

Příprava a charakterizace 3D tištěných struktur na bázi syntetických polymerů

Adam Pančocha

Bakalářská práce
2021



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Adam Pančocha**
Osobní číslo: **T18084**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **Příprava a charakterizace 3D tištěných struktur na bázi syntetických polymerů**

Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární rešerši na dané téma.
2. Provedte experimenty zaměřené na optimalizaci procesních parametrů 3D tisku vybraných materiálů na bázi syntetických polymerů.
3. Provedte charakterizaci tištěných struktur pomocí dostupných mikroskopických a profilometrických technik.
4. Výsledky přehledně diskutujte a zhodnoťte.

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

Seznam doporučené literatury:

1. STAMM, Manfred. *Polymer Surfaces and Interfaces: Characterization, Modification and Applications*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2008. ISBN 978-3-540-73864-0.
2. OVSIANIKOV, Aleksandr, James YOO a Vladimír MIRONOV. *3D Printing and Biofabrication*. Springer, Cham, 2018. ISBN 978-3-319-40498-1.
3. MILLING, Andrew J. *Surface Characterization Methods: Principles, Techniques, and Applications*. CRC Press, 1999. ISBN 978-0824773366.

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

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

Termín odevzdání bakalářské práce: **21. května 2021**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

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

Ve Zlíně dne 19. února 2021

PROHLÁŠENÍ AUTORA 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:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Tato práce je zaměřena na studium a optimalizaci tiskových parametrů pro 3D tisk polykaprolaktonu. Zvolenými tiskovými metodami byla termoplastická extruze a pneumatická mikroextruze. Sledovanými tiskovými parametry byla teplota tiskové hlavy, vytlačovací tlak, průměr trysky či jehly, rychlost tisku a teplota tiskové podložky. Dále byla optimalizována směs polykaprolaktonu s dobrými rozpouštědly případně s přídavkem špatného rozpouštědla za účelem tvorby strukturovaných 3D tištěných objektů. Tištěné objekty v podobě mřížek byly sledovány pomocí elektronové mikroskopie a kontaktní profilometrie. Z výsledků vyplývá, že zvolením vhodné tříložkové směsi polymeru, dobrého a špatného rozpouštědla lze poměrně jednoduše a v jednom kroku připravit strukturované objekty. S ohledem na možné využití těchto struktur pro budoucí studium buněčných interakcí byla pomocí infračervené spektroskopie ověřena čistota výtisku, jenž obsahuje pouze polykaprolakton bez rozpouštědel.

Klíčová slova: Extruzní 3D tisk, Polykaprolakton, Strukturované povrchy, Biomateriály

ABSTRACT

This work is focused on the study and optimization of printing parameters for 3D printing of polycaprolactone. The selected printing methods were thermoplastic extrusion and pneumatic microextrusion. The monitored printing parameters were the print head temperature, the extrusion pressure, the diameter of the nozzle or needle, the printing speed and the temperature of the print bed. Furthermore, the mixture of polycaprolactone with good solvents or with the addition of poor solvent was optimized in order to create structured 3D printed objects. Printed objects in the form of grids were monitored by electron microscopy and contact profilometry. The results show that by selecting a suitable three-component mixture of polymer, good and bad solvent, structured objects can be prepared relatively easily in one step. With regard to the possible use of these structures for the future study of cell interactions, the purity of the printed product, which contains only solvent-free polycaprolactone, was verified by infrared spectroscopy.

Keywords: Extrusion 3D printing, Polycaprolactone, Structured surfaces, Biomaterials

Tímto bych chtěl nejprve poděkovat Ing. Markétě Kadlečkové za odborné vedení mé bakalářská práce. Velice se mi líbilo skloubení profesionálního chování s lidským přístupem.

Dále bych chtěl samozřejmě poděkovat přítelkyni a rodině, kteří mě po celou dobu studia podporovali a ustáli všechny mé nálady.

Ještě určitě musím poděkovat klukům z naší studijní skupiny materiálových inženýrů a studijní skupiny ochrany životního prostředí, kdy jsme vytvořili skvělou partu a po celou dobu studia tahali za jeden provaz.

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

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 CHARAKTERISTIKA 3D TISKU	11
1.1 HISTORIE 3D TISKU	11
1.2 ROZDĚLENÍ ZÁKLADNÍCH DRUHŮ 3D TISKU	12
1.2.1 Fused deposition modeling	12
1.2.2 Stereolithography	12
1.2.3 Selective laser sintering.....	13
1.2.4 Direct metal laser sintering	13
1.2.5 3D Biotisk	13
1.2.6 Extruzní 3D tisk	13
2 BIOMATERIÁLY	14
2.1 VÝVOJ BIOMATERIÁLŮ	15
2.2 ROZDĚLENÍ BIOMATERIÁLŮ.....	15
2.2.1 Přírodní biomateriály	16
2.2.2 Syntetické biomateriály.....	17
3 ROZPOUŠTĚDLA	19
3.1 CHLOROFORM	19
3.2 1,4-DIOXAN	19
3.3 DIMETHYLSULFOXID	19
4 PŘÍPRAVA TEXTUROVANÝCH 3D OBJEKTŮ	20
4.1 FÁZOVÁ SEPARACE.....	20
5 MĚŘÍCÍ METODY	21
5.1 OPTICKÁ MIKROSKOPIE	21
5.2 SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE	22
5.3 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE FTIR.....	23
5.4 KONTAKTNÍ PROFILOMETRIE	24
II PRAKTICKÁ ČÁST	25
6 MATERIÁLY A METODY	26
6.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE.....	26
6.2 PŘÍPRAVA ROZTOKŮ	26
6.2.1 Příprava roztoků polykaprolaktonu s dobrým rozpouštědlem pro termoplastickou extruzi	26
6.2.2 Příprava roztoků polykaprolaktonu společně s dobrým a špatným rozpouštědlem pro pneumatickou mikroextruzi.....	26
6.3 POUŽITÉ PŘÍSTROJE	27

6.3.1	Bio 3D tiskárna	27
6.3.2	Skenovací elektronový mikroskop	27
6.3.3	Profilometr	27
6.3.4	Spektrometr	27
7	VÝSLEDKY A DISKUZE	28
7.1	TISK POMOCÍ TERMOPLASTICKÉ EXTRUZE	28
7.2	TISK POMOCÍ PNEUMATICKÉ MIKROEXTRUZE	31
7.3	KONTAKTNÍ PROFILOMETRIE	34
7.4	FTIR ANALÝZA VÝTISKŮ	37
	ZÁVĚR	38
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	39
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	43
	SEZNAM OBRÁZKŮ	44
	SEZNAM TABULEK	45
	SEZNAM GRAFŮ	46

ÚVOD

Aditivní výroba neboli 3D tisk je v současné době velmi aktuálním tématem s ohledem na neustále se rozvíjející technologie a zejména možnosti zpracování nejrůznějších materiálů dostupnými 3D tiskovými metodami. Díky 3D tisku se také neustále vyvíjí odvětví tkáňového inženýrství, kdy je možné tisknout nejrůznější scaffolds ať už jako nosiče léčiv či jako podpůrné struktury pro regeneraci tkání. Jednou z klíčových vlastností biomateriálů je porozita, která silně ovlivňuje buněčné interakce se zkoumanou strukturou. V této práci byl zvolen jako základní syntetický polymer polykaprolakton pro jeho dostupnost, širokou zpracovatelnost a také možnost použití jako biomateriálu.

Teoretická část práce je přehledem současných metod aditivní výroby a základním rozdělením biomateriálů včetně nejužívanějších zástupců syntetických a přírodních polymerů. V souladu s praktickou částí jsou zde zmíněna rozpouštědla používaná pro přípravu roztoků polykaprolaktonu a také možnosti příprav texturovaných objektů se zaměřením na fázovou separaci.

Praktická část práce se zabývá optimalizací tiskových parametrů pro 3D tisk samotného polymeru, či jeho roztoků pomocí termoplastické extruze a pneumatické mikroextruze. Další část se zabývá přípravou objektů vykazujících porozitu pomocí 3D tisku směsi polymeru v přítomnosti dobrého a případně i špatného rozpouštědla. Výsledné tištěné objekty jsou diskutovány s ohledem na použitou tisknoucí směs a také na zvolené tiskové parametry jež mají vliv na porozitu výtisku.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 CHARAKTERISTIKA 3D TISKU

Nejprve je zapotřebí definovat základní charakteristiku samotného 3D tisku.

3D tisk funguje na principu aditivní výroby tzn. pracujeme s určitým materiálem, který je postupně nanášen ve vrstvách na destičku, kde je vytvářen finální produkt. Celý tento proces je ukončen nanesením poslední vrstvy materiálu. Tištěný produkt může být téměř libovolného tvaru, ovšem je nutné mít vytvořenou přesnou šablonu požadovaného výrobku. [1]

1.1 Historie 3D tisku

3D tisk, jak ho známe dnes, pochází z konce 20. století. Avšak důležité kroky k 3D tisku byly vyzkoumány ještě dříve.

Prvním z těchto průkopníků byl japonský vědec Dr. Hideo Kodama. Vymyslel systém rychlého prototypování fotopolymeru. Daný fotopolymer nechal vystavit paprskům UV záření, aby vytvrdil část materiálu. [2]

Charles „Chuck“ Hull je považován za zakladatele moderního 3D tisku. Tento člověk pracoval ve firmě zabývající se výrobou nábytku, kde byl deprimován zdlouhavým výrobním procesem malých dílů. Proto se této problematice začal věnovat a došel na revoluční myšlenku vytvrzování fotocitlivé pryskyřice a označil ji jako stereolitografickou technologii (SLA). V roce 1986 požádal Hull o patent a založil v Kalifornii firmu 3D Systems.

V roce 1988 vznikla další metoda 3D tisku jménem selektivní laserové slinování (SLS), když americký student Carl Deckard z University of Texas změnil metodu SLA tím, že místo kapalných pryskyřic použil sypký prášek.

Nejspíš nejpoužívanější metoda 3D tisku v dnešní době vznikla v roce 1989 tzv. fused deposition modeling (FDM). Vynalezl ho manželský pár Scott a Lisa Crump. Scott Crump přišel na nápad zcela náhodou, kdy vyráběl hračky pro svou dceru pomocí lepicí pistole.

Rok 1999 je považován za revoluční rok z hlediska lékařského 3D biotisku. Byl laboratorně vytvořen močový měchýř, který byl úspěšně transplantován pacientovi pomocí technologie vyvinuté institutem Wake Forest Institute for Regenerative Medicine. [3]

1.2 Rozdělení základních druhů 3D tisku

V dnešní době je už 3D tisk velmi rozšířený a existuje mnoho možností, jak tisknout. [4] V literatuře se v souvislosti s 3D tiskem objevuje pojem rapid prototyping, což je metoda rychlého zhotovení výrobku. Principem metody je, že se vytvoří geometrická šablona na počítači v CAD (computer-aided design neboli počítačem podporované navrhování). Poté je proces aditivní výroby zahájen a vrstvu po vrstvě je produkt zhotovován dle šablony. [5] Princip vytlačování materiálu jehlou, či tryskou je znázorněn na Obr. 1.



Obr. 1 – Aditivní výroba, nánášení materiálu vrstvu po vrstvě [6]

1.2.1 Fused deposition modeling

V současné době je fused deposition modeling (FDM) nejrozšířenější metodou 3D tisku. Principem metody je roztavení materiálu ve formě struny, který je následně v podobě vlákna nanášen na tiskovou podložku v jednotlivých vrstvách. Nejčastěji používané materiály jsou termoplasty (PLA, ABS, PC, PET...)

Největší výhodou tohoto typu 3D tisku je dostupnost na trhu. V České republice je volně dostupná téměř v každém obchodě s elektronikou, i proto ceny těchto tiskáren začínají v jednotkách tisícikorun. Další velkou výhodou je minimální odpad materiálu při tisku. [7]

1.2.2 Stereolithography

Stereolithography (SLA) je založená na principu vytvrzování materiálu laserem. Jako vstupní materiál jsou využívány fotopolymery.

Výhodou je vysoká kvalita hotového výrobku tzn. vysoká strukturální přesnost. Cena tiskárny není nijak závratná. Prodává se v řádech statisíců korun českých.

Nevýhodou je však velice omezené množství možných materiálů k tisku (pouze fotopolymery) [8]

1.2.3 Selective laser sintering

Selective laser sintering (SLS) je podobná metoda jako SLA s rozdílem, že nepoužíváme tekutou pryskyřici, ale sypký prášek.

Princip metody spočívá v tavení sypkého prášku (keramika nebo plast např. ABS, PET) pomocí paprsku laseru za vzniku vrstvy vytvrzeného materiálu. Poté se na hotovou vrstvu nanáší opět sypký prášek a proces se opakuje.

Výhodou je možnost dalšího využití přebytečného prášku, ovšem cena tiskárny je enormní. V řádech milionů korun českých. [9]

1.2.4 Direct metal laser sintering

Direct metal laser sintering (DMLS) spočívá ve vytvrzování materiálu laserem, což je téměř stejné jako u metody SLS. Hlavní rozdíl je, že SLS dokáže tisknout pouze keramiku a plasty, kdežto DMLS je používáno pro tisk kovových prášků. Proto je nutné vyvinout mnohem větší teplotu, aby se kovový prášek roztavil. Laser je zde mnohem výkonnější, a proto je nutné mít vytvořenou ochrannou atmosféru tvořenou inertními plyny (dusík, argon).

Výhoda je, že je možné tisknout kovový prášek, tudíž využití bývá např. v leteckém a automobilovém průmyslu. Ovšem tomuto faktu odpovídá i cena, která se pohybuje v oblasti i několika desítek milionů korun českých. [10]

1.2.5 3D Biotisk

Forma 3D tisku, která využívá buňky a biokompatibilní materiály k tisku živých struktur. Je to náročný proces, protože tisknout s buňkami má svá velká úskalí, a to jak ve formě sterilizace prostředí, tak hlavně při průchodu buněk tryskou, který je doprovázen velkým smykovým namáháním (shear stress), kdy může docházet k rozpadu buněčné membrány. [11]. Cílem tohoto poměrně nového odvětví 3D tisku je tisk jakéhokoliv orgánu či tkáně lidského i zvířecího organismu. [12]

1.2.6 Extruzní 3D tisk

Velice podobná forma 3D tisku s FDM. U metody FDM se používá struna, avšak u této metody je používán granulát. Granulát se upravuje chemicky i mechanicky. Chemická úprava spočívá v použití různých roztoků a rozpouštědel. Mechanicky je materiál upravován drcením, řezáním, lisováním.

Předem připravený materiál z granulátu je vložen do tiskové hlavy, kde se vlivem zvýšené teploty taví. Poté je materiál nanášen působením tlaku na podložku, kde je vytvářen finální produkt.

2 BIOMATERIÁLY

Biomateriály dělíme na přírodní a syntetické. Jejich funkcí je nahrazovat části lidského či zvířecího systému. V ideálním případě by měl biomateriál plnohodnotně nahradit původní orgán, tkáň, kost. Tudíž by měl ideálně splňovat podmínky biokompatibility. To znamená, že nesmí vyvolat nežádoucí biologickou reakci implantátu s prostředím. [13] Na Obr. 2 a Obr. 3 jsou ukázány běžné příklady použití biomateriálů.



Obr. 2 – Umělý kolenní kloub (vlevo kloub s artózou, vpravo umělý kloub) [14]



Obr. 3 – Zubní implantát [15]

2.1 Vývoj biomateriálů

Pojem „biomateriál“ se začal používat až v druhé polovině 20. století. To však neznamená, že předtím tyto materiály neexistovaly – pouze neměly tento souhrnný název.

První nález nebiologického materiálu byl zaznamenán poblíž Kennewicku v USA přibližně 7000 př.n.l.

V kyčelní kosti člověka byl nalezen hrot kopí viz. Obr. 4. Vědeckými výzkumy bylo zjištěno, že tento kovový hrot byl v kosti několik let. Tento fakt znamenal, že přidaný materiál může být biokompatibilní s lidským tělem a nijak významně nebránit jeho funkcím. [16]



Obr. 4 – kovový hrot „Kennewick man“ [16]

Další zmínky o tzv. biomateriálech lze vyhledat ve starověkém Egyptě. Při mumifikaci pozůstalých byly používány nitě rostlinného původu. Postupem času se rozvinuly především zubní implantáty, kdy ve starověkém Egyptu bylo používáno zlato a stříbro.

Ve středověku se začalo rozvíjet ve větší míře lékařství a medicína, tudíž se mnohem více experimentovalo s lidským tělem a objevovaly se nové materiály a jejich použití např. různé končetinové protézy a šicí pomůcky pro zacelování ran. [17]

2.2 Rozdělení biomateriálů

V současné době si pod pojmem biomateriál můžeme představit materiál, který je určen k léčbě, či náhradě části lidského těla. Proto je dělení biomateriálů poměrně složitá a diskutabilní záležitost. Materiály mohou být klasifikovány do čtyř základních skupin. Jsou to kovy, keramiky, polymery a kompozity. Největší význam jako biomateriály mají polymery, které se dále dělí na přírodní a syntetické. [18]

2.2.1 Přírodní biomateriály

Přírodní biomateriály jsou získávány z lidských, či zvířecích buněk nebo tkání. Jedná se především o biomateriály na bázi bílkovin (kolagen, želatina, hedvábí), polysacharidů (celulóza, glukóza) a decelularizované tkáňové biomateriály (krevní cévy, játra). Velikou výhodou přírodních biomateriálů oproti syntetickým je biokompatibilita. Ovšem proces přípravy je poměrně náročný, především příprava duplicitního vzorku. [19]

2.2.1.1 Hedvábný fibroin

Hedvábí je jedním z nejrozšířenějších přírodních polymerů na světě a jeho zpracování je známo již z dávných časů z čínských civilizací. Přírodní hedvábí je získáváno z výměšků slinných žláz larvy bource morušového. [20] Hedvábí jako takové je složeno ze dvou proteinů – fibroinu a sericinu. Fibroin je biokompatibilní a má dobré mechanické vlastnosti. Ohledně sericinu se vedou dlouholeté spory, z počátku byl prohlášen za nevhodný biomateriál kvůli domnělé alergenní aktivitě, ale v poslední letech se prováděly výzkumy sericinu a z většiny studií vychází, že sericin je biokompatibilní, tudíž je možné jej taktéž využít jako biomateriál. [21]



Obr. 5 – Bourec morušový [22]

2.2.1.2 Kolagen

Kolagen je velice zkoumaný biomateriál, neboť je hlavním proteinem většiny tkání lidského, či zvířecího těla. Vzhledem k této skutečnosti je vysoce biokompatibilní, má dobrou biologickou odbouratelnost a nízkou imunogenicitu. Problémem jsou pouze jeho poměrně špatné fyzikální vlastnosti, které lze modifikovat chemickými a fyzikálními metodami. [23] Existuje mnoho typů kolagenů, které se značí římskými číslicemi. Nejdůležitější z nich jsou I, II, III, V, XI. Typ I je přítomen v kostech, zubech a šlachách. Typ II je stavební jednotkou chrupavek. Kolagen typu III se vyskytuje v embryonálním stádiu a kolagen typu V tvoří stěny krevních cév. [24]

2.2.1.3 *Kyselina hyaluronová*

Kyselina hyaluronová (HA) je přírodní polysacharid s vysokou molekulovou hmotností. HA může existovat pouze v silně kyselém prostředí, proto se vyskytuje v podobě solí. Tyto soli se obecně nazývají souhrnným pojmem hyaluronan, jenž je jednou z hlavních složek mezibuněčné hmoty (extracelulární matrice obratlovců). Vysoká biokompatibilita a fyzikální vlastnosti jej předurčují k využití při úpravách lidské tkáně. [25]

2.2.2 Syntetické biomateriály

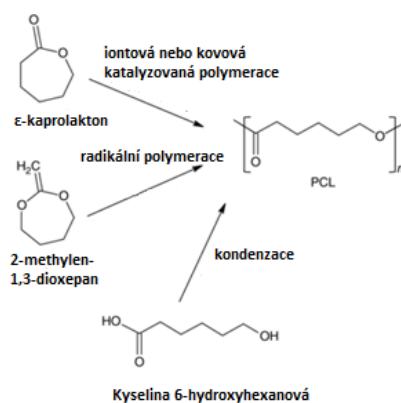
Syntetické biomateriály se od přírodních liší svou biokompatibilitou a taktéž v možnostech jejich získávání. Lze je velice snadno vyrábět chemickými postupy v laboratoři na rozdíl od přírodních, které se nejčastěji získávají z živých organismů a je velmi obtížné dosáhnout totožného složení výsledného produktu. Vzhledem k těmto skutečnostem jsou syntetické biomateriály časově i finančně snadněji realizovatelné na výrobu. Ale vše má svá pro a proti. Konkrétně syntetické biomateriály ani zdaleka nedosahují takové biokompatibility jako ty přírodní. [26]

2.2.2.1 *Polykaprolakton*

V této práci se zaměřujeme na syntetické biomateriály konkrétně na polykaprolakton (PCL). PCL je vhodný materiál k tisku, protože jeho teplota tání je okolo 60 °C a teplota skelného přechodu je -60 °C. [27]

PCL je opakovatelně použitelný termoplast. Nevede teplo ani elektřinu, není toxický. Nejčastěji se prodává ve formě bílých kuliček, či peciček. [28] Na Obr. 6 vidíme způsoby přípravy PCL.

Když se řekne degradace, tak si většina lidí vybaví negativní jevy, že materiál ztratí své mechanické vlastnosti. Avšak v tomto případě je degradace chtěným jevem, PCL je degradováno hydrolýzou jeho esterových vazeb v lidském těle a v praxi to znamená, že jej lze využít jako nosiče léčiv, kdy do pevných kuliček PCL se zapouzdří libovolný lék a při degradaci se tyto léky postupně uvolňují do lidského těla. [29]



Obr. 6 – Způsoby přípravy PCL [30]

2.2.2.2 Polyvinylalkohol

Polyvinylalkohol (PVAL) je syntetický polymer s krystalickou strukturou a je velice dobře rozpustný ve vodě. Je netoxický, bez zápachu s širokým spektrem využití. Používá se v textilním průmyslu ke zvýšení odolnosti proti olejům a tukům. Nejvíce se však používá v potravinářském průmyslu jako obalový materiál, protože nezpůsobuje žádné zdravotní potíže. V posledních letech je taktéž hojně využíván ve farmacii především k potahům léčiv. [31]

2.2.2.3 Kyselina polymléčná

Kyselina polymléčná (PLA) je bezbarvý lineární alifatický polyester. Po dlouhou dobu nemělo PLA veliké využití, ale v devadesátých letech dvacátého století byla vyvinuta levná metoda výroby PLA s vysokou molekulovou hmotností. [32] Využívá se v potravinářském průmyslu především jako obaly potravin s krátkou trvanlivostí. [33]

Nejnovější způsob využití PLA jsou na 3D tiskárně tištěné polomasky, které pomáhají bránit šíření nemoci covid-19, jejich velká výhoda je opakovatelná použitelnost, protože se dají dezinfikovat. S tímto řešením přišli výzkumníci z VŠCHT Praha. [34]

2.2.2.4 Polyethylenglykol

Polyethylenglykol (PEG) je syntetické rozpouštědlo a zvlhčující látka. Vzniká polykondenzací ethylenglykolu. PEG má vysokou biokompatibilitu a hydrofilnost, což umožňuje, aby byl modifikován a sesíťován na hydrogel, který může být použit k napodobení prostředí extracelulární matrice (mezibuněčná hmota). [35]

3 ROZPOUŠTĚDLA

Rozpouštědla jsou všeobecně látky, které interagují s měřeným vzorkem a mění jeho vlastnosti. Používají se v mnoha různých odvětvích, nejčastěji jsou využívány k přípravě laků nebo lepidel. [36]

Rozpouštědla se pro polymerní systémy dělí na „dobrá“ a „špatná“. Rozdíl mezi nimi je hlavně v homogenosti systému. „Dobrá“ rozpouštědla mají velice dobrou interakci polymer-rozpouštědlo tzn. látky se smísí a tvoří homogenní systém. Kdežto u „špatného“ rozpouštědla se tvoří homogenní systém jenom ve velice malém intervalu koncentrací polymeru a rozpouštědla. Většinou dochází ke vzniku vícefázového systému. [37]

3.1 Chloroform

Chloroform nebo také trichlormethan (sumární vzorec CHCl_3) je bezbarvá těkavá kapalina s lehce nasládlým zápachem a je evidován jako zdraví škodlivý, jelikož při jeho odpařování vzniká toxický fosgen a chlorovodík. Molekula chloroformu je silně polární, což zapříčiňuje, že je pro polymery dobrým rozpouštědlem. [38] Chloroform se v minulosti využíval jako anestetikum v lékařství. Ovšem s rozvojem medicinského průmyslu se zjistilo, že se u používání chloroformu objevují vedlejší účinky, jako např. poškození jater a ledvin. [39]

3.2 1,4-dioxan

1,4-dioxan (sumární vzorec $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) je čirá kapalina s parami těžšími než vzduch, které jsou navíc specifické nasládlou vůní. Používá se jako univerzální rozpouštědlo (pro většinu polymerů je dobrým rozpouštědlem, proto je vhodné pro náš experiment s PCL) a laboratorní činidlo.[40] S dioxanem se můžeme ve stopovém množství setkat v kosmetickém průmyslu. Výrobci ho tam nepřidávají úmyslně, ale dioxan je kontaminant vznikající reakcí běžných složek. Při opakovaném používání mohou nastat zdravotní komplikace. [41]

3.3 Dimethylsulfoxid

Dimethylsulfoxid zkráceně DMSO (sumární vzorec $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$) je netoxická, bezbarvá kapalina, která dokáže rozpouštět polární i nepolární sloučeniny. Ovšem interakce mezi PCL a DMSO je nízká, a proto ho, konkrétně pro PCL, považujeme za špatné rozpouštědlo. [42] DMSO pomáhá při hojení ran a popálenin, snižuje vysoký krevní tlak v mozku a aplikuje se při léčbě infekcí močového měchýře. Další využití DMSO je ve veterinární medicíně, kde se aplikuje ve formě gelu, který zajišťuje zastavení zánětlivých procesů. [43]

4 PŘÍPRAVA TEXTUROVANÝCH 3D OBJEKTŮ

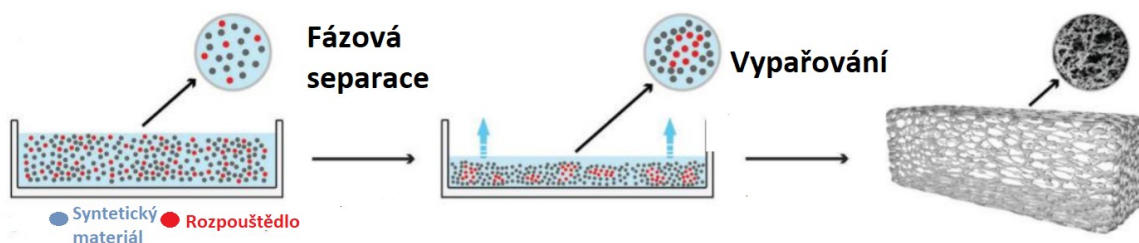
V této práci je snaha o využití 3D tištěného objektu jako scaffold, tudíž je zapotřebí zajistit texturu tištěného materiálu. Textura objektu ovlivňuje diferenciaci, buněčnou adhezi a proliferaci. Kdybychom pro slovo scaffold hledali české slovíčko, nejvíce by se mu blížilo slovo lešení. Scaffoldy jsou struktury z přírodních nebo syntetických materiálů, na nichž lze připravovat novou tkáň. Příprava scaffoldů je náročný proces, je totiž obtížné vytvořit porózní systém tak, aby byl umožněn transport živin a odpadních látek. [44] [45]

Mezi možnosti příprav texturovaných 3D objektů spadají např. odlévání, luhoání, sušení mrazem (lyofilizace) či fázová separace.

Pro vznik texturovaných 3D scaffoldů byla v této práci použita právě metoda fázové separace. Tento způsob přípravy totiž umožňuje v jednom kroku za použití jedné polymerní směsi připravit strukturovaný povrch bez nutnosti dalších postprocesních úprav, které ostatní metody často vyžadují. [46]

4.1 Fázová separace

Fázová separace je proces pro přípravu texturovaných objektů, může být dvojsložková či vícesložková. Jedna složka je dominantní látka, ze které bude tvořen výsledný produkt. Další složky jsou různá rozpouštědla, mohou být dobrá i špatná. V prvním kroku dochází k fázové separaci, kdy se stejné molekuly mají tendenci shlukovat. Poté následuje vypařování rozpouštědel s různou rychlostí a ve výsledné struktuře vzniknou póry. [46] [47] Tento proces je vyobrazen na Obr. 7.

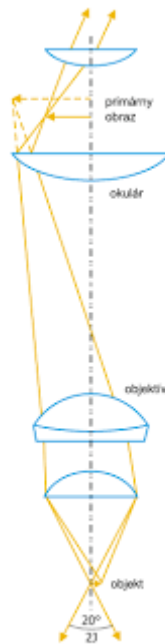


Obr. 7 – Princip fázové separace [47]

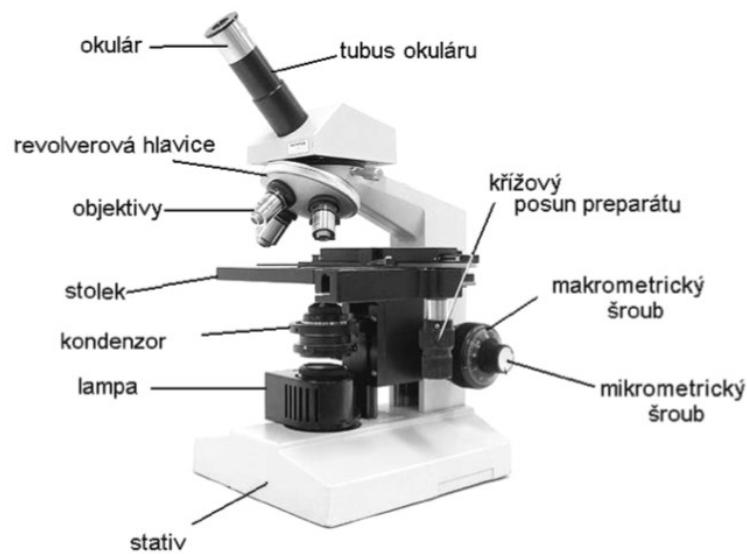
5 MĚŘÍCÍ METODY

5.1 Optická mikroskopie

Optická mikroskopie je nejstarší a také nejjednodušší mikroskopická metoda. První mikroskop vytvořili Zaccharias Janssen a jeho otec Hans Janssen na konci 18. století, když experimentovali s čočkami při pokusu vyrobit optické brýle. Cílem optického mikroskopu je získání přiblíženého ostrého obrazu pozorovaného mikroobjektu. Rozlišujeme 2 typy optických mikroskopů. První je mikroskop jednoduchý, který používá pouze 1 čočku a kvůli tomu není možné dosáhnout velkého zvětšení. Druhý typ mikroskopu je složený, který obsahuje alespoň 2 čočky. Nejčastěji je to čočka objektivu a čočka okuláru. Princip optického složeného mikroskopu je založen na ohybu a lomu světla, kdy objektiv při příjmu světelných paprsků posílá tyto paprsky do tzv. ohniska. Z tohoto je možné získat ohniskovou vzdálenost, což je vzdálenost od středu objektivu do ohniska. Dále je zavedena numerická apertura, která se vypočítá $NA = n \sin \alpha$, kde n je index lomu a α je poloviční úhel maximálního světelného kužele, který může vstoupit do čočky. Tzn. při stejném zvětšení má lepší kvalitu ten objektiv, který má vyšší numerickou aperturu. [48] [49] [50] Na Obr. 8 můžeme pozorovat vytváření obrazu za čočkami.



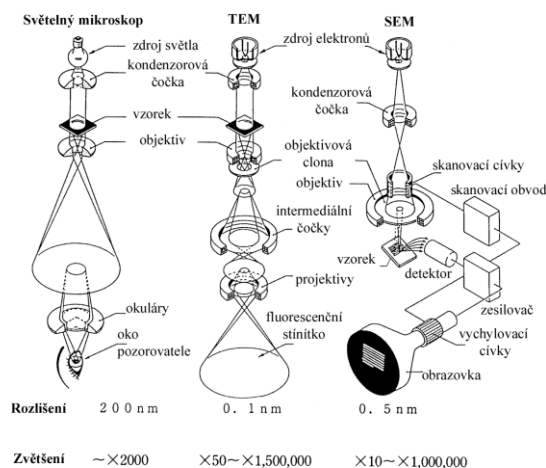
Obr. 8 – Princip optického mikroskopu [51]



Obr. 9 – Schéma optického mikroskopu [51]

5.2 Skenovací elektronová mikroskopie

Nejprve je vhodné zmínit, že skenovací elektronová mikroskopie se řadí mezi tzv. elektronové mikroskopy. Tyto elektronové mikroskopy se dělí na již zmíněnou skenovací elektronovou mikroskopii (SEM) a transmisní elektronovou mikroskopii (TEM). Hlavní rozdíl mezi těmito 2 mikroskopy je, že TEM detekují prošlé elektrony a zobrazují objem vzorku, kdežto SEM snímají odražené paprsky elektronů a na počítači je vytvořen záznam povrchu vzorku. [52] SEM využívá paprsek elektronů, který dopadá na zkoumaný vzorek. Odražené paprsky poté vytváří zvětšený obraz. Hlavními konstrukčními prvky SEM jsou elektronové dělo, různé typy čoček a alespoň 1 detektor. Výhody SEM jsou hlavně kvalita a zvětšení obrazu. Dále také poměrně snadná obsluha přístroje při měření a rychlost vyhotovení dat. Ovšem má to i své nevýhody. Vzorek je umísťován do malé komory, tudíž nemůže mít velké rozměry. Taktéž mohou elektrony „vypalovat“ zkoumanou oblast vzorku a jeho pořizovací cena je oproti optickým mikroskopům enormní. [53] [54] [55]



Obr. 10 – Rozdíly mezi optickým (světelným) mikroskopem=SM, transmisním elektronovým mikroskopem=TEM a skenovacím elektronovým mikroskopem=SEM [55]

5.3 Infračervená spektroskopie FTIR

FTIR je zkratka z angličtiny pro infračervenou spektroskopii s Fourierovou transformací. FTIR je metoda pro identifikaci látek, především těch organických. Z názvu je patrné, že se pohybujeme v infračervené oblasti, která je definována přibližně ve vlnových délkách od 800 nanometrů až do 1 metru. [56]

Princip této metody je následovný: zdroj generuje infračervené (IR) záření, které projde vzorkem k detektoru, kde získáváme signál. Poté je signál zesílen a převeden z analogového na digitální. Nakonec se tento signál dostane do počítače, kde se provádí Fourierova transformace. [57]

Dostáváme vlnočet ν (cm^{-1}), který souvisí s vlnovou délkou λ (nm) následujícím vztahem:

$$\nu = \frac{1}{\lambda}$$

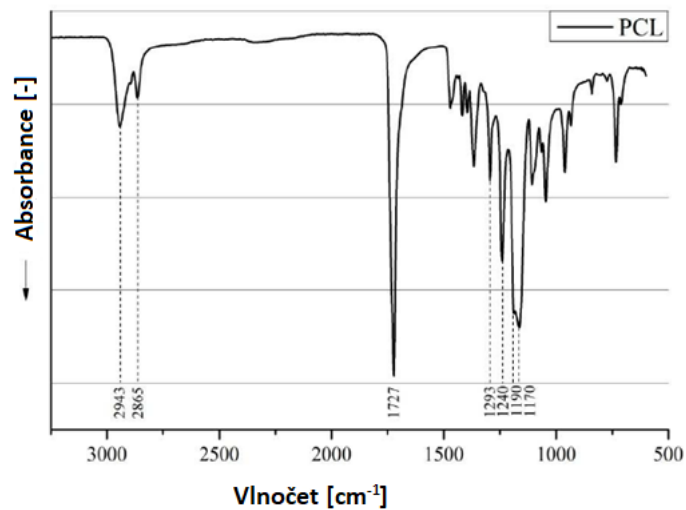
Dále je získána hodnota absorpance A , což je procentuální veličina, která vyjadřuje kolik procent paprsků vzorek absorboval. Někdy nám přístroj může vygenerovat místo absorpance transmitanci T . Mezi těmito dvěma veličinami je následující přepočítání:

$$A = -\log T$$

Na osu x se vynáší vlnová délka a na osu y se vynáší absorpance, případně transmitance. [58]

Při identifikaci látek nás nejvíce zajímá oblast $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, protože při těchto vlnočtech dochází k mezimolekulárním vibracím. Tyto vibrace jsou valenční (stretching) nebo deformační (bending). Každá mezimolekulární vazba má svůj pík, který se projeví v grafu. Můžeme tedy identifikovat, zda materiál obsahuje například aromatickou vazbu. Tímto postupným vyhodnocováním je možné identifikovat zkoumaný vzorek. [59]

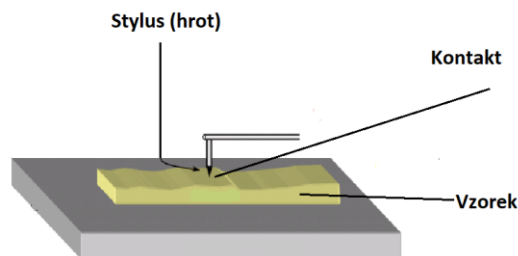
Níže je uveden Obr. 11, který všechny tyto poznatky převádí do praxe.



Obr. 11 – IR spektrum PCL [60]

5.4 Kontaktní profilometrie

Kontaktní profilometrie je metoda založená na přímém kontaktu hrotu (stylusu) s měřeným vzorkem (Obr. 12). Dochází k silové zpětné odezvě, která může některé měkké povrchy zdeformovat. Průměr hrotu se běžně pohybuje v řádech mikrometrů a měřená dráha může dosahovat milimetrových až centimetrových vzdáleností. Kontaktní profilometry mohou fungovat více způsoby. Někdy se pohybuje vzorek vůči nehybnému stylusu, někdy se pohybuje stylus vůči nehybnému vzorku a u některých profilometrů je pohybováno vzorkem i stylusem. [61] [62]



Obr. 12 – Schéma kontaktní profilometrie [63]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 MATERIÁLY A METODY

6.1 Použité chemikálie

Použitým syntetickým polymerem v této práci je polykaprolakton (PCL) od firmy Sigma Aldrich ve formě peciček se střední molární hmotností $M_n = 80\ 000$.

Pro přípravu roztoků byla použita následující rozpouštědla:

- Chloroform; (99,0-99,4) %; stabilizovaný (VWR Chemicals)
- 1,4-dioxan; 99,8 %; bezvodý (Sigma Aldrich)
- Dimethylsulfoxid p.a. (DMSO); 99,99 % (VWR Chemicals)

6.2 Příprava roztoků

6.2.1 Příprava roztoků polykaprolaktonu s dobrým rozpouštědlem pro termoplastickou extruzi

Při přípravě roztoků polymeru s dobrým rozpouštědlem pro následný 3D tisk termoplastickou extruzí byl rozpuštěn polykaprolakton v dobrém rozpouštědle (chloroform či 1,4-dioxan). Zásobní roztoky obou směsí byly připraveny v různých koncentracích a byla použita hmotnost PCL : objem dobrého rozpouštědla. Z důvodu vysoké viskozity byly roztoky rozpouštěny za zvýšené teploty v sušárně (50 °C) po dobu 1 hodiny a následně byly důkladně promíchány. Takto připravené roztoky byly připraveny k tisku pomocí termoplastické extruze.

6.2.2 Příprava roztoků polykaprolaktonu společně s dobrým a špatným rozpouštědlem pro pneumatickou mikroextruzi

V případě přípravy směsi polymeru společně s dobrým a špatným rozpouštědlem byl v prvním kroku připraven zásobní roztok rozpuštěním polykaprolaktonu v dobrém rozpouštědle. Z důvodu použití těchto roztoků pro pneumatickou mikroextruzi byla stanovena poměr hmotnosti polymeru a objemu dobrého rozpouštědla 1 : 9, tento zásobní roztok bylo možné díky nižší viskozitě připravit mícháním za laboratorní teploty po dobu 1 hodiny. Takto připravený zásobní roztok byl odvážen a setina hodnoty navážené hmotnosti byla stanovena jako objem pro přidání špatného rozpouštědla.

Příklad z praxe: zásobní roztok byl připraven navážením 1 gramu PCL a 9 ml dobrého rozpouštědla. V druhém kroku byl odvážen 1 g zásobního roztoku. K tomuto odváženému množství bylo přidáno 0,01 ml špatného rozpouštědla DMSO (setina hmotnosti zásobního roztoku). Takto připravená směs byla následně 15 minut míchána za laboratorní teploty.

6.3 Použité přístroje

6.3.1 Bio 3D tiskárna

Tisk všech strukturovaných mřížek byl proveden na 3D biotiskárně Bio X od společnosti Cellink. Tato tiskárna má výhodu v možnosti využití různých typů tiskových hlav, kdy byla využita hlava pro termoplastickou extruzi a také hlava pro možnost pneumatické mikroextruze. Parametry tisku byly zadávány přímo v softwaru tiskárny za použití dodaného STL souboru v podobě mřížky.

6.3.2 Skenovací elektronový mikroskop

Pro charakterizaci povrchu vzorků byl využit skenovací elektronový mikroskop Phenom Pro od společnosti Phenom World. Veškeré vzorky byly pokoveny směsí zlata a paladia po dobu 30 s v argonovém plazmatu. Vzorek byl upevněn na terčík oboustrannou uhlíkovou páskou a umístěn do standardního držáku pro vodivé vzorky. U každého vzorku byly pořízeny dva snímky se zvětšením 1000x a 4000x. Měření byla prováděna v režimu zpětně odražených elektronů a za použití urychlovacího napětí 10 kV.

6.3.3 Profilometr

Topografie povrchu byla charakterizována mechanickým profilometrem Dektak XT (Bruker) s diamantovým hrotem o poloměru křivosti 2,5 μm a přítlakem 3 mg. Povrchový profil byl zaznamenáván po dráze 1 mm na třech rozdílných místech vzorku.

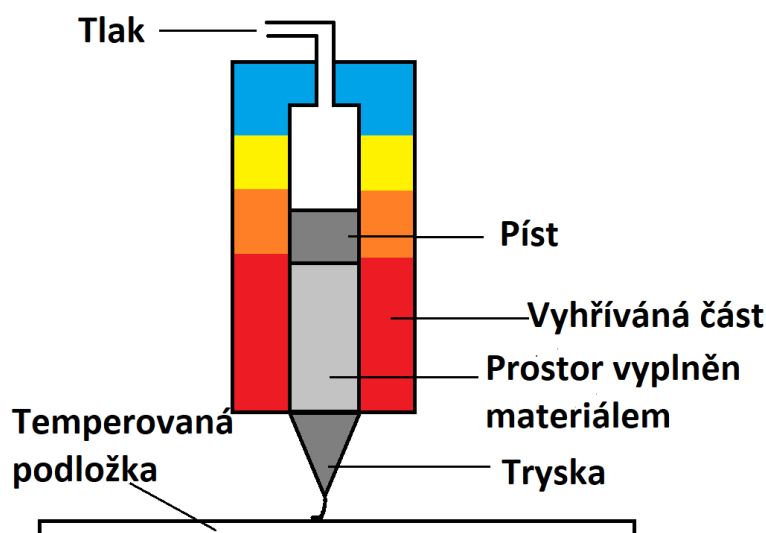
6.3.4 Spektrometr

Chemická analýza výsledných mřížek byla provedena pomocí FTIR spektrometru Nicolet iS5 infrared spectrometer (Thermo Scientific, USA) technikou ATR s Ge krystalem. Při měření bylo provedeno 32 skenů v rozlišení 4 cm^{-1} v rozsahu 400 až 4000 cm^{-1} .

7 VÝSLEDKY A DISKUZE

7.1 Tisk pomocí termoplastické extruze

Experimentální část byla zahájena tiskem čistého PCL, kdy byla snaha o optimalizaci parametrů tisku. Samotné PCL bylo obtížné tisknout, protože se jedná o tuhou látku při pokojových podmínkách. Z těchto důvodů bylo zapotřebí zvýšit teplotu, při které byl materiál tisknut, a proto byla zvolena tisková hlava pro termoplastickou extruzi, kterou lze vyhřívat až na 250 °C. I přes toto opatření však byla viskozita taveniny příliš velká a bylo proto nutné použít vysoký tlak a zvolit co největší průměr trysky (viz. Tab. 1). Schéma termoplastického 3D tisku je znázorněno na Obr. 13. Po optimalizaci podmínek byla vytištěna struktura čistého PCL (Obr. 14). Veškeré parametry tisku a složení jednotlivých roztoků jsou uvedeny v Tab. 1.



Obr. 13 – Schéma termoplastické extruze

Dalším krokem byla příprava roztoků PCL, kdy byla použita dobrá rozpouštědla, konkrétně chloroform a 1,4-dioxan. Tyto roztoky se díky nižší viskozitě tiskly snadněji, a to i přes použití nižších teplot tiskové hlavy. Získané objekty ve formě mřížky jsou znázorněny v pravém horním rohu na Obr. 15 pro chloroform a Obr. 16 pro 1,4-dioxan. Důvodem rozdílných teplot tiskové podložky byla lepší přilnavost výtisku k podložce, kdy u taveniny PCL a směsi PCL + chloroformu bylo nutné kvůli vysoké viskozitě podložku zahřívat pro lepší přilnavost taveniny. Výrazně nižší teplota podložky u směsi PCL + 1,4-dioxan byla zvolena s ohledem na nízkou viskozitu směsi, kdy bylo nutné zajistit co nejrychlejší zatuhnutí tisknuté vrstvy.

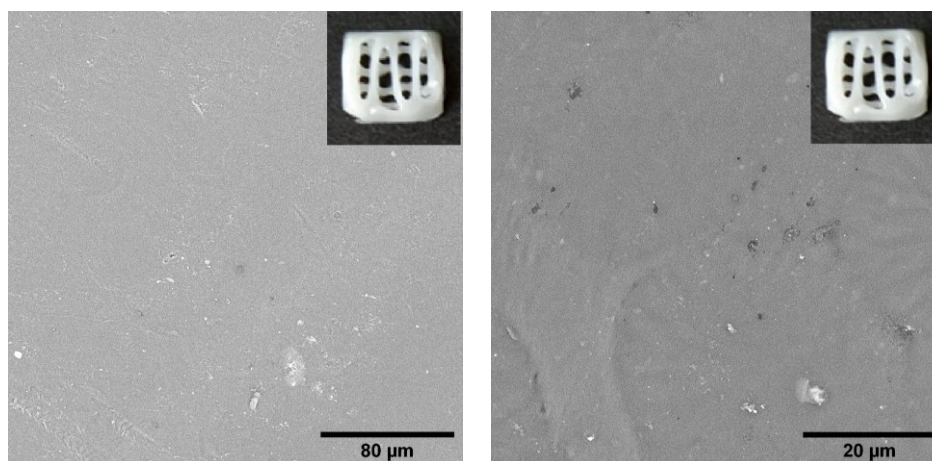
Porovnáním tiskových parametrů, reálných vytištěných objektů a snímků z elektronového mikroskopu bylo zjištěno, že výtisky nevykazují porézní strukturu, navíc tisk čistého PCL je velice obtížný z důvodu vysoké viskozity a nutnosti použití poměrně vysokých teplot, které při tisku PCL s rozpouštědly nejsou příliš vhodné s ohledem na těkavost a body vzplanutí těchto látek.

Povrch těchto objektů vykazuje v případě roztoku PCL s chloroformem pouze slabé zvrásnění (Obr. 15), či u roztoku PCL s 1,4-dioxanem trhliny (Obr. 16).

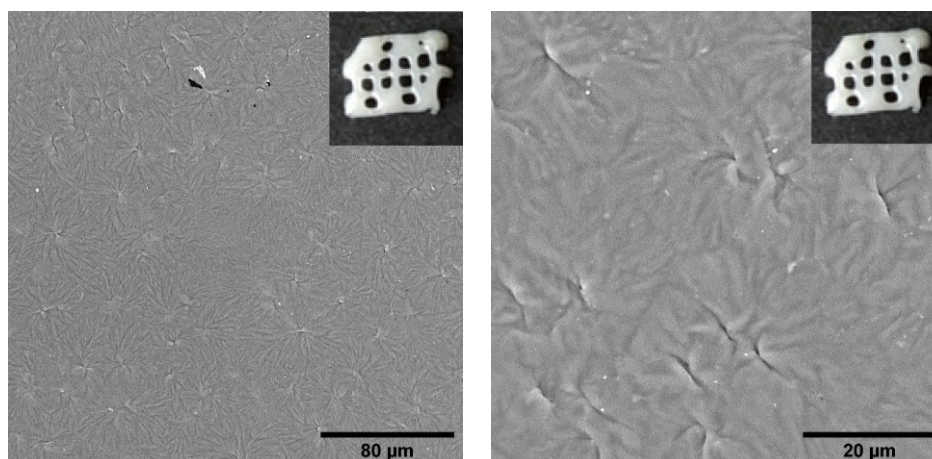
Z výše zmíněných důvodů bylo od tisku s termoplastickou hlavou a pouze dobrým rozpouštědlem upuštěno a dále byl prováděn tisk roztoku PCL v kombinaci se špatným a dobrým rozpouštědlem pomocí mikroplastické extruze.

Tab. 1 - Parametry tisku

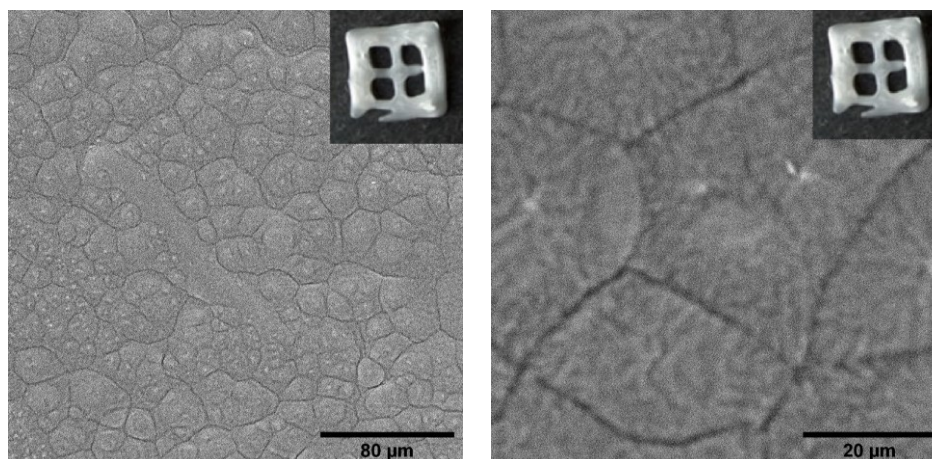
	Čisté PCL	PCL x chloroform	PCL x 1,4 – dioxan
Poměr látek (PCL x rozpouštědlo) [hmotnost/objem]	1/0	3/7	1/9
Průměr jehly [mm]	0,8	0,6	0,3
Rychlost tisku [mm/s]	1	1	1
Tlak [kPa]	700	700	80
Teplota termoplastické hlavy [°C]	110	70	50
Teplota podložky („printbed“) [°C]	65	65	5



Obr. 14 – SEM snímky povrchů natištěných objektů z čistého PCL. Vpravo nahoře – snímek reálně vytištěné 3D mřížky.



Obr. 15 – SEM snímky povrchů natištěných objektů z roztoku PCL+chloroform. Vpravo nahoře – snímek reálně vytištěné 3D mřížky.



Obr. 16 – SEM snímky povrchů natištěných objektů z roztoku PCL+1,4-dioxan. Vpravo nahoře – snímek reálně vytištěné 3D mřížky.

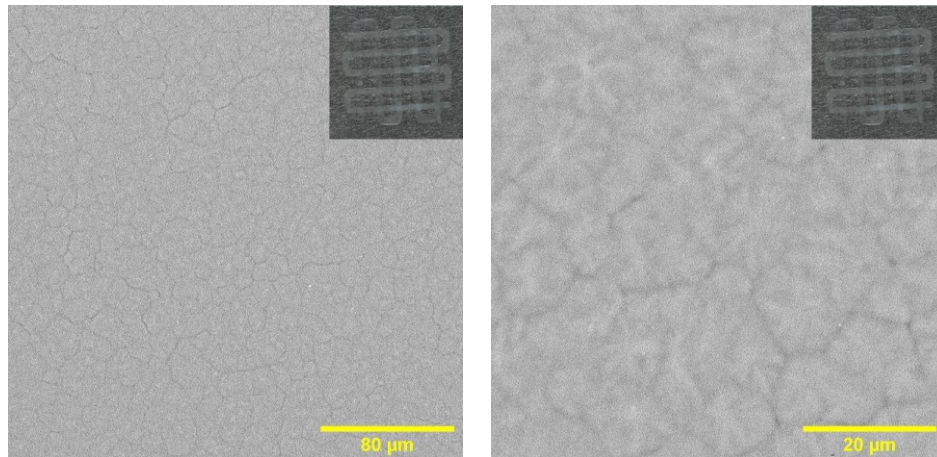
7.2 Tisk pomocí pneumatické mikroextruze

Tisk pomocí pneumatické mikroextruze byl zvolen především z důvodu možnosti použití roztoků s nižší viskozitou, bez nutnosti zahřívání či použití vysokých vytlačovacích tlaků. Další výhodou pneumatické mikroextruze je širší škála dostupných jehel či kónických špiček o různých poloměrech. Byly zkoumány celkem 4 rozdílné směsi polykaprolaktonu a dobrých rozpouštědel případně směsi s přídavkem špatného rozpouštědla (Tab. 2). Přesné složení roztoků je uvedeno v kapitole 6.2.2. Základní roztoky byly pouze směsi polymeru a dobrého rozpouštědla. V dalších krocích bylo přidáno i špatné rozpouštědlo s cílem tvorby pórovitých tištěných struktur.

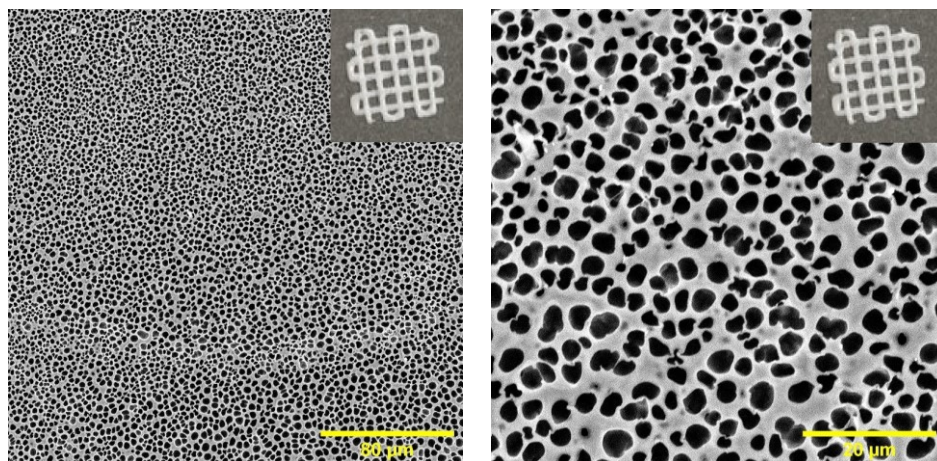
Tab. 2 – Parametry tisku

Složení roztoku	Tlak [kPa]	Teplota tiskové hlavy [°C]	Teplota podložky [°C]	Rychlost tisku [mm/s]	Průměr jehly [mm]
PCL + chloroform	200	30	15/24	1	0,108
PCL + chloroform + DMSO	180				
PCL + 1,4-dioxan	150				
PCL + 1,4-dioxan + DMSO	120				

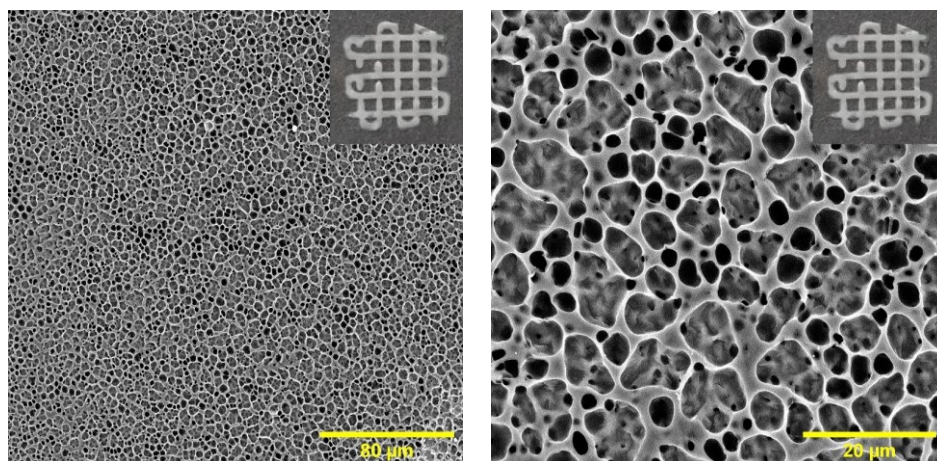
Při shlednutí snímku struktury povrchu PCL+chloroform (Obr. 17), je zřejmé, že materiál nevykazuje porozitu. Avšak po přídavku stopového množství špatného rozpouštědla (DMSO) došlo ke vzniku pórovité struktury (Obr. 18). Přítomnost malého množství špatného rozpouštědla při téměř totožných parametrech tisku (Tab. 2) zapříčinila vznik naprosto rozdílné textury tištěného objektu. Tento fakt lze vysvětlit fázovou separací, při které dochází k postupnému odpařování rozpouštědel ze směsi s polymerem. Dobré rozpouštědlo se odpařuje rychleji než špatné, a právě špatné rozpouštědlo, přítomné ve formě kapiček, vytváří šablonu pro budoucí pórovitou strukturu (viz. Kapitola 4.1). Obr. 19 zobrazuje taktéž povrch mřížky vytištěné z roztoku PCL s chloroformem a DMSO, avšak za zvýšení teploty tiskové podložky na 24 °C. Tato změna parametru tisku způsobila rozdíl ve velikosti pórů a jejich tvarů.



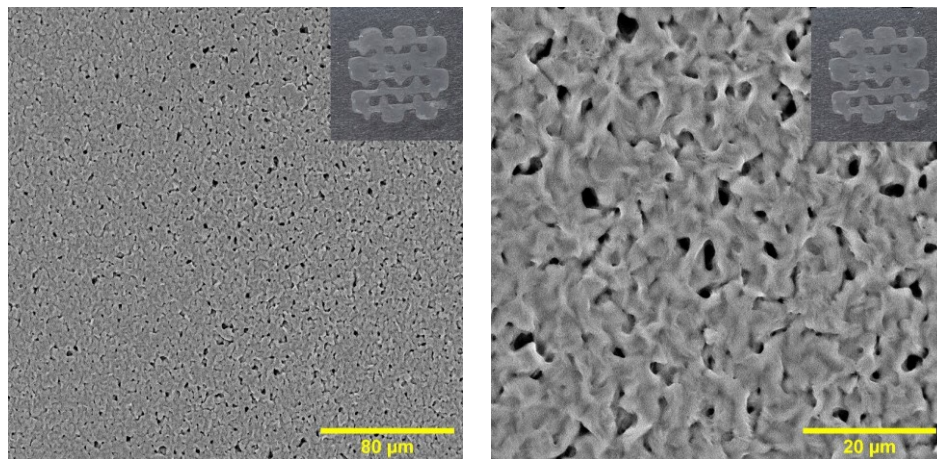
Obr. 17 – SEM snímky povrchů natištěných objektů z roztok PCL+chloroform při teplotě podložky 15 °C. Vpravo nahoře – snímek reálně vytištěné 3D mřížky.



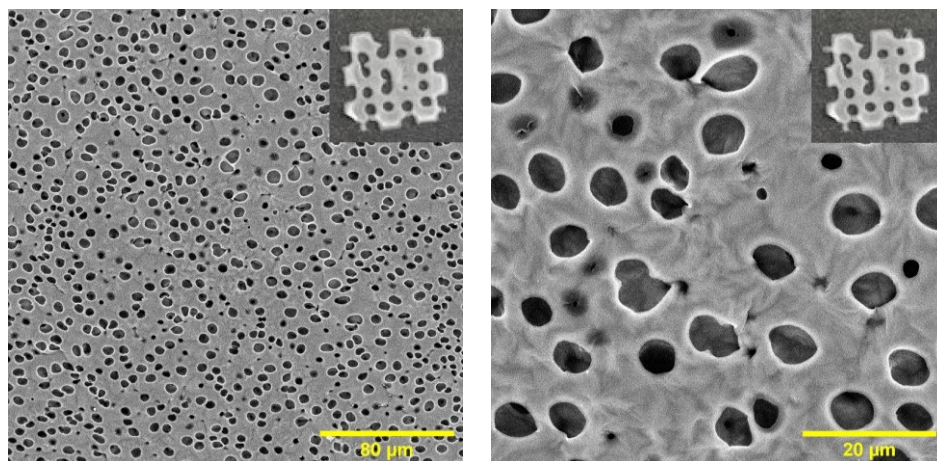
Obr. 18 – SEM snímky povrchů natištěných objektů z roztok PCL+chloroform+DMSO při teplotě podložky 15 °C. Vpravo nahoře – snímek reálně vytištěné 3D mřížky.



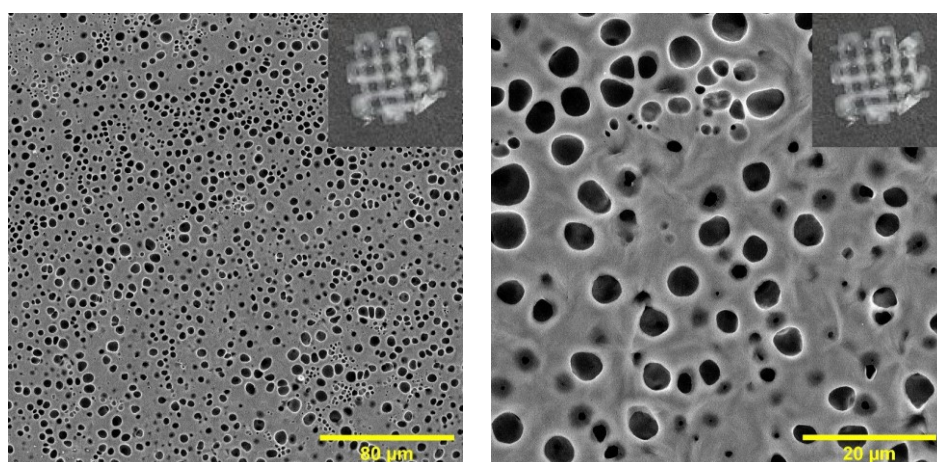
Obr. 19 – SEM snímky povrchů natištěných objektů z roztok PCL+chloroform+DMSO při teplotě podložky 24 °C. Vpravo nahoře – snímek reálně vytištěné 3D mřížky.



Obr. 20 – SEM snímky povrchů natištěných objektů z roztok PCL+1,4-dioxan při teplotě podložky 15 °C. Vpravo nahoře – snímek reálně vytištěné 3D mřížky.



Obr. 21 – SEM snímky povrchů natištěných objektů z roztok PCL+1,4-dioxan+DMSO při teplotě podložky 15 °C. Vpravo nahoře – snímek reálně vytištěné 3D mřížky.



Obr. 22 – SEM snímky povrchů natištěných objektů z roztok PCL+1,4-dioxan+DMSO při teplotě podložky 24 °C. Vpravo nahoře – snímek reálně vytištěné 3D mřížky.

Dalšími zkoumanými roztoky byly směsi PCL s 1,4-dioxanem jako dobrým rozpouštědlem. Už první snímek (Obr. 20) se oproti vzorku s chloroformem (Obr. 17) liší. PCL s 1,4-dioxanem vykazuje mírnou pórovitost, avšak póry mají nepravidelné tvary. Po přidavku malého množství DMSO do směsi vznikla pórovitá struktura podobná jako u případu PCL + chloroform + DMSO s rozdílem velikosti pórů (Obr. 21). Mřížka s 1,4-dioxanem vykazuje póry o větším průměru. Při zvýšení teploty tiskové podložky na 24 °C, se porozita tištěné struktury příliš neliší od předchozího povrchu (Obr. 22).

7.3 Kontaktní profilometrie

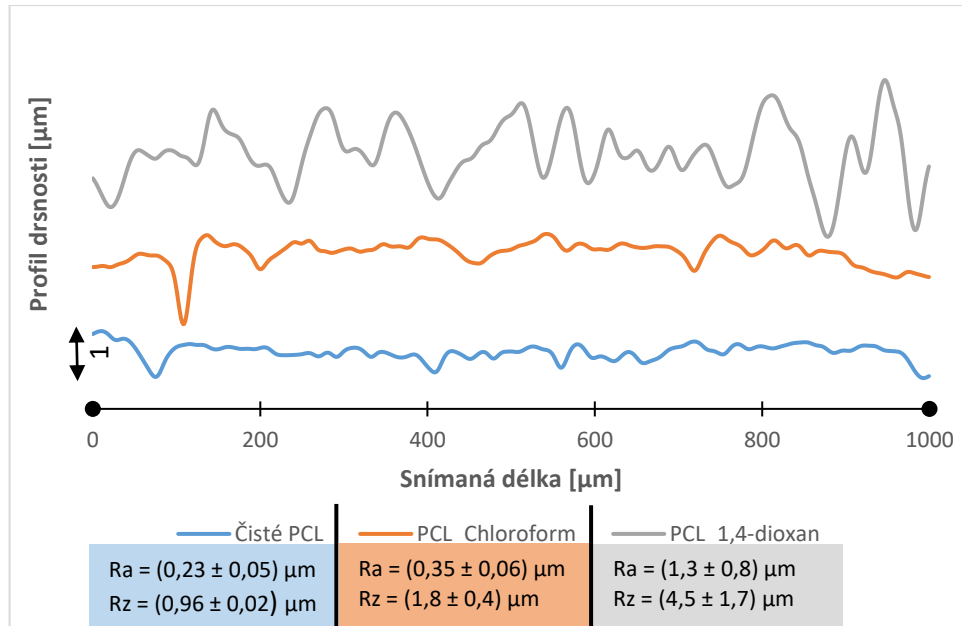
Bylo provedeno měření drsnosti získaných povrchů tištěných struktur pomocí kontaktního profilometru.

Z tohoto měření byly získány závislosti drsnosti povrchu na snímané délce. Profily drsností 3D tištěných struktur jsou vyobrazeny na Graf 1, z kterého je patrné, že povrch výtisku z čistého PCL vykazuje nejnižší hodnotu drsnosti v porovnání s výtisky, kdy byly použity roztoky PCL s dobrými rozpouštědly. Srovnáním profilů drsnosti struktur ze směsi PCL+chloroform a PCL+1,4 dioxan lze konstatovat, že největší profil drsnosti má vzorek připravený z PCL a 1,4-dioxanu, což vyplývá i z Obr. 16, kde jsou na povrchu viditelné trhliny. Všechny grafy taktéž obsahují parametry drsnosti Ra a Rz, kdy Ra = střední aritmetická hodnota drsnosti; Rz = střední hloubka drsnosti. Závěry měření drsnosti korelují se získanými snímky z elektronového mikroskopu (viz. Obr. 14, Obr. 15 a Obr. 16).

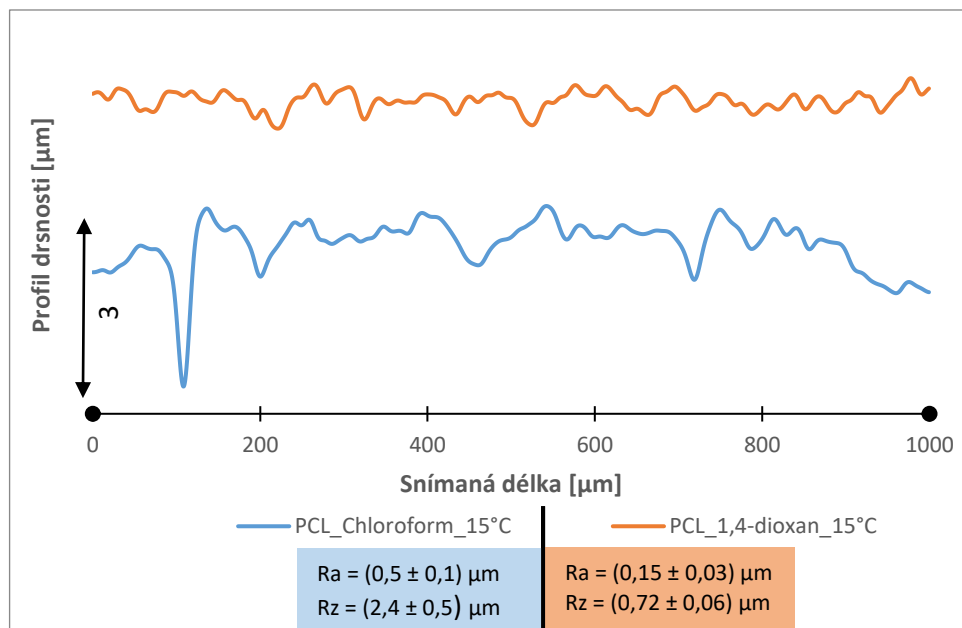
Graf 2, Graf 3 a Graf 4 porovnávají profily drsností struktur připravených pneumatickou mikroextruzí. Srovnání profilů a parametrů drsnosti směsí PCL a pouze dobrých rozpouštědel tisknutých na podložku o teplotě 15 °C jsou vyobrazeny v Graf 2. Ze získaných výsledků plyne, že drsnost vzorku ze směsi PCL + chloroform je vyšší než pro tištěnou strukturu ze směsi PCL + 1,4-dioxan.

Graf 3 zobrazuje profily drsností povrch vzorků tištěných ze směsi PCL + chloroform + DMSO tisknutých na rozdílně temperovanou tiskovou podložku (15 a 24 °C). Z porovnání vyplývá, že struktura povrchu vzorku tištěného na podložku chlazenou na 15 °C vykazuje vyšší hodnotu drsnosti než výtisk tisknutý na podložku o teplotě 24 °C.

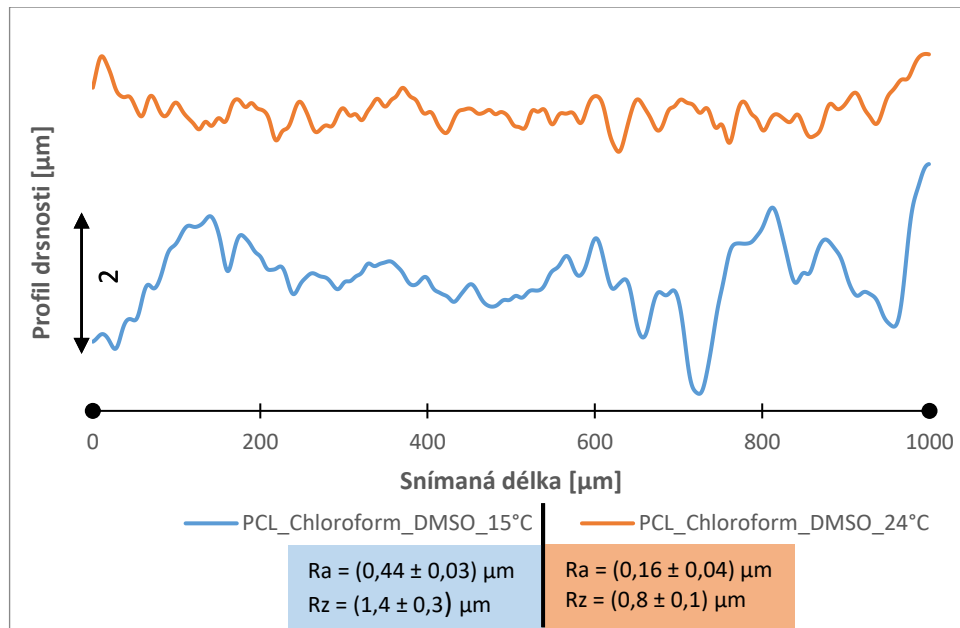
Graf 4 srovnává drsnost vzorků připravených ze směsi PCL + 1,4-dioxan + DMSO. Z výsledných parametrů drsnosti vyplývá, že hodnota drsnosti pro vzorky tištěné na podložku chlazenou na 15 °C je nižší než v případě struktur tištěných na podložku o teplotě 24 °C.



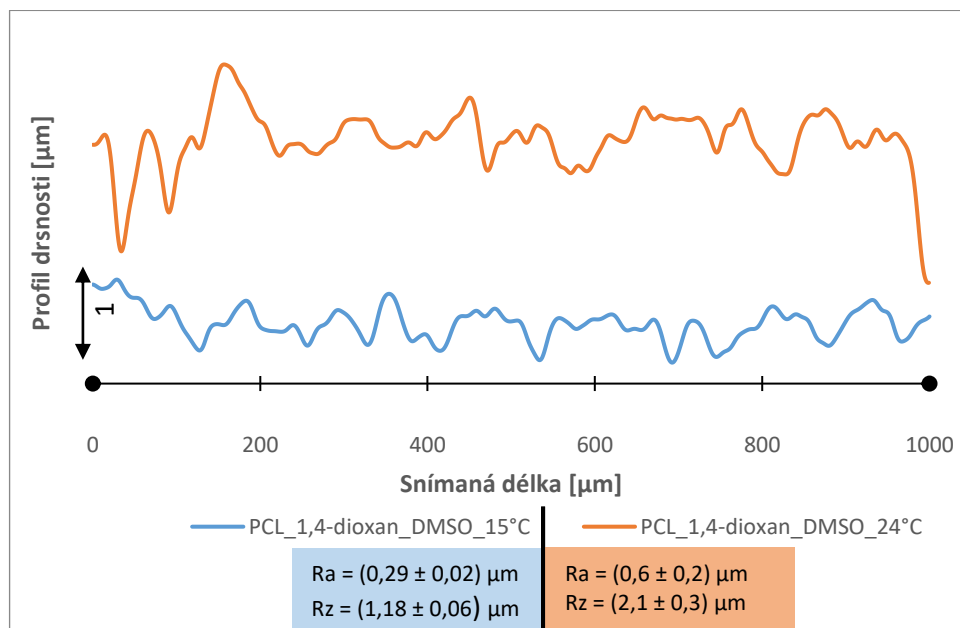
Graf 1 – Křivky drsnosti získané z kontaktního profilometru pro tři různé struktury natištěné termoplastickou extruzí



Graf 2 – Křivky drsnosti získané z kontaktního profilometru pro dvě různé struktury natištěné pneumatickou mikroextruzí (rozdíl mezi dvěmi dobrými rozpouštědli)



Graf 3 – Křivky drsnosti získané z kontaktního profilometru pro dvě různé struktury natištěné pneumatickou mikroextruzí (dobré rozpouštědlo chloroform)



Graf 4 – Křivky drsnosti získané z kontaktního profilometru pro dvě různé struktury natištěné pneumatickou mikroextruzí (dobré rozpouštědlo 1,4-dioxan)

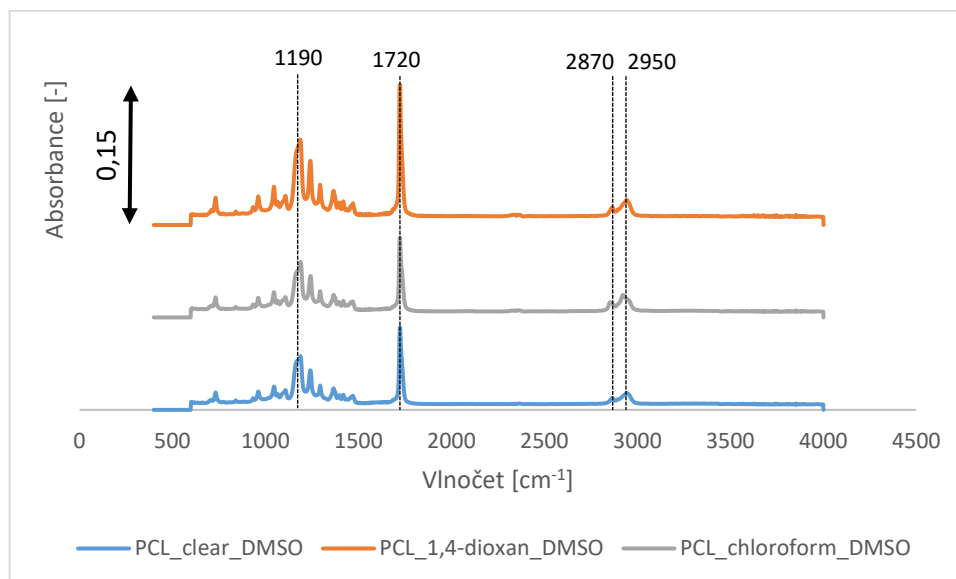
7.4 FTIR analýza výtisků

Byla provedena analýza tištěných struktur pomocí FTIR, kde bylo zkoumáno chemické složení natištěných struktur. Jako první bylo změřeno IR spektrum čistého PCL a následně byly změřeny IR spektra vytištěného PCL s různými rozpouštědly. Cílem tohoto měření bylo dokázat čistotu PCL i po přípravě s toxickými rozpouštědly. Tyto struktury byly zkoumány a analyzovány z důvodu možného použití tištěných struktur jako biomateriálu.

Výsledky měření FTIR jsou uspokojivé, protože bylo zjištěno stejné chemické složení všech tří různých vzorků. Dva píky s nízkou intenzitou absorbance s maximy 2870 a 2950 cm^{-1} charakterizují valenční (stretching) vibrace C-H vazeb. Pík s největší intenzitou absorbance v maximu 1720 cm^{-1} je typický pro valenční vibrace vazby C=O. Valenčním vibracím C-O patří pík s maximem 1190 cm^{-1} . Deformační vibrace C-H jsou oblasti 1300-1500 cm^{-1} .

Při určování IR spekter není nutné určovat všechny píky. Snahou je analyzovat nejdůležitější vibrace pro zjištění chemické struktury látky. Píky v oblasti 1000-1500 cm^{-1} často nelze přiřadit dílčí vibrace, ale jsou charakteristické pro látku jako celek.

Když porovnáme námi vypracované křivky (Graf 5) s chemickými databázemi, či s Obr. 11 z teoretické části, dojdeme k závěru, že se skutečně jedná o polykaprolakton.



Graf 5 – Infračervená spektroskopie vytištěných produktů

ZÁVĚR

V rámci této práce byly studovány možnosti přípravy objektů na bázi polykaprolaktonu pomocí technologie 3D tisku. 3D tištěné objekty ve tvaru mřížek byly charakterizovány pomocí elektronové mikroskopie, kontaktní profilometrie a infračervené spektroskopie.

V prvním kroku byly optimalizovány tiskové parametry pro termoplastickou extruzi samotného polymeru a také roztoků polykaprolaktonu s dobrými rozpouštědly (chloroformem či 1,4-dioxanem). Sledovanými tiskovými parametry byl vytlačovací tlak, rychlost tisku, teplota tiskové hlavy a teplota tiskové podložky. Vzhledem k náročnosti tisku metodou termoplastické extruze (vysoká viskozita taveniny i roztoků či nutnost použití vyšších teplot tisku) byla jako další metoda tisku zvolena pneumatická mikroextruze. Výhodou této metody byla možnost použití roztoků o nižší viskozitě. Nízká viskozita roztoků se odrazila v optimalizaci tiskových parametrů, kdy byly použity mnohem nižší vytlačovací tlaky, teploty tiskové hlavy a také teploty tiskové podložky v porovnání s termoplastickou extruzí.

Jedním z výsledků práce je tisk objektů vykazujících porozitu. Byly připraveny směsi polykaprolaktonu s dobrými rozpouštědly (chloroform; 1,4-dioxan) a případně s přídavkem špatného rozpouštědla (dimethylsulfoxid). Experimenty prokázaly, že přítomnost špatného rozpouštědla v tisknouce směsi zapříčiňuje porozitu tištěných struktur. Výslednou porozitu dále ovlivňuje výběr dobrého rozpouštědla, ale i teplota podložky, na kterou je směs tisknuta.

Analýza tištěných mřížek pomocí infračervené spektroskopie prokázala, že již po 24 hodinách dochází k úplnému odpaření všech přidaných rozpouštědel, což umožňuje možné studium buněčných interakcí a případné využití takto připravených struktur jako biomateriálu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] 3D tisk: Vše o 3D tisku. *Futlab.cc* [online]. [cit. 2020-11-16]. Dostupné z: <https://futlab.cc/3d-tisk/>
- [2] GREGURIĆ, Leo. *History of 3D Printing: When Was 3D Printing Invented?* [online]. [cit. 2020-11-16]. Dostupné z: <https://all3dp.com/2/history-of-3d-printing--when-was-3d-printing-invented/>
- [3] DORMEHL, Luke. *The brief but building history of 3D printing: Layer by layer: The brief and building history of 3D printing* [online]. [cit. 2020-11-16]. Dostupné z: <https://www.digitaltrends.com/cool-tech/history-of-3d-printing-milestones/>
- [4] *Přehled technologií 3D tisku* [online]. [cit. 2021-01-21]. Dostupné z: <http://www.dkmp.cz/o-nas/detail/prehled-technologie-3d-tisku>
- [5] *WHAT IS RAPID PROTOTYPING?: DEFINITION, METHODS AND ADVANTAGES* [online]. [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/faq-manufacturing-what-is-rapid-prototyping>
- [6] *FDM technologie (Fused Deposition Modeling)* [online]. [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: <https://www.inventor3dblog.cz/fdm-technologie/>
- [7] WICKRAMASINGHE, Sachini, Truong DO a Phuong TRAN. *FDM-Based 3D Printing of Polymer and Associated Composite* [online]. [cit. 2021-01-21]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.3390/polym12071529>
- [8] VAROTSIS, Alkaios Bournias. *Introduction to SLA 3D printing* [online]. [cit. 2021-01-21]. Dostupné z: <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/introduction-sla-3d-printing/>
- [9] *Guide to Selective Laser Sintering (SLS) 3D Printing* [online]. [cit. 2021-01-21]. Dostupné z: <https://formlabs.com/blog/what-is-selective-laser-sintering/>
- [10] *Direct Metal Laser Sintering (DMLS) – Simply Explained* [online]. [cit. 2021-01-21]. Dostupné z: <https://all3dp.com/2/direct-metal-laser-sintering-dmls-simply-explained/>
- [11] BLAESER, Andreas, Daniela DUARTE CAMPOS a Uta PUSTER. *Controlling Shear Stress in 3D Bioprinting is a Key Factor to Balance Printing Resolution and Stem Cell Integrity*. 2015. Dostupné z: doi:10.1002/adhm.201500677
- [12] *What Is 3D Bioprinting?* [online]. [cit. 2021-01-21]. Dostupné z: <https://www.allevi3d.com/what-is-3d-bioprinting/>
- [13] TEMENOFF, Johnna a Antonios MIKOS. *Biomaterials: The Intersection of Biology and Materials Science*. Prentice Hall, 2008. ISBN 0130097101.
- [14] *Umělý kolenní kloub* [online]. [cit. 2021-05-07]. Dostupné z: <https://www.ortokub.cz/o-nemocech/artoza-kolenniho-kloubu-a-umely-kolenni-kloub-2788>
- [15] *Vše o zubních implantátech na jednom místě* [online]. [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: https://lh3.googleusercontent.com/proxy/9c1xheszm_VamMBXcpg6vbLj7IM75GZ1xZfwxf5eYZBuR-jfpxycXQ35CH7RiOZnuA9qP1QDLxoIV5nO668hk8gNLww-K0fl2WuxLMPw28jYoLhCDHCVAGMPbUOS70wOTI8_C0DDOLSA-uLJ5g
- [16] PRESTON, Douglas. *The Kennewick Man Finally Freed to Share His Secrets* [online]. [cit. 2021-01-23]. Dostupné z: <https://www.smithsonianmag.com/history/kennewick-man-finally-freed-share-his-secrets-180952462/>
- [17] *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier Academic Press, 2004. ISBN 0-12-582463-7.
- [18] PARK, Joon a R.S. LAKES. *Biomaterials: An Introduction*. 3rd ed. New York, 2007. ISBN 978-0-387-37880-0.
- [19] HA, By, To QUAN, Doan VU a Do SI. *Naturally Derived Biomaterials: Preparation and Application*. 2013. Dostupné z: doi:10.5772/55668

- [20] VAINKER, Shelagh. *Chinese Silk: A Cultural History*. Rutgers University Press, 2004. ISBN 0813534461.
- [21] SUZUKI, Shuko, Cassie RAYNER a Traian CHIRILA. *Silk fibroin/sericin native blends as potential biomaterial templates*. 2019. Dostupné z: doi:10.15406 / atroa.2019.05.00093
- [22] FIORI, Giorgio. *Hedvábi* [online]. [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: <https://www.giorgiofiori.cz/wp-content/uploads/2020/05/jfosu0r.jpg>
- [23] DONG, Chanjuan a Yonggang LV. *Application of Collagen Scaffold in Tissue Engineering: Recent Advances and New Perspectives*. 2016. Dostupné z: doi:10.3390 / polym8020042
- [24] SHOULDERS, Mathew a Ronald RAINES. Collagen Structure and Stability: Annual Review of Biochemistry. *Annu. Rev. Biochem.* 2009, (78). Dostupné z: doi:10.1146/annurev.biochem.77.032207.120833
- [25] ALMOND, A. Hyaluronan. *Cell. Mol. Life Sci.* 2007, (64). Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1007/s00018-007-7032-z>
- [26] KOUTSKÝ, J. *Biomateriály*. Plzeň, 1997. ISBN 80-7082-370-4.
- [27] *POLYCAPROLACTONE (PCL): PROPERTIES AND APPLICATIONS* [online]. [cit. 2021-03-02]. Dostupné z: <http://polymerdatabase.com/Polymer%20Brands/PCL.html>
- [28] *PCL nebo polykaprolakton* [online]. [cit. 2021-03-02]. Dostupné z: <https://www.ikkaro.com/cs/pcl-policaprolactona/>
- [29] MCKEEN, L.W. Introduction to Use of Plastics in Food Packaging. *Plastic Films in Food Packaging*. 2013, s. 13-15. ISBN 978-1-4557-3112-1. Dostupné z: doi:10.1016/B978-1-4557-3112-1.00001-6
- [30] *Preparation of polycaprolactone* [online]. [cit. 2021-03-02]. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/cms/asset/05e91e05-47d9-4ace-9e52-b816defc4206/npst658f0001.png>
- [31] MEHTA, Vinit. *Polyvinyl Alcohol: Properties, Uses, and Application* [online]. [cit. 2021-03-02]. Dostupné z: <https://www.toppr.com/bytes/polyvinyl-alcohol/>
- [32] MASUTANI, Kazunari a Yoshiharu KIMURA. PLA Synthesis. From the Monomer to the Polymer. *Poly(lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications*. ISBN 978-1-84973-879-8. Dostupné z: doi:10.1039/9781782624806-00001
- [33] *Bioplasty: Polylaktid (PLA)* [online]. [cit. 2021-03-02]. Dostupné z: <http://www.bioplasty.cz/bioplasty-polylaktid-pla/>
- [34] *Kyselina polymléčná je vhodným materiálem pro 3D tisk ochranných polomasek* [online]. [cit. 2021-03-02]. Dostupné z: <https://sciencemag.cz/potvrzeno-kyselina-polymlecna-je-vhodnym-materialem-pro-3d-tisk-ochrannych-polomasek/>
- [35] KAR, Mrityunjoy, Yu-Ru SHIH, Daniel VELEZ, Pedro CABRALES a Shyni VARGHESE. *Poly(ethylene glycol) hydrogels with cell cleavable groups for autonomous cell delivery*. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2015.11.018>
- [36] *Rozpouštědla* [online]. [cit. 2021-03-13]. Dostupné z: https://is.muni.cz/el/1431/podzim2010/C3800/um/3__Rozpoustedla.pdf?lang=en
- [37] KUDLÁČEK, Michal. *Polymerní směsi Poly(vinylbutyralu) a poly(ethylenoxidu)*. Zlín, 2019. Dostupné také z: http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/45530/kudl%c3%a1%c4%8dek_2019_dp.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Baťi. Vedoucí práce Ing Petra Peer, PhD.
- [38] PATOČKA, Jiří. *Nebezpečí chloroformu* [online]. [cit. 2021-03-13]. Dostupné z: <http://www.toxicology.cz/modules.php/modules.php?name=News&file=print&sid=142>

- [39] KLEGER, Mgr. a Ing. VÁLEK. *Trichlormethan (chloroform)* [online]. [cit. 2021-03-13]. Dostupné z: <https://arnika.org/trichlormethan-chloroform>
- [40] *Dioxan* [online]. [cit. 2021-03-13]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dioxane>
- [41] *1,4-DIOXAN* [online]. [cit. 2021-03-13]. Dostupné z: <https://www.safecosmetics.org/get-the-facts/chemicals-of-concern/14-dioxane/>
- [42] *Dimethyl sulfoxide* [online]. [cit. 2021-05-10]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dimethyl-sulfoxide>
- [43] *DMSO (DIMETHYLSULFOXIDE)* [online]. [cit. 2021-05-10]. Dostupné z: https://www.rxlist.com/dmso_dimethylsulfoxide/supplements.htm
- [44] LIU, By Jingyu a Cheng YAN. *3D Printing of Scaffolds for Tissue Engineering*. 2018. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.78145
- [45] *3D-printed scaffold engineered to grow complex tissues* [online]. 2020 [cit. 2021-05-10]. Dostupné z: <https://www.nih.gov/news-events/nih-research-matters/3d-printed-scaffold-engineered-grow-complex-tissues>
- [46] PERVIN, R., P. GHOSH a M. G. BASAVARAJ. *Tailoring pore distribution in polymer films via evaporation induced phase separation*. 2019. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1039/C9RA01331H>
- [47] SYURIK, J., G. JACUCCI, O. D. ONELLI, H. HÖLSCHER a S. VIGNOLINI. *Bio-inspired Highly Scattering Networks via Polymer Phase Separation*. 2018. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1002/adfm.201706901>
- [48] *Types of Optical (Incident Light) Microscopes* [online]. [cit. 2021-03-14]. Dostupné z: <https://www.olympus-ims.com/en/microscope/terms/feature10/>
- [49] *Optical Microscopes: Some Basics* [online]. [cit. 2021-03-14]. Dostupné z: <https://www.leica-microsystems.com/science-lab/optical-microscopes-some-basics/>
- [50] MOKOBI, Faith. *Light Microscope: definition, principle, types, parts, magnification* [online]. [cit. 2021-03-14]. Dostupné z: <https://microbenotes.com/light-microscope/>
- [51] *Optický mikroskop* [online]. [cit. 2021-03-14]. Dostupné z: https://www.wikiskripta.eu/w/Optick%C3%BD_mikroskop
- [52] *TEM vs SEM* [online]. [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: <https://cs.weblogographic.com/difference-between-tem-and-sem-13122>
- [53] GOLDSTEIN, Joseph. The SEM and Its Modes of Operation. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 3rd. Springer US, 2003, s. 21-60. ISBN 978-0-306-47292-3.
- [54] ERDMAN, N., D.C. BELL a R. REICHEL. Scanning Electron Microscopy. HAWKES, P.W. a J.C.H. SPENCE. *Springer Handbook of Microscopy*. Springer, Cham, 2019. ISBN 978-3-030-00068-4.
- [55] *Elektronová mikroskopie transmisní a rastrovací* [online]. [cit. 2021-03-15]. Dostupné z: http://jointlab.upol.cz/soubusta/OSYS/El_mikr/El_mikr.html
- [56] *FTIR Basics: Introduction to FTIR spectroscopy* [online]. [cit. 2021-03-15]. Dostupné z: <https://www.thermofisher.com/cz/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-basics.html>
- [57] *How an FTIR Spectrometer Operates* [online]. [cit. 2021-03-15]. Dostupné z: [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)

- [58] KANIA, Patrik. *INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE* [online]. VŠCHT Praha [cit. 2021-03-15]. Dostupné z: <https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infra%C4%8Derven%C3%A1+spektrometrie.pdf?redirected>
- [59] *Infračervená spektroskopie* [online]. [cit. 2021-03-15]. Dostupné z: https://fch.upol.cz/skripta/zfcm/ir/ir_teorie.htm
- [60] SHKARINA, Svetlana. *Fabrication and characterization of polycaprolactone cross-linked and highly-aligned 3-D artificial scaffolds for bone tissue regeneration via electrospinning technology* [online]. [cit. 2021-03-15]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/FT-IR-spectrum-of-PCL-mats-in-the-region-3000-600-cm-1_fig2_283560860
- [61] *Optical Profilometry* [online]. [cit. 2021-05-11]. Dostupné z: https://www.nanoscience.com/techniques/optical-profilometry/?fbclid=IwAR2m0VFhuljOXlzEKlqI2l_DTbWMMTiI-tr2gYPBzzMAGiTL9GEmcJL2gq8#optical
- [62] *Stylus Profilometry* [online]. [cit. 2021-05-11]. Dostupné z: <https://www.boisestate.edu/coen-imfl/stylus-profilometry/>
- [63] *Stylus Profilometry* [online]. [cit. 2021-05-11]. Dostupné z: <https://australiasurfacemetrologylab.org/new-page>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

tzn. to znamená

CNRS Národním centru pro vědecký výzkum

SLA stereolitografický aparát

SLS selektivní laserové slinování

tzv. takzvaně

CAD Computer Aided Design

FDM fúzní depozitní modelování

PLA kyselina polyléčná

ABS akrylonitrilbutadienstyren

PC polykarbonát

PET polyethylentereftalát

Kč koruna česká

př.n.l. před naším letopočtem

HA kyselina hyaluronová

PCL polykaprolakton

PVAL polyvinylalkohol

PEG polyethylenglykol

OM=SM optický mikroskop=světelný mikroskop

SEM skenovací elektronová mikroskopie

TEM transmisní elektronová mikroskopie

FTIR infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

IR infrared (infračervená)

DMSO Dimethylsulfoxid

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 – Aditivní výroba, nánášení materiálu vrstvu po vrstvě [6]	12
Obr. 2 – Umělý kolenní kloub (vlevo kloub s artózou, vpravo umělý kloub) [14]	14
Obr. 3 – Zubní implantát [15]	14
Obr. 4 – kovový hrot „Kennewick man“ [16]	15
Obr. 5 – Bourec morušový [22]	16
Obr. 6 – Způsoby přípravy PCL [30]	18
Obr. 7 – Princip fázové separace [47]	20
Obr. 8 – Princip optického mikroskopu [51]	21
Obr. 9 – Schéma optického mikroskopu [51]	22
Obr. 10 – Rozdíly mezi optickým (světelným) mikroskopem=SM, transmisním elektronovým mikroskopem=TEM a skenovacím elektronovým mikroskopem=SEM [55]	23
Obr. 11 – IR spektrum PCL [60]	24
Obr. 12 – Schéma kontaktní profilometrie [63]	24
Obr. 13 – Schéma termoplastické extruze	28
Obr. 14 – SEM snímky povrchů natištěných objektů z čistého PCL. Vpravo nahoře – snímek reálně vytištěné 3D mřížky.	30
Obr. 15 – SEM snímky povrchů natištěných objektů z roztoku PCL+chloroform. Vpravo nahoře – snímek reálně vytištěné 3D mřížky.	30
Obr. 16 – SEM snímky povrchů natištěných objektů z roztoku PCL+1,4-dioxan. Vpravo nahoře – snímek reálně vytištěné 3D mřížky.	30
Obr. 17 – SEM snímky povrchů natištěných objektů z roztok PCL+chloroform při teplotě podložky 15 °C. Vpravo nahoře – snímek reálně vytištěné 3D mřížky.	32
Obr. 18 – SEM snímky povrchů natištěných objektů z roztok PCL+chloroform+DMSO při teplotě podložky 15 °C. Vpravo nahoře – snímek reálně vytištěné 3D mřížky.	32
Obr. 19 – SEM snímky povrchů natištěných objektů z roztok PCL+chloroform+DMSO při teplotě podložky 24 °C. Vpravo nahoře – snímek reálně vytištěné 3D mřížky.	32
Obr. 20 – SEM snímky povrchů natištěných objektů z roztok PCL+1,4-dioxan při teplotě podložky 15 °C. Vpravo nahoře – snímek reálně vytištěné 3D mřížky.	33
Obr. 21 – SEM snímky povrchů natištěných objektů z roztok PCL+1,4-dioxan+DMSO při teplotě podložky 15 °C. Vpravo nahoře – snímek reálně vytištěné 3D mřížky.	33
Obr. 22 – SEM snímky povrchů natištěných objektů z roztok PCL+1,4-dioxan+DMSO při teplotě podložky 24 °C. Vpravo nahoře – snímek reálně vytištěné 3D mřížky.	33

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 - Parametry tisku.....	29
Tab. 2 – Parametry tisku	31

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 – Křivky drsnosti získané z kontaktního profilometru pro tři různé struktury natištěné termoplastickou extruzí.....	35
Graf 2 – Křivky drsnosti získané z kontaktního profilometru pro dvě různé struktury natištěné pneumatickou mikroextruzí (rozdíl mezi dvěma dobrými rozpouštědly).....	35
Graf 3 – Křivky drsnosti získané z kontaktního profilometru pro dvě různé struktury natištěné pneumatickou mikroextruzí (dobré rozpouštědlo chloroform)	36
Graf 4 – Křivky drsnosti získané z kontaktního profilometru pro dvě různé struktury natištěné pneumatickou mikroextruzí (dobré rozpouštědlo 1,4-dioxan)	36
Graf 5 – Infračervená spektroskopie vytištěných produktů.....	37