

Příprava a charakterizace elektroaktivních 3D tištěných struktur na bázi syntetického polymeru

Tereza Mejtská

Bakalářská práce
2022



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav fyziky a mater. inženýrství

Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Tereza Mejtská**
Osobní číslo: **T19081**
Studijní program: **B0711A130009 Materiály a technologie**
Specializace: **Materiálové inženýrství**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **Příprava a charakterizace elektroaktivních 3D tištěných struktur na bázi syntetického polymeru**

Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární rešerši na téma vlastností a aplikací feroelektrických polymerů.
2. Pomocí dostupných 3D tiskáren připravte 3D struktury z polyvinyliden fluoridu.
3. Připravené struktury charakterizujte pomocí dostupných laboratorních technik.
4. Výsledky přehledně diskutujte a uveďte hlavní závěry.

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

1. Rajabi, A.H.; Jaffe, M.; Arinzeh, T.L. Piezoelectric materials for tissue regeneration. *Acta Biomater.* **2015**, *24*, 12–23, doi:10.1016/j.actbio.2015.07.010.
2. Diaz Lantada, A.; Morgado, P. Rapid Prototyping for Biomedical Engineering: Current Capabilities and Challenges. *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2012**, *14*, 73–96, doi:10.1146/annurev-bioeng-071811-150112.
3. *Polymer Surface Characterization*; Sabbatini, L., Ed.; De Gruyter, 2014; ISBN 978-3-11-028811-7.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Markéta Kadlečková**
Centrum polymerních systémů

Datum zadání bakalářské práce: **31. prosince 2021**

Termín odevzdání bakalářské práce: **20. května 2022**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

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

Ve Zlíně dne 21. února 2022

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji bakalářskou 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 – bakalářskou 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 bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem bakalářské 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 na bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné

Ve Zlíně, dne: 20.5. 2022

Jméno a příjmení studenta: Tereza Mejtská

.....
podpis student

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce je zaměřena na optimalizaci tiskových parametrů pro 3D tisk syntetického elektroaktivního polymeru poly(vinylidenfluorid-trifluorethylen-chlorotrifluorethylenu) z roztoku s dimethylsulfoxidem. Pro přípravu struktur byly použity 3D tiskové metody termoplastické a pneumatické extruze, u nichž byly sledovány parametry jako jsou teplota tisku, vytlačovací tlak a koncentrace polymeru v tištěném roztoku. Z provedených experimentů vyplývá, že použití vody jako špatného rozpouštědla umožňuje díky srážení polymeru přípravu stabilních vícevrstevných 3D objektů s porézní strukturou. Charakterizace tištěných struktur probíhala pomocí digitální a optické mikroskopie, skenovací elektronové mikroskopie, mikroskopie atomárních sil, infračervené spektroskopie a goniometrie. Výsledky ukazují zásadní vliv tiskových parametrů, složení tiskového roztoku a využití špatného rozpouštědla polymeru nejen v průběhu tisku, ale i při postprocesní úpravě pro tvorbu rozdílně strukturovaných povrchů.

Klíčová slova: Elektroaktivní polymer, poly(vinylidenfluorid-trifluorethylen-chlorotrifluorethylen), strukturované povrchy, 3D tisk

ABSTRACT

This bachelor thesis is focused on the optimization of printing parameters for 3D printing of a synthetic electroactive polymer poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorotrifluoroethylene) from a solution with dimethyl sulfoxide. 3D printing methods of thermoplastic and pneumatic extrusion were used for the preparation of structures, in which parameters such as printing temperature, extrusion pressure and polymer concentration in the printed solution were monitored. Experiments show that the use of the poor solvent (water) as a precipitant allows the preparation of stable multilayer 3D objects with a porous structure. The characterization of the printed structures was performed using digital and optical microscopy, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, infrared spectroscopy and goniometry. The results show a fundamental influence not only of the printing parameters, but also the composition of the printing solution and the use of the poor solvent not only during printing, but also during post-processing treatment to create differently structured surfaces.

Keywords: Electroactive polymer, poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorotrifluoroethylene), structured surfaces, 3D printing

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěla poděkovat vedoucí mé bakalářské práce Ing. Markétě Kadlečkové za odborné vedení, za pomoc, trpělivost a rady při zpracování této práce. Dále bych chtěla poděkovat mé rodině za podporu a důvěru ve mě vloženou při studiiích.

Poslední díky patří mým kamarádům ze studijní skupiny materiálového inženýrství, kde jsem vytvořili výborný kolektiv a navzájem jsme se podporovali.

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

OBSAH

ÚVOD.....	9
TEORETICKÁ ČÁST.....	10
1 ELEKTROAKTIVNÍ MATERIÁLY	11
1.1 Iontové polymery	13
1.2 Elektrické polymery.....	17
1.3 Polyvinylidenfluorid (PVDF)	21
1.3.1 Struktura.....	22
1.3.2 Vlastnosti	23
1.3.3 Zpracování	23
1.3.4 Využití	24
1.4 Kopolymery PVDF	24
1.4.1 Polyvinyliden-trifluorethylen (PVDF – TrFE)	25
1.4.2 Polyvinyliden–trifluorethylen–chlorfluorethylen (PVDF–TrFE–CFE)	26
1.5 Polyvinyliden–trifluorethylen–chlortrifluorethylen (PVDF–TrFE–CTFE)	26
2 METODY CHARAKTERIZACE POVRCHU	29
2.1 Optické mikroskopie.....	29
2.2 Digitální mikroskop	30
2.3 Elektronová mikroskopie.....	30
2.3.1 Skenovací elektronová mikroskopie.....	30
2.4 Infračervená spektroskopie FTIR	31
2.5 Mikroskop atomárních sil (AFM).....	32
2.6 Kontaktní úhel smáčení	33
PRAKTICKÁ ČÁST	34
3 MATERIÁLY A METODY	35
3.1 Použité chemikálie.....	35
3.2 Příprava roztoků.....	35
3.2.1 Příprava roztoku PiezoRT s dobrým rozpouštědlem	35
3.3 Použité přístroje	35
3.3.1 Extruzní 3D tiskárna	35
3.3.2 Digitální mikroskop	37
3.3.3 Optický mikroskop	37

3.3.4	Skenovací elektronový mikroskop.....	37
3.3.5	Goniometr	38
3.3.6	FTIR spektroskopie.....	38
3.3.7	Mikroskop atomárních sil – AFM	38
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	39
4.1	Vliv koncentrace polymeru na tisk mřížek	39
4.2	Vliv teploty tisku na tisk mřížek.....	42
4.3	Vliv špatného rozpouštědla na tisk PiezoRT:DMSO	46
4.4	FTIR analýzy tištěných struktur	51
	ZÁVĚR	53
	SEZNAM POUŽITÉ LITARETURY	55
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	62
	SEZNAM OBRÁZKŮ	66
	SEZNAM TABULEK.....	68

ÚVOD

Elektroaktivní polymery (EAP) se v poslední době dostávají do popředí, kvůli elektrickým vlastnostem a chování. Tyto materiály mohou vykazovat piezo-, pyro- či fero-elektrický jev či elektrostrikcii. Současným trendem je pak především využití piezoelektrického jevu, který se projevuje vznikem elektrického napětí při mechanickém namáhání. První poznatky o EAP pochází z roku 1880 od bratrů Curie. Velké uplatnění tyto materiály získávají především v podobě senzorů či akčních členů. V nedávné době se však prohlubuje zájem o využití těchto materiálů v tkáňovém inženýrství. Zpracování elektroaktivních polymerů je různorodá a velmi záleží na použité technologii a následné aplikaci. V této práci je jako zástupce EAP zvolen terpolymer poly(vinylidenfluorid-trifluorethylen-chlortrifluorethylen), který je zpracováván ve formě roztoku s dobrým rozpouštědlem pomocí 3D tisku za použití 3D extruzní tiskárny do podoby jednovrstvých i vícevrstvých objektů.

Hlavním cílem této práce je optimalizace podmínek tisku feroelektrického polymeru. Snahou je nalézt takové tiskové parametry (vytlačovací tlak, teplotu tiskové hlavy, rychlost tisku, teplotu podložky), při kterých vzniká ideálně vícevrstvý stabilní 3D objekt. Dalším cílem je nalézt možnost ovlivňovat finální strukturu povrchu vznikajících výtisků pomocí modifikace procesních i postprocesních podmínek přípravy.

Teoretická část pojednává o elektroaktivních materiálech a jejich základním rozdělení. Dále je zde podrobně rozebrán hlavní zástupce feroelektrických EAP – polyvinylidenfluorid a jeho kopolymery. Na základě praktické části jsou popsány jednotlivé charakterizační metody, které byly použity pro charakterizaci finálních povrchů tištěných mřížek.

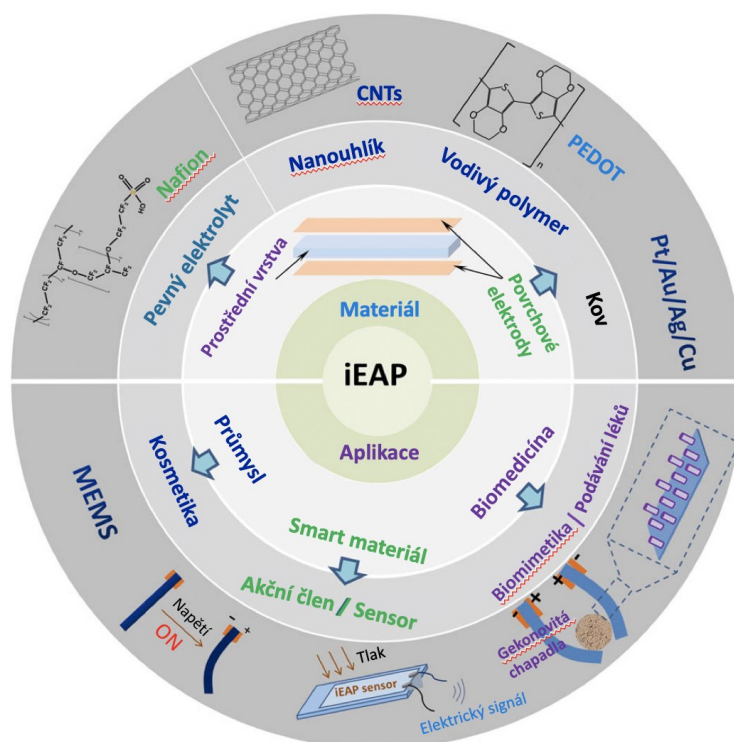
Praktická část je rozdělena do několika podkapitol. První část je věnována sledování vlivu koncentrace polymeru na optimalizaci tiskových parametrů a výsledného makro i mikroskopického vzhledu tištěných mřížek. Další část je pak zaměřena na vliv teploty tisku na strukturu a vzhled výtisků. Třetí podkapitola se zabývá přínosem použití špatného rozpouštědla jako srážedla polymeru pro optimalizovaný tisk stabilních a vícevrstvých objektů a možnost vlivu špatného rozpouštědla na strukturu výsledných tištěných povrchů. Poslední část se pak zabývá ověřováním přítomnosti zbytkového rozpouštědla ve vytištěných mřížkách.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 ELEKTROAKTIVNÍ MATERIÁLY

Elektroaktivní materiály (EAP – electroactive polymer) jsou jedinečnými typy polymerů, které pod elektrickým napětím mění svoji velikost a tvar. Tato změna se může pohybovat řádově v jednotkách až stovkách procent oproti původním rozměrům. Nejčastější aplikace EAP se uplatňují v elektronických aplikacích jako jsou senzory (1) či aktuátory¹ (akční členy) (Obr. 1). V poslední době se tento typ materiálu používá také v biomedicině v tkáňovém inženýrství (2).

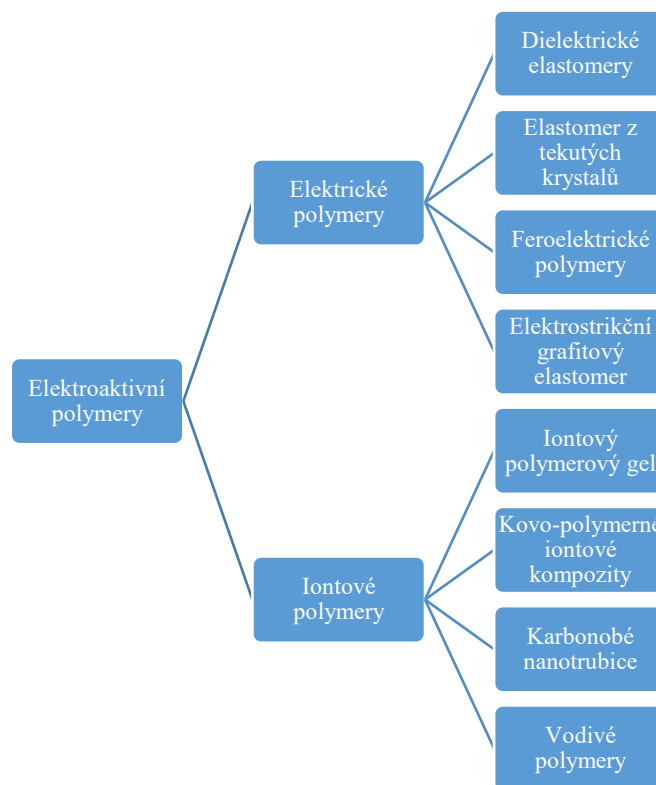
V roce 1880 byl poprvé objeven elektroaktivní materiál bratry Pierrem a Jacquesem Curie. Bratři aplikovali na krystaly, které vykazují nesymetrickou strukturu. Elektrické napětí, kde podél určitého směru docházelo k vytváření elektrického náboje na povrchu materiálu. Ve stejném roce Wilhelm Röntgen učinil experiment. Vzal pásek přírodního kaučuku (dielektrikum), na kterém zkoumal účinky aplikovaného elektrického proudu. Z experimentu bylo zjištěno, že při aplikaci elektrického pole dochází ke změnám délky pásku v závislosti na použitém elektrickém proudu (3–5). O pár let později Sacerdate formuloval, že odezvu napětí je zapříčiněna elektrickým polem (6).



Obr. 1 – Schéma použití elektroaktivních materiálů (7)

¹ V této práci pojem „aktuátor“ vyjadřuje materiál, jenž umožňuje přeměnu elektrické energie na mechanickou či naopak. Pojem „aktuace“ pak bude označovat přímo děj přeměny elektrické energie na mechanickou (či naopak).

Elektroaktivní materiály se můžou dělit podle různých hledisek. Nejznámější rozdělení EAP je na základě vytváření elektrické aktivace ve struktuře materiálu. Hlavními skupinami tohoto rozdělení jsou elektrické (přesnější označení – elektrickým polem ovládané EAP) a iontové polymery (4), kde hlavní odlišností mezi jednotlivými skupinami je rozdílná hodnota aplikovaného napětí pod kterým reagují (Obr. 2). U elektrických polymerů je toto napětí velmi vysoké, řádově až v kilovoltech, na rozdíl od iontových polymerů, kde je zapotřebí velmi nízké napětí pro vyvolání reakce – v jednotkách voltů.



Obr. 2 – Schéma rozdělení elektroaktivních polymerů (7).

Poznámka – níže jsou uvedeny základní pojmy pro lepší porozumění textu v dalších kapitolách.

- **Dielektrikum** je látka schopná polarizace v elektrickém poli.
- **Feroelektrický jev** vykazují látky (tzv. feroelektrika), které se vyznačují permanentní polarizací i v nepřítomnosti elektrického pole.
- **Piezoelektrický jev** generuje elektrické napětí při mechanickém namáhání dielektrika.
- **Elektrostriktce** je jev, kdy při aplikaci elektrického napětí dochází k deformaci dielektrika.

- **Pyroelektrický jev** nastává, když dochází ke generování elektrického potenciálu vlivem změny teploty.
- **Relaxační feroelektrikum** je materiál vykazující feroelektrický jev a zároveň velkou elektrostriktici.

1.1 Iontové polymery

Aktivace iontových elektroaktivních polymerů vzniká přeuspořádáním iontů uvnitř struktury polymeru. K zahájení pohybu iontů je potřeba materiál vystavit působení elektrického napětí, kde je dostačující použití již nižších hodnot voltů. Přivedení proudu do materiálu se mění jeho hustota a tvar. Následující body shrnují výhody a nevýhody iontových EAP (2):

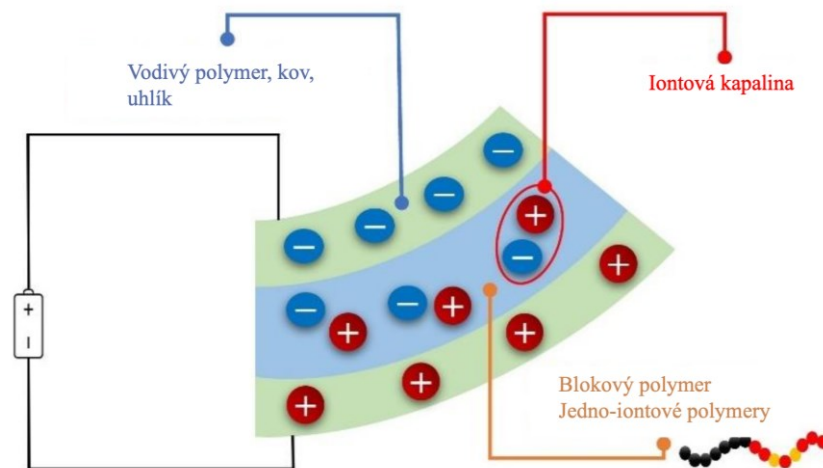
Výhody:

- schopnost obousměrného pohybu v závislosti na polaritě napětí,
- pro reakci materiálu stačí aplikovat nízká napětí,
- některé iontové EAP jsou bistabilní – vykazují dva rovnovážné stavy.

Nevýhody:

- nutnost použití v přítomnosti elektrolytu,
- pomalá odezva (v jednotkách sekund),
- ohyb vyvolává pouze malou napět'ovou odezvu,
- některé typy neudrží mechanické napětí pod stejnosměrným elektrickým napětím.

Na Obr. 3 je znázorněno schéma aktuátoru z iontového EAP, který má třívrstvou strukturu s membránou pro snadnější výměnu iontů. Jakmile je materiál připojen k elektrickému obvodu, uvnitř struktury dochází k přesunu kationtů směrem k záporně nabitě elektrodě což má za následek lokalizovanou změnu objemu.



Obr. 3 – Princip iontového EAP aktuátoru (8).

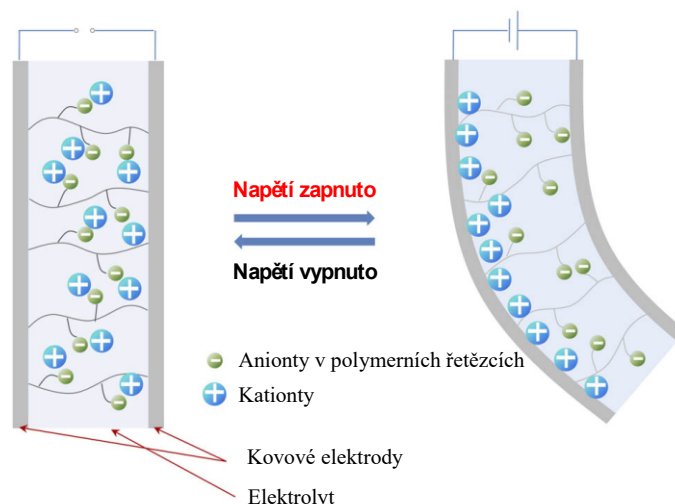
Iontově polymerní gely (IPG)

Iontově polymerní gely jsou složeny ze zesíťované vrstvy gelu kyseliny polyakrylové a z roztoku elektrolytu, který vyplňuje prostory zesíťovaného gelu. Jakmile dojde ke změně vyvolané z vnějšího prostředí, např. změna hodnoty pH, teploty, intenzity elektrického pole, dochází k aktivaci IPG v podobě chemické reakce, která způsobuje tuhnutí či botnění gelu (9).

Kovo – polymerní iontové kompozity (IPMCs – ionic polymer – metal composites)

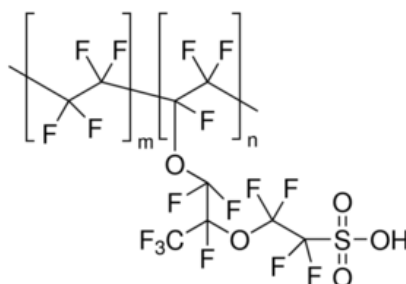
Kovo – polymerní iontové kompozity jsou složeny z iontové membrány umístěné mezi dvěma elektrodami. Tyto elektrody jsou tvořeny z tenké pružné kovové vrstvy (nejčastěji nanočástice zlata nebo platiny) (10). Jakmile je materiál vystaven účinkům elektrického proudu, dojde k přemístění kationtů k záporné elektrodě. Výsledkem této reakce je přebytek kationtů na jedné straně a chybějící kationty na straně druhé což se projevuje botněním a s ním spojeným ohybem materiálu, jak ilustruje Obr. 4.

Největší výhodou IPMC je, že pro ohyb je potřeba aplikovat pouze nízké hodnoty elektrického napětí (1 – 5 V).



Obr. 4 – Princip chování kovo – polymerního iontového kompozitu (7).

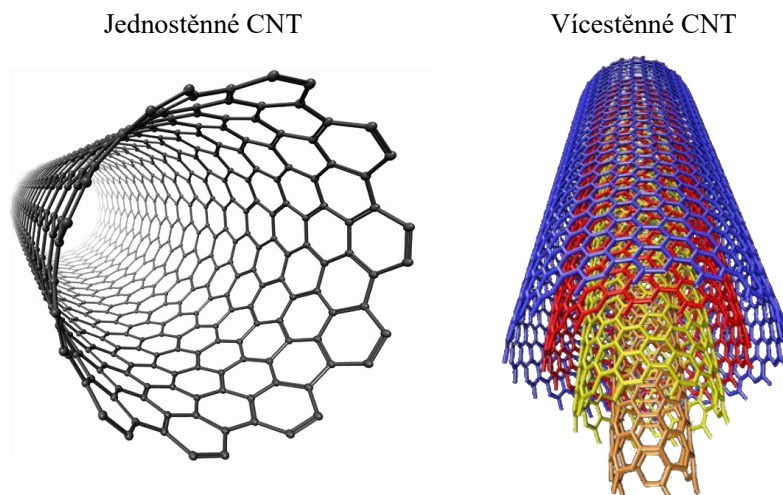
Pro membrány se používají dva typy polymerů: Nafion (perfluorosulfonát), jehož chemická struktura je znázorněna na Obr. 5 a Flemion (perfluorokarboxylát) (4, 9, 10).



Obr. 5 – Chemická struktura Nafionu (11).

Karbonové (uhlíkové) nanotrubičky (CNTs – carbon nanotubes)

První uhlíkové nanotrubičky (viz Obr. 6) byly objeveny a popsány v roce 1991 (12). Následně byly v roce 1999 poprvé prezentovány uhlíkové nanotrubičky s vlastnostmi podobnými EAP (4). CNT jsou velmi malé trubice o průměru 1 – 100 nm a délce do 100 μm (13), jejichž stěny jsou tvořeny vazbami uhlík – uhlík. Tento druh iontového polymeru se vyznačuje tím, že má výborné mechanické vlastnosti. Za aktuaci jsou pak zodpovědné vazby uhlík – uhlík rozptýlené v elektrolytu a změna jejich délky vlivem elektrického napětí (4).

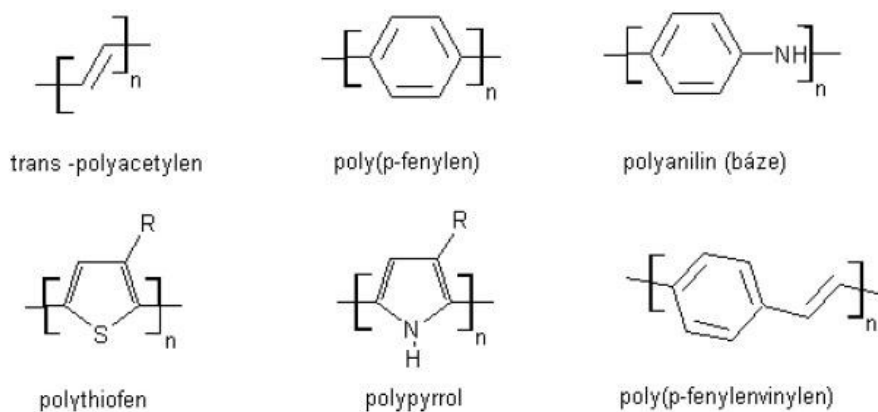


Obr. 6 – Nákres struktury jednotěnné a vícetěnné uhlíkové nanotrubičky (14, 15)

Vodivé polymery (CPs – conductive polymers)

Vodivé polymery jsou jedním z druhů organických polymerů obsahujících uhlík, vodík a heteroatomy dusíku a síry, které jsou schopny vést elektrický proud (8). Pro vodivé polymery je charakteristický konjugovaný systém. Ten umožňuje při stimulaci elektrickým proudem přechod mezi vodivým a nevodivým stavem pomocí dopantu (anionty či kationty). Působením elektrického proudu dochází i ke změnám v konformaci molekul, jejich smáčivosti či hustotě náboje. Mezi nejvýznamnější vodivé polymery v biomedicinském odvětví patří především polypyrrol a polyanilin (Obr.7) (10).

Funkční model aktuátoru se skládá ze dvou elektrod tvořených vodivými polymery, mezi nimiž je přítomen elektrolyt. Jakmile je aplikováno elektrické napětí, dochází k výměně iontů mezi elektrodami což způsobuje lokální změnu objemu materiálu (8).



Obr. 7 – Přehled chemických struktur vodivých polymerů (16).

1.2 Elektrické polymery

Elektrické polymery se přesněji označují jako polem ovládané EAP. Materiál mění svůj tvar či velikost za přítomnosti Coulombových interakcí (elektrostatických sil). Aby se daly tyto polymery ovládat, je potřeba aplikovat velmi vysoké napětí (řádově stovky až tisíce voltů). Výhody a nevýhody elektrických EAP jsou shrnuty v následujících bodech (2):

Výhody:

- rychlá odezva (řádově v milisekundách),
- vykazují vysokou hustotu mechanické energie,
- v laboratorních podmínkách jsou schopny pracovat po dlouhou dobu,
- vykazují výrazné aktuace,
- nízká spotřeba elektrické energie.

Nevýhody:

- potřebují aplikaci vysokých hodnot elektrického napětí (řádově 100 MV/m),
- jsou schopny vykazovat pouze monopolární odezvy.

Elektrické EAP jsou díky jejich jedinečným vlastnostem často využívány pro robotické aplikace (2).

Dielektrické polymery (DEs – Dielectric elastomer)

Princip dielektrických polymerů je založen na působení elektrostatických sil mezi dvěma elektrodami. Základním principem aktuace těchto polymerů je smrštění v tloušťce v důsledku přítomnosti elektrického pole se současným zvětšením jejich plochy (8). Nejčastěji je jejich aktuaci založená na přeměně elektrické energie v mechanickou a naopak. Tento typ přeměny energií využívají především aktuátory, které jsou v moderním průmyslu všudypřítomné (17).

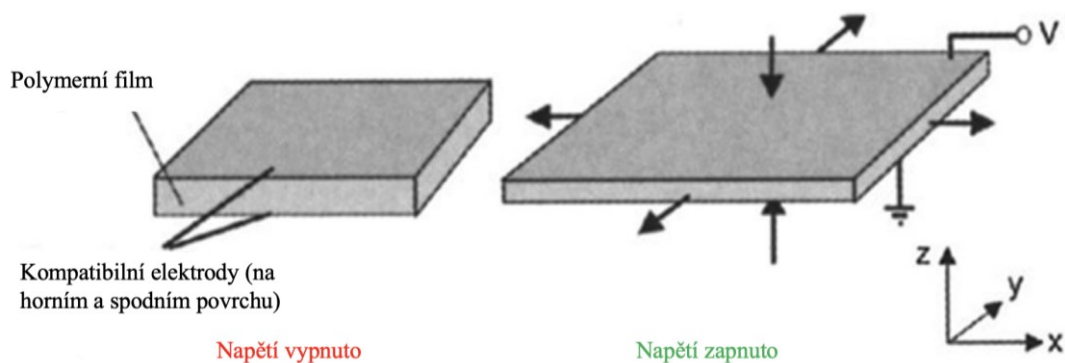
Na obr. 8 je znázorněn princip funkce dielektrického polymeru, jenž pod napětím mění svůj tvar – příčně se smršťuje a podélně roztahuje (9). Tuto změnu rozměrů lze vypočítat podle vztahu 1 (10):

$$s_z = -\frac{p}{Y} \quad (1)$$

Kde s_z je relativní změna tloušťky, Y je Youngův modul a p je elektrostatický tlak způsobený opačnými náboji, jenž lze vypočítat dle vztahu 2 (10):

$$p = \varepsilon_r \varepsilon_0 E^2 = \varepsilon_r \varepsilon_0 \left(\frac{U}{d}\right)^2 \quad (2)$$

Kde ε_r je relativní permitivita polymeru, ε_0 je permitivita vakua ($\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$), E je intenzita elektrického pole, U je přiložené napětí na elektrodách a d je tloušťka nebo-li vzdálenost mezi elektrodami (10).



Obr. 8 – Princip dielektrického polymeru. Vlevo bez aplikace napětí, vpravo po aplikaci napětí (10).

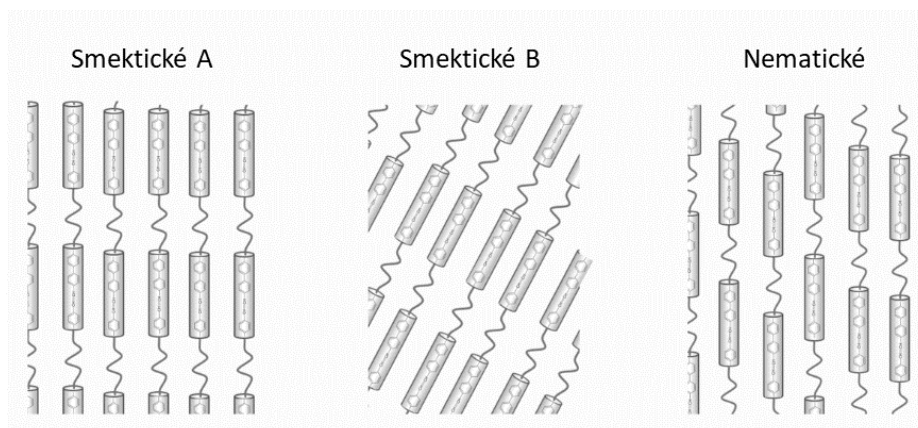
Výhodou DE je jejich velmi malá (případně žádná) potřeba energie pro udržení DE ve stabilním stavu. Vykazují schopnost protažení v rozsahu desítek až stovek procent oproti původním rozměrům, avšak za nutné aplikace vysokých hodnot napětí ($100 \text{ V}/\mu\text{m}$). Mezi další vlastnosti DE patří relativně nízká hmotnost či mechanická odolnost (18). Podle typu aktuátoru či potřebných vlastností jsou vybírány materiály, které mají specifické vlastnosti pro daný typ použití. Nejběžnějšími materiály dielektrických polymerů používaných na vytvoření aktuátorů jsou silikony, akrylové polymery a polyurethany. Každý materiál má své

přednosti použití, např. silikony mají výhodu v tepelné stabilitě, akrylové polymery vykazují velké deformace (protažení) (19).

Elastomery s tekutými krystaly (LCE – Liquid crystal elastomers)

Jedná se o elektroaktivní polymery, které se vyznačují kombinací vlastností nejen běžných elastomerů, ale také tekutých krystalů (mesogenů) vykazujících orientaci a řád. Tyto krystaly jsou jednoduchými vazbami vázány k řetězci nosného polymeru, který je zesíťován do elastické sítě. Tato síť umožňuje rotaci mesogenů při současném zachování jejich tvaru a také omezuje volný tok.

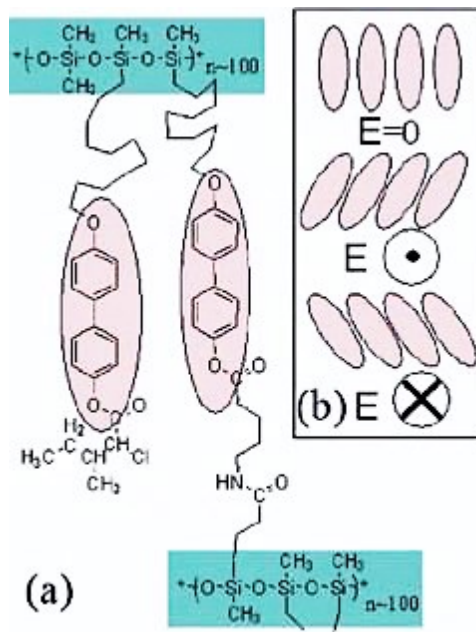
Nejčastější uspořádání mesogenů v elastomerech je nematické a smektické (Obr. 9) (9). Nematické uspořádání se vyznačuje pouze jednosměrnou orientací mesogenů. Smektické uspořádání oproti nematickému vykazuje dvourozměrnou orientaci. Osy molekul pak mohou být orientovány kolmo k rovině (smektické A) nebo jsou orientovány pod určitým úhlem (smektické B).



Obr. 9 – Nejčastější uspořádání mesogenů v elastomerech s tekutými krystaly (20).

V roce 1975 de Gennes et al. předpověděli, že při fázovém přechodu zesíťovaného polymeru (elastomeru) může docházet k objemové deformaci a změnám napětí. Tyto polymery by měly vykazovat podobné vlastnosti jako umělý sval a měly by se také potenciálně stejně chovat. Tato předpověď byla následně potvrzena řadou experimentů (21).

Elastomery s tekutými krystaly (Obr. 10) se za působení elektrického pole smrští nebo roztáhnou. Příčinou této reakce je uspořádání mesogenních jednotek v polymeru, což má za následek změnu vnitřního napětí a deformaci (22).



Obr. 10 – a) příklad polymeru s tekutými krystaly, b) schéma natáčení mesogennů při umístění v elektrickém poli (22).

Feroelektrické polymery

Feroelektrické polymery mají stejné vlastnosti v elektrickém poli jako feromagnetické materiály v magnetickém poli. Tento typ elektrického EAP obsahuje polární postranní skupiny, které se v elektrickém poli natáčí, tzn. vznikne elektrická polarizace. Molekuly zůstávají ve stavu polarizace i po odpojení elektrického pole. Tento stav jde zrušit vratným elektrickým polem nebo zvýšením teploty nad Curieovu teplotu (T_c) (23). Curieova teplota udává teplotu, při které se feroelektrický materiál (polární) mění v paraelektrický materiál (nepolární).

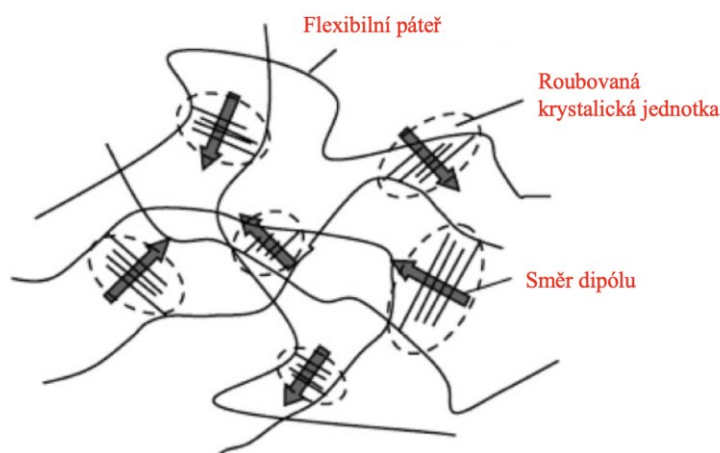
Polymery na bázi polyvinylidenfluoridu (PVDF) mohou v elektrickém poli při zvýšené teplotě vykazovat fázový přechod díky změně konformace (uspořádání) molekul a tím i jejich vzájemnou vzdálenost. Nejběžnějším kopolymerem PVDF, který se často používán, je polyvinylidenfluorid – trifluorethylen (PVDF – TrFE). Tento kopolymer je vysoce polární a vykazuje vysokou Curieho teplotu. Pro usnadnění fázového přechodu je možné PVDF – TrFE ozářit či přidat malé množství chlorfluorethylenu (CFE) (4).

Elektrostrikční grafitové polymery

Jak bylo již na začátku práce uvedeno, elektrostrikce označuje fyzikální jev, při kterém dochází k deformaci dielektrika vlivem působení či změny vnějšího elektrického pole. Jev

nastává tehdy, kdy jsou elektrické dipóly taženy či tlačeny elektrickým polem, což se projeví deformací polymeru (24).

Elektrostriční roubované polymery jsou složeny z flexibilní základní makromolekuly (páteř) a naroubovaného polymeru (Obr. 11). Roubované skupiny tvoří krystalickou část celku, které obsahují vlastní dipól, jenž se po aktivaci elektrického pole přeorientuje. Tento efekt má za následek již výše zmíněnou celkovou tvarovou deformaci polymeru (4).



Obr. 11 – Struktura elektrostričního grafitového polymeru (9).

Jakmile se elektrostriční polymer vloží do elektrického pole, dipóly se usměrní (všechny dipóly směřují jedním směrem). Materiál se prodlouží v jednom směru a v druhém směru se smrští.

Mezi materiály, které se řadí k elektrostričním roubovaným polymerům se řadí i kopolymer polyvinylidenfluorid s trifluoretylenem a chlorofluoretylenem (4).

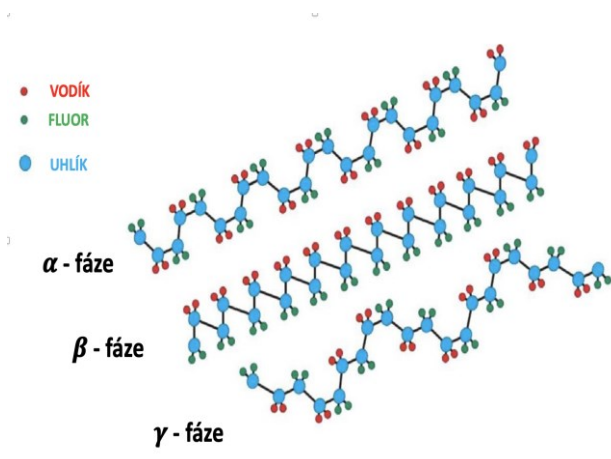
1.3 Polyvinylidenfluorid (PVDF)

Polyvinylidenfluorid se řadí do skupiny termoplastů, především do skupiny fluoroplastů. Patří mezi semikrystalické polymery, které obsahují jak amorfni, tak i krystalickou část. Každá z těchto fází plní v polymeru specifickou funkci. Díky všestranným vlastnostem PVDF je v poslední době hojně využíván v průmyslu.

V roce 1969 japonský fyzik Heiji Kawai objevil, piezoelektrické vlastnosti polyvinylidenfluoridu (25).

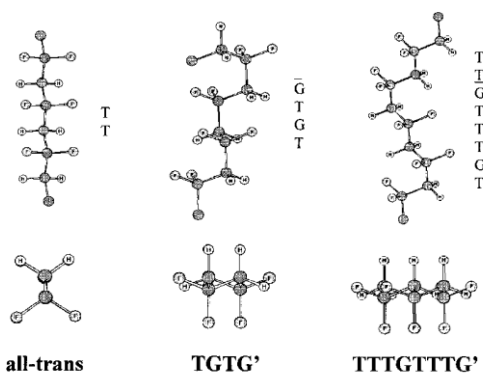
1.3.1 Struktura

Jaké bylo již zmíněno, polyvinylidenfluorid patří do skupiny semikrystalických polymerů. Tvoří dlouhé řetězce s opakující se stavební jednotkou ($\text{CH}_2 - \text{CF}_2$). Při krystalizaci se PVDF může skládat do celkem pěti různých fází (forem), které jsou: α – fáze (forma II), β – fáze (forma I), γ – fáze (forma III) (Obr. 12), δ – fáze (forma IV) a ε – fáze (forma V). Nejběžněji vyskytujícími se fázemi jsou zejména nepolární α -fáze a orientovaná polární β – fáze (26, 27).



Obr. 12 – Struktura jednotlivých fází PVDF (28).

Tyto fáze lze dále rozlišovat dle odlišných konformací polymeru. Cikcak (TTT) konformace pro β – fázi, trans – gauche – trans – gauche (TG TG) pro α a β – fáze a konformaci $\text{T}_3\text{GT}_3\text{G}$ pro γ fázi (viz Obr. 13) (29).



Obr. 13 – Typy možných konformací PVDF (29).

Právě v β – fáze tvoří ortorombickou krystalickou mřížku s konformací TTT, kdy jsou atomy fluoru orientovány stejným směrem, díky čemuž je polymer silně polární a získává tak své piezoelektrické a feroelektrické vlastnosti (29).

1.3.2 Vlastnosti

PVDF je jedním z fluoroplastů, který má nízkou hustotu a dobrou mechanickou pevnost, je lehký měkký a pružný. Jeho vlastnosti se podobají polytetrafluoretylenu, což zahrnuje odolnost vůči UV záření, tepelnou stabilitu či odolnost proti opotřebení. Díky této charakteristice vykazuje dlouhodobě stabilní vlastnosti a je tedy odolný vůči stárnutí. Také má nízkou propustnost pro většinu plynů a kapalin. PVDF se řadí mezi hydrofobní látky a je vysoce odolný vůči hydrolýze (30).

PVDF díky svým rozmanitým krystalovým modifikacím a konformacím vykazuje piezoelektrické, pyroelektrické i feroelektrické vlastnosti. Právě díky této široké variabilitě je v poslední době stále častěji využíván nejen v průmyslových aplikacích (30). Základní vlastnosti PVDF jsou uvedeny v Tab. 1.

Nejčastější využití PVDF je spojeno právě s jeho piezoelektrickými vlastnostmi a zejména také s vysokou biokompatibilitou a necytotoxicitou (31).

PVDF se často vyskytuje ve formě kopolymeru pro další modifikace a zlepšení vlastností.

Tab. 1 - Základní vlastnosti a jejich hodnoty.

Vlastnosti	Jednotka	Hodnota
Hustota	g/cm^3	1,78
Teplota tání	$^{\circ}\text{C}$	178
Provozní teplota	$^{\circ}\text{C}$	-50 až 140
Tepelná vodivost	W	0,2
Mez kluzu	MPa	55
Absorpce vody	%	0,04

1.3.3 Zpracování

Největším ovlivňujícím faktorem pro možné zpracování PVDF je jeho molekulová hmotnost. Čím je tato hmotnost nižší tím se dá lépe zpracovat (32). Běžně se však

polyvinylidenfluorid zpracovává pomocí základních technologií, mezi něž patří zejména vytlačování, vstřikování či vyfukování za vysokých teplot.

1.3.4 Využití

Polyvinylidenfluorid má velmi všestranné použití podobné běžným termoplastům.

Mezi charakteristické aplikace PVDF v průmyslu patří (33):

- využití ve farmaceutickém a potravinářském průmyslu,
- konstrukční prvky (stavebnictví, architektura),
- hutní materiály (ventily, armatury, potrubí, ...),
- biomedicínský výzkum,
- elektrický průmysl (baterie, elektrické součástky).

Elektrický průmysl

V tomto průmyslu se PVDF používá především na výrobu hmatových senzorů, akčních členů a dalších podobných součástí zejména díky flexibilitě, nízké hmotnosti a dalším vlastnostem, které zde vynikají.

V lithium-iontových bateriích se polyvinylidenfluorid používá jako standardní pojivový materiál při výrobě kompozitních elektrod (34).

Biomedicínské vědy

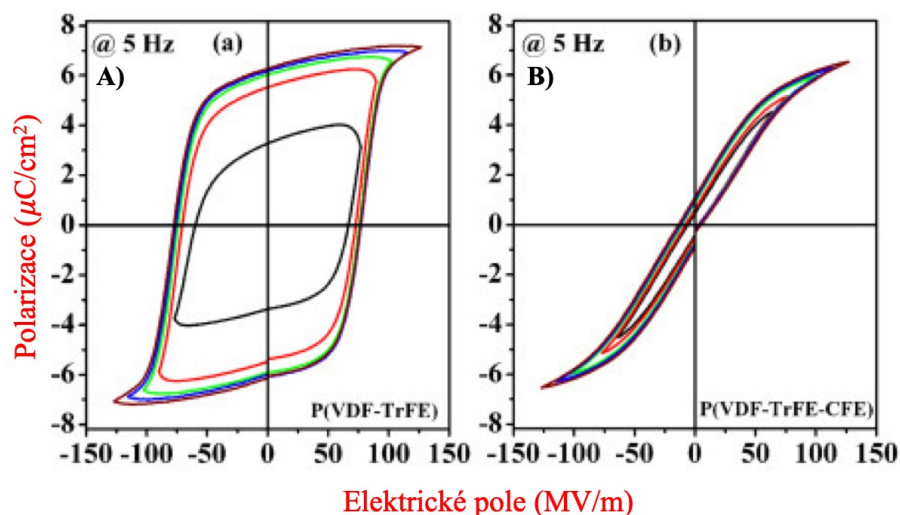
Většina studií se zabývá aplikací PVDF pro umělé membrány, které mohou být nosiči léčiv či různých proteinů (35, 36). Také se tyto membrány používají jako různé filtry (37).

Jako už bylo výše zmíněno, tak se v hojné míře používá silně piezoelektrická forma PVDF (β – fáze). Využívá se především na obvazy z nanovláken, které dodávají na místo poranění antibiotika, ale také kontrolují infekci (díky antibakteriálním schopnostem) či poskytují elektrickou stimulaci díky svým elektrickým vlastnostem (31).

1.4 Kopolymery PVDF

Vzhledem k vysoké krystalinitě PVDF se spíše používají jeho kopolymery, které mimo jiné vykazují vyšší porozitu než samotné PVDF, čehož se využívá v biomedicíně. Chemicky modifikované kopolymery mají vynikající dielektrické a elektrické vlastnosti (38).

Kopolymery PVDF se řadí mezi feroelektrické polymery (FE), mají výborné piezoelektrické vlastnosti, nízké dielektrické ztráty a vysokou elektromechanickou odezvu při změně energie (elektrické a mechanické). Mají nízkou hustotu energie a jejich hysterezní smyčka² je velmi široká (viz Obr. 14 A). Proto se používají relaxované feroelektrické polymery (RFE), do kterých patří terpolymery PVDF, které budou více popsány v následujících kapitolách. Tyto terpolymery mají vyšší dielektrickou konstantu a užší hysterezní smyčku (viz Obr.14 B) a vykazují vysokou elektrostrikcí (39). Pro vznik RFE je nutné do struktury zavést další objemný monomer, který způsobí strukturní defekty u FE polymeru a změnu molekulární konformace (39, 40), která způsobí tzv. pinning efekt, tj. změnu z feroelektrického kopolymery na relaxační feroelektrický terpolymer, což se projevuje již zmíněným zúžením hysterezní smyčky (41).



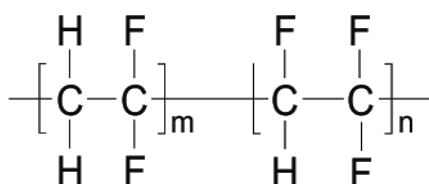
Obr. 14 – A) je pro P(VDF – TrFE) a B) je pro P(VDF – TrFE – CFE) (42).

1.4.1 Polyvinyliden-trifluorethylen (PVDF – TrFE)

PVDF – TrFE (schéma viz Obr. 15) vykazuje díky přítomnosti opakujících se jednotek TrFE nižší stupeň krystalinity než PVDF (43). Stejně jako PVDF se tento kopolymer vyznačuje chemickou odolností a dobrými mechanickými vlastnostmi (43). Využití kopolymery PVDF – TrFE spočívá zejména v tom, že při obsahu vinylidenfluoridu (VDF) mezi 60 mol%

² Hysterezní smyčka je spojitá křivka, která udává vztah mezi polarizací a intenzitou elektrického pole. Podle šířky smyčky, lze zjistit druh feroelektrické látky.

a 80 mol% spontánně krystalizuje do již výše zmíněné β – fáze all – trans konformace (TTT), což zlepšuje jeho piezo- a fero- elektrické vlastnosti. Dále se zvyšujícím se podílem VDF dochází k zvýšení Curieovy teploty z 60 °C na 140 °C, což výrazně zlepšuje rozsah pracovních teplot s tímto kopolymerem. Nejběžnějším používaným kopolymerem je PVDF – TrFE v kompozici 70/30 mol% (44). PVDF – TrFE je často zpracováván metodami vytlačování, zvlákňování či lití roztoku (45).



Obr. 15 – Strukturální vzorec PVDF – TrFE (46).

1.4.2 Polyvinyliden–trifluorethylen–chlorfluorethylen (PVDF–TrFE–CFE)

PVDF – TrFE – CFE patří díky svému složení, jež se sestává ze tří různých monomerů, do skupiny terpolymerů. Patří mezi feroelektrické polymery a při pokojové teplotě má velmi vysokou dielektrickou konstantu (42).

Začleněním objemného členu jako je například právě chlorfluorethylen do kopolymeru PVDF – TrFE zvyšuje schopnost elektrostrikce, tedy polem indukovaného napětí, a to až na 7 %, což je o téměř 3 % více než u kopolymeru PVDF – TrFE. Kromě zlepšení elektromechanické odezvy dochází i ke změnám v tepelných a elektrických vlastnostech (47).

1.5 Polyvinyliden–trifluorethylen–chlortrifluorethylen (PVDF–TrFE–CTFE)

PVDF – TrFE – CTFE také patří do skupiny terpolymerů PVDF a právě tento je jedním z nejběžněji využívaných a řadí se mezi relaxační feroelektrika (feroelektrikum vykazující velkou elektrostrikci) (38, 48). Zavedením dalšího objemného monomeru, v tomto případě chlortrifluorethylenu (CTFE), vznikají strukturální defekty, které se projevují modifikací velikosti polární krystalické domény a změnu konformace terpolymeru (39, 48). PVDF – TrFE – CTFE se používá jako aktuátor (akční člen) díky své flexibilitě při namáhání a poměrně snadné výrobě (49)

Krystalová modifikace v kombinaci s prostorovou konformací PVDF – TrFE – CTFE zapříčiňuje vysokou dielektrickou konstantu. Dále vykazuje úzkou hysterezní smyčku, vyšší elektrostriktci, elektromechanickou odezvu a vyšší polarizaci než PVDF. Tato polarizace je přisuzována atomům chloru ve třetím monomeru, který kvůli sterickému bránění znesnadňuje tvorbu trans konformace (50). Všechny tyto vlastnosti a následně jejich kombinace jsou využívány pro vývoj nových zařízení, kde nedochází k degradaci a je potřebný vysoký elektromechanický výkon (40).

1.5.1 Možnosti zpracování PVDF – TrFE – CTFE

Níže jsou popsány vybrané metody možností zpracování feroelektrického polymeru poly(vinylidenfluorid – trifluorethylen – chlortrifluorethylenu).

1.5.1.1 3D tisk

Princip všech technologií 3D tisku je založen na nanášení jednotlivých vrstev polymeru na sebe. U konvenčních metod (soustružení, frézování, ...) je materiál ubírán. U této technologie je tomu však naopak, materiál je postupně přidáván, a proto se často setkáme s označením aditivní výroba.

Aditivní výroba se řadí mezi techniky, které čtou z dat podporovaných počítačem (CAD, Computer – aided design), které jsou následně převedeny do formátu STL (Standard Triangle Language). Takto připravený soubor je možné upravovat v softwaru tzv. sliceru, díky kterému je možné model vytisknout. Novější technologie 3D tisku poskytují široké možnosti tisku geometricky složitých součástí s velkou přesností. Lze tak vytvářet produkt s makrostrukturou, ale také s definovanou mikrostrukturou, kde je stěžejní použitý typ 3D tiskové metody. 3D tisk se používá ve značné míře v průmyslu na vývoj výroby prototypů. V poslední době se do popředí dostává uplatnění v biomedicíně, převážně pro tisk scaffoldů. Především díky obrovské škále dostupných tiskových materiálů je možné studovat buněčný růst na výtiscích z biokompatibilních materiálů. V současné době je velkým trendem kombinace tomografie a 3D tisku pro vytvoření implantátů na míru (51).

Mezi typické metody aditivní výroby se řadí 3D tiskové metody jako je fused deposition modelling (tavení struny polymerního materiálu a jeho pokládání ve vrstvách dle vytvořeného modelu), dále pak stereolitografie (vytvrzování jednotlivých vrstev fotosenzitivní pryskyřice pomocí laseru) či extruzní tisk (vytlačování polymerního roztoku dle modelu).

1.5.1.2 Elektrospinning – Elektrické zvlákňování

Elektrické zvlákňování je proces, který využívá elektrostatickou sílu k tažení vláken z roztoků zvláknitelných polymerů. Vznikající vlákna mohou mít průměr v řádech nanometrů až mikrometrů a produktem je pak vrstva chaoticky seskládaných vláken. Základní aparatura se skládá ze zásobníku roztoku polymeru (obvykle injekční stříkačka napojená na čerpadlo), vysokonapěťového zdroje a uzemněného sběrače vytvářených vláken (obvykle kovová deska). Při přivedení napětí k roztoku polymeru dochází k vytváření náboje, který se po dosažení kritické hodnoty projevuje ve formě Taylorova kužele (52, 53). Vznik tohoto kuželu je důsledkem relaxace indukovaného náboje na volném povrchu polymerního roztoku při výstupu z trysky. Než proud roztoku dosáhne uzemněného kolektoru, dochází k protahování roztoku až do formy velmi tenkých vláken, které následně dopadají na kolektor (54).

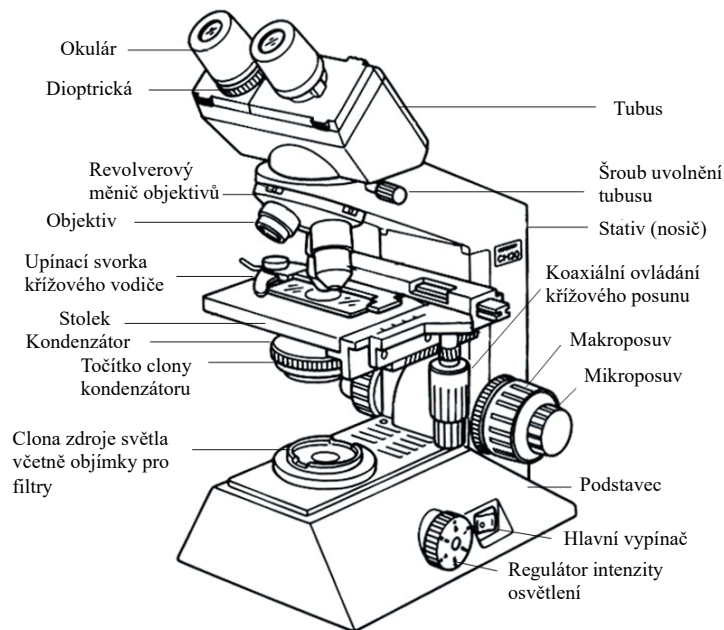
2 METODY CHARAKTERIZACE POVRCHU

2.1 Optické mikroskopie

Optická mikroskopie je jednou z možností mikroskopický metod pro charakterizaci povrchu. Tento typ mikroskopie zprostředkovává pohled na povrch materiálu, který nelze rozeznat pouhým okem. Používá se pro zobrazení, převážně přiblížení – zvětšení, jak barevných, tak i nebarevných vzorků (55). Schéma optického mikroskopu je na Obr. 16.

Optický mikroskop se sestává ze tří částí:

- osvětlovací část (zdroj světla, kondenzátor, clona),
- mechanická část (podstavec, stojan, stolek),
- optická část (okulár).



Obr. 16 – Schéma a popis jednotlivých částí optického mikroskopu (56).

Spektrum viditelné části světla (o vlnové délce 420 – 700 nm) udává maximální rozlišovací schopnost, což určuje, že největší možné zobrazení je přibližně 0,2 μm . Toto rozlišení nelze zlepšit ani v případě použití kvalitních nebo větších čoček. Dosažením hodnotného zobrazení, musí soustředěný paprsek projít přes preparát a následně přes řadu čoček a rozptylek, které jsou zaostřeny na úroveň oka. Výsledkem je pomyslný, zvětšený a převrácený obraz zkoumaného vzorku, což je způsobeno tím, že okulár mikroskopu promítá obraz z místa mezi ohniskem okuláru a samotného okuláru. Zde se nachází

skutečný, zvětšený a převrácený obraz preparátu, který je vytvořen z objektu složeného ze soustavy čoček s malou ohniskovou vzdáleností (55).

2.2 Digitální mikroskop

Různé technologie mikroskopie se stále vyvíjejí dopředu. Jednou z nich je digitální mikroskopie. Digitální mikroskop se skládá z optického systému a digitální kamery, která přenáší zachycený obraz výsledku v reálném čase do počítače. Na základě druhu pozorování, kvality přenosu či funkce měření se složitost mikroskopu mění přes jednoduché modely až po pokročilé systémy (57, 58).

2.3 Elektronová mikroskopie

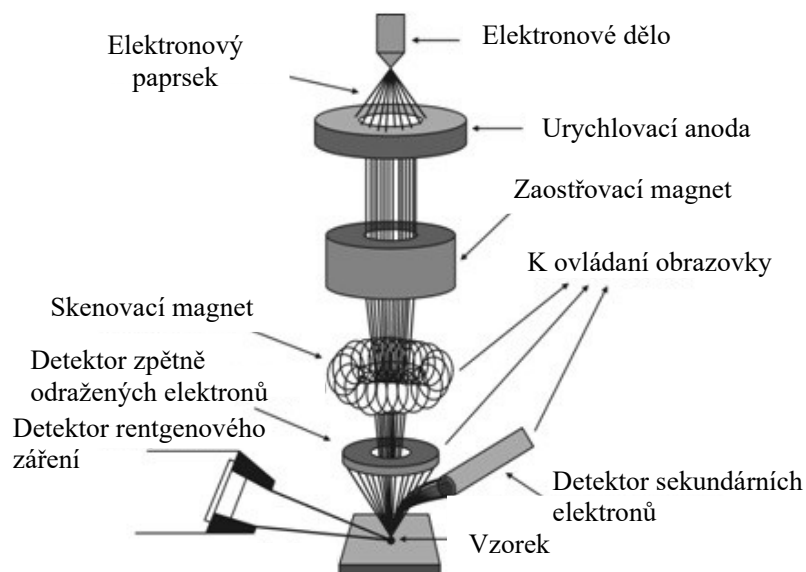
Elektronová mikroskopie pracuje na podobném principu jako optická mikroskopie, jen místo fotonů se zde aplikují elektrony (elektronový svazek). Tato mikroskopie je vhodná na zkoumání a zároveň pochopení povrchu materiálu až na nano úrovni.

Existují dva typy elektronových mikroskopů, skenovací elektronová mikroskopie (SEM) a transmisní elektronová mikroskopie (TEM). Oba typy mikroskopů mají poměrně hodně společných vlastností, ale jejich hlavní rozdíl spočívá v detekci elektronů a zobrazení finálního výsledku. TEM funguje na principu orientování elektronového paprsku přes preparát (59).

2.3.1 Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací nebo také rastrovací elektronový mikroskop pracuje s elektronovým svazkem, který je nasměrován na vzorek. Zde dochází k interakci mezi povrchem vzorku a dopadajícími elektrony. Detektor pak snímá odražené signály z povrchu, mezi které patří různé typy elektronů a záření, a z těchto pak skládá výsledný obraz (60).

Mezi hlavní dvě části mikroskopu patří elektronový sloup, který je složen z elektronového děla, elektromagnetických čoček a z detektoru (Obr. 17). Druhou částí je ovládací konzole přes kterou se ovládá pohyb elektronového paprsku. Celý proces musí probíhat ve vakuu, aby nedocházelo ke srážkám elektronů s jinými atomy (60, 61).



Obr. 17 – Schéma skenovacího elektronového mikroskopu (62).

2.4 Infračervená spektroskopie FTIR

Zkratka FTIR pochází z anglického názvu *fourier transform infrared spectroscopy* (infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací) (56). Je to analytická metoda pro identifikaci struktury organických, ale i anorganických sloučenin. Metoda pracuje s infračerveným zářením (IR), což znamená že se pohybujeme v oblasti vlnových délek od 800 nm do 1 mm. Tato metoda zkoumá hlavně molekulární vibrace ve vzorku (64).

Základem FTIR je pohlcení infračerveného záření prošlého přes zkoumaný vzorek až k detektoru. Získaný signál z detektoru je potřeba zesílit, následně se převede do počítače, kde se provede Fourierova transformace (65).

Výsledným grafem je závislost absorpance na vlnočtu. Absorbance vyjadřuje množství pohlceného IR.

Vlnová délka λ se přepočítá na vlnočet ν ($\nu \text{ cm}^{-1}$) pomocí vztahu 3:

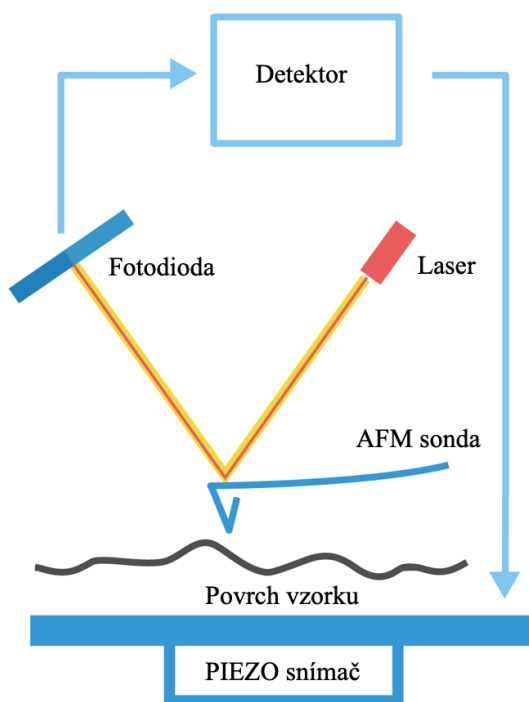
$$\nu = \frac{1}{\lambda} \quad (3)$$

Každá funkční skupina má v infračervené spektroskopii svůj vlastní charakteristický absorpční pás. Jednotlivé vazby mezi atomy se pak ve výsledném grafu vyobrazují charakteristickým píkem. Podle tloušťky a výšky píku lze také vazby ve sloučenině kvantifikovat (64).

2.5 Mikroskop atomárních sil (AFM)

Mikroskopie atomárních sil pracuje na podobném principu jako tunelová mikroskopie. Využívá vzájemnou meziatomovou interakci, kde dochází k detekci pohybu hrotu se zkoumaným povrchem. Schéma AFM je zobrazeno na Obr. 18. Způsob detekce povrchu je závislý na konkrétní metodě. U AFM se můžeme setkat se třemi módy měření: bezkontaktní, kontaktní a semi – kontaktní mód (66).

U bezkontaktního módu mezi hrotem a vzorkem působí van der Waalsovy síly. Hrot je rozkmitán a je sledována jeho amplituda. Velikost amplitudy pak závisí na vzdálenosti mezi hrotem a vzorkem z čehož lze následně vytvořit topografii vzorku. Kontaktní mód využívá třecí síly mezi hrotem a vzorkem a může tak docházet k poškození vzorku (66, 67). Semi – kontaktní mód je charakteristický oscilací sondy, která je při přiblížení ke vzorku střídavě přitahována a odpuzována.



Obr. 18 – Schéma AFM mikroskopu (68).

2.6 Kontaktní úhel smáčení

Kontaktní úhel smáčení lze stanovit pomocí dvou metod (metoda přisedlé kapky a metoda visící kapky). Metoda přisedlé kapky je přesnější, proto se v praxi využívá ve větší míře. Stanovuje se pomocí optického tenziometru – goniometru, na kterém lze také stanovit povrchové napětí pevných látek (69). Goniometr se skládá ze čtyř částí: optický modul, stoleček pro vzorky, osvětlovacího systému a z dávkovacího systému (70). Hodnota kontaktního úhlu smáčení je dána úhlem, který svírá tečna k povrchu kapky testované kapaliny vedená v bodě styku kapky s rozhraním.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 MATERIÁLY A METODY

3.1 Použité chemikálie

Práce je založena na optimalizaci tisku syntetického polymeru PVDF – TrFE – CTFE, jehož obchodní název je PIEZOTECH RT – TS od firmy Arkema ve formě bílého prášku. V této práci je tento polymer značen jako PiezoRT. Obsah jednotlivých komponent v terpolymeru je dle výrobce následující:

- Vinylidenfluorid (VDF): 60,8 mol %
- Trifluorethylen (TrFE): 30,7 mol %
- Chlortrifluorethylen (CTFE): 8,5 mol %

Pro přípravu roztoků či modifikaci tisku byla zvolena rozpouštědla uvedená v Tab.2.

Tab. 2 – Informace o jednotlivých rozpouštědlech.

Název	Zkratka	Dodavatel	Čistota
Dimethylsulfoxid	DMSO	VWR Chemicals	99,8 %
Ultračistá voda	UP voda	–	UV sterilizovaná deionizovaná voda

3.2 Příprava roztoků

3.2.1 Příprava roztoku PiezoRT s dobrým rozpouštědlem

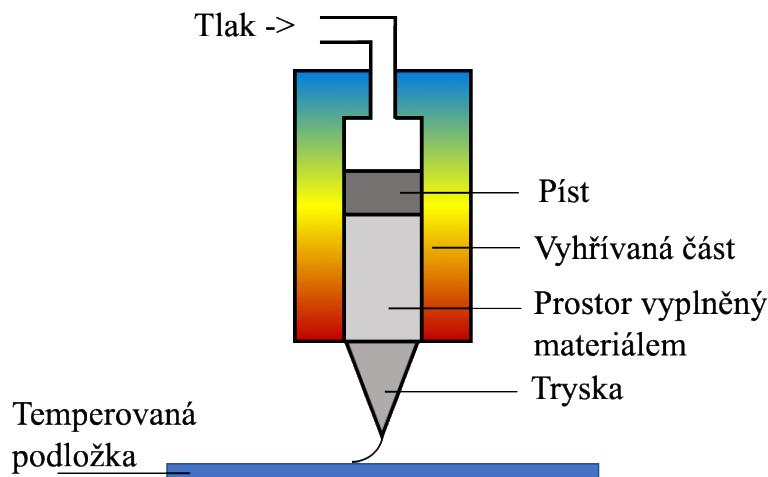
Roztok polymeru PiezoRT byl rozpuštěn v dobrém rozpouštědle (dimethylsulfoxid). Zásobní roztoky byly připraveny v rozdílných koncentracích, kdy byla použita hmotnost PiezoRT:objemu dobrého rozpouštědla DMSO. Roztoky byly důkladně promíchány a následně se roztok ponechal homogenizovat po dobu 24 hodin.

3.3 Použité přístroje

3.3.1 Extruzní 3D tiskárna

Veškeré připravované struktury byly tištěny na 3D tiskárně Bio X od společnosti Cellink. Výhodou této tiskárny je možnost využití různých druhů tiskových hlav. Pro tisk mřížek

v této práci byla využita hlava pro termoplastickou extruzi a hlava pro pneumatickou extruzi. Použité parametry byly zadány přímo v softwaru tiskárny pro danou mřížku ve formě STL souboru. Na Obr.19 je zobrazeno schéma termoplastické/pneumatické extruze.



Obr. 19 – Schéma termoplastické/pneumatické extruze

Jak již bylo výše zmíněno, v této práci byly použity 2 druhy tiskových hlav (viz Obr. 20). Hlavním důvodem pro volbu odlišných hlav byla rozdílná viskozita připravovaných roztoků a možnost zahřívání roztoku při tisku. Termoplastická hlava se používá pro roztoky s vysokou viskozitou, protože umožňuje teplotní rozsah tisku 50 – 240 °C a možnost připojení externího tlaku až 700 kPa, její nevýhodou je však omezený výběr tiskových trysek. Pneumatická hlava se převážně používá pro méně viskózní roztoky, pracuje v teplotním rozsahu 30 – 65 °C s možností připojení externího tlaku až do 700 kPa s možností širokého výběru tiskových špiček či jehel.



Obr. 20 – Snímky použitých tiskových hlav. Vlevo – termoplastická hlava, vpravo – pneumatická hlava.

3.3.2 Digitální mikroskop

Pro zaznamenání makroskopického vzhledu tištěných mřížek a jejich velikosti byly pořízeny fotografie pomocí digitálního mikroskopu Dino – Lite Edge AM4815ZT od společnosti Dino – Lite. Přístroj pracuje se zvětšením 20 – 200 \times a s maximálním rozlišením 1280 \times 1024 pixelů. Snímky byly pořízeny za použití softwaru DinoCapture 2.0.

3.3.3 Optický mikroskop

Pro přiblížení jednotlivých tištěných mřížek byl použit optický mikroskop Nikon Eclipse 50i od společnosti Nikon, kdy byl použit objektiv se zvětšením 10 \times .

3.3.4 Skenovací elektronový mikroskop

Pro charakterizaci finální struktury povrchu jednotlivých vzorků byl použit skenovací elektronový mikroskop Phenom Pro od společnosti Phenom World. Veškeré vytištěné vzorky bylo pokoveny vrstvou ze směsi zlata a paladia v naprašovačce kovů po dobu 60 s při 18 mA za přítomnosti argonu. Na terčík pomocí uhlíkové oboustranné lepicí pásky byl umístěn vzorek, který byl následně upevněn do standardního držáku pro vodivé vzorky. Měření byla provedena v režimu zpětně odražených elektronů a za využití urychlovacího napětí 10 kV. Vzorky byl foceny při zvětšení 2000 \times a 4000 \times .

3.3.5 Goniometr

Úhel smáčení povrchu vzorků vodou byl měřen na goniometru Drop Shape Analyzer – DSA30 od společnosti Krüss Scientific. Pro měření kontaktního úhlu smáčení připravených povrchů byla použita ultračistá voda. Objem kapky byl 3 μl , za použití Sessile drop metody. Z každého vzorku bylo provedeno nejméně 5 měření.

3.3.6 FTIR spektroskopie

Výsledná chemická analýza jednotlivých vzorků byla prováděna pomocí FTIR spektrometru Nicolet iS5 infrared spectrometer, od firmy Thermo Scientific za použití techniky ATR s Ge krystalem. Bylo provedeno 32 snímků v rozlišení 4 cm^{-1} v rozsahu 400 až 4000 cm^{-1} .

3.3.7 Mikroskop atomárních sil – AFM

Profil vzorku byl zkoumán na mikroskopu atomárních sil NTEGRA II od společnosti NT – DMT Spectrum Instruments. Byla použita silikon-nitridová sonda (Si, N – type) s konstantou tuhostí 5,5 N/m a s rezonanční frekvencí 150 kHz. Skenování povrchu sondou probíhalo při pokojové teplotě na vzduchu a v poklepovém režimu s rozlišením 512×512 pixelů na měřené ploše 20×20 μm . Obrazová analýza byla provedena v programu Gwyddion.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Následující část bude v několika kapitolách představovat různé přístupy k tisku roztoku polymeru poly(vinylidenfluoridu – trifluorethylenu – chlortrifluorethylenu) (PiezoRT) v dimethylsulfoxidu (DMSO). Budou sledovány různé tiskové parametry (teplota tisku, vytlačovací tlak, rychlost tisku), koncentrace polymeru v roztoku a vliv použití špatného rozpouštědla pro optimalizaci tisku. Jako tiskový model byla zvolena jednoduchá jednovrstvá mřížka (pokud není uvedeno jinak). Připravené struktury byly po tisku umístěny do digestoře, kde bylo umožněno odpaření zbytkového rozpouštědla z výtisku.

4.1 Vliv koncentrace polymeru na tisk mřížek

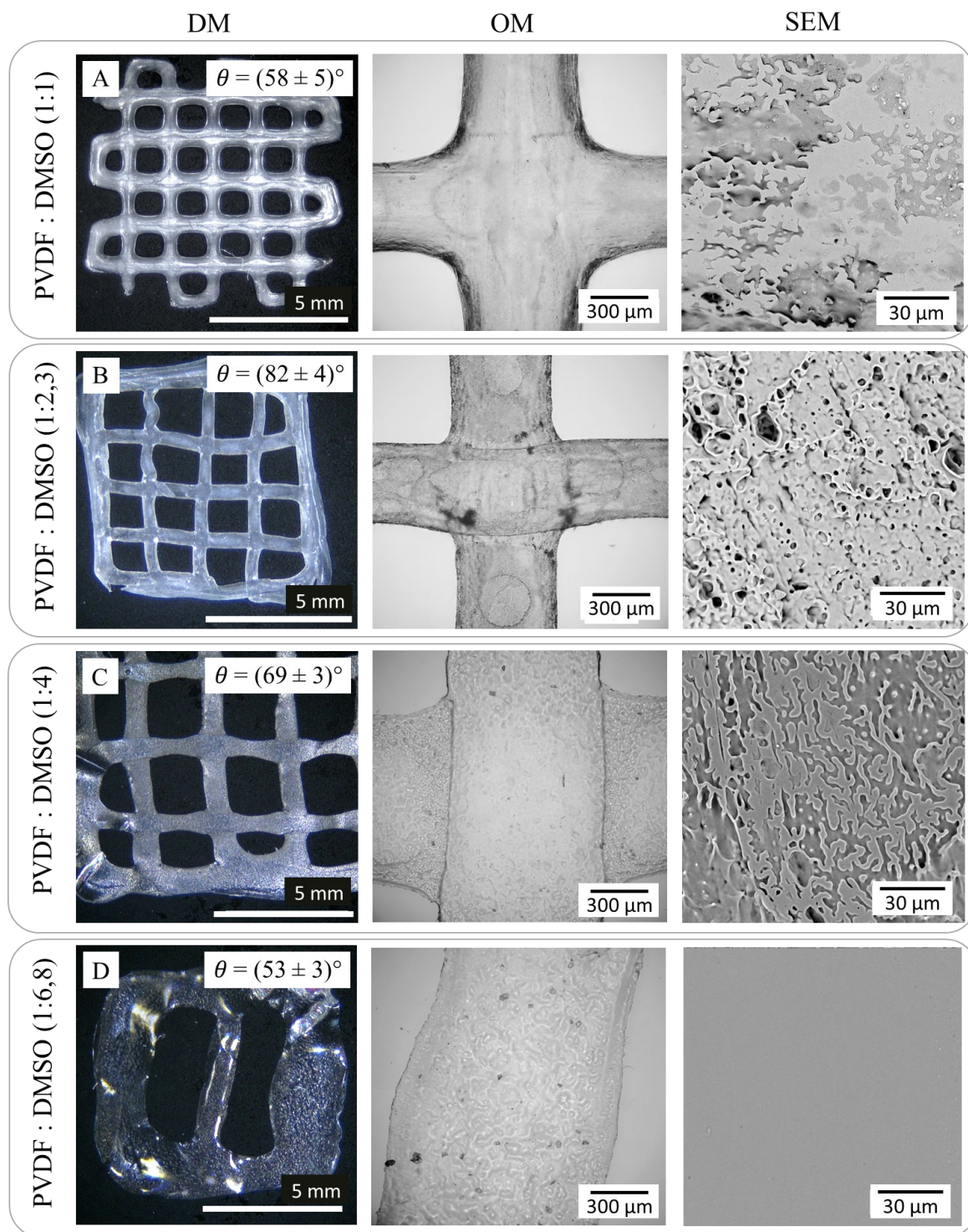
Experimentální část byla zahájena tiskem roztoku polymeru (PiezoRT) a dobrého rozpouštědla (DMSO) v různých koncentracích. Pro zjednodušení přípravy roztoků byla zvolena metoda kombinace navážení polymeru a odměření objemu rozpouštědla pomocí mikropipety. Jak bylo zmíněno, jako dobré rozpouštědlo byl použit dimethylsulfoxid, který byl zvolen zejména pro jeho nízkou toxicitu (71). Snaha o co nejnižší toxicitu tištěných struktur je vynakládána zejména pro možnost použití těchto 3D tištěných objektů pro zkoumání interakcí s buněčnými kulturami pro využití produktů jako elektroaktivních scaffoldů (72) pro tkáňové inženýrství.

Byl sledován vliv koncentrace polymeru v roztoku s dobrým rozpouštědlem na celkový vzhled a průběh tisku mřížek, kdy byly modifikovány jednotlivé tiskové parametry (viz Tab. 3). Veškeré roztoky byly tištěny pomocí termoplastické hlavy. Z tabulky je patrné, že s měnící se koncentrací polymeru je nutné upravovat tiskové parametry, zejména vytlačovací tlak a teplotu tisku.

Tab. 3 – Parametry tisku pro vzorky s dobrým rozpouštědlem.

	Poměr látek (PiezoRT : DMSO)	Tlak [kPa]	Teplota tisku [°C]	Teplota tiskové podložky [°C]	Rychlost tisku [mm/s]	Průměr trysky [mm]
A	1 : 1	700	80	30	1	0,2
B	1 : 2,3	100	50			
C	1 : 4	80	45			
D	1 : 6,8	40	30			

Výsledné snímky mřížek zobrazené pomocí rozdílných mikroskopických metod jsou zobrazeny na Obr. 21. Zleva jsou zde postupně uvedeny snímky z digitálního mikroskopu (DM), optického mikroskopu (OM) a skenovacího elektronového mikroskopu (SEM).



Obr. 21 – Snímky vtištěných struktur PiezoRT:DMSO. Zleva snímky z digitální mikroskop, optický mikroskop a SEM. Označení A-D odpovídá začení v Tab. 3.

I přes snahu optimalizace tiskových parametrů je patrné, že se snižující se koncentrací polymeru (a s tím spojenou snižující se viskozitou roztoku) dochází k deformaci tištěných mřížek a postupnému roztékání výsledného výtisku, jak je vidět z obrázků pořízených pomocí digitálního mikroskopu. Snímky ze SEM pak ukazují rozdílnou povrchovou strukturu tištěných mřížek, která je s velkou pravděpodobností spojená s velmi pomalým odpařováním (nízkou těkavostí) dobrého rozpouštědla v kontaktu se vzdušnou vlhkostí. Ze snímků je patrné, že koncentrace polymeru ovlivňuje finální vzhled povrchu, která přechází od různých typů zvrásnění po porézní prvky až k povrchu, který nevykazuje žádnou zřetelnou texturizaci.

Na vytvořených strukturách byl měřen kontaktní úhel smáčení vodou, jehož velikost se mění v závislosti na struktuře povrchu (patrné ze SEM), kdy zde hraje velkou roli zejména specifický povrch výtisku (73). Kontaktní úhel byl měřen nejen pro získání další charakteristiky vytvořených struktur, ale také pro získání znalosti ohledně hydrofobity těchto výtisků s ohledem na možné budoucí aplikace v tkáňovém inženýrství, kdy pro úspěšné uchycení buněk je hydrofilita povrchu jednou ze zásadních proměnných. Z výsledků kontaktních úhlů je patrné, že povrchy, které vykazují strukturu a tím i vyšší kontaktní úhel smáčení vodou bude potřeba před aplikací buněčných kultur modifikovat například plazmatickou úpravou, kdy dochází ke snižování kontaktních úhlů smáčení povrchů vodou (74).

4.2 Vliv teploty tisku na tisk mřížek

Po získání základních informací ohledně možností 3D tisku roztoků PiezoRT:DMSO o různých koncentracích byly vybrány ty koncentrace polymeru, které vykazovaly nejlepší výsledky (tj. mřížka má patrná jednotlivá vlákna bez známek výrazného roztékání). Tyto vybrané roztoky (poměr polymer:rozpouštědlo 1:1 a 1:2,3) byly tištěny pomocí termoplastické hlavy a byl sledován vliv teploty tisku na výsledné vytištěné mřížky.

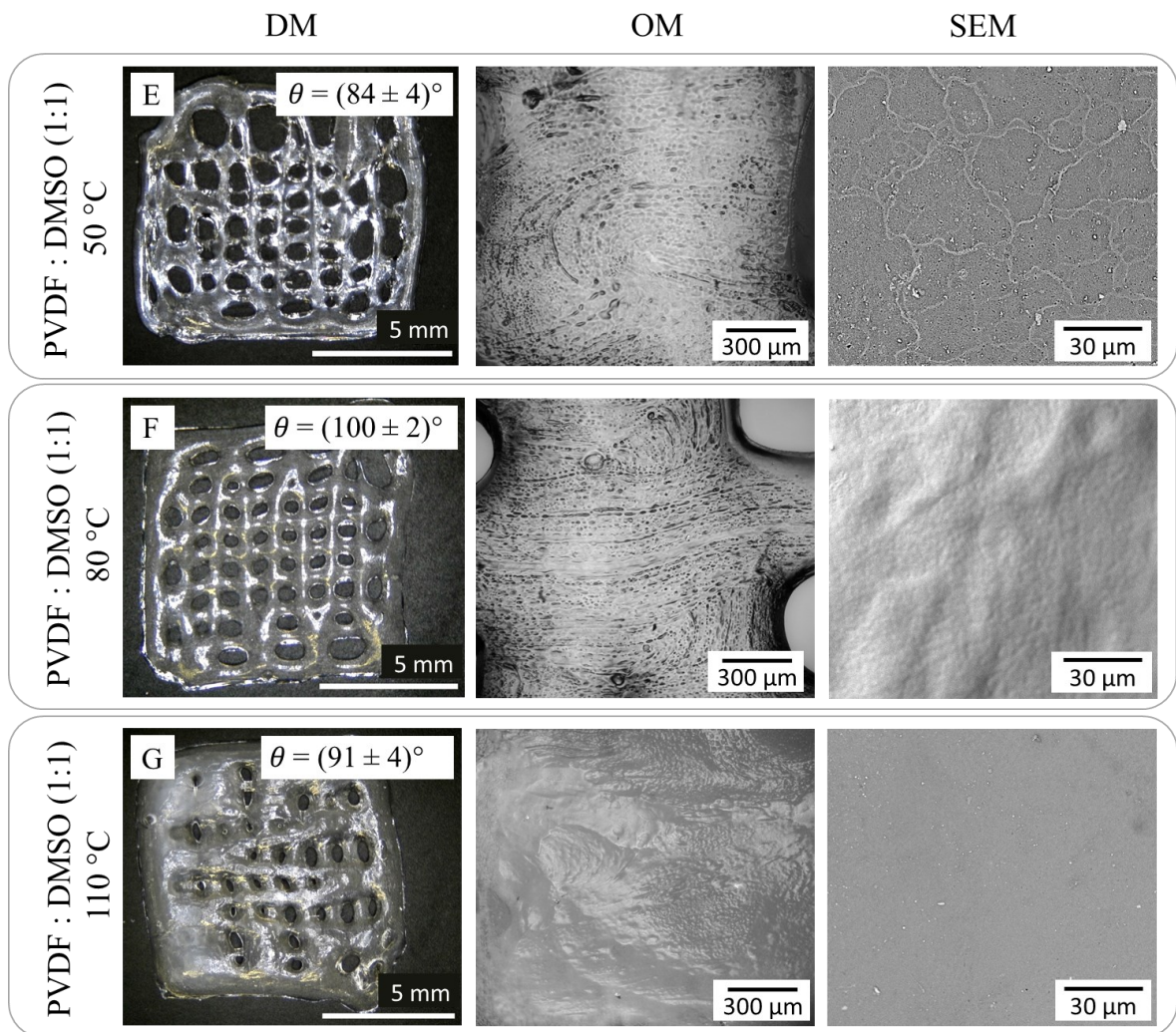
Parametry tisku jednotlivých roztoků jsou uvedeny v Tab. 4. Byly zvoleny celkem tři teploty tisku 50 °C, 80 °C a 110 °C při optimalizovaném vytlačovacím tlaku (viz předešlá kapitola) 700 kPa pro roztok o poměru složek 1:1 a 100 kPa pro roztok o poměru složek 1:2,3.

Tab. 4 – Parametry tisku při rozdílných teplotách u vybraných roztoků.

Č. r.	Poměr složek (PiezoRT:DMSO)	Tlak [kPa]	Teplota tisku [°C]	Teplota tiskové podložky [°C]	Rychlost tisku [mm/s]	Průměr trysky [mm]
E	1:1	700	50	30	1	0,2
F			80			
G			110			
H	1: 2,3	100	50	30	1	0,2
I			80			
J			110			

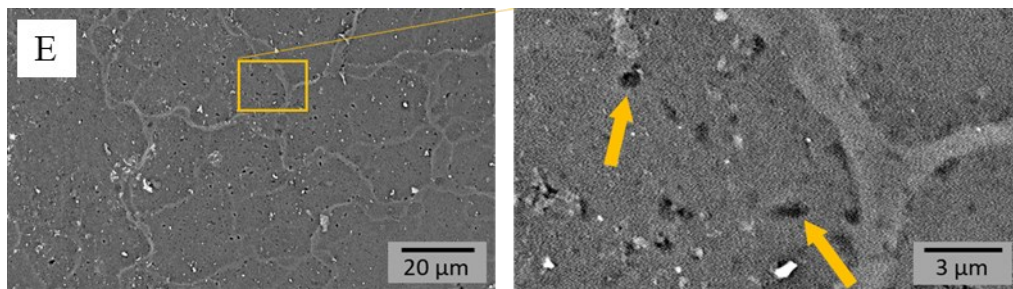
Výsledné tištěné mřížky jsou zobrazeny pomocí různých mikroskopických metod na Obr. 22 (pro roztok o poměru polymer:rozpouštědlo 1:1) a Obr. 24 (pro roztok o poměru polymer:rozpouštědlo 1:2,3). Zleva jsou na obrázcích zobrazeny snímky pořízené pomocí digitální mikroskopie (DM), optické mikroskopie (OM) a skenovacího elektronového mikroskopu (SEM). Účelem tohoto experimentu bylo zjistit jakou míru hraje teplota tisku na proces tisku a vzhled výtisku.

Z Obr. 22, který zobrazuje výsledné výtisky z roztoku o poměru PiezoRT:DMSO 1:1 je patrné, že se zvyšující se teplotou dochází k postupné deformaci tištěných mřížek, kdy při teplotě 110 °C je zřetelné roztékání a slévání jednotlivých vláken. Získané mřížky byly dále charakterizovány pomocí kontaktního úhlu smáčení vodou, které jsou uvedeny u snímků z digitálního mikroskopu (DM).



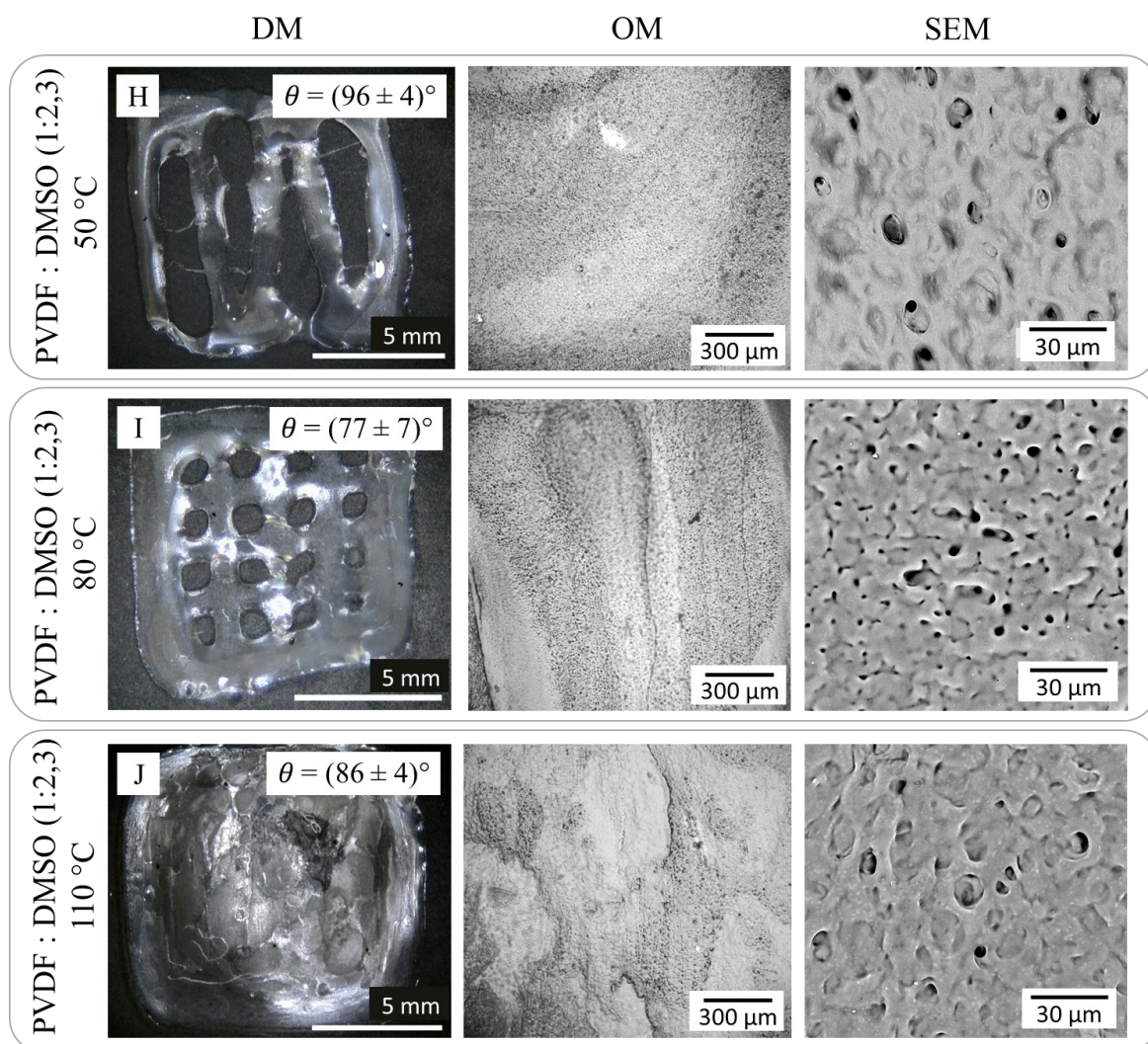
Obr. 22 – Snímky vytištěných struktur PiezoRT:DMSO (1 : 1) při rozdílných teplotách 50 °C, 80 °C a 110 °C. Označení E ,F, G odpovídá značení v Tab. 4.

Ze SEM snímků je patrné, že teplota tisku má vliv na strukturu povrchu, kdy u teploty 50 °C je viditelná zvrásněná struktura s výskytem velmi malých pórů o velikosti v řádech stovek nanometrů, jak je očividné z Obr. 23, kde jsou póry zvýrazněny žlutými šipkami.



Obr. 23 – Strukturovaný tištěný mřížky z roztoku o koncentraci PiezoRT:DMSO (1:1) při teplotě tisku 50 °C. Snímky ze SEM.

Z Obr. 24, který zobrazuje výsledné výtisky z roztoku o poměru PiezoRT:DMSO 1:2,3 je patrné, že nejlepší výtisk byl vytvořen při tiskové teplotě 80 °C. U teploty tisku 50 °C a 110 °C dochází k defektům při tisku. Při 50 °C může docházet k obtížím při tisku vlivem nízké viskozity roztoku, u teploty 110 °C je vidět výrazné slévání jednotlivých vláken mřížky, což je způsobeno naopak velmi nízkou viskozitou roztoku. Optimální teplotou se s ohledem na vzhled vytištěné mřížky jeví tedy použití 80 °C. Získané mřížky byly dále charakterizovány pomocí kontaktního úhlu smáčení vodou, které jsou uvedeny u snímků z digitálního mikroskopu (DM).



Obr. 24 – Snímky vytištěných struktur PiezoRT:DMSO (1:2,3) při rozdílných teplotách 50°C, 80°C a 110°C. Označení H, I, J odpovídá značení v Tab. 4.

Snímky ze SEM (Obr. 24) obrazují výrazný rozdíl struktury povrchu oproti tisku roztoku o poměru PiezoRT:DMSO (1:1). Tištěné povrchy při 50 °C a 110 °C vykazují přítomnost velkých prohlubní o průměru v řádu desítek mikrometrů. Při optimalizovaném tisku při teplotě 80 °C jsou patrné menší rozměry prohlubní (v řádu jednotek mikrometrů).

Výsledkem provedených experimentů je zjištění, že teplota tisku má vliv na tisk a finální vzhled a strukturu povrchu tištěných mřížek. Vliv teploty je zřejmý ze snímků, kde je možné pozorovat různé stupně strukturování povrchů tištěných mřížek, což může být zapříčiněno změnou rychlosti odpařování dobrého rozpouštědla v souvislosti s teplotou tisku. Teplota tisku však neovlivňuje pouze rychlost odpařování dobrého rozpouštědla, ale i viskozitu tiskové směsi, která má zásadní vliv na samotný proces tisku. Při optimalizaci tisku je tedy potřeba sledovat jak použitou koncentraci roztoku, pro kterou je nutné zvolit vhodný vytlačovací tlak, ale i teplotu tisku.

4.3 Vliv špatného rozpouštědla na tisk PiezoRT:DMSO

Vzhledem ke skutečnosti, že je PiezoRT nerozpustný ve vodě, byl proveden experiment, jenž využívá srážení PiezoRT k zlepšení samotného procesu 3D tisku roztoku PiezoRT:DMSO, kdy bylo využito i vzájemné mísitelnosti vody a DMSO. Metoda použití špatného rozpouštědla jako srážedla je popsána v několika studiích, kde je tento proces popisován jako „srážení ponořením“, který spadá pod metody fázové inverze (75). Tato metoda je velmi často využívána při tvorbě strukturovaných polymerních membrán (76–78). Zjednodušeně při procesu precipitace (srážení) ponořením polymerního roztoku do lázně špatného rozpouštědla dochází k postupné výměně dobrého rozpouštědla z roztoku polymeru se špatným rozpouštědlem. Důsledkem této výměny zvané „demixování kapalina – kapalina“ dochází k tvorbě strukturovaného polymeru (79).

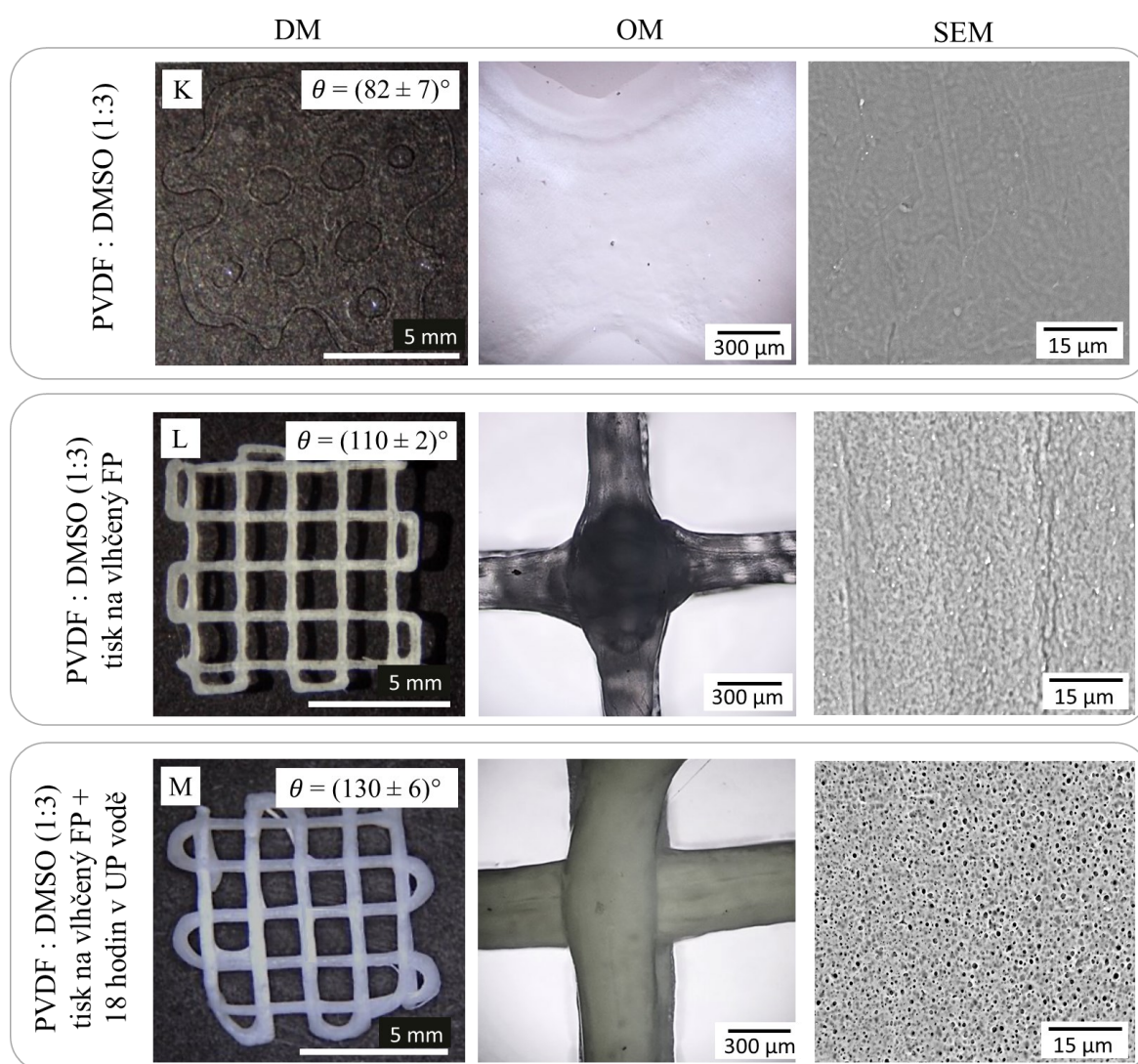
V rámci experimentu byl připraven roztok polymeru s dobrým rozpouštědlem – PiezoRT:DMSO v hmotnostním poměru 1:3. Namíchaný roztok vykazoval poměrně nízkou viskozitu, proto bylo možné jej tisknout pomocí pneumatické extruzní hlavy za laboratorní teploty. Parametry tisku byly následující: teplota tisku (T_T) i tiskové podložky (T_{TP}) byla T_T ; $T_{TP} = 25\text{ }^\circ\text{C}$, použitý vytlačovací tlak byl $p = 180\text{ kPa}$, průměr trysky $d = 210\text{ }\mu\text{m}$.

Tab. 5 – Parametry tisku při rozdílných teplotách u vybraných roztoků.

	Poměr látek (PiezoRT:DMSO) (g:ml)	Tlak [kPa]	Rychlost tisku [mm/s]	Průměr špičky [mm]	Průběh tisku
K	1 : 3	180	1	0,21	Tisk na mikroskopické sklíčko
L					Tisk na vlhký filtrační papír
M					Tisk na vlhký filtrační papír + ponoření do UP vody (18 hodin)

Prvním krokem byl tisk roztoku do podoby jednovrstvé mřížky na mikroskopické sklíčko (viz Obr. 25 K). Průhledný výtisk byl následně ponořen do ultračisté vody (špatné rozpouštědlo), kdy došlo k okamžitému vysrážení polymeru, které se projevilo změnou barvy z průhledné na mléčnou a také změnou struktury, kdy došlo k okamžitému zpevnění mřížky. Vytiskovaná mřížka však vzhledem k použití nízké koncentrace polymeru, a tedy nízké viskozitě roztoku vykazovala známky roztékání.

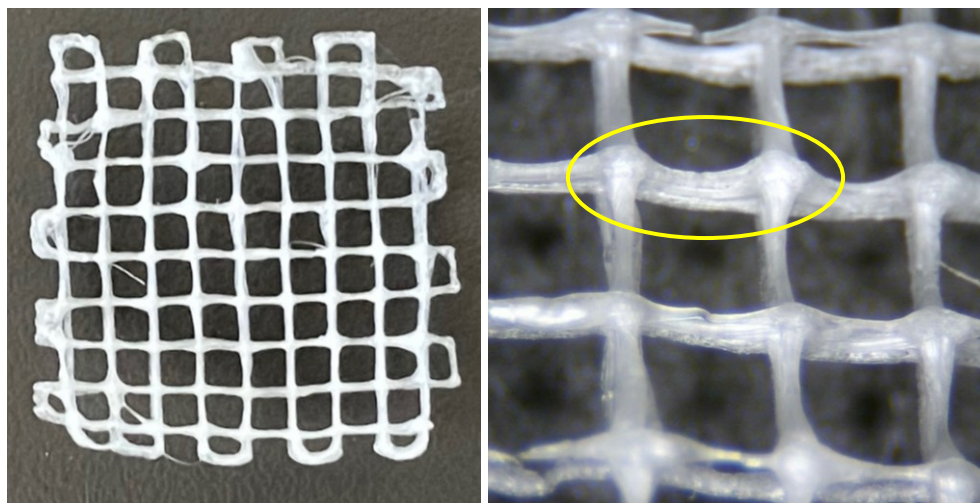
Tento počáteční experiment byl v následujícím kroku modifikován, kdy byl roztok PiezoRT:DMSO tištěn na mikroskopické sklíčko překryté filtračním papírem navlhčeným ultračistou vodou. Při dotyku roztoku vytlačovaného z trysky tiskové hlavy s vodou obsaženou ve filtračním papíru došlo k okamžitému sražení polymeru. Výsledná mřížka (viz Obr. 25 L) získává ihned po tisku pevný tvar, je možné s ní manipulovat, aniž by došlo k poškození a je mléčně zbarvená. Při přiblížení pomocí optického mikroskopu je možné pozorovat, že vlákna mřížky jsou průsvitná, což může znamenat, že polymer je stále z části amorfní. Snímek z elektronového mikroskopu (Obr. 25 L) zobrazuje povrch tištěné mřížky, který nevykazuje žádnou výraznou strukturu.



Obr. 25 – Snímky vytištěných PiezoRT:DMSO (1:3). Označení K, L, M odpovídá značení v Tab. 5.

Další modifikací experimentu bylo okamžité ponoření výtisku po skončení tisku do lázně ultračisté vody, kde byl výtisk ponechán při pokojové teplotě po dobu 18 hodin. Následně byl výtisk z lázně vyjmut a nechal se volně oschnout od zbytkové vlhkosti. Výsledný výtisk je zobrazen pomocí různých mikroskopických metod (Obr. 25 M). Z obrázku je patrné, že výsledná mřížka je bíle zbarvená a při pozorování pomocí optického mikroskopu neprosvítá, což může značit velký podíl krystalické fáze polymeru. Při zobrazení povrchu mřížky pomocí elektronového mikroskopu je možné pozorovat velmi odlišnou strukturu oproti tisku bez luhování. Vzniklá porézní struktura je s ohledem na odbornou literaturu (76–78) s velkou pravděpodobností způsobena již dříve zmíněným typem fázové inverze, konkrétně srážením ponořením.

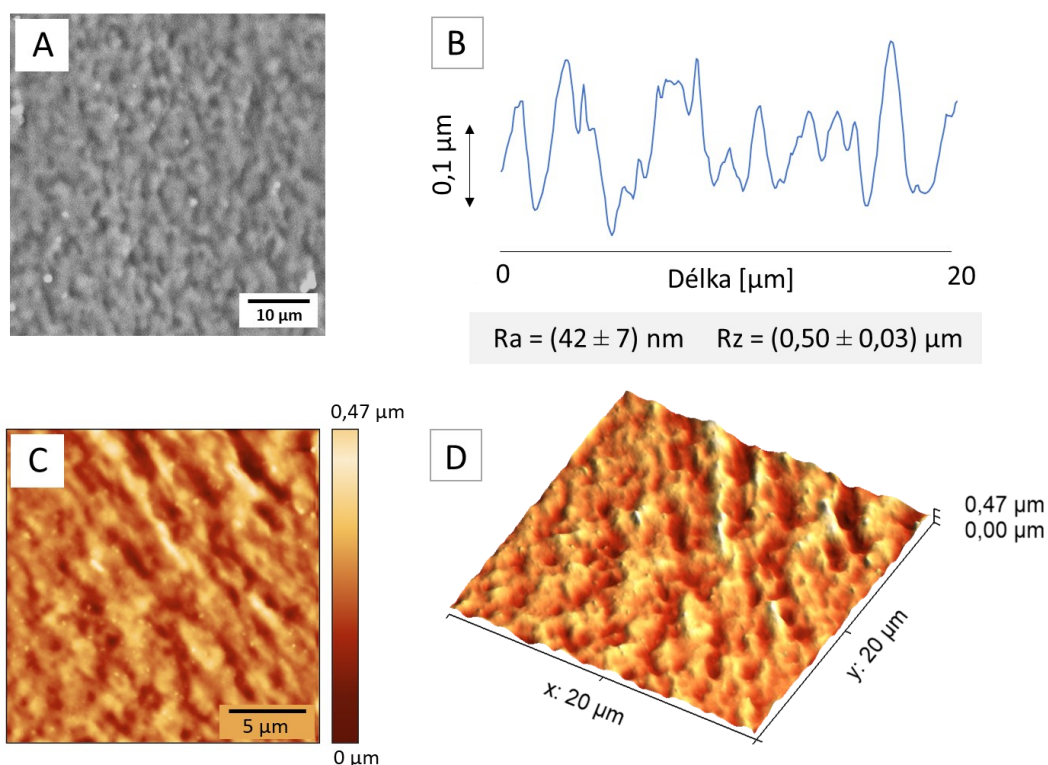
Nově optimalizovaným procesem (tisk na vlhký filtrační papír) byla připravena vícevrstvá mřížka o rozměru 2×2 cm. Na Obr. 26 je snímek z digitálního mikroskopu, na kterém je viditelná vícevrstvá struktura. Tento experiment ukázal na možnost 3D tisku roztoku tímto optimalizovaným procesem do vícevrstevných struktur – 3D scaffoldů, což může být velmi užitečné pro možné budoucí aplikace tohoto elektroaktivního polymeru v tkáňovém inženýrství.



Obr. 26 – Vrstvená mřížka tištěna pomocí optimalizovaného tisku roztoku PiezoRT:DMSO (1:3) na vlhký filtrační papír a poté luhování výtisku ve vodě (18 h).

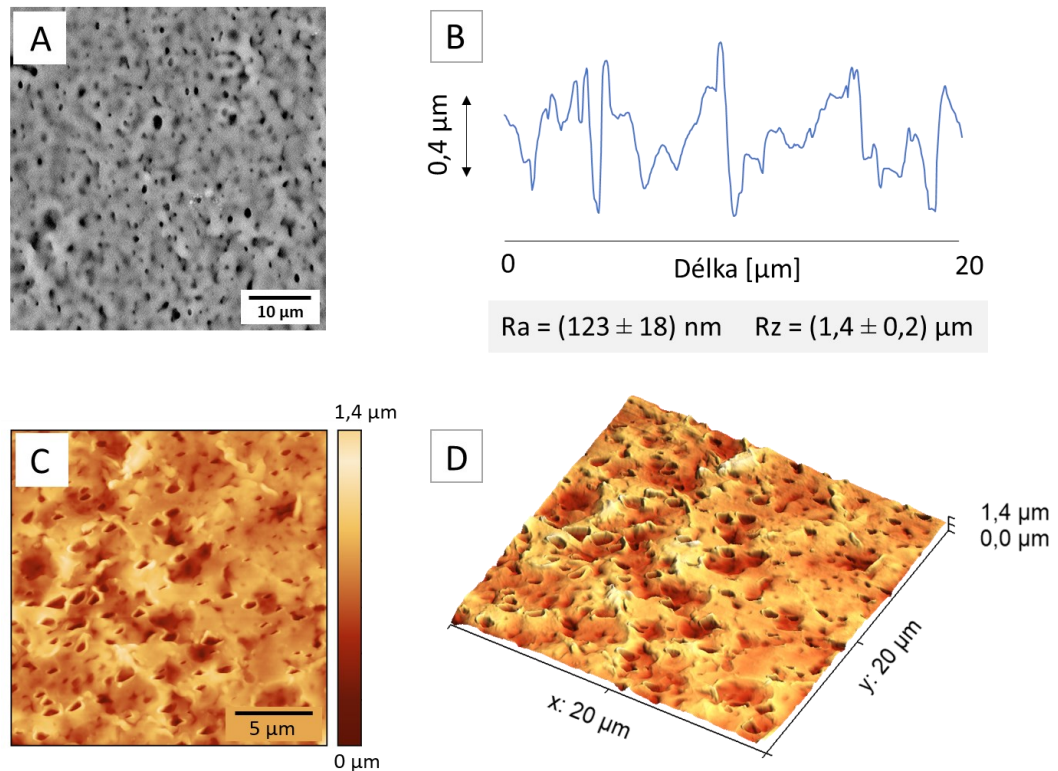
Nedílnou součástí charakterizace připravených povrchů bylo měření kontaktního úhlu smáčení vodou, kdy bylo zjištěno že společně se změnou struktury od téměř hladké až po porézní povrch dochází k postupnému zvyšování kontaktního úhlu smáčení, což může být, dle literatury, způsobeno postupným zvětšováním specifického povrchu vzorku (73).

Vybrané výtisky byly dále zobrazeny pomocí mikroskopie atomárních sil. Obr. 27 A zobrazuje snímek povrchu z elektronového mikroskopu, který však nevykazuje žádnou výraznou texturu, což bylo potvrzeno i pomocí AFM (Obr. 27 C, D). Obr. 27 B zobrazuje profil řezu měřeného povrchu, který potvrzuje přítomnost poměrně malých nerovností, kdy střední hodnota drsnosti je $R_a = (42 \pm 7) \text{ nm}$ a hodnota $R_z = (0,50 \pm 0,03) \text{ nm}$.



Obr. 27 – Povrchová struktura mřížky tištěné na vlhčený filtrační papír. A) snímky ze SEM, B) řez profilem měřeného povrchu, hodnoty drsnosti R_a a R_z , C) 2D snímek z AFM, D) rekonstrukce 3D obrazu měřeného povrchu pomocí AFM

V porovnání s tímto vzorkem byla také změřena mřížka, jež byla ihned po tisku ponořena do vody po dobu 18 hodin a snímky ze SEM ukazují na přítomnost povrchových nerovností (Obr. 28 A). Tyto nerovnosti byly zobrazeny i pomocí AFM (viz Obr. 28 C, D), kde je možné pozorovat prohlubně. Vzhledem k viditelné struktuře vzorku byl i zde proveden profil řezu měřeného AFM povrchu, který ukazuje na násobně vyšší hodnoty drsnosti než vzorek, který nebyl po tisku luhován, a tudíž nebylo možné, aby proběhla precipitace polymeru v objemu špatného rozpouštědla. Střední hodnota drsnosti tohoto vzorku dosahuje $R_a = (123 \pm 8) \text{ nm}$ a hodnota $R_z = (1,35 \pm 0,07) \text{ µm}$.



Obr. 28 – Povrchová struktura mřížky tištěné na vlhčený filtrační papír. A) snímky ze SEM, B) řez profilem měřeného povrchu, hodnoty drsnosti Ra a Rz, C) 2D snímek z AFM, D) rekonstrukce 3D obrazu měřeného povrchu pomocí AFM

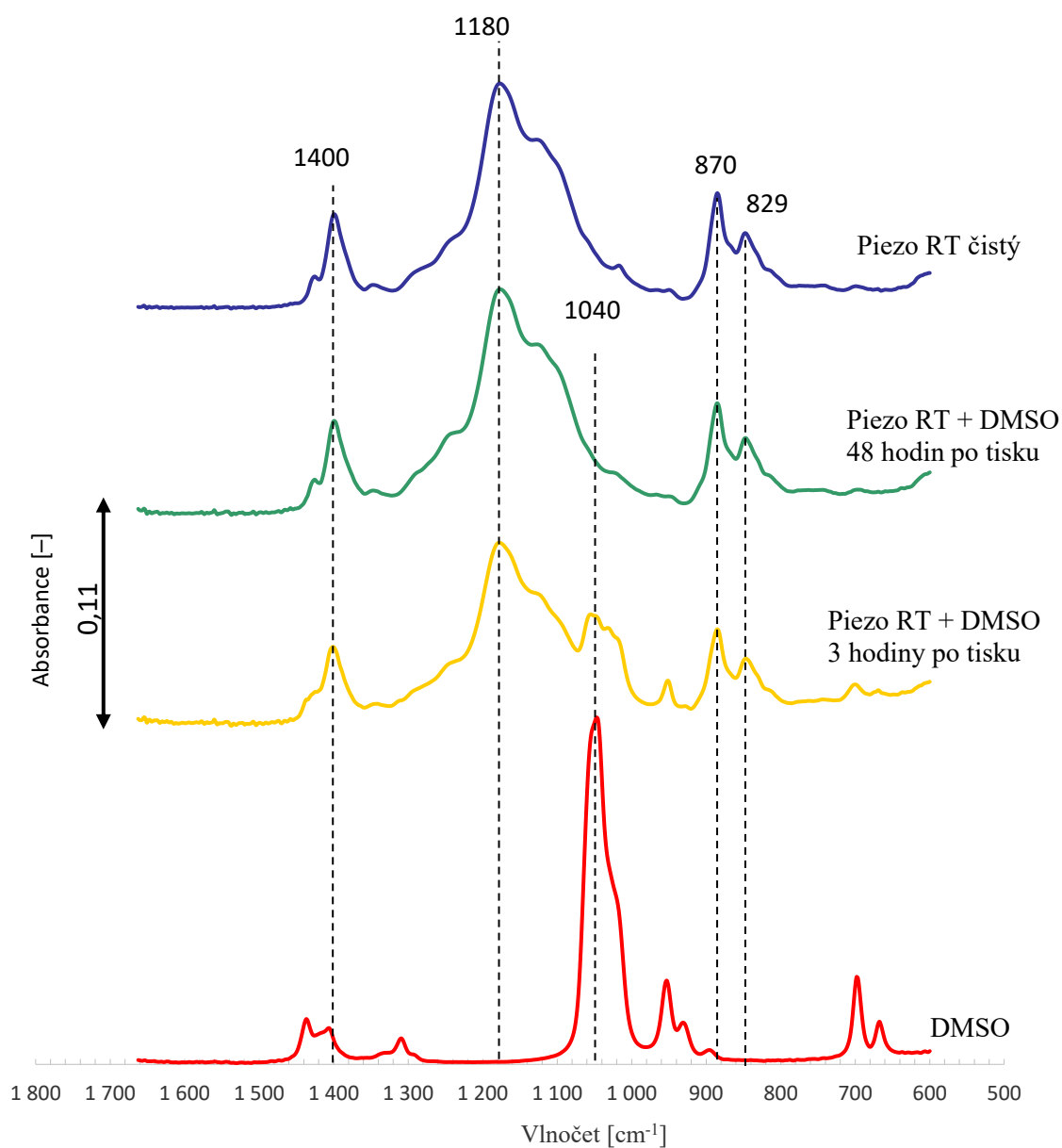
Výše zmíněné experimenty ukazují, že použití špatného rozpouštědla jako iniciátoru srážení polymeru lze účinně využít při tisku PiezoRT:DMSO. Výsledné výtisky jsou pevné, nevykazují známky roztékání a lze pozorovat i specifickou strukturu. Tento proces tisku lze v rámci této práce považovat za optimalizovaný.

4.4 FTIR analýzy tištěných struktur

S ohledem na možnost budoucí aplikace tištěných mřížek z elektroaktivního polymeru v tkáňovém inženýrství je nutné ověřit čistotu tištěných mřížek. Dimethylsulfoxid (použitý v této práci jako dobré rozpouštědlo) je sice označován za jedno z málo toxických rozpouštědel, ovšem pouze ve velmi malých koncentracích. S ohledem na jeho pomalé odpařování je nutné zjistit, po jakou dobu po vytištění je DMSO ve výtisku přítomno, aby nedocházelo k ovlivnění případných buněčných testů.

Z výše uvedených důvodů byla provedena FTIR analýza výtisků, čistého polymeru a rozpouštědla. Jako první byla změřena spektra PiezoRT a DMSO. Následně byla změřena spektra vzorku PiezoRT:DMSO (1:1) po 3 hodinách tisku a po 48 hodinách od vytisknutí. Všechna spektra těchto vzorků jsou zobrazena na Obr. 29. Na vzorku s PiezoRT si lze povšimnout píku v oblasti 1180 cm^{-1} patřící vibrační skupiny C–F. Píky v oblasti 1400 cm^{-1} a 870 cm^{-1} jsou charakterizační pro β – fázi PVDF (80).

Charakterizační pík pro DMSO v oblasti 1040 cm^{-1} (vibrace vazby S=O) (81), lze pozorovat ve spektru u výtisku PiezoRT:DMSO po 3 hodinách. Spektrum výtisku po 48 hodinách po procesu tisku již tento pík neobsahuje, což dává informaci o bezpečném použití tištěné struktury pro možné buněčné testování.



Obr. 29 – Spektra čistého polymeru, dobrého rozpouštědla a tištěných mřížek.

ZÁVĚR

V rámci této práce byly optimalizovány podmínky pro přípravu materiálu na bázi elektroaktivního polymeru pomocí 3D tisku. Tisková směs se skládala z polymeru poly(vinylidenfluoridu-trifluorethylenu-chlortrifluorethylenu) a dobrého rozpouštědla dimethylsulfoxidu. Vytiskované mřížky byly následně charakterizovány pomocí digitální a optické mikroskopie, skenovacího elektronového mikroskopu, mikroskopu atomárních sil, infračervená spektroskopie a goniometrie.

Prvním krokem byla úprava parametrů 3D tisku v závislosti na koncentraci polymeru v rozpouštědle. Jako tiskový model byla zvolena jednoduchá jednovrstvá mřížka. Se snižující se koncentrací polymeru klesala i hodnota použitého vytlačovacího tlaku a teploty tisku, která má zásadní vliv na viskozitu směsi a tím i její tisknutelnost. Bylo zjištěno, že mřížky tištěné z roztoku s nižší koncentrací polymeru mají tendenci se slévat a jednotlivá vlákna nejsou zřetelná.

Dalším sledovaným parametrem byla teplota tisku roztoků polymeru a dobrého rozpouštědla o vybraných koncentracích. Bylo zjištěno, že teplota má zásadní vliv nejen na makroskopický vzhled mřížek, ale také na strukturu povrchu, kdy může docházet k charakteristickému zvrásnění polymeru či tvorbě prohlubní o průměru v řádech mikrometrů. Příčinou změn struktury povrchu je samotná teplota tisku, která ovlivňuje rychlost odpařování dobrého rozpouštědla, ale i možná kondenzace vzdušné vlhkosti na vytisknutých vzorcích.

Žádný z provedených výtisků nevykazoval dostatečnou stabilitu pro možnost tisku vícevrstevných struktur. S ohledem na tuto skutečnost bylo v dalším kroku využito metody precipitace (srážení) polymeru za použití špatného rozpouštědla. Bylo zjištěno, že vodu jako špatné rozpouštědlo poly(vinylidenfluoridu-trifluorethylenu-chlortrifluorethylenu) je možné využít při procesu 3D tisku, kdy při kontaktu tiskové směsi se špatným rozpouštědlem dochází k okamžitému srážení polymeru. Výsledný výtisk se stává stabilním, neroztéká se a je možné tisknout vícevrstvé struktury. Taktéž bylo zjištěno, že při následném luhování výtisku ve špatném rozpouštědle dochází vlivem procesu zvaného demixování kapalina-kapalina ke vzniku homogenní porézní struktury, což je možné využít při studiu buněčného chování.

Vzhledem k použitému dobrému rozpouštědлу (dimethylsulfoxidu), které je málo těkavé byla provedena FTIR analýza tištěných mřížek s různými časovými odstupy od vytisknutí.

Výsledná spektra ukázala, že po 48 hodinách již není v tištěných strukturách žádné zbytkové rozpouštědlo, což dává možnost použití těchto struktur pro sledování buněčného chování.

Tato práce přináší nové poznatky v oblasti 3D tisku elektroaktivního feroelektrika poly(vinylidenfluoridu-trifluorethylenu-chlortrifluorethylenu). Zásadním zjištěním je možnost využití vody jako špatného rozpouštědla pro tisk stabilních vícevrstevných 3D mřížek s různými možnostmi strukturování povrchu. Budoucí experimenty budou zaměřeny nejen na sledování vlivu koncentrace tiskového roztoku a jeho srážení ve špatném rozpouštědle, ale i na teplotu tisku či lázně špatného rozpouštědla na typ vznikající povrchové struktury.

Připravené strukturované mřížky v této práci lze dále studovat z pohledu možnosti jejich využití jako elektroaktivních scaffoldů pro tkáňové inženýrství.

SEZNAM POUŽITÉ LITARETURY

1. WANG, Tiesheng, Meisam FARAJOLLAHI, Yeon Sik CHOI, I. Ting LIN, Jean E. MARSHALL, Noel M. THOMPSON, Sohini KAR-NARAYAN, John D.W. MADDEN and Stoyan K. SMOUKOV. *Electroactive polymers for sensing* [online]. B.m.: Royal Society of London. 6. August 2016. ISSN 20428901. DOI:10.1098/rsfs.2016.0026
2. BAR-COHEN, Yoseph. *Artificial Muscles using Electroactive Polymers (EAP)* *Artificial Muscles using Electroactive Polymers (EAP): Capabilities, Challenges and Potential* [online]. 2005. Available at: <http://eap.jpl.nasa.gov>.
3. RÖNTGEN, W.C. Ueber die durch Electricität bewirkten Form- und Volumenänderungen von dielectrischen Körpern. *Annalen der physik* [online]. 1880, **247**(13). DOI:10.1002/andp.18802471304
4. BAR-COHEN YOSEPH. *Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles - Reality, Potential and Challenges*, [online]. Second edition. B.m.: Spie Press, 2004 [accessed. 2021-11-14]. ISBN 0-8194-5297-1. Available at: https://books.google.cz/books?id=uxqgkdqE9FIC&printsec=frontcover&hl=cs&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false
5. KEPLINGER, Christoph, Martin KALTENBRUNNER, Nikita ARNOLD and Siegfried BAUER. Röntgen's electrode-free elastomer actuators without electromechanical pull-in instability. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* [online]. 2010, **107**(10), 4505–4510. ISSN 00278424. DOI:10.1073/pnas.0913461107
6. SACERDOTE, P. Déformations électriques des diélectriques solides isotropes. *J. Phys. Theor. Appl* [online]. 1899, **8**(1). DOI:10.1051/jphysap:018990080045700i
7. DONG, Yuqing, Ka Wai YEUNG, Chak Yin TANG, Wing Cheung LAW, Gary Chi Pong TSUI and Xiaolin XIE. *Development of ionic liquid-based electroactive polymer composites using nanotechnology* [online]. B.m.: De Gruyter Open Ltd. 1. January 2021. ISSN 21919097. DOI:10.1515/ntrev-2021-0009
8. RAHMAN, Md Hafizur, Harmony WERTH, Alexander GOLDMAN, Yuki HIDA, Court DIESNER, Logan LANE and Pradeep L. MENEZES. Recent Progress on Electroactive Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *Ceramics* [online]. 2021, **4**(3), 516–541. DOI:10.3390/ceramics4030038
9. BROCHU, Paul and Qibing PEI. *Advances in dielectric elastomers for actuators and artificial muscles* [online]. 4. January 2010. ISSN 10221336. DOI: 10.1002/marc.200900425
10. KHAN, Muhammad, Tiehu LI, Asif HAYAT, Amir ZADA, Tariq ALLI, Ikram UDDIN, Ashiq HAYAT, Majid KHAN, Azeem ULLAH, Amjad HUSSAIN and Tingkai ZHAO. *A concise review on the elastomeric behavior of electroactive polymer materials* [online]. B.m.: John Wiley and Sons Ltd. 1. August 2021. ISSN 1099114X. DOI:10.1002/er.6747
11. *NafionTM perfluorinated membrane* [online]. [accessed. 2021-11-13]. Available at: <http://mmmergl0.blogspot.com/2010/03/vodive-polymer-na-bazi-pedot-v-nynejsi.html>

12. IJIMA, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature* [online]. 1991, **354**, 56–58. DOI:10.1038/354056a0
13. HARIK, Vasyl. Chapter 1 - Nanotechnology of Carbon Nanotubes: Sensors, Transistors and Nanocomposites. In: *Mechanics of Carbon Nanotubes* [online]. B.m.: Academic press, 2018, p. 1–24. DOI:10.1016/B978-0-12-811071-3.00001-9
14. PANÁČEK PETR and JÍLEK JAN. *Nanoelektromechanické systémy* [online]. 2015 [accessed. 2021-11-13]. Available at : https://www.aldebaran.cz/bulletin/2015_19_qua.php
15. *Nanotechnologie* [online]. August 2008 [accessed. 2021-11-13]. Available at: <https://web.vscht.cz/~nadhernl/chi/nanotechnologie.html>
16. *VODIVÉ POLYMERY NA BÁZI PEDOT* [online]. 31. March 2010 [accessed. 2021-11-13]. Available at: <http://mmergl0.blogspot.com/2010/03/vodive-polymery-na-bazi-pedot-v-nynejsi.html>
17. CARPI FEDERICO, DE ROSSI DANILO, KORNBLUH ROY, EDWARD PELRINE RONALD and SOMMER-LARSEN PETER. *Dielectric Elastomers as Electromechanical Transducers: Fundamentals, Materials, Devices, Models and Applications of an Emerging Electroactive Polymer Technology* [online]. Amsterdam: Elsevier, 2008 [accessed. 2021-11-17]. ISBN 978-0.08-047488-5. Available at: https://books.google.cz/books?id=jG-oa6p2qR8C&printsec=frontcover&hl=cs&source=gsbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false
18. HAYAT, Asif, Fazal RAZIQ, Muhammad KHAN, Javid KHAN, Sunil Kumar Baburao MANE, Akhlaq AHMAD, Mati Ur RAHMAN and Wasim Ullah KHAN. Fusion of conjugated bicyclic co-polymer within polymeric carbon nitride for high photocatalytic performance. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2019, **554**, 627–639. ISSN 10957103. DOI:10.1016/j.jcis.2019.07.048
19. MICHEL, Silvain, Xuequn Q. ZHANG, Michael WISSLER, Christiane LÖWE and Gabor KOVACS. A comparison between silicone and acrylic elastomers as dielectric materials in electroactive polymer actuators. *Polymer International* [online]. 2010, **59**(3), 391–399. ISSN 09598103. DOI:10.1002/pi.2751
20. POLYMER PROPERTIES DATABASE. *LIQUID CRYSTAL POLYMERS (LCPs)* [online]. [accessed. 2022-05-18]. Available at: <https://polymerdatabase.com/polymer%20classes/LCPs.html>
21. SHENOY, D. K., D. L. THOMSEN, P. KELLER and B. R. RATNA. Nonideal Elasticity in Liquid Crystal Elastomers. *Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2003, **107**(50), 13755–13757. ISSN 15206106. DOI:10.1021/jp0359900
22. MADDEN, John D.W., Nathan A. VANDESTEEG, Patrick A. ANQUETIL, Peter G.A. MADDEN, Arash TAKSHI, Rachel Z. PYTEL, Serge R. LAFONTAINE, Paul A. WIERINGA and Ian W. HUNTER. Artificial muscle technology: Physical principles and naval prospects. *IEEE Journal of Oceanic Engineering* [online]. 2004, **29**(3), 706–728. ISSN 03649059. DOI:10.1109/JOE.2004.833135
23. AKBARI, S. and H. R. SHEA. Microfabrication and characterization of an array of dielectric elastomer actuators generating uniaxial strain to stretch individual cells.

- Journal of Micromechanics and Microengineering* [online]. 2012, **22**(4). ISSN 13616439. DOI:10.1088/0960-1317/22/4/045020
24. TRUJILLO, R., J. MOU, P. E. PHELAN and D. S. CHAU. Investigation of electrostrictive polymers as actuators for mesoscale devices. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* [online]. 2004, **23**(3–4), 176–182. ISSN 02683768. DOI:10.1007/s00170-003-1580-7
 25. KAWAI, Heiji. The Piezoelectricity of Poly(vinylidene Fluoride). *The Japan Society of Applied Physics*. 1969, **8**, 975–976.
 26. LIU, Fu, N. Awanis HASHIM, Yutie LIU, M. R. Moghareh ABED and K. LI. *Progress in the production and modification of PVDF membranes* [online]. 15. June 2011. ISSN 03767388. DOI:10.1016/j.memsci.2011.03.014
 27. HOLMES-SLEDLE, A G and P D WILSON. PVdF : An Electronically-Active Polymer for Industry. *Material & Design*. 1984, **4**, 910–918.
 28. HUANG, Cheng, R. KLEIN, Feng XIA, Hengfeng LI, Q. M. ZHANG, François BAUER and Z. Y. CHENG. Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) based high performance electroactive polymers. In: *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* [online]. 2004, p. 299–311. ISSN 10709878. DOI:10.1109/TDEI.2004.1285901
 29. MARTINS, P., A. C. LOPES and S. LANCEROS-MENDEZ. *Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications* [online]. B.m.: Elsevier Ltd. 2014. ISSN 00796700. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006
 30. SAHA, Shubhanwita, V YAUVANA, Sandip CHAKRABORTY and Dipayan SANYAL. *Synthesis and Characterization of Polyvinylidene-fluoride (PVDF) Nanofiber for Application as Piezoelectric Force Sensor* [online]. 2019. Available at: www.sciencedirect.comwww.materialstoday.com/proceedings
 31. WANG, Andong, Mingwei SHAO, Fan YANG, Chenkang SHAO and Caifeng CHEN. Preparation and properties of antibacterial PVDF composite thin films. *European Polymer Journal* [online]. 2021, **160**. ISSN 00143057. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2021.110803
 32. KNOTT, Matthew C., Ashton W. CRAIG, Rahul SHANKAR, Sarah E. MORGAN, Scott T. IACONO, Joseph E. MATES and Jena M. MCCOLLUM. Balancing processing ease with combustion performance in aluminum/PVDF energetic filaments. *Journal of Materials Research* [online]. 2021, **36**(1), 203–210. ISSN 20445326. DOI:10.1557/s43578-020-00063-8
 33. *PERFORMANCE CHARACTERISTICS & DATA THERMOPLASTICS FOR ENGINEERING APPLICATIONS KYNAR ® & KYNAR FLEX ® PVDF* [online]. no date. Available at: www.kynar.com
 34. ORDOÑEZ, J., E. J. GAGO and A. GIRARD. *Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries* [online]. B.m.: Elsevier Ltd. 1. July 2016. ISSN 18790690. DOI:10.1016/j.rser.2015.12.363
 35. ZUO, Jian, Tai Shung CHUNG, Gregory S. O'BRIEN and Walter KOSAR. Hydrophobic/hydrophilic PVDF/Ultem® dual-layer hollow fiber membranes with enhanced mechanical properties for vacuum membrane distillation. *Journal of*

- Membrane Science* [online]. 2017, **523**, 103–110. ISSN 18733123. DOI:10.1016/j.memsci.2016.09.030
36. KHAYET, M. and T. MATSUURA. Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride membranes for membrane distillation. *Industrial and Engineering Chemistry Research* [online]. 2001, **40**(24), 5710–5718. ISSN 08885885. DOI:10.1021/ie010553y
37. LOLLA, Dinesh, Manideep LOLLA, Ahmed ABUTALEB, Hyeon U. SHIN, Darrell H. RENEKER and George G. CHASE. Fabrication, polarization of electrospun polyvinylidene fluoride electret fibers and effect on capturing nanoscale solid aerosols. *Materials* [online]. 2016, **9**(8). ISSN 19961944. DOI:10.3390/ma9080671
38. ZHANG, Xin, Yang SHEN, Zhonghui SHEN, Jianyong JIANG, Longqing CHEN and Ce Wen NAN. Achieving High Energy Density in PVDF-Based Polymer Blends: Suppression of Early Polarization Saturation and Enhancement of Breakdown Strength. *ACS Applied Materials and Interfaces* [online]. 2016, **8**(40), 27236–27242. ISSN 19448252. DOI:10.1021/acsami.6b10016
39. LAM, Tu Ngoc, Chia Yin MA, Po Han HSIAO, Wen Ching KO, Yi Jen HUANG, Soo Yeol LEE, Jayant JAIN and E. Wen HUANG. Tunable mechanical and electrical properties of coaxial electrospun composite nanofibers of P(VDF-TRFE) and P(VDF-TRFE-CTFE). *International Journal of Molecular Sciences* [online]. 2021, **22**(9). ISSN 14220067. DOI:10.3390/ijms22094639
40. CHO, Yuljae, Docheon AHN, Jong Bae PARK, Sangyeon PAK, Sanghyo LEE, Byoung Ok JUN, John HONG, Su Yong LEE, Jae Eun JANG, Jinpyo HONG, Stephen M. MORRIS, Jung Inn SOHN, Seung Nam CHA and Jong Min KIM. Enhanced Ferroelectric Property of P(VDF-TrFE-CTFE) Film Using Room-Temperature Crystallization for High-Performance Ferroelectric Device Applications. *Advanced Electronic Materials* [online]. 2016, **2**(10). ISSN 2199160X. DOI:10.1002/aelm.201600225
41. YANG, Lianyun, Xinyu LI, Elshad ALLAHYAROV, Philip L. TAYLOR, Q. M. ZHANG and Lei ZHU. *Novel polymer ferroelectric behavior via crystal isomorphism and the nanoconfinement effect* [online]. B.m.: Elsevier Ltd. 22. March 2013. ISSN 00323861. DOI:10.1016/j.polymer.2013.01.035
42. ULLAH, Amir, Ata UR RAHMAN, Chang WON AHN, Muneeb Ur RAHMAN, Aman ULLAH, Zia Ur REHMAN, Muhammad JAVID IQBAL and Ill Won KIM. Enhancement of dielectric and energy density properties in the PVDF-based copolymer/terpolymer blends. *Polymer Engineering and Science* [online]. 2015, **55**(6), 1396–1402. ISSN 15482634. DOI:10.1002/pen.24083
43. LI, Braden M., Beomjun JU, Ying ZHOU, Caitlin G. KNOWLES, Zoë ROSENBERG, Tashana J. FLEWWELLIN, Furkan KOSE and Jesse S. JUR. Airbrushed PVDF-TrFE Fibrous Sensors for E-Textiles. *ACS Applied Electronic Materials* [online]. 2021, **3**(12), 5307–5326. ISSN 26376113. DOI:10.1021/acsaelm.1c00802
44. LEGRAND, J. F. Structure and ferroelectric properties of P(VDF-TrFE) copolymers. *Ferroelectrics*. 2011, **91**(1).

45. NUNES-PEREIRA, J., S. RIBEIRO, C. RIBEIRO, C. J. GOMBEK, F. M. GAMA, A. C. GOMES, D. A. PATTERSON and S. LANCEROS-MÉNDEZ. Poly(vinylidene fluoride) and copolymers as porous membranes for tissue engineering applications. *Polymer Testing* [online]. 2015, **44**, 234–241. ISSN 01429418. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2015.05.001
46. OU-YANG, Wei, Martin WEIS, Xiangyu CHEN, Takaaki MANAKA and Mitsumasa IWAMOTO. Study of phase transition of two-dimensional ferroelectric copolymer P(VDF-TrFE) Langmuir monolayer by Maxwell displacement current and Brewster angle microscopy. *Journal of Chemical Physics* [online]. 2009, **131**(10). ISSN 00219606. DOI:10.1063/1.3212945
47. BAUER, F., E. FOUSSON and Q. M. ZHANG. Recent advances in highly electrostrictive P(VDF-TrFE-CFE) terpolymers. In: *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* [online]. 2006, p. 1149–1153. ISSN 10709878. DOI:10.1109/TDEI.2006.247843
48. HUANG, Yi Jen, Yi Fan CHEN, Po Han HSIAO, Tu Ngoc LAM, Wen Ching KO, Mao Yuan LUO, Wei Tsung CHUANG, Chun Jen SU, Jen Hao CHANG, Cho Fan CHUNG and E. Wen HUANG. In-situ synchrotron SAXS and WAXS investigation on the deformation of single and coaxial electrospun P(VDF-TrFE)-based nanofibers. *International Journal of Molecular Sciences* [online]. 2021, **22**(23). ISSN 14220067. DOI:10.3390/ijms222312669
49. BAELZ, Keith K. and Andres HUNT. P(VDF-TrFE-CTFE) Actuators with Injet Printed electrodes. 2019, 327–332.
50. BUCKLEY, G. S., C. M. ROLAND, R. CASALINI, A. PETCHSUK and T. C. CHUNG. Electrostrictive properties of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorotrifluoroethylene). *Chemistry of Materials* [online]. 2002, **14**(6), 2590–2593. ISSN 08974756. DOI:10.1021/cm0116471
51. NGO, Tuan D., Alireza KASHANI, Gabriele IMBALZANO, Kate T.Q. NGUYEN and David HUI. *Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges* [online]. B.m.: Elsevier Ltd. 15. June 2018. ISSN 13598368. DOI:10.1016/j.compositesb.2018.02.012
52. RAMAKRISHNA, Seeram. *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers* [online]. B.m.: World Scientific, 2005 [accessed. 2022-03-10]. ISBN 981-256-415-2. Available at: https://books.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=1MBgDQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR5&dq=electrospinning&ots=U2ft527yxc&sig=CMg_VJO1JspFOtD3W2M-wjHNBfK&redir_esc=y#v=onepage&q=electrospinning&f=false
53. WENDORFF, Joachim H., Seema AGARWAL and Andreas GREINER. *Electrospinning: materials, processing, and applications*. Weinheim: John Wiley & Sons, 2021. ISBN 9783527320806.
54. LI, Dan and Younan XIA. *Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel?* [online]. 19. July 2004. ISSN 09359648. DOI:10.1002/adma.200400719
55. PLÁŠEK, Jaromír. *Nové metody optické mikroskopie*. 1996.

56. *Biologie a genetika pro bakaláře* [online]. 2014 [accessed. 2022-03-15]. Available at: https://cit.vfu.cz/opvk2014/?title=teorie-svetelne_mikroskopy&lang=cz&goonpage=
57. BELLINGER, Robert. *Olympus, Co je digitální mikroskop?* [online]. 2019 [accessed. 2022-03-15]. Available at: <https://www.olympus-ims.com/cs/insight/what-is-a-digital-microscope/>
58. AEFNER, Famke, Hibret A. ADISSU, Michael C. BOYLE, Robert D. CARDIFF, Erik HAGENDORN, Mark J. HOENERHOFF, Robert KLOPFLEISCH, Susan NEWBIGGING, Dirk SCHAUDIEN, Oliver TURNER and Kristin WILSON. *Digital Microscopy, Image Analysis, and Virtual Slide Repository* [online]. B.m.: Oxford University Press. 1. December 2018. ISSN 19306180. DOI:10.1093/ilar/ily007
59. *TEM a SEM - 2022 - VĚDA* [online]. 2018 [accessed. 2022-03-25]. Available at: <https://cs.weblogographic.com/difference-between-tem-and-sem-13122>
60. GOLDSTEIN, Joseph. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*: [online]. Third Edition. B.m.: Springer Science + Business, 2003. ISBN 978-1-4613-4969-3. DOI:10.1007/978-1-4615-0215-9
61. ERDMAN, Natasha; Bell, David C.; Reichelt, Rudolf. *Springer Handbook of Microscopy Hawkes Spence Editors - Scanning Electron Microscopy* [online]. 2019. DOI:10.1007/978-3-030-00069-1_5
62. HAVANCSÁK, Károly. High-Resolution Scanning Electron Microscopy. *Eötvös Loránd University, Department of Materials Physics* [online]. [accessed. 2022-03-29]. Available at: <https://www.technoorg.hu/news-and-events/articles/high-resolution-scanning-electron-microscopy-1/#>
63. GRIFFITHS, Peter R. and James A. DE HASETH. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. Second edition. USA: Wiley - Interscience, 2007. ISBN 978-0-471-19404-0.
64. BERTHOMIEU, Catherine and Rainer HIENERWADEL. *Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy* [online]. September 2009. ISSN 01668595. DOI:10.1007/s11120-009-9439-x
65. BIKNER, Nancy and Quin WANG. How an FTIR Spectrometer Operates. *Chemistry, LibreText* [online]. 2020 [accessed. 2022-03-30]. Available at: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates)
66. RUGAR, Daniel and Paul HANSMA. *ATOMIC FORCE MICROSCOPY*. 1990.
67. MEYER, E. *ATOMIC FORCE MICROSCOPY*. 1992.
68. What is Atomic Force Microscopy (AFM). *NanoAndMore GMBH The World of Scanning Probes and More* [online]. [accessed. 2022-05-17]. Available at: <https://www.nanoandmore.com/what-is-atomic-force-microscopy>
69. KAISER, N, A Cr O OLL, F R SZOFRAN, S D COBB and K W BENZ. *Wetting angle and surface tension of germanium melts on different substrate materials*. 2001.

70. Optický tenziometr-goniometr. *ANAMET Analytical & Measuring & Testing* [online]. [accessed. 2022-05-20]. Available at: <https://www.anamet.cz/opticky-tenziometr-goniometr/>
71. BRAYTON, Cory Flagg. DIMETHYL SULFOXIDE (DMSO): A Review. *Cornell Vet.* 1986, **76**(1), 61–90.
72. NING, Chengyun, Zhengnan ZHOU, Guoxin TAN, Ye ZHU and Chuanbin MAO. *Electroactive polymers for tissue regeneration: Developments and perspectives* [online]. B.m.: Elsevier Ltd. 1. June 2018. ISSN 00796700. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2018.01.001
73. WANG, Junchao, Yankun WU, Yijun CAO, Guosheng LI and Yinfei LIAO. Influence of surface roughness on contact angle hysteresis and spreading work. *Colloid and Polymer Science* [online]. 2020, **298**(8), 1107–1112. ISSN 14351536. DOI: 10.1007/s00396-020-04680-x
74. KADLEČKOVÁ, Markéta, Kateřina SKOPALOVÁ, Barbora PTOŠKOVÁ, Erik WRZECIONKO, Eliška DAD'OVÁ, Karolína KOCOURKOVÁ, Aleš MRÁČEK, Lenka MUSILOVÁ, Petr SMOLKA, Petr HUMPOLÍČEK and Antonín MINAŘÍK. Hierarchically Structured Surfaces Prepared by Phase Separation: Tissue Mimicking Culture Substrate. *International Journal of Molecular Sciences* [online]. 2022, **23**(5). ISSN 14220067. DOI:10.3390/ijms23052541
75. MULDER, Marcel. *Basic Principles of Membrane Technology* [online]. Second. Dordrecht: Springer Netherlands, 1991. ISBN 978-0-7923-0979-6. DOI: 10.1007/978-94-017-0835-7
76. LIN, Dar-Jong, Cheng-Liang CHANG, Tzung-Chin CHEN and Liao-Ping CHENG. Microporous PVDF membrane formation by immersion precipitation from water/TEP/PVDF system. *Desalination* [online]. 2002, **145**(1–3), 25–29. ISSN 00119164. DOI:10.1016/S0011-9164(02)00340-5
77. KONG, Jianfeng and K LI. *Preparation of PVDF Hollow-Fiber Membranes via Immersion Precipitation*. 2001.
78. CHAUDHARI, Harshal D., Rajith ILLATHVALAPPIL, Sreekumar KURUNGOT and Ulhas K. KHARUL. Preparation and investigations of ABPBI membrane for HT-PEMFC by immersion precipitation method. *Journal of Membrane Science* [online]. 2018, **564**, 211–217. ISSN 03767388. DOI:10.1016/j.memsci.2018.07.026
79. ZHANG, Mei, Ai Qing ZHANG, Bao Ku ZHU, Chun Hui DU and You Yi XU. Polymorphism in porous poly(vinylidene fluoride) membranes formed via immersion precipitation process. *Journal of Membrane Science* [online]. 2008, **319**(1–2), 169–175. ISSN 03767388. DOI:10.1016/j.memsci.2008.03.029
80. LI, Zhong, Jian WANG, Xiao WANG, Qinghao YANG and Zhicheng ZHANG. Ferro- and piezo-electric properties of a poly(vinyl fluoride) film with high ferro- to para-electric phase transition temperature. *RSC Advances* [online]. 2015, **5**(99), 80950–80955. ISSN 20462069. DOI:10.1039/c5ra15149j
81. RAVI, Jascindra, Anna E. HILLS, Eleonora CERASOLI, Paulina D. RAKOWSKA and Maxim G. RYADNOV. FTIR markers of methionine oxidation for early detection of oxidized protein therapeutics. *European Biophysics Journal* [online]. 2011, **40**(3), 339–345. ISSN 01757571. DOI:10.1007/s00249-010-0656-1

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

EAP	Electroactive polymer – Elektroaktivní polymer
cm	centimetr
tzv.	tak zvaně
IPG	Iontově polymerní gely
IPMCs	Ionic polymer-metal composites – Kovo-polymeriní intové kompozity
V	volt
CNTs	Carbon nanotubes – Karbonové (uhlíkové) nanotrubičky
nm	nanometr
μm	mikrometr
CPs	Conductive polymers – Vodivé polymery
MV/m	megavolt na metr
DEs	Dielectric elastomer – Dielektrické polymery
s_z	relativní změna tloušťky
p	elektrostatický tlak
Y	Youngův modul
ϵ_r	relativní permitivita
ϵ	permitivita vakua
E	intenzita elektrického pole
U	přiložené napětí
d	tloušťka/průměr trysky
F/m	Farad na metr
V/ μm	Volt na mikrometr
LCE	Liquid crystal elastomer – Polymer z tekutých krystalů
et. al	a spol
tzn.	to znamená

T_c	Curieho teplota
PVDF	polyvinylidenfluorid
PVDF-TrFE	polyvinylidenfluorid-trifluoretylen
CFE	chlourethylen
C	uhlík
F	fluor
H	vodík
α	alfa
β	beta
γ	gama
δ	delta
TTT	cikcak
TGTG	trans gauche trans gauche
T ₃ GT ₃ G	trans 3 gauche trans 3 gauche
UV	ultrafialové
g/cm ³	gram na centimetr krychlový
°C	stupeň Celsia
W	watt
MPa	megapascal
FE	feroelektrické polymery
RFE	relaxované feroelektrické polymery
tj.	to je
Hz	hertz
PVDF-TrFE-CFE	polyvinylidenfluorid-trifluorethylen-chlorfluoethylen
VDF	vinylidenfluorid
mol%	molární koncentrace

PVDF-TrFE-CTFE	polyvinylidenfluorid-trifluorethylen-chlortrifluoethylen
CAD	Computer-aided desing
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
FTIR	fourier transform infrared spectroscopy – Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
IR	infračervené zářená
mm	milimetr
λ	vlnová délka
ν	vlnočet
AFM	mikroskopie atomárních sil
PiezoRT	Piezotech RT-TS
DMSO	dimethylsulfoxid
EE	ethoxyethanol
IPA	izopropylalkohol
STL	Standard Triangle Language, stereoligrafie – formát souboru programu CAD
N/m	newton na metr
kV	kilovolt
s	sekunda
mA	miliampér
μ l	mikrolitr
kPa	kilopascal
mm/s	milimetr za sekundu
kHz	kilohertz
Ge	germánium
Si	křemík

N	dusík
DM	digitální mikroskop
OM	optický mikroskop
θ	úhel smáčení
g	gram
ml	mililitr
T_T	teplota tisku
T_{TP}	teplota podložky
p	tlak
cm	centimetr
Ra	průměrná aritmetická odchylka profilu drsnosti
Rz	střední hloubka drsnosti
h	hodina

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 – Schéma použití elektroaktivních materiálů (7).....	11
Obr. 2 – Schéma rozdělení elektroaktivních polymerů (7).	12
Obr. 3 – Princip iontového EAP aktuátoru (8).	14
Obr. 4 – Princip chování kovo – polymerního iontového kompozitu (7).....	15
Obr. 5 – Chemická struktura Nafionu (11).	15
Obr. 6 – Nákres struktury jednostěnné a vícestěnné uhlíkové nanotrubičky (14, 15)...	16
Obr. 7 – Přehled chemických struktur vodivých polymerů (16).....	16
Obr. 8 – Princip dielektrického polymeru. Vlevo bez aplikace napětí, vpravo po aplikaci napětí (10).....	18
Obr. 9 – Nejčastější uspořádání mesogenů v elastomerech s tekutými krystaly (20)..	19
Obr. 10 – a) příklad polymeru s tekutými krystaly, b) schéma natáčení mesogenů při umístění v elektrickém poli (22).	20
Obr. 11 – Struktura elektrostričního grafitového polymeru (9).	21
Obr. 12 – Struktura jednotlivých fází PVDF (28).....	22
Obr. 13 – Typy možných konformací PVDF (29).....	22
Obr. 14 – A) je pro P(VDF – TrFE) a B) je pro P(VDF – TrFE – CFE) (42).	25
Obr. 15 – Strukturní vzorec PVDF – TrFE (46).....	26
Obr. 16 – Schéma a popis jednotlivých částí optického mikroskopu (56).....	29
Obr. 17 – Schéma skenovacího elektronového mikroskopu (62).....	31
Obr. 18 – Schéma AFM mikroskopu (68).....	32
Obr. 19 – Schéma termoplastické/pneumatické extruze.....	36
Obr. 20 – Snímky použitých tiskových hlav. Vlevo – termoplastická hlava, vpravo – pneumatická hlava.....	37
Obr. 21 – Snímky vytištěných struktur PiezoRT:DMSO. Zleva snímky z digitální mikroskop, optický mikroskop a SEM. Označení A-D odpovídá začení v Tab. 3.....	40
Obr. 22 – Snímky vytištěných struktur PiezoRT:DMSO (1 : 1) při rozdílných teplotách 50°C, 80°C a 110°C. Označení E ,F, G odpovídá značení v Tab. 4.	43
Obr. 23 – Strukturovaný tištěné mřížky z roztoku o koncentraci PiezoRT:DMSO (1:1) při teplotě tisku 50 °C. Snímky ze SEM.....	43
Obr. 24 – Snímky vytištěných struktur PiezoRT:DMSO (1:2,3) při rozdílných teplotách 50°C, 80°C a 110°C. Označení H, I, J odpovídá značení v Tab. 4.....	44
Obr. 25 – Snímky vytištěných PiezoRT:DMSO (1:3). Označení K, L, M odpovídá značení v Tab. 5.....	47
Obr. 26 – Vrstvená mřížka tištěna pomocí optimalizovaného tisku roztoku PiezoRT:DMSO (1:3) na vlhký filtrační papír a poté luhování výtisku ve vodě (18 h).	48

- Obr. 27 – Povrchová struktura mřížky tištěné na vlhčený filtrační papír. A) snímky ze SEM, B) řez profilem měřeného povrchu, hodnoty drsnosti Ra a Rz, C) 2D snímek z AFM, D) rekonstrukce 3D obrazu měřeného povrchu pomocí AFM..... 49**
- Obr. 28 – Povrchová struktura mřížky tištěné na vlhčený filtrační papír. A) snímky ze SEM, B) řez profilem měřeného povrchu, hodnoty drsnosti Ra a Rz, C) 2D snímek z AFM, D) rekonstrukce 3D obrazu měřeného povrchu pomocí AFM..... 50**
- Obr. 29 – Spektra čistého polymeru, dobrého rozpouštědla a tištěných mřížek. 52**

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 - Základní vlastnosti a jejich hodnoty.....	23
Tab. 2 – Informace o jednotlivých rozpouštědlech.....	35
Tab. 3 – Parametry tisku pro vzorky s dobrým rozpouštědlem.....	39
Tab. 4 – Parametry tisku při rozdílných teplotách u vybraných roztoků.....	42
Tab. 5 – Parametry tisku při rozdílných teplotách u vybraných roztoků.....	46