	0,83±0,13
4	0,37±0,02	0,64±0,04	0,65±0,06
5	0,73±0,06	0,76±0,06	0,75±0,07

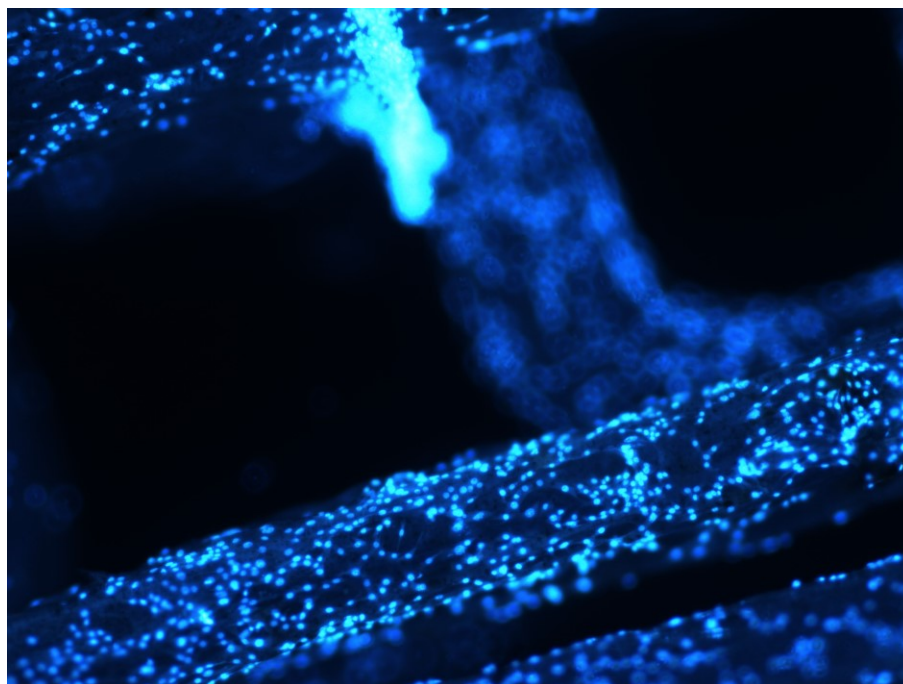
Na Obr. 61-65 jsou ukázky z kontrastního mikroskopu, kde lze pozorovat množství buněk 4 dny po jejich aplikaci. Poté byly scaffoldy prosvíceny pro snímání kontrastním mikroskopem. Zde je možné pozorovat světlé tečky v místech výskytu buněk. Nejlépe jsou buňky viditelné u vzorků 1 a 2, což je způsobeno žádným a velmi malým obsahem plniva. U vzorku 5, který obsahuje nejvíce plniva, jsou navzdory obtížnému prosvícení scaffoldu dobře viditelné známky uchycení a proliferace buněk, což potvrzuje výsledky v tabulce 8.

Na základě těchto měření a vyhodnocení je zjevné, že vzorek 60 % vykazuje vhodné parametry pro finální aplikaci v medicíně ve formě scaffoldu.



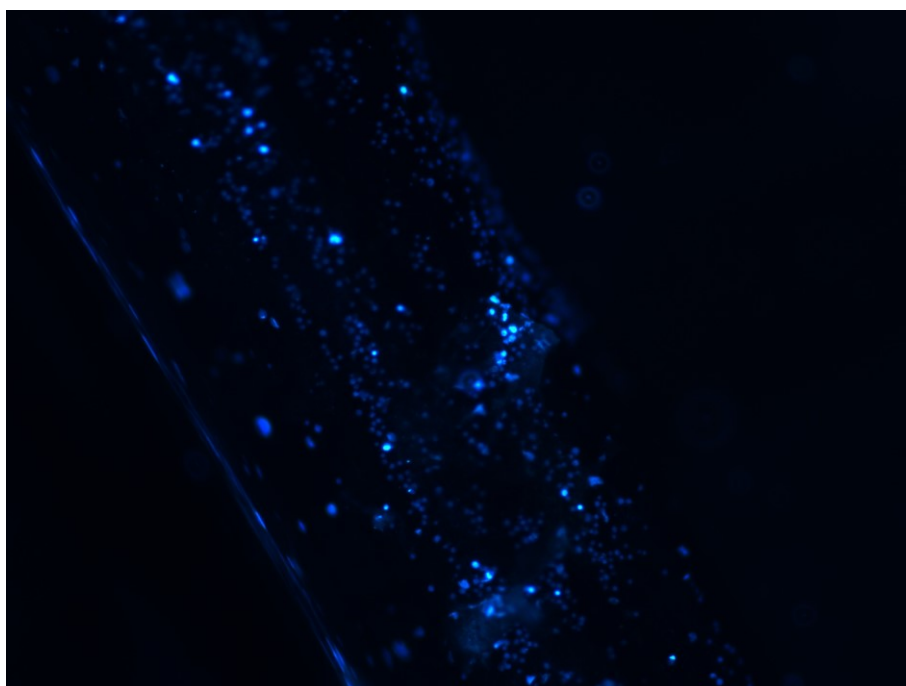
500 μm

Obr. 61 Kontrastní snímek aplikovaných buněk na vzorku 1 s 0 % plnění



500 μm

Obr. 62 Kontrastní snímek aplikovaných buněk na vzorku 2 s 5 % plnění



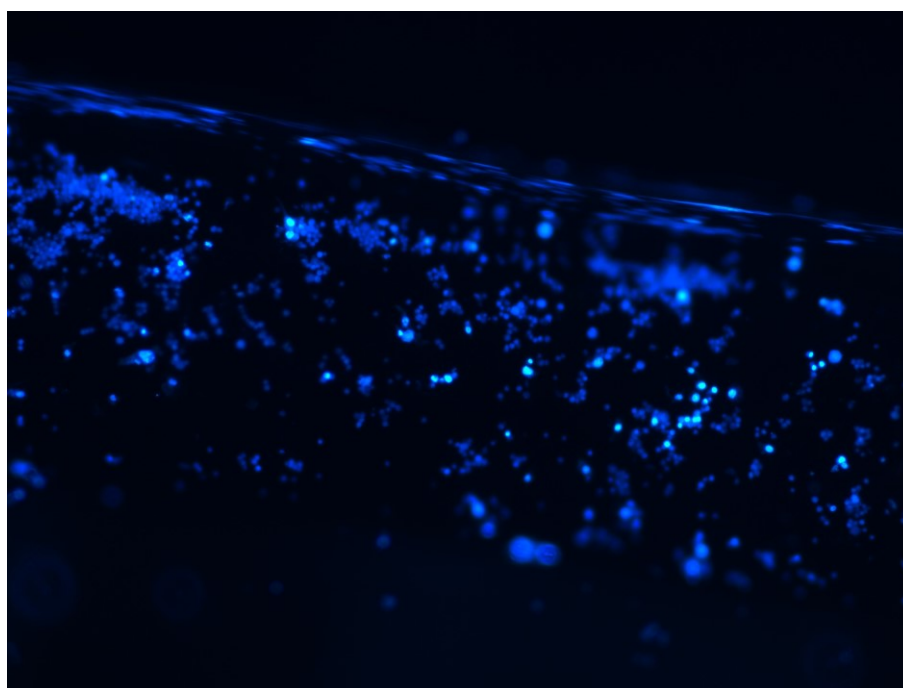
500 μm

Obr. 63 Kontrastní snímek aplikovaných buněk na vzorku 3 s 10 % plnění



500 μm

Obr. 64 Kontrastní snímek aplikovaných buněk na vzorku 4 s 30 % plnění



500 μm

Obr. 65 Kontrastní snímek aplikovaných buněk na vzorku 5 s 60 % plnění

ZÁVĚR

V rámci této diplomové práce byly zkoumány vlastnosti a 3D tisk elastomerních kompozitů, které byly připraveny pomocí mikrohnětiče z matrice tvořené blokovým kopolymerem poly(styrene-*b*-poly(ethylene-*stat*-butylene)-*b*-poly(styrene)) (SEBS) plněného magnetickými částicemi karbonylového železa 0 hm.%, 5 hm.%, 10 hm.%, 30 hm.% a 60 hm.%. Takto připravené kompozity byly dále charakterizovány pomocí diferenciální snímací kalorimetre a dynamické mechanické analýzy, které umožnily charakterizaci základních kalorimetrických a mechanických veličin. Pomocí těchto metod, bylo potvrzeno že T_g etylen-butylenové fáze se významně mění s plněním a oproti tomu T_g styrenového bloku je ovlivněno s nejasným trendem. Výše zmíněné výsledky z DSC byly poté potvrzeny hodnocením pomocí DMA. Bohužel toto měření bylo možné provést pouze do 0 °C, protože nad touto teplotou došlo ke ztrátě kontaktu mezi měřicí geometrií a vzorkem z důvodu jeho značného změknutí. Z reologických měření při 220 °C byly vyhodnoceny elastický a ztrátový modul a komplexní viskozita v závislosti na množství plniva při různé deformaci a frekvenci. Zde vzorky vykazovaly logický trend a elastický modul rostl s rostoucím zastoupením CI částic. Výjimku vykazoval pouze vzorek 30 %, pravděpodobně z důvodu degradace. Všechny vzorky pak vykazovaly pseudoplastické chování obvyklé pro polymerní taveniny a jejich charakteristiky byly vhodné pro 3D tisk. V magnetickém poli pak probíhalo hodnocení, které vykazovalo rozpor s literaturou z toho důvodu, že elastický modul a komplexní viskozita rostli pouze pro vzorky 5 % a 10 %, ale klesali pro vzorky 30 % a 60 %, toto bylo způsobeno pravděpodobně degradací materiálu a specifickými podmínkami v rotační reometru s magnetoreologickou celou. Nakonec byly charakterizované kompozity tisknuty při teplotě 220 °C, tedy na hranici možné degradace materiálu z důvodu vysoké viskozity použitého materiálu při nižších teplotách. Tisknuty byly scaffoldy s mřížkovou strukturou, u kterých byl dále zkoumán vliv magnetického pole a biokompatibilita. Zde bylo potvrzeno, že připravené scaffoldy vykazují odezvu na magnetické pole pouze pro vzorky 30 % a 60 %. Z hlediska biokompatibility bylo potvrzeno že vzorek 60 % má dostatečnou míru biokompatibility, kdy hodnocení cytotoxicity a proliferace vykazovalo velmi dobré hodnoty pro použití v medicínských aplikacích.

10 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] BASTOLA, AK, VT HOANG a L LI. A novel hybrid magnetorheological elastomer developed by 3D printing. *Materials and Design* [online]. 2017, , 391-397 [cit. 2021-02-26]. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2016.11.006
- [2] HAFEEZ, Arslan, Muhammad USMAN, Muhammad UMER, Malik ADEEL a Hanif ASAD. Recent Progress in Isotropic Magnetorheological Elastomers and Their Properties: A Review. *Polymers* [online]. 2020, (3023) [cit. 2021-05-04]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/2073-4360/12/12/3023>
- [3] JORDAN, John. 3D Printing [online]. The MIT Press, 2020 [cit. 2021-03-08]. ISBN 9780262352413. Dostupné z: doi:10.7551/mitpress/11800.001.0001
- [4] GEBHARDT, Andreas, Julia KESSLER a Laura THURN. 3D Printing [online]. Second Edition. Hanser, 2019 [cit. 2021-03-08]. ISBN 9781569907023. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.3139/9781569907030.fm>.
- [5] WIMPENNY, David, P. PANDEY a L. KUMAR. *Advances in 3D Printing & Additive Manufacturing Technologies* [online]. Springer [cit. 2021-03-08]. ISBN 978-981-10-0812-2. Dostupné z: doi:10.1007/978-981-10-0812-2
- [6] HEINRICH, Andreas. 3D Printing of Optical Components [online]. Springer Series in Optical Sciences [cit. 2021-03-09]. ISBN 978-3-030-58959-2. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1007/978-3-030-58960-8>
- [7] Aniwaa: Polymerization stereolithography resin 3D printing. In: Aniwaa [online]. [cit. 2021-03-09]. Dostupné z: <https://www.aniwaa.com/wp-content/uploads/2018/11/Polymerization-stereolithography-resin-3D-printing-technologies.jpg>
- [8] KOZIOR, Tomasz a Czesław KUNDERA. Evaluation of the Influence of Parameters of FDM Technology on the Selected Mechanical Properties of Models. *Procedia Engineering* [online]. 2017, , 463-468 [cit. 2021-03-09]. ISSN 1877-7058. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.06.080>
- [9] GADAGI, Basavraj a Ramesh LEKURWALE. A review on advances in 3D metal printing. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2020 [cit. 2021-03-09]. ISSN 2214-7853. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.436>
- [10] WU, Yongjia, Kan SUN, Shifeng YU a Lei ZUO. Modeling the selective laser melting-based additive manufacturing of thermoelectric powders. *Additive Manufacturing* [online]. 2021 [cit. 2021-03-09]. ISSN 2214-8604. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101666>
- [11] PRASAD BEHERA, Malaya, Troy DOUGHERTY, Sarat SINGAMNENI a Karnika DE SILVA. Selective laser melting of aluminium metal-matrix composites and the challenges. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2020, , 5729-5733 [cit. 2021-03-09]. ISSN 2214-7853. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.086>

- [12] GUPTA, Manoj. 3D Printing of Metals [online]. MDPI, 2017 [cit. 2021-03-09]. ISBN 978-3-03842-592-2. Dostupné z: <https://openresearchlibrary.org/viewer/d819e59c-eaeb-48f6-862f-8331129dc4ff/3>
- [13] Electron Beam Melting: Everything You Need To Know About EBM 3D Printing. In: 3Dsourced [online]. 2020 [cit. 2021-04-27]. Dostupné z: <https://www.3dsourced.com/guides/electron-beam-melting-ebm/>
- [14] JØRGENSEN, M.L., C. MÜLLER, M. SIKKERSOQ, M. NADZIEJA, Z. ZHANG, Y. SU a J. JUST. A melt-electrowritten filter for capture and culture of circulating colon cancer cells. *Materials Today Bio* [online]. 2020 [cit. 2021-03-08]. ISSN 2590-0064. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.mtbio.2020.100052](https://doi.org/10.1016/j.mtbio.2020.100052)
- [15] BROWN, Toby, Paul DALTON a Dietmar HUTMACHER. Direct Writing By Way of Melt Electrospinning. *Advanced Materials Technologies* [online]. 2011, , 5651-7 [cit. 2021-03-09]. Dostupné z: [doi:10.1002/adma.201103482](https://doi.org/10.1002/adma.201103482)
- [16] HRYNEVICH, Andrei, Ievgenii LIASHENKO a Paul DALTON. Accurate Prediction of Melt Electrowritten Laydown Patterns from Simple Geometrical Considerations. *Advanced Materials Technologies* [online]. *Adv. Mater. Technol.*, 2020 [cit. 2021-03-09]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1002/admt.202000772](https://doi.org/10.1002/admt.202000772)
- [17] KADE, Juliane a Paul DALTON. Polymers for Melt Electrowriting. *Advanced Healthcare Materials* [online]. 2021 [cit. 2021-03-09]. ISSN 2192-2640. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1002/adhm.202001232](https://doi.org/10.1002/adhm.202001232)
- [18] LI, Bingyun, Thomas MORIARTY, Thomas WEBSTER a Malcolm XING. Racing for the Surface Antimicrobial and Interface Tissue Engineering [online]. 2020 [cit. 2021-03-09]. ISBN 978-3-030-34470-2. Dostupné z: [doi:10.1007/978-3-030-34471-9](https://doi.org/10.1007/978-3-030-34471-9)
- [19] FINK, Johannes. 3D Industrial Printing with Polymers [online]. Wiley, 2018 [cit. 2021-03-08]. ISBN 9781119555308. Dostupné z: [doi:10.1002/9781119555308](https://doi.org/10.1002/9781119555308)
- [20] HAJALILOU, Abdollah, Saiful MAZLAN, Hossein LAVVAFI a Kamyar SHAMELI. *Field Responsive Fluids as Smart Materials* [online]. 1. Springer Singapore, 2016 [cit. 2021-02-28]. ISBN 978-981-10-2495-5. Dostupné z: [doi:10.1007/978-981-10-2495-5](https://doi.org/10.1007/978-981-10-2495-5)
- [21] MANOURAS, Theodore a Maria VAMVAKAKI. Field responsive materials: photo-, electro-, magnetic- and ultrasound-sensitive polymers. *Polymer Chemistry* [online]. Royal Society of Chemistry, 2018, (8), 74-96 [cit. 2021-02-26]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1039/C6PY01455K](https://doi.org/10.1039/C6PY01455K)
- [22] KAYNAK, Akif a Ali ZOLFAGHARIAN. Stimuli-Responsive Polymer Systems—Recent Manufacturing Techniques and Applications [online]. *Materials*, 2019 [cit. 2021-02-28]. ISBN 978-3-03921-484-6. Dostupné z: [doi:10.3390/ma12152380](https://doi.org/10.3390/ma12152380)

- [23] LI, Quan. Intelligent Stimuli-Responsive Materials: From Well-Defined Nanostructures to Applications [online]. Wiley, 2013 [cit. 2021-02-28]. ISBN 978-1-118-45200-4. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9781118680469>
- [24] URBAN, Marek. Stimuli-Responsive Materials: From Molecules to Nature Mimicking Materials Design [online]. The Royal Society of Chemistry, 2016 [cit. 2021-02-28]. ISBN 978-1-78801-809-8. Dostupné z: <https://books.google.cz/books?id=l7arDwAAQBAJ&pg=PA153&dq=Stimuli+responsive+system+material&hl=cs&sa=X&ved=2ahUKEwivwqj58OPuAhVCx4UKHdVSDXEQ6AEwBXoECAYQAg#v=onepage&q=Stimuli%20responsive%20system%20material&f=false>
- [25] MAKHLOUF, Abdel a Nedal ABU-THABIT. Stimuli Responsive Polymeric Nanocarriers for Drug Delivery Applications: pH-responsive polymers for drug delivery applications [online]. Woodhead Publishing, 2018, , 121-141 [cit. 2021-03-01]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101997-9.00005-9>
- [26] JERCA, Florica, Valentin JERCA a Richard HOOGENBOOM. Photoresponsive Polymers on the Move. Polymer Chemistry [online]. 2017 [cit. 2021-02-28]. ISSN 2451-9294. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.09.010>.
- [27] AGUILAR, Maria a Julio ROMÁN. Smart Polymers and Their Applications [online]. 2nd Edition. Elsevier: Woodhead Publishing, 2013 [cit. 2021-02-28]. ISBN 9780081024171. Dostupné z: https://books.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=HFSIDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=photo+responsive+polymers&ots=6cLsapIUNd&sig=q7A8_v2tBiKL35c-OEU_vDL9Vdg&redir_esc=y#v=onepage&q=photo%20responsive%20polymers&f=false
- [28] CLARK, E.A. a E.G. LIPSON. LCST and UCST behavior in polymer solutions and blends. Polymer [online]. 2012, , 536-545 [cit. 2021-02-26]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.11.045](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.11.045)
- [29] BERTRAND, Olivier a Jean-François GOHY. Photo-responsive polymers: synthesis and applications. Polym. Chem. [online]. The Royal Society of Chemistry, 2017, , 52-73 [cit. 2021-02-28]. Dostupné z: [doi:10.1039/C6PY01082B](https://doi.org/10.1039/C6PY01082B)
- [30] TERCJAK, Agnieszka, Elena SERRANO, Iñaki GARCIA a Iñaki MONDRAGON. Thermoresponsive meso/nanostructured thermosetting materials based on PS-b-PEO block copolymer-dispersed liquid crystal: Curing behavior and morphological variation. Acta Materialia [online]. 2008, , 5112-5122 [cit. 2021-02-28]. ISSN 1359-6454. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.06.024>.
- [31] TIWARI, Ashutosh a Hisatoshi KOBAYASHI. Responsive Materials and Methods: State-of-the-Art Stimuli-Responsive Materials and Their Applications [online]. Wiley, 2013 [cit. 2021-02-28]. ISBN 978-1-118-68622-5. Dostupné z: [doi:10.1002/9781118842843](https://doi.org/10.1002/9781118842843)
- [32] ZHANG, Wen a Hyung CHOI. Stimuli-Responsive Polymers and Colloids under Electric and Magnetic Fields. Polymers [online]. 2014, , 2803-2818 [cit. 2021-02-28]. Dostupné z: [doi:10.3390/polym6112803](https://doi.org/10.3390/polym6112803)

- [33] URBAN, Marek. Handbook of Stimuli-Responsive Materials [online]. Wiley, 2011 [cit. 2021-02-28]. ISBN 9783527633739. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527633739>
- [34] TKOTZ, Klaus. Příručka pro elektrotechniku. 2. Praha: Europa – Sobotáles, 2006. ISBN 80-86706-13-3.
- [35] LIU, Taixiang a Yangguang XU. Magnetorheological Elastomers: Materials and Applications: Smart and Functional Soft Materials [online]. 2019 [cit. 2021-02-26]. ISBN 10.5772/intechopen.85083. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/books/smart-and-functional-soft-materials/magnetorheological-elastomers-materials-and-applications>
- [36] SKALSKI, Paweł a Klaudia KALITA. Role of Magnetorheological Fluids and Elastomers in Today's World. Acta Mechanica et Automatica [online]. 2017, , 267-274 [cit. 2021-02-26]. Dostupné z: doi:10.1515/ama-2017-0041
- [37] BASTOLA, AK, M PAUDEL a L LI. Patterned magnetorheological elastomer developed by 3D printing. Materials Science Forum [online]. 2018, , 147-152 [cit. 2021-02-26]. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.939.147
- [38] BASTOLA, AK, M PAUDEL a L LI. Development of hybrid magnetorheological elastomers by 3D printing. Polymer [online]. 2018, , 213-228 [cit. 2021-02-26]. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2018.06.076
- [39] AMIN, Salman a Muhammad AMIN. THERMOPLASTIC ELASTOMERIC (TPE) MATERIALS AND THEIR USE IN OUTDOOR ELECTRICAL INSULATION [online]. University of Engineering & Technology, Taxila, Pakistan, 2011, , 15-30 [cit. 2021-03-06].
- [40] CANKAYA, Nevin. Elastomers [online]. Zagreb: IntechOpen, 2017 [cit. 2021-03-06]. ISBN 978-953-51-3487-9. Dostupné z: <https://books.google.cz/books?id=AmPDwAAQBAJ&printsec=frontcover&dq=elastomers&hl=cs&sa=X&ved=2ahUKEwifn4vFpJfvAhUIrRQKHUyqCPQQ6AEwAXoECAUQA#v=onepage&q=elastomers&f=false>
- [41] PROKOPOVÁ, Irena. Makromolekulární chemie [online]. 2nd ed. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze: Vydavatelství VŠCHT, 2007 [cit. 2021-03-06]. ISBN 978-80-7080-662-3. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-978-80-7080-662-3/pages-img/205.html
- [42] DUCHÁČEK, Vratislav a Zdeněk HRDLIČKA. Gumárenské suroviny a jejich zpracování. Vyd. 4., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2009. ISBN 978-80-7080-713-2.
- [43] ČESKÁ KOMISE PRO MAKROMOLEKULÁRNÍ NOMENKLATURU, . Nomenklatura a terminologie: NOMENKLATURA KOPOLYMERŮ ZALOŽENÁ NA NÁZVECH MONOMERŮ [online]. 84. Chemické listy, 1990 [cit. 2021-03-08]. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/download/chl84-843/chl84-843.htm>

[44] DAS, Chapal. Thermoplastic Elastomers: Synthesis and Applications [online]. Croatia: IntechOpen, 2015 [cit. 2021-03-06]. ISBN 978-953-51-2223-4. Dostupné z: doi:10.5772/59647

[45] ILČÍKOVÁ, Markéta, Miroslav MRLÍK, Tomáš SEDLÁČEK, Mikheil DOROSHENKO, Kaloian KOYNOV, Martin DANKO a Jaroslav MOSNÁČEK. Tailoring of viscoelastic properties and light-induced actuation performance of triblock copolymer. Polymer [online]. 2015, , 72 [cit. 2021-05-04]. ISSN 0032-3861. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.03.060.

[46] ILČÍKOVÁ, Markéta, Miroslav MRLÍK, Tomáš SEDLÁČEK, Miroslav ŠLOUF, Alexander ZHIGUNOV, Kaloian KOYNOV a Jaroslav MOSNÁČEK. Synthesis of photoactuating acrylic thermoplastic elastomers containing diblock copolymer-grafted carbon nanotubes. ACS Macro Letters [online]. 2014, (3), 999-1003 [cit. 2021-05-04]. ISSN 2161-1653. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1021/mz500444m

[47] GRADY, Brian a Stuart COOPER. Thermoplastic Elastomers [online]. Third Edition. Burlington: Academic Press, 2005, 555-617 s. [cit. 2021-03-08]. ISBN 978-0-12-464786-2. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/B978-012464786-2/50016-X

[48] BRYDSON, J.A. Thermoplastic Elastomers: Properties and Applications [online]. Rapra, 1995 [cit. 2021-03-06]. ISBN 978-1859570449. Dostupné z: https://books.google.cz/books?id=dp8tUssbLx0C&printsec=frontcover&dq=Elastomers&hl=cs&sa=X&ved=2ahUKEwiZhKSU5cfsAhUB3xoKHQniAG0Q6AEwA3oECAQQAg#v=onepage&q=Elastomers&f=false

[49] DUFTON, Peter. Thermoplastic Elastomers [online]. UK: Rapra, 2001 [cit. 2021-03-06]. ISBN 1-85957-302-9.

[50] DUCHÁČEK, Vratislav. TERMOPLASTICKÉ ELASTOMERY -MODERNÍ POLYMERNÍ MATERIÁLY [online]. Ústav polymerů, Vysoká škola chemicko-technologická: Chem. Listy, 1997 [cit. 2021-03-06]. Dostupné z: http://www.w.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/2803/2790

[51] BAINO, Francesco. Scaffolds in Tissue Engineering Materials, Technologies and Clinical Applications [online]. IntechOpen, 2017 [cit. 2021-03-09]. ISBN 953-51-3642-9. Dostupné z: https://books.google.cz/books?id=K-mPDwAAQBAJ&printsec=frontcover&dq=scaffolds&hl=cs&sa=X&ved=2ahUKEwiIhZ3MzqPvAhURi8MKHc89BGYQ6AEwAHoECAEQAg#v=onepage&q=scaffolds&f=false

[52] GELMI, Amy a Carolyn SCHUTT. Stimuli-Responsive Biomaterials: Scaffolds for Stem Cell Control. Advanced Healthcare Materials [online]. Wiley Online Library, 2021 [cit. 2021-03-11]. ISSN 2192-2640. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1002/adhm.202001125

[53] ALGHORAIBI, Ibrahim. Different methods for nanofibers design and fabrication. Handbook of Nanofibers [online]. Springer, 2018 [cit. 2021-03-10]. ISSN 978-3-319-42789-8. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-42789-8_11-2

- [54] QI, Song, Hengyu GUO, Jie FU, Yuanpeng XIE, Mi ZHU a Miao YU. 3D printed shape-programmable magneto-active soft matter for biomimetic applications. *Composites Science and Technology* [online]. 2020, , 188 [cit. 2021-04-28]. ISSN 0266-3538. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.107973>
- [55] HU, Shang-Hsiu, Ting-Yu LIU, Chia-Hui TSAI a San-Yuan CHEN. Preparation and characterization of magnetic ferroscaffolds for tissue engineering. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 2007, , 2871-2873 [cit. 2021-03-19]. ISSN 0304-8853. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.11.081>.
- [56] QI, Song, Jie FU, Yuanpeng XIE, Yaping LI, Ruyi GAN a Miao YU. Versatile magnetorheological elastomer with 3D printability, switchable mechanics, shape memory, and self-healing capacity. *Composites Science and Technology* [online]. 2019 [cit. 2021-04-28]. ISSN 0266-3538. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.107817>
- [57] ORTOLANI, ALESSANDRO, MICHELE BIANCHI, MASSIMILIANO MOSCA, SILVIO CARAVELLI, MARIO FUIANO, MAURILIO MARCACCI a ALESSANDRO RUSSO. The prospective opportunities offered by magnetic scaffolds for bone tissue engineering: a review. *Joints* [online]. 2017, , 228–235 [cit. 2021-03-20]. Dostupné z: doi:[10.11138/jts/2016.4.4.228](https://doi.org/10.11138/jts/2016.4.4.228)
- [58] YOUSEFI, Amy, Paul JAMES, Rosa AKBARZADEH, Aswati SUBRAMANIAN, Conor FLAVIN a Hassane OUDADESSE. Prospect of Stem Cells in Bone Tissue Engineering: A Review. *Stem Cells International* [online]. 2016, , 1-13 [cit. 2021-03-20]. Dostupné z: doi:[10.1155/2016/6180487](https://doi.org/10.1155/2016/6180487)
- [59] D'AMORA, Ugo, Teresa RUSSO, Antonio GLORIA, Virginia RIVIECCIO, Vincenzo D'ANTÒ, Giacomo NEGRI, Luigi AMBROSIO a Roberto DE SANTIS. 3D additive-manufactured nanocomposite magnetic scaffolds: Effect of the application mode of a time-dependent magnetic field on hMSCs behavior. *Bioactive Materials* [online]. 2017, , 138-145 [cit. 2021-03-20]. ISSN 2452-199X. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2017.04.003>.
- [60] KARODE, Nireeksha S., Anup POUDEL, Laurence FITZHENRY, Siobhán MATTHEWS, Philip R. WALSH a Austin B. COFFEY. Evaluation of interfacial region of microphase-separated SEBS using modulated differential scanning calorimetry and dynamic mechanical thermal analysis. *Polymer Testing* [online]. 2017, , 268-277 [cit. 2021-5-13]. ISSN 0142-9418. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.07.006>.
- [61] LAI, S.-M. a C.-M. CHEN. Preparation, structure, and properties of styrene–ethylene–butylene–styrene block copolymer/clay nanocomposites: Part III. Effectiveness of compatibilizers. *European Polymer Journal* [online]. 2007, , 2254-2264 [cit. 2021-5-13]. ISSN 0014-3057. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.03.014>.

[62] CVEK, Martin, Milan KRACALIK, Michal SEDLAČÍK, Miroslav MRLÍK a Vladimír SEDLAŘÍK. Reprocessing of injection-molded magnetorheological elastomers based on TPE matrix. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2019, vol. 172, s. 253-261. [cit. 2021-05-13]. ISSN 1359-8368. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836819307188>.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

AM	Additive Manufacturing
CAD	Computer Aided Design
STL	Standard Tessellation Language
SLA	Stereolitografie
DLP	Digital Light Processing
LCD	Liquid Crystal Display
FDM	Fused Deposition Molding
SLM	Selective Laser Melting
EBM	Electron Beam Melting
MEW	Melt Electrowriting
CTS	Critical Translation Speed
PP	Polypropylen
PVDF	Polyvinilidenfluorid
LCST	Lower Critical Solution Temperature
UCST	Upper Critical Solution Temperature
TPE	Termoplastický elastomer
TPU	Termoplastický polyuretan
T _g	Teplota skelného přechodu
T _m	Teplota tání
SIS	Polystyren-polyisopren-polystyren
SBS	Polystyren-polybutadien-polystyren
PPy	Polypyrrol
PANI	Polyanilin
SEM	Skenující elektronová mikroskopie
SE	Secondary Electron
BSE	Backscattered Electron
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
DMA	Dynamická mechanická analýza
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1 Schéma metody SLM [6]</i>	16
<i>Obr. 2 Schéma metody EBM [13]</i>	16
<i>Obr. 3 Schéma stereolitografické metody [6]</i>	17
<i>Obr. 4 Porovnání technologií SLA – DLP – LCD [7]</i>	18
<i>Obr. 5 Schéma FDM metody [6]</i>	19
<i>Obr. 6 Rozdíl polohy hlavice a místa nanášení materiálu při tisku. A) Rozdíl trajektorie nanášeného materiálu při rychlosti vyšší než CTS, B) Mezera (Lag) mezi polohou hlavice (NP) a místem kontaktu materiálu se základní deskou (JCP), C) Při rychlostech nad CTS materiál následuje hlavici po nejkratší ose, D) Při CTS materiál téměř dokonale kopíruje navrženou trajektorii hlavice [16]</i>	20
<i>Obr. 7 Uvolnění polymerních řetězců při změně pH [25]</i>	24
<i>Obr. 8 Graf popisující oblasti mísitelnosti polymerního roztoku [28]</i>	25
<i>Obr. 9 Magnetizační křivka [34]</i>	27
<i>Obr. 10 Schéma přípravy magnetoreologické kompozity [35]</i>	29
<i>Obr. 11 Schéma struktury termoplastického elastomeru [47]</i>	32
<i>Obr. 12 Diagramy závislosti modulu na zvyšující se teplotě pro různé typy kopolymerů: a) Statistický kopolymer, b) Blokový kopolymer s krátkými bloky, c) Blokový kopolymer s nedokonalým rozhraním fází, d) Blokový kopolymer s dokonalým rozdělením fází [47]</i> .	32
<i>Obr. 13 Snímek domén butadienu v SBS pomocí transmisního elektronového mikroskopu [47]</i>	33
<i>Obr. 14 Schéma metod Electrospinning a Electrospraying [53]</i>	35
<i>Obr. 15 Schéma přípravy magnetického scaffoldu [55]</i>	36
<i>Obr. 16 SEM snímky vznikající řetězové struktury při zvětšení 200x v části 1 a 1600x v části 2. V jednotlivých případech a) až f) je působeno na struktury magnetickým tokem. Na snímcích a) nepůsobí na strukturu žádné magnetické pole. Na dalších snímcích působí magnetický tok o velikostech b) 200 mT c) 400 mT d) 600 mT e) 800 mT a f) 1 000 mT. [35]</i>	37
<i>Obr. 17 Schéma tisku vrstvy s naznačenými parametry [38]</i>	38
<i>Obr. 18 Schéma tisku PEG scaffoldu [58]</i>	38
<i>Obr. 19 Snímek z konfokálního mikroskopu růstu buněk po 4 dnech od aplikace. Měřítka odpovídá 100 μm. Na snímku a) struktura poly(kaprolaktonu) bez železa a na snímku b) poly(kaprolakton) s železem dopovaným hydroxyapatitem [59]</i>	39
<i>Obr. 20 Tištěný Rectilinear model scaffoldu</i>	46
<i>Obr. 21 Příklad tištěného vzorku (5 hm.% plnění)</i>	47
<i>Obr. 22 DSC křivky závislosti tepelného toku na teplotě vzorků při prvním ohřevu</i>	49
<i>Obr. 23 DSC křivky závislosti tepelného toku na teplotě vzorků při prvním chlazení</i>	49
<i>Obr. 24 Graf závislosti elastického modulu na teplotě vzorku při frekvenci deformace 1 Hz</i>	51

<i>Obr. 25 Graf závislosti ztrátového faktoru na teplotě vzorku při frekvenci deformace 1 Hz</i>	51
<i>Obr. 26 Graf závislosti elastického modulu na deformaci při teplotě 220 °C</i>	53
<i>Obr. 27 Graf závislosti ztrátového modulu na deformaci při teplotě 220 °C</i>	53
<i>Obr. 28 Graf závislosti elastického modulu na frekvenci při teplotě 220 °C</i>	54
<i>Obr. 29 Graf závislosti ztrátového modulu na frekvenci při teplotě 220 °C</i>	54
<i>Obr. 30 Graf závislosti viskozity na frekvenci při teplotě 220 °C</i>	55
<i>Obr. 31 Graf závislosti elastického a ztrátového modulu na deformaci v magnetickém poli o intenzitě 870 kA/m. Elastický modul je znázorněn plnými symboly a ztrátový modul prázdnými symboly.</i>	56
<i>Obr. 32 Graf závislosti elastického a ztrátového modulu na frekvenci v magnetickém poli o intenzitě 870 kA/m. Elastický modul je znázorněn plnými symboly a ztrátový modul prázdnými symboly.</i>	57
<i>Obr. 33 Graf závislosti komplexní viskozity na čase při periodické změně působícího magnetického pole 0 kA/m a 1 450 kA/m</i>	57
<i>Obr. 34 Snímek optickým mikroskopem vzorku s 0 % plnění</i>	58
<i>Obr. 35 Snímek optickým mikroskopem vzorku s 5 % plnění</i>	59
<i>Obr. 36 Snímek optickým mikroskopem vzorku s 10 % plnění</i>	59
<i>Obr. 37 Snímek optickým mikroskopem vzorku s 30 % plnění</i>	60
<i>Obr. 38 Snímek optickým mikroskopem vzorku s 60 % plnění</i>	60
<i>Obr. 39 SEM snímek v SE režimu pro vzorek s 0 % plnění</i>	62
<i>Obr. 40 SEM snímek v SE režimu pro vzorek s 5 % plnění</i>	62
<i>Obr. 41 SEM snímek v BSE režimu pro vzorek s 5 % plnění</i>	63
<i>Obr. 42 SEM snímek v SE režimu pro vzorek s 10 % plnění</i>	63
<i>Obr. 43 SEM snímek v BSE režimu pro vzorek s 10 % plnění</i>	64
<i>Obr. 44 SEM snímek v SE režimu pro vzorek s 30 % plnění</i>	64
<i>Obr. 45 SEM snímek v BSE režimu pro vzorek s 30 % plnění</i>	65
<i>Obr. 46 SEM snímek v SE režimu pro vzorek s 60 % plnění</i>	65
<i>Obr. 47 SEM snímek v BSE režimu pro vzorek s 60 % plnění</i>	66
<i>Obr. 48 Prvková analýza vzorku s 5 % plněním – přítomnost uhlíku</i>	67
<i>Obr. 49 Prvková analýza vzorku s 5 % plněním – přítomnost železa</i>	67
<i>Obr. 50 Prvková analýza vzorku s 10 % plněním – přítomnost uhlíku</i>	68
<i>Obr. 51 Prvková analýza vzorku s 10 % plněním – přítomnost železa</i>	68
<i>Obr. 52 Prvková analýza vzorku s 30 % plněním – přítomnost uhlíku</i>	69
<i>Obr. 53 Prvková analýza vzorku s 30 % plněním – přítomnost železa</i>	69
<i>Obr. 54 Prvková analýza vzorku s 60 % plněním – přítomnost uhlíku</i>	70
<i>Obr. 55 Prvková analýza vzorku s 60 % plněním – přítomnost železa</i>	70

<i>Obr. 56 Snímky výkyvu vzorku s 5 % plnění v magnetickém poli elektromagnetu</i>	<i>71</i>
<i>Obr. 57 Snímky výkyvu vzorku s 10 % plnění v magnetickém poli elektromagnetu</i>	<i>71</i>
<i>Obr. 58 Snímky výkyvu vzorku s 30 % plnění v magnetickém poli elektromagnetu</i>	<i>72</i>
<i>Obr. 59 Snímky výkyvu vzorku s 60 % plnění v magnetickém poli elektromagnetu</i>	<i>72</i>
<i>Obr. 60 Graf porovnání relativní životaschopnosti buněk v závislosti na koncentraci extraktu a plnění kompozitů</i>	<i>73</i>
<i>Obr. 61 Kontrastní snímek aplikovaných buněk na vzorku 1 s 0 % plnění</i>	<i>74</i>
<i>Obr. 62 Kontrastní snímek aplikovaných buněk na vzorku 2 s 5 % plnění</i>	<i>75</i>
<i>Obr. 63 Kontrastní snímek aplikovaných buněk na vzorku 3 s 10 % plnění</i>	<i>75</i>
<i>Obr. 64 Kontrastní snímek aplikovaných buněk na vzorku 4 s 30 % plnění</i>	<i>76</i>
<i>Obr. 65 Kontrastní snímek aplikovaných buněk na vzorku 5 s 60 % plnění</i>	<i>76</i>

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1 Charakteristické vlastnosti kopolymeru SEBS</i>	<i>41</i>
<i>Tab. 2 Charakteristické vlastnosti karbonylového železa.....</i>	<i>41</i>
<i>Tab. 3 Hmotnostní složení připravovaných vzorků</i>	<i>42</i>
<i>Tab. 4 Tabulka hmotností vzorků pro DSC.....</i>	<i>43</i>
<i>Tab. 5 Hodnoty intenzity magnetického pole indukované přiváděným proudem</i>	<i>44</i>
<i>Tab. 6 Vyhodnocené specifické teploty a energie DSC měření</i>	<i>50</i>
<i>Tab. 7 Porovnání průměrů tištěných vláken</i>	<i>61</i>
<i>Tab. 8 Porovnání životaschopnosti buněk aplikovaných na scaffoldy při koncentracích extraktů 100 %, 75 % a 50 %</i>	<i>73</i>