



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE NOVÉHO VODIVÉHO KOMPOZITNÍHO HYDROGELU

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF A NOVEL CONDUCTIVE COMPOSITE HYDROGEL

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Diana Csizmárová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Šárka Tumová, Ph.D.

BRNO 2025

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK2051/2024 Akademický rok: 2024/25
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Diana Csizmárová**
Studijní program: Chemie pro medicínské aplikace
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Šárka Tumová, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Příprava a charakterizace nového vodivého kompozitního hydrogelu

Zadání bakalářské práce:

Cílem práce je příprava nového vodivého kompozitního hydrogelu za použití materiálů PEDOT:PSS a PEDOT:DBSA. Budou připraveny hydrogely s různým poměrem obou materiálů a budou studovány základní vlastnosti těchto hydrogelů. Pozornost bude zaměřena zejména na strukturu a mechanické a elektrické vlastnosti. Bude hodnocen optimální poměr použitých materiálů s ohledem na bioelektronické aplikace.

Termín odevzdání bakalářské práce: 26.5.2025:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Diana Csizmárová
studentka

Ing. Šárka Tumová, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 3.2.2025

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Táto bakalárska práca sa zameriava na prípravu a charakterizáciu kompozitných vodivých hydrogélů na báze PEDOT:PSS a PEDOT:DBSA pre bioelektronické aplikácie. Vzorky hydrogélů s rôznymi pomermi týchto polymérov boli pripravené pomocou DBSA ako sieťovacieho činidla, pričom sa sledoval čas tvorby gélu. Vzorky boli charakterizované podľa množstva sušiny a schopnosti rehydratácie. Mechanické a viskoelastické vlastnosti hydrogélů boli hodnotené amplitúdovými oscilačnými a kompresnými reologickými testami a vyhodnotený bol pamäťový a Youngov modul. Morfológia a topológia štruktúr bola preskúmaná pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie. Na porovnanie vodivosti bola využitá merná elektrická vodivosť získaná impedančnou spektroskopiou. Výsledky ukázali, že kompozitné hydrogély v stredných pomeroch dosahujú ideálnu rovnováhu medzi požadovanými vlastnosťami - viskoelastickou pevnosťou, otvorenou morfológiou podporujúcou rast buniek a zvýšenou elektrickou vodivosťou v porovnaní s čistými polymérmi. Zároveň sa ukázalo, že konkrétne požadované vlastnosti pre rôzne aplikácie sa dajú docieľiť vhodne zvoleným pomerom týchto polymérov, pretože niektoré vykazujú jasné trendy v závislosti na koncentrácii jedného z polymérov.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

bioelektronika, kompozitné materiály, vodivé hydrogély, PEDOT:PSS, PEDOT:DBSA, DBSA, reológia, skenovacia elektrónová mikroskopia, impedančná spektroskopia

ABSTRACT

This bachelor's thesis focuses on the preparation and characterization of composite conductive hydrogels based on PEDOT:PSS and PEDOT:DBSA for bioelectronic applications. Hydrogel samples with various ratios of these polymers were synthesized using DBSA as a crosslinking agent, and the gelation time was monitored. The samples were characterized in terms of dry mass content and rehydration capacity. Their mechanical and viscoelastic properties were assessed by oscillatory amplitude and compression rheology tests, from which storage and Young's moduli were determined. The morphology and surface topology of the hydrogels were examined by scanning electron microscopy. To compare electrical performance, the specific electrical conductivity was measured via impedance spectroscopy. The results demonstrated that composites with intermediate polymer ratios achieve an optimal balance of desired properties—sufficient viscoelastic strength, an open morphology that supports cell growth, and enhanced electrical conductivity compared to the neat polymers. Moreover, it was shown that by adjusting the polymer ratio, one can tailor the hydrogels' properties for different applications, as some of parameters exhibit a clear trend with respect to polymer concentration.

KEY WORDS

bioelectronics, composite materials, conductive hydrogels, PEDOT:PSS, PEDOT:DBSA, DBSA, rheology, scanning electron microscopy, impedance spectroscopy

CSIZMÁROVÁ, Diana. *Příprava a charakterizace nového vodivého kompozitního hydrogelu*. Online, bakalářská práce. Šárka TUMOVÁ (vedoucí práce). Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2025. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/162532>.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Bakalárska práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT.

.....
podpis študenta

POĎAKOVANIE

Rada by som poďakovala vedúcej práce Ing. Šárke Tumovej, Ph.D. za cenné rady, vedenie, čas a nekonečnú trpezlivosť pri realizácii experimentov. Ďalej by som rada poďakovala kolegom a kamarátom, ktorí mi boli oporou počas tvorby tejto práce, či už v laboratóriu alebo v knižnici pri písaní. V neposlednom rade by som sa rada poďakovala rodine za neustálu podporu a umožnenie štúdia na vysokej škole.

Obsah

1.	ÚVOD	6
2.	BIOELEKTRONIKA	8
3.	MATERIÁLY VYUŽÍVANÉ V BIOELEKTRONIKE	10
3.1.	Požadované vlastnosti materiálov pre bioelektroniku	12
3.2.	Poly(3,4-etyléndioxytiofén) (PEDOT)	14
3.2.1.	PEDOT:PSS	16
3.2.2.	PEDOT:DBSA	18
3.2.3.	Dodecylbenzénsulfónová kyselina (DBSA)	19
4.	HYDROGÉLY	20
4.1.	Vznik hydrogélů	21
4.2.	Vodivé hydrogély	23
5.	VODIVÉ HYDROGÉLY NA BÁZE PEDOT	25
6.	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	27
6.1.	Použitú materiály	27
6.1.1.	PEDOT:PSS	27
6.1.2.	PEDOT:DBSA	27
6.1.3.	DBSA	28
6.2.	Metódy	28
6.2.1.	Sušenie a rehydratácia.....	28
6.2.2.	Skenovacia elektrónová mikroskopia	29
6.2.3.	Reologické merania	30
6.2.4.	Impedančná spektroskopia.....	33
6.3.	Príprava vzoriek	34
6.4.	Namerané dáta a diskusia	37
6.4.1.	Stanovenie času gelácie a množstva sušiny	37
6.4.2.	Stanovenie miery rehydratácie.....	41
6.4.3.	Skenovacia elektrónová mikroskopia	43
6.4.4.	Reologické merania	47

6.4.5. Elektrické vlastnosti.....	51
7. ZÁVER.....	53
8. REFERENCIE.....	56
9. ZOZNAM SKRATIEK A POUŽITÝCH SYMBOLOV	75
10. PRÍLOHY	76

1. ÚVOD

V posledných desaťročiach došlo k významnému pokroku v oblasti medicíny a biotechnológií, ktorý nám pomohol lepšie pochopiť fyziologické aj patologické procesy v ľudskom tele. Napríklad vývoj nových presných výskumných metód ako je elektrónová mikroskopia, magnetická rezonancia a iné metódy umožňujúce zobrazovanie na úrovniach molekúl pomáha rýchlejšej a presnejšej diagnostike. Ďalším z takýchto nových medziodborových smerov je práve bioelektronika. Táto dynamicky sa rozvíjajúca vedná disciplína spája elektroniku a biologické systémy s cieľom vytvoriť zariadenia schopné detekovať, monitorovať alebo stimulovať biologické tkanivá. V medicíne a biológii sa takéto zariadenia dajú využiť pri viacerých aplikáciách, možno najčastejším je neinvazívne monitorovanie životných funkcií, využitie biosenzorov na detekciu najrôznejších biomarkerov alebo bioelektród na stimulovanie buniek.

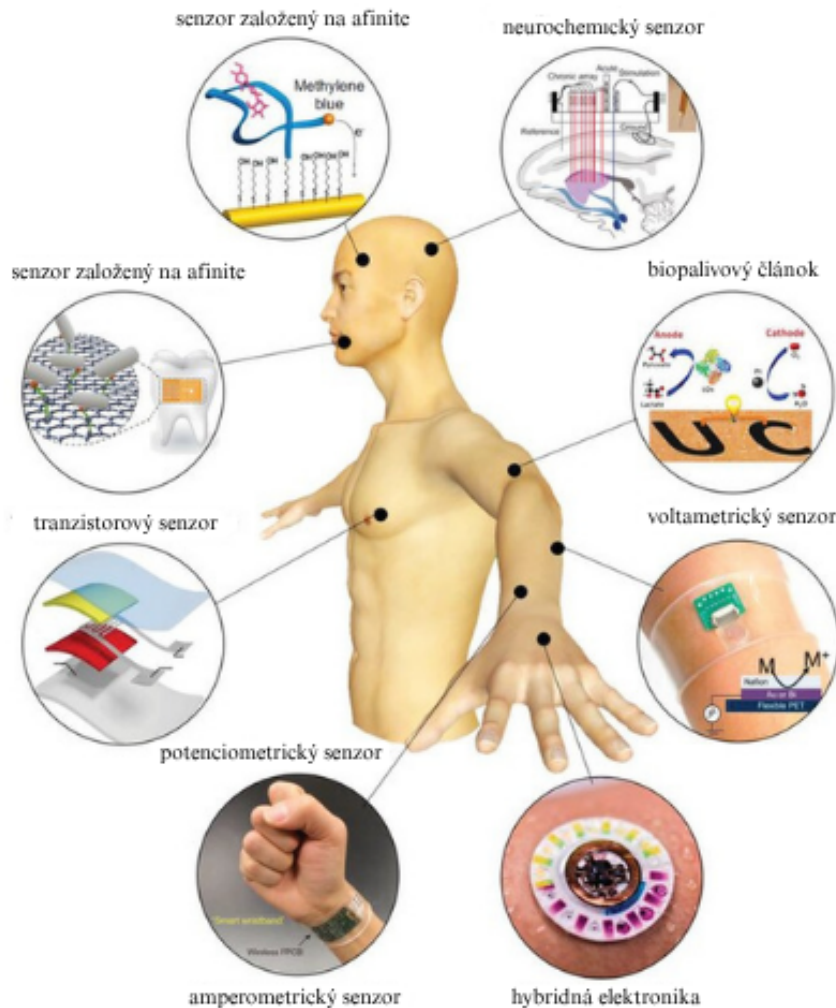
Najvýznamnejším cieľom rozvoja bioelektroniky je vývoj nových a lepších materiálov, ktoré sú schopné prečítať a reagovať na biologické signály a spojiť ich s elektronikou, pričom si zachovávajú svoje elektrochemické a mechanické vlastnosti a biokompatibilitu. Vhodný materiál na rozhranie medzi biologickým tkanivom a elektronickým zariadením je kľúčovým aspektom pre využitie bioelektroniky v personalizovanej medicíne, implantovateľných zariadeniach, biosenzoroch, ale aj nositeľných elektronických zariadeniach, ktoré môžu zlepšiť kvalitu života, liečby alebo diagnostiky pacientov.

Výraznú pozornosť si získali organické polymérne polovodiče, najmä vďaka ich kombinácii vedenia elektrického prúdu iónmi aj elektrónmi. Medzi týmito polovodičmi je najvýznamnejší poly(3,4-etyléndioxytiofén) (PEDOT) a jeho deriváty, ktoré sa bežne spracovávajú do formy tenkých vrstiev. Novším prístupom v oblasti materiálového výskumu je spracovávanie týchto polymérov do hydrogélových podôb. Hydrogély sú trojrozmerné, vysoko hydratované siete, ktoré sú svojimi vlastnosťami veľmi príbuzné prirodzeným biologickým tkanivám, a to najmä v oblasti ich mechanických a fyzikálno-chemických vlastností. Možnosť difúzie iónov a menších molekúl cez hydrogélové siete spolu s podobnosťou biologickým tkanivám robí z hydrogélových formácií polymérov veľmi vhodné platformy pre bioelektronické zariadenia, ktoré zmierňujú mechanický nesúlad tvrdého elektrického zariadenia a tkaniva.

PEDOT v hydrogélovej formácii spája výhody polymérnych polovodičov a hydrogelov. Najrozšírenejšou formou je PEDOT:PSS (poly(3,4-etyléndioxytiofén : poly(styrénsulfonát)), ktorý je vyhľadávaný pre svoju dobrú spracovateľnosť do roztoku a vhodné mechanické vlastnosti. Aj napriek jeho popularite má stále nedostatky, ktoré je nutné optimalizovať – napríklad je to obmedzená stabilita vo vlhkom prostredí, relatívne nižšia elektrická vodivosť, pričom prevláda elektrónová a nedostatočná biokompatibilita pre citlivé bunky. Tieto nedostatky zabraňujú jeho využitiu v praxi, pretože môže dochádzať k degradácii zariadenia, zmene jeho morfológie alebo zmene morfológie okolitých buniek, prípadne k nepresnému zaznamenávaniu signálov alebo úplnej strate viability buniek. Z týchto dôvodov sa presúva výskum k iným dopantom PEDOT-u, ktoré majú potenciál tieto nežiaduce vlastnosti a limity zmierniť. Dodecylbenzénsulfónová kyselina (DBSA) je jedným z takýchto dopantov. S PEDOT-om vytvárajú polymér PEDOT:DBSA, ktorý je taktiež spracovateľný do roztoku, iónovo vodivejší a potenciálne biokompatibilnejší, ale nemá dostatočne vhodné mechanické vlastnosti. Cieľom tejto práce je preskúmať hydrogélove formy zmesi týchto polymérov v rôznych pomeroch od čistého PEDOT:DBSA po čistý PEDOT:PSS s krokom 10%. Pripravené gély potom komplexne charakterizovať a zhodnotiť aký pomer jednotlivých zložiek vedie k príprave hydrogelu s vlastnosťami optimálnymi pre využitie v bioelektronike.

2. BIOELEKTRONIKA

Termín bioelektronika môžeme v skratke zhrnúť ako aplikáciu elektroniky v odbore biológie [1]. IUPAC od roku 1992 akceptuje definíciu „aplikácia biomolekulárnych princípov v mikroelektronických zariadeniach ako sú biosenzory a biočipy [2].“ Je to medziodborová disciplína, ktorá skúma množstvo tém na rozhraní odborov biológie a elektroniky, pričom elektronické senzory a regulátory sú pomerne vyspelá technológia. Najväčšou oblasťou výskumu bioelektroniky je nájdenie a udržanie stabilnej komunikačnej cesty medzi živým tkanivom, bunkami a elektronickými zariadeniami [3] s cieľom zlepšiť súčasné biomedicínske nástroje. *Obrázok 1* stručne zobrazuje niektoré aplikácie bioelektronických zariadení (senzorov) pre priblíženie možného využitia.



Obrázok 1: prehľad niektorých aplikácií bioelektronických zariadení (senzorov)[4]

Od polovice 18. storočia, kedy Galvani dokumentoval elektrickú stimuláciu na nohách žiab, je známe, že vodivé zariadenia vytvorené ľuďmi sú schopné stimulovať biologické materiály, indukovať signály a vyvolať tak fyziologickú odpoveď [5]. Tieto poznatky sú relevantné na makroúrovni pre elektroaktívne tkanivá, ako sú svaly, srdce, mozog, pankreas a iné. Na mikroúrovni pre bunky izolované z týchto tkanív alebo elektroaktívne mikroby a na nanoúrovni pre enzýmy a oxidačno-redukčné mediátory [6].

Hlavným rozdielom medzi bioelektronikou a bežnou elektronikou, ktorá funguje na princípe elektrónovej vodivosti, je, že bioelektrické signály v živých organizmoch dominantne fungujú na princípe pohybu iónov a lokálnych rozdieloch v ich koncentráciách (potenciál). Tento potenciál je v tkanivách a bunkách udržiavaný a regulovaný iónovo-selektívnymi bielkovinovými kanálmi a pumpami v bunkových membránach. Sú zaň zodpovedné malé ióny [7]. Celý bunkový metabolizmus je postavený na oxidačno-redukčne aktívnych bielkovinách a redoxných mediátoroch vo forme malých molekúl a iónov. Preto je bioelektronika a bioelektronické zariadenia limitované na materiály, ktoré dokážu konvertovať signály cez biotické a abiotické rozhranie [5] a prepojiť tak organizmus a tranzistor fungujúci na princípe bežnej elektroniky. Tranzistor v zariadení má úlohu premieňať signály získané z organizmu na čitateľné a ďalej spracovateľné údaje [8]. Tento vedný odbor sa zaoberá spôsobmi ako v jednom zariadení spojiť schopnosť regulovať bunkové, tkanivové a orgánové procesy chemicky špecifickým spôsobom spolu so zaznamenávaním, detekovaním a monitorovaním rôznych signálov a fyziologických stavov [8].

Ďalším rozdielom medzi bioelektronikou a bežnou elektronikou je, že bežná elektronika zvyčajne obsahuje tuhé materiály, ktoré sú mechanicky nekompatibilné s mäkkými nervovými systémami [9]. Napríklad ľudská biela a sivá hmota má priemerný elastický modul 0,1—2 kPa [10;11]. Elastické moduly kovov, ktoré sú v dnešnej dobe používané na tieto zariadenia sa pohybujú v jednotkách rádovo vyšších. Ich moduly v GPa sú príliš vysoké pre kompatibilitu s tkanivami [12]. Tento obrovský nesúlad mechanických vlastností medzi nervovým systémom a konvenčnou elektronikou môže mať škodlivé následky vrátane zlej adhézie tkaniva, posunu elektród alebo poškodenia buniek a gliózy [13].

Cieľom využitia bioelektronických zariadení môže byť diagnostika alebo liečba. Najčastejšie ide o získavanie informácií týkajúce sa stavu centrálnej nervovej sústavy za fyziologických a patologických podmienok [14]. Tieto informácie sú prenášané

viacerými fyzikálnymi a chemickými signálmi, ako napríklad napätie elektrických impulzov generovaných neurónmi, integrita hematoencefalická bariéra a hladina intrakraniálneho tlaku. Vytvorením priameho kontaktu s nervom bioelektronické zariadenia môžu podporovať hlboké mechanické pochopenie neurologických porúch a pokračovať v terapii. Napríklad vynález vysokofrekvenčného hlbokého mozgového stimulátora umožňuje liečbu Parkinsonovej choroby pomocou okamžitého zmiernenia symptómov a zníženia vedľajších účinkov súvisiacich s liečbou [15].

Časť bioelektroniky nazývaná organická bioelektronika zahŕňa štúdium a vývoj organických, najmä polymérových elektronických zariadení, ktoré fungujú ako vyššie spomínané prekladače medzi signálmi biologických organizmov a umelými zariadeniami spracúvajúcimi tieto elektronické signály [8]. Vodivé polyméry dokážu vytvárať tenké vrstvy s vysokou kapacitou akumulácie náboja a zabezpečujú rýchle vedenie iónov aj elektrónov [16]. Vrstvy sú zároveň porézne, táto mikroštruktúra tenkej vrstvy dokáže značne ovplyvniť elektrické vlastnosti a schopnosť adhézie buniek na povrchu vrstvy [17]. Z toho vyplýva, že toto odvetvie bioelektroniky skúmajúce polymérové elektronické zariadenia má veľký potenciál na rozvoj práve vďaka ich štruktúre a zmiešanej elektrónovo-iónovej vodivosti [16].

3. MATERIÁLY VYUŽÍVANÉ V BIOELEKTRONIKE

Väčšina zariadení používaná v súčasnosti v klinickej medicínskej praxi patrí primárne do „prvej generácie“ bioelektroniky. Táto generácia zariadení vznikla v období po 2. svetovej vojne. K týmto zariadeniam patria napríklad stimulátory periférnych nervov, miechy alebo kochleárne implantáty. Prvá generácia bioelektronických zariadení využíva zliatiny vzácnych kovov často na báze platiny a objemnú izolačnú vrstvu na báze kremíka alebo živice. Nevýhody týchto zariadení sú v prvom rade vo veľkosti. Zariadenia patriace do prvej generácie sa rozmermi pohybujú v milimetrových veľkostiach [18], zariadenia ďalších generácií sa dostávajú na rozmery v mikrometroch a menej [19]. Ďalšou nevýhodou je zdĺhavá produkcia týchto zariadení, keďže veľká časť z nich je skladaná a testovaná manuálne [18].

Od 70-tych rokov sa trendy v bioelektronike posúvajú smerom k ďalšej generácii zariadení, ktorá využíva materiály tvoriace tenké vrstvy, ale stále funguje na báze kremíka [20]. Tieto elektródy s tenkovrstevným rozhraním majú oproti prvej generácii niekoľko výhod. Celé zariadenie spolu s elektródou a vodivou vrstvou zaisťujúcou

enkapsuláciu alebo pasiváciu je možné vyrobiť s celkovou veľkosťou v mikrometroch, pričom sú stále zachované elektrické vlastnosti zariadenia. Spojením týchto vlastností sú implantované zariadenia menej invazívne a súčasne majú možnosť byť precíznejšie ciele. Precíznejším cílením sa eliminujú nežiaduce pôsobenie na biologický materiál v okolí. Menšia veľkosť má taktiež pozitívny vplyv na vytváranie neplnohodnotného tkaniva v mieste implantácie [18] a waferové spracovanie má za dôsledok vyššiu a rýchlejšiu produkciu uniformných zariadení [21].

Časť terajších bioelektronických zariadení využíva anorganické vodivé materiály vďaka ich veľmi dobrej vodivosti a veľkému množstvu rôznych dostupných polovodičov. Tieto abiotické polovodiče však majú nezanedbateľné nedostatky, ktoré sa týkajú najmä rozhrania na biotickom živom tkanive a bunkách. Dôvodom je ich mechanická nepoddajnosť, povrchová štruktúra a spôsob prenosu náboja, ktorý sa značne líši od spôsobu prenosu náboja v tkanive [18]. Ďalším nedostatkom je obmedzená biokompatibilita materiálov, ktoré navyše strácajú svoje fyzikálno-chemické vlastnosti vplyvom biologického znečistenia (akumulácia mikroorganizmov, ktorá vedie k strate požadovaných vlastností) alebo oxidáciou ich povrchu [22;23].

Najnovšia generácia bioelektronických zariadení sa snaží využívať nízko-dimenzionálne materiály (2D materiály) a ich kompozity vo forme ultratenkých vrstiev vďaka ich výhodným fyzikálno-chemickým vlastnostiam. Tieto zariadenia sú vysoko elektronicky a fotoelektricky výkonné [24] najčastejšie na báze polymérov alebo anorganických zlúčenín [18]. Medzi vodivé organické materiály patrí uhlík a jeho alotropy. Tenké vrstvy uhlíka dopované rôznymi koncentraciami bóru sa často využívajú v odvetví biosenzorov, konkrétne napríklad v neurologickom senzore na snímanie koncentrácie dopamínu [25].

Ďalším často využívaným materiálom vo formách ultratenkých vrstiev v bioelektronike sú polymérne materiály, a to hlavne polyanilín, polypyrol alebo poly(3,4-etyléndioxytiofén) (PEDOT). Popularita využívania PEDOT-u na neurologické rozhrania slúžiace na stimuláciu a zachytávanie signálu vzrástla vďaka jeho vysokej stabilite v oxidovanej p-dopovanej forme [26]. Najčastejšou formou je chemicky polymerizovaný PEDOT s poly(styrénsulfonát)-om (PSS). PSS sa používa ako polyaniónový dopant a koloidný stabilizátor v elektrolytických kapacitátoroch [27]. Uplatňuje sa vďaka jeho vysokej vodivosti, schopnosti slúžiť ako prostriedok na spojenie iónovej a elektrónovej signalizácie [8], čo je podstatou neurologického signálu, taktiež je stabilný a komerčne dostupný. PEDOT:PSS je jedným z najviac preskúmaných

materiálov v bioelektronike v posledných rokoch [18]. Samozrejme boli a sú preskúvané aj iné vodivé polyméry.

Polyanilín (PANI) je materiál známy od 19. storočia a patrí do skupiny najštudovanejších klasických vodivých polymérov. Záujem o PANI spočíva najmä v jeho nízko-nákladových prekurzoroch používaných na syntézu a jednoduchej príprave chemicky a fyzikálne stabilnej formy [18]. No napriek jeho atraktivite z vyššie uvedených dôvodov sa nevyužíva kvôli jeho vodivosti len v kyslo dopovanej forme. Vo fyziologickom pH sa polyanilín zbaví prenášačov náboja a vytvorí takmer izolačný materiál [28]. Druhý z problémov sú nízko-molekulárne vedľajšie produkty polymerizácie ako je benzidín, ktorý patrí medzi karcinogény [23;29;30]. Síce tieto vedľajšie produkty môžu byť z požadovaného materiálu odstránené, ale stigma v biomedicínskych kruhoch spojené s týmito molekulami bráni preskúvaniu a akceptácii polyanilínu. Taktiež cytotoxické testy čistého polyanilínu indikujú toxicitu, takže vývoj tohto materiálu zostáva limitovaný [31].

Polypyrol (PPY) bol vďaka jeho jednoduchej chémii a ľahkej príprave prvým polymérom, ktorý bol obširnejšie testovaný v aplikáciách na neurónových rozhraniach. Polypyrol vykazuje vysokú kompatibilitu s neurónmi [32] a má množstvo podobných vlastností ako polyanilín, najmä nízku cenu východných monomérov a nízky oxidačný potenciál. PPY je ľahko polymerizovateľný elektrochemickými alebo chemickými oxidačnými cestami [33]. Na rozdiel od PANI bol úspešnejšie zakomponovaný do rozhraní s nervami [32]. Napriek všetkým jeho pozitívam je zatienený PEDOT-om, najmä kvôli tendencii strácať vodivosť vplyvom oxidácie.

3.1. Požadované vlastnosti materiálov pre bioelektroniku

Pre oblasť bioelektroniky sa dopyt po biokompatibilných, stabilných a elektroaktívnych materiáloch pre bioelektronické zariadenia stále zvyšuje.

V elektronických zariadeniach sa na prenos signálu bežne využívajú elektróny [34], zatiaľ čo v biologických systémoch je tento mechanizmus menej častý a signály sú prevažne prenášané prostredníctvom iónov a malých molekúl [35]. Z toho vyplýva, že prostredie, ktoré slúži ako rozhranie medzi biologickým systémom a tranzistorom musí byť schopné viesť signál elektrónovo aj iónovo resp. pomocou molekúl. Vzhľadom na to, že konjugované polyméry a polyelektrolyty vykazujú túto kombinovanú elektrónovú a iónovo-molekulárnu vodivosť, tieto materiály sa ukazujú

ako veľmi vhodné na prenos signálov na rozhraní biologického materiálu a elektroniky [36].

Keďže pre bioelektronické aplikácie je nevyhnutné integrovať biologický a umelý systém čo najlepšie, jednou z najdôležitejších charakteristík je mechanické prispôsobenie rozhrania. Ukázalo sa, že mechanický nesúlاد môže viesť k odmietaniu zariadenia tým, že sa v okolitých tkanivách vytvorí zápal alebo sú obmedzené motorické aktivity organizmu [37]. Odmietanie zariadení (implantátov) alebo strata ich integrity spôsobí nefunkčnosť a vyžaduje extrakciu, ošetrovanie poškodení a opätovné vloženie zariadenia [38]. Tieto procesy značne komplikujú liečbu a proces hojenia a výrazne zvyšuje riziká a možné komplikácie [37]. Materiál pre rozhranie by mal teda mať podobné elastické a Youngove moduly k biologickému tkanivu na ktoré alebo do ktorého bude zariadenie zavedené.

Dôležité je dosiahnuť dostatočné prispôsobenie, aby sa vytvorilo stabilné rozhranie. Na tento problém bolo navrhnutých viacero riešení, pričom najpriamejším je redukcia materiálových rozmerov na mikro- a nanometre. Tento prístup umožňuje nižšiu ohybovú tuhosť a realizáciu flexibilných a rozťahovateľných biologických rozhraní s klasickými materiálmi ako je kremík alebo zlato. Aj napriek tomu, že mechanické vlastnosti sú zlepšené, tieto materiály sú stále oveľa tuhšie ako biologické tkanivá a môžu ohroziť stabilitu biologického rozhrania. Ďalším z navrhnutých riešení okrem redukcie rozmerov bolo použitie organických vodivých polymérov, ktoré sa skúmali vo forme tenkých vrstiev aj hydrogélových štruktúr, ktoré sa zdajú byť po mechanickej stránke vhodnejšie pretože výsledky meraní ukazujú dostatočne kompatibilné moduly tuhosti s biologickým tkanivom [37].

Okrem iných už spomínaných vlastností, ako sú mechanické a elektrické, je pre materiály používané v bioelektronických zariadeniach nevyhnutná aj dostatočná kompatibilita a stabilita po styku a pri dlhodobom kontakte s bunkami alebo tkanivami a taktiež znalosť dlhodobého vplyvu na tkanivá alebo bunky živého systému [39], resp. je potrebné vedieť, či materiál nepôsobí cytotoxicky alebo cytostaticky. Materiál je potrebné otestovať aj na stabilitu vo vlhkom prostredí a neskôr aj vo fyziologickom prostredí, či nedochádza k separácii, degradácii alebo iným mechanickým poškodeniam a uvoľňovaniu častí materiálu, prípadne, či nedochádza k rozpúšťaniu materiálu.

Materiál musí byť dostatočne biokompatibilný, pretože pri vložení cudzieho objektu do organizmu vždy dochádza k reakcii a imunitný systém sa snaží tento objekt z organizmu vytesniť. Za biokompatibilný materiál sa dá považovať taký materiál,

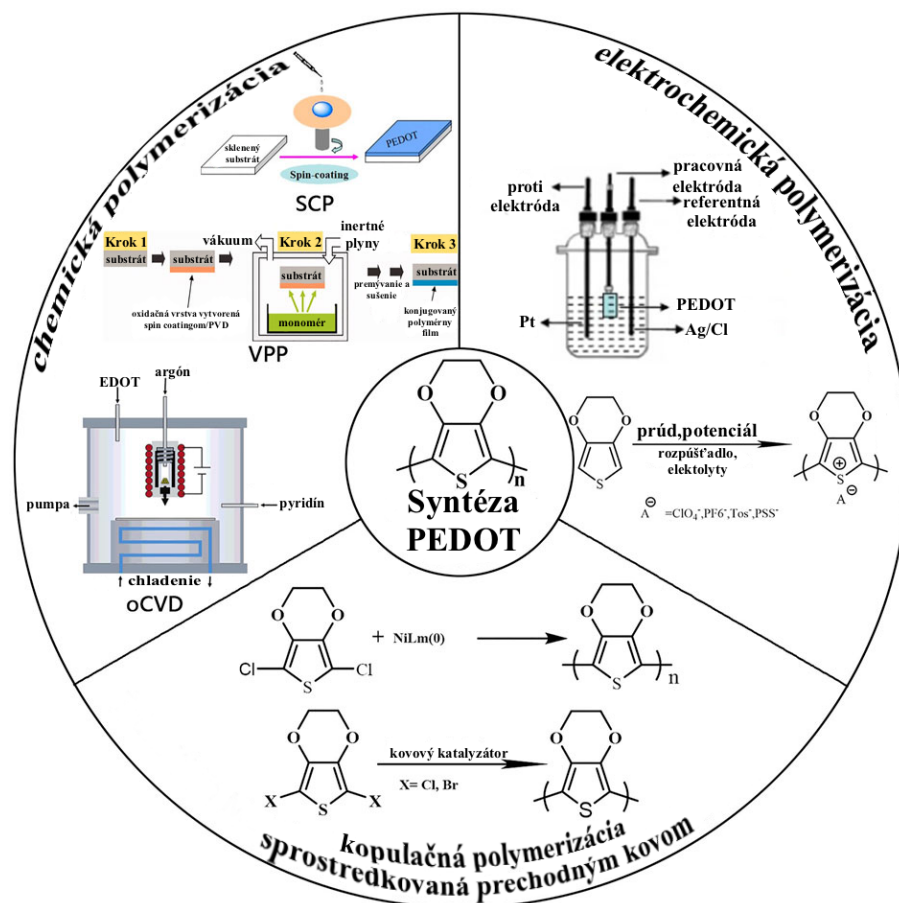
po implantácii ktorého nastane prijateľná odozva živého systému. Prijateľná odozva je stav, pri ktorom sú imunitné reakcie, ako obrastanie materiálu menejhodnotným fibrinóznym tkanivom, vyvolané zápaly alebo znehodnocovanie a strata vlastností implantovaného materiálu, buď úplne odstránené, alebo je ich prejav znížený na prijateľnú mieru [40].

3.2. Poly(3,4-etyléndioxytiofén) (PEDOT)

Poly(3,4-etyléndioxytiofén) je vodivý polymér zložený z etyléndioxytiofénových (EDOT) podjednotiek. Medzi vodivými polymérmi pritiahol najväčšiu pozornosť v akademickom aj priemyselnom svete vďaka svojej vysokej vodivosti a obdivuhodnej stabilite pri okolitých podmienkach. Taktiež aj vďaka svojmu potenciálu byť opticky priepustný vo viditeľnom rozsahu a sľubným termoelektrickým vlastnostiam [41;42].

Na zlepšenie vodivosti PEDOT-u bolo vypracovaných veľa výskumov. Vodivosť priamo určuje aplikácie tohoto polyméru. Zlepšenie vodivosti je dosahované hlavne dopingom, čo je priamo docielené rôznymi metódami syntézy. Polymerizačný proces PEDOT-u je komplikovaný, pretože zahŕňa veľa oxidantov a prísad, takže malá zmena môže mať veľký vplyv na vlastnosti finálnych produktov [41]. Vedci sa okrem vodivosti hlboko zaujímajú aj o biokompatibilitu a netoxicitu PEDOT-u [43;44;45].

Syntéza tohoto polyméru môže prebiehať 3 spôsobmi: chemickou polymerizáciou, elektrochemickou polymerizáciou alebo kopulačnou polymerizáciou sprostredkovanou prechodným kovom, ako prehľadne zobrazuje *Obrázok 2*.

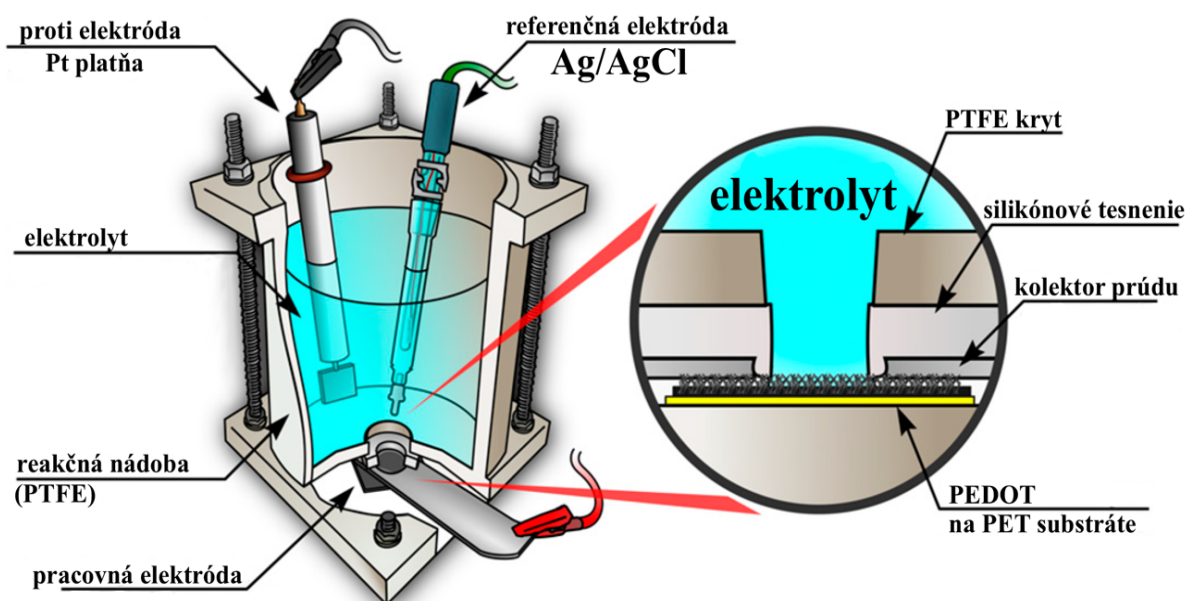


Obrázok 2: prehľad využívaných spôsobov polymerizácie PEDOT-u, najčastejšie využívaná je chemická trojkroková polymerizácia, ktorá je popísaná vľavo hore alebo elektrochemická polymerizácia zobrazená vpravo hore, kopulačná polymerizácia nie je široko využívaná pre nepriaznivé vlastnosti výsledného polyméru[46]

Oxidačná chemická polymerizácia je najjednoduchšia a najbežnejšie využívaná metóda pre syntézu. Stala sa primárnou metódou na prípravu a konštantne sa vyvíja a zlepšuje. Má 2 kroky [47], monomér EDOT je najprv oxidovaný za vzniku kationových radikálov. Nasleduje dimerizácia voľných radikálov. Získaný dimér následne prechádza deprotonačným procesom, ktorého výsledkom je aktívny, ale neutrálny dimér. Diméry spolu reagujú a vytvárajú dlhší reťazec. Neutrálny PEDOT je následne dopovaný oxidantmi. Anióny týchto oxidantov pôsobia ako protiióny na stabilizáciu nabitého PEDOT-u [48].

Pri elektrochemickej polymerizácii sa EDOT oxiduje aplikovaným potenciálom. Samotná polymerizácia prebieha na elektróde. Tento proces vyžaduje trojelektrodový systém (protielektroda, referenčná elektróda a pracovná elektróda) a roztok elektrolytu (Obrázok 3). Roztok elektrolytu zvyčajne obsahuje malé molekuly, bežne používané sú chloristan lítny (LiClO_4), 1-buty-3-metylimidazoliumhexafluorofosfát (BMIMPF_6) a lítiumbis(trifluórometanosulfonyl)amid (LiTFSI) [49;50]. V procese

elektropolymerizácie sa anióny elektrolytu dopujú do PEDOT-u ako protiióny na stabilizáciu náboja. Tieto anióny navyše výrazne ovplyvňujú morfológiu, fotoelektrické vlastnosti a mechanické vlastnosti PEDOT-u [50].

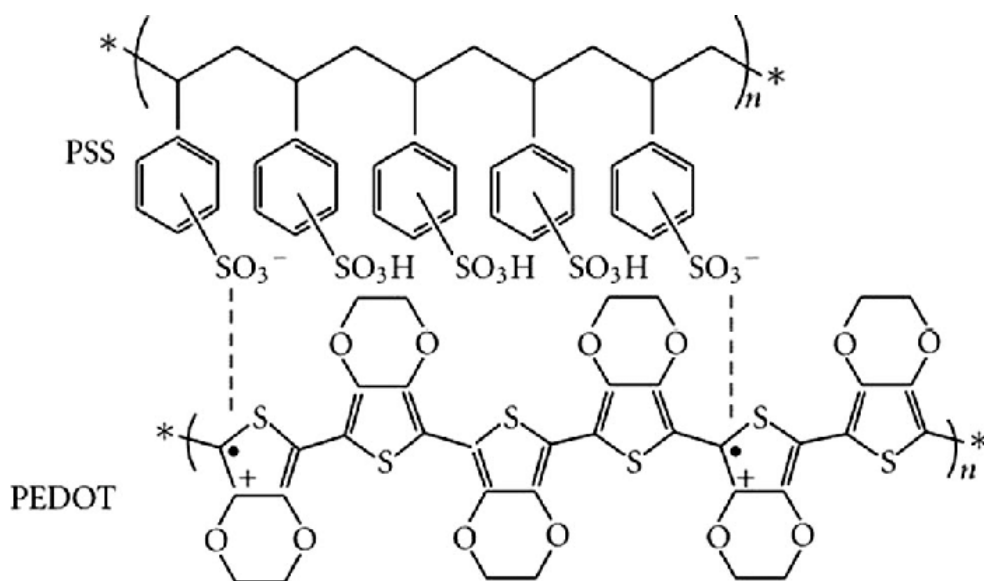


Obrázok 3: trojelektrodový systém využívaný pri elektrochemickej polymerizácii PEDOT-u na PET platni v prostredí elektrolytu, ktorý slúži aj ako dopant polymerizovaného PEDOT-u na stabilizáciu náboja [51]

Inšpirovaní úlohou prechodných kovov pri kopulačnej polymerizácii tiofénových polymérov Yamamoto a kol. použili komplexy niklu z prechodných kovov na prípravu neutrálneho PEDOT-u [52]. PEDOT získaný touto metódou je čierny, nerozpustný vo vode a nevodivý. Preto táto metóda nie je široko používaná [41].

3.2.1. PEDOT:PSS

Často využívaný je derivát PEDOT-u s poly(styrénsulfonátom) (PSS), ktorý slúži ako proti-ión [53]. Štruktúru a usporiadanie zobrazuje Obrázok 4. Široké využitie má najmä vďaka jeho výhodným vlastnostiam, ako je dobrá spracovateľnosť polyméru do roztoku, flexibilita pri rôznych využitíach alebo zmiešaná iónovo-elektrónová vodivosť [54]. V posledných rokoch bol PEDOT:PSS intenzívne skúmaný a mnoho štúdií bolo venovaných optimalizácii jeho vlastností prostredníctvom molekulárneho alebo štruktúrného dizajnu. V zmesiach a kompozitoch na báze PEDOT:PSS sa distribúcia polymérov, náplňových materiálov a štruktúra samotného PEDOT:PSS riadi medzifázovou interakciou, spracovaním a metódami dodatočnej úpravy [55].



Obrázok 4: štruktúra polymérnych reťazcov a interakcií v PEDOT:PSS, polymérny reťazec PEDOT nesie kladný náboj, ktorý je stabilizovaný záporným nábojom PSS, zároveň sa medzi týmito reťazcami uplatňujú elektrostatické sily, ktoré umožňujú stabilizáciu polyméru v roztokoch [56]

Napriek jeho pozitívnym vlastnostiam stále existuje množstvo problémov, ktoré je potrebné ďalej skúmať a vylepšovať, aby sa rozšírila aplikácia materiálov na báze PEDOT:PSS. Jedným z problémov je napríklad vytváranie hierarchických štruktúr (sietí a zhlukov PEDOT obalených dlhými PSS reťazcami [57]). Tieto štruktúry sú síce vodivé, ale nemajú vhodné mechanické vlastnosti pretože sú skôr tuhé a málo pružné. Je preto potrebné nájsť spôsob prípravy, ktorý by viedol k lepšej rovnováhe medzi elektrickou vodivosťou a rozťahnosťou [25].

Jedným z dôvodov využívania PEDOT:PSS je jeho rozpustnosť vo vode, čo umožňuje jednoduché spracovanie. Na druhej strane rozpustnosť spôsobuje jeho nevýhodu v tom, že je ľahko dispegovateľný vo vodnom prostredí. Táto vlastnosť vedie k náchylnosti na rýchlu degradáciu, takže je stále nevyužitelný pre mnohé aplikácie vo vlhkom prostredí. Tento materiál tiež vykazuje istú toxicitu pre vodné médiá a cytotoxicitu, ktorá sa pripisuje prítomnosti protiiónu PSS a jeho sulfónovej skupine, pretože je kyslá a zároveň obmedzuje správnu bunkovú adhéziu [58]. Aj keď PEDOT:PSS vykazuje zmiešanú elektrónovo-iónovú vodivosť, stále prevláda elektrónová, čo nie je ideálne pre aplikácie v bioelektronike, pretože ľudské telo funguje na iónovej vodivosti.

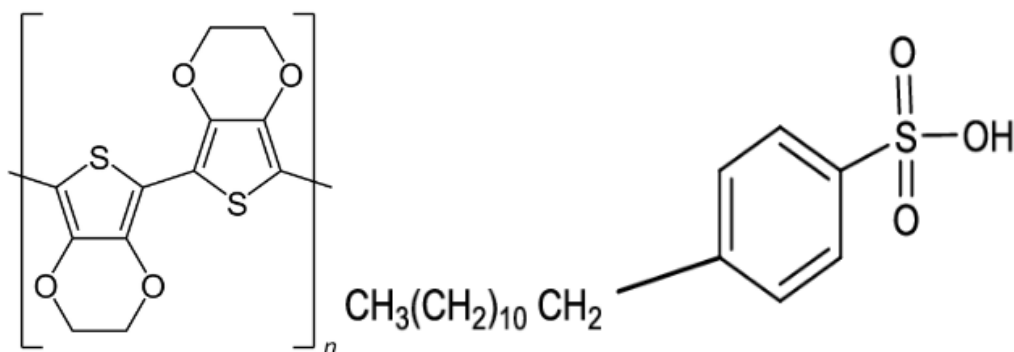
3.2.2. PEDOT:DBSA

PEDOT:DBSA (poly(3,4-ethyléndioxytiofén):dodecylbenzénsulfonát) je relatívne nový materiál, ktorý zatiaľ nebol podrobený rozsiahlejšiemu výskumu viacerých vedeckých tímov. Samotný dodecylbenzénsulfonát (DBSA), ako dopant rôznych organických polymérov, je v oblasti biomateriálov a všeobecne materiálového výskumu už známejší. Preskúvané boli napríklad materiály na báze PPY, konkrétne poly(pyrol/N-methylpyrol) pre biomedicínske aplikácie [59] alebo PANI dopovaný DBSA a H₂SO₄ ako superkapacitátor [60]. Okrem svojej úlohy dopantu je DBSA často využívaný aj ako aditívum na zlepšenie vlastností rôznych organických materiálov, vrátane PEDOT:PSS. DBSA má pozitívny vplyv na spracovanie vrstiev [61] a vodivosť [62;61]. Jedným z hlavných motívov pre syntézu a štúdium vlastností PEDOT:DBSA je jeho biokompatibilita, ktorá vychádza z biokompatibilného charakteru DBSA aniónu [63;64].

Aj keď je dostupná literatúra k tomuto materiálu stále obmedzená, výsledky štúdia vlastností tohto materiálu hovoria o lepšej príľnavosti PEDOT:DBSA na substrát v porovnaní s PEDOT:PSS, taktiež vyššej dlhodobej stabilite v mokrom prostredí a nakoniec aj o vyššej biokompatibilite, ktorá bola testovaná rastom 3T3 fibroblastov na vrstvách týchto materiálov [54].

Výsledky testov elektrických vlastností pomocou metódy 4-bodovej sondy ukázali, že čistý PEDOT:DBSA má dostatočné elektrické vlastnosti na využitie v bioelektronických zariadeniach. Ďalej boli pripravované organické elektrochemické tranzistory, modelové tranzistorové zariadenia vykazovali typické správanie a charakteristiky porovnateľné s už používanými zariadeniami v bioelektronike. Všeobecne výsledky experimentov ukazujú, že PEDOT:DBSA by mal byť vhodným materiálom pre využitie v bioelektronických aplikáciách [54].

Štruktúra a presné usporiadanie PEDOT:DBSA zatiaľ nie je znázornené v dostupných zdrojoch preto *Obrázok 5* zobrazuje len štruktúry jednotlivých molekúl pre názornosť.



Obrázok 5: štruktúrne vzorce molekuly PEDOT (vľavo) a DBSA (vpravo), PEDOT vytvára polymérny reťazec, DBSA pôsobí ako dopant a stabilizátor kladného náboja na PEDOT reťazcoch, ale sama nevytvára polymérne reťazce

3.2.3. Dodecylbenzénsulfónová kyselina (DBSA)

Dodecylbenzénsulfónová kyselina je používaná aj ako dopant a protiión pre PEDOT, ale najmä ako sekundárny dopant a surfaktant [65], ktorý pôsobí ako sieťovacie činidlo pre roztoky PEDOT:PSS a PEDOT:DBSA. Jej kyslý charakter umožňuje protonáciu skupín PSS⁻ a tým zvyšuje iónovú silu roztoku a zároveň oslabuje kumuláciu záporného náboja na PSS reťazcoch. Zvýšená iónová sila a protónovaný PSS spôsobí zoslabenie elektrostatických síl medzi reťazcami PEDOT⁺ a PSS⁻ pretože ani jeden z reťazcov už nie je nabitý. Toto oslabenie elektrostatických síl zapríčini oddialenie polymérnych reťazcov. Oddialenie a zníženie náboja na reťazcoch spôsobí odhalenie PEDOT reťazcov, ktoré sú samy o sebe hydrofóbne. Reťazce majú vďaka tejto vlastnosti a zároveň vďaka prekryvu orbitálov a nekovalentným π interakciám v aromatických jadrách tendenciu sa zhlukovať a vytvárať štruktúry v ktorých sú hydrofóbne PEDOT reťazce zhlukované vo vnútri a obalované hydrofilnými PSS reťazcami. Tak sa vytvorí 3D štruktúra hydrogél na základe hydrofóbných interakcií a π - π stohovania v reťazcoch PEDOT [66] pri laboratórnej teplote.

4. HYDROGÉLY

Hydrogélkové materiály sú všeobecne zložené z trojrozmernej polymérovej siete, ktorá je tvorená polymérmi poprepájanými chemickými interakciami a/alebo chemickými väzbami [67;68;69;70]. Spojením hydrofility polyméru a pórovitej štruktúry dokážu hydrogély absorbovať a udržiavať veľké množstvá vody [42]. Veľká rada synteticky aj prirodzene derivovaných polymérov sa dá spracovať do formy hydrogélu [71;72].

Hydrogély sa dokážu správať zároveň ako tekutá látka vďaka veľkému obsahu vody a vykazujú vlastnosti ako permeabilita pre veľké množstvo chemických a biologických molekúl alebo transparentnosť pre optické a akustické vlny. Zároveň vykazujú vlastnosti elastickej tuhej látky, ako je deformovateľnosť alebo mäkkosť a často sú krehké [73]. Podobné štruktúry ako hydrogély s vyššou tuhosťou hrajú významnú úlohu v živočíšnych tkanivách aj rastlinných pletivách, ako sú napríklad xylémy a folémy alebo svaly a chrupky [74;75].

Syntetické hydrogély sa často využívajú v aplikáciách, ktoré úzko interagujú s organizmami, bunkami a iným biologickým materiálom, napríklad scaffoldy pre tkaninové inžinierstvo [76;77], prenášače pre liečivá [78], taktiež sa využívajú pri *in vitro* testovaní pre rôzne odvetvia biologického výskumu [78;79]. Hydrogély majú využitie aj v kozmetike [80], ako absorbenty pre odpadné látky [81], médiá pre elektroforézu [82] alebo senzory a aktuátory v jemných prístrojoch [83;84].

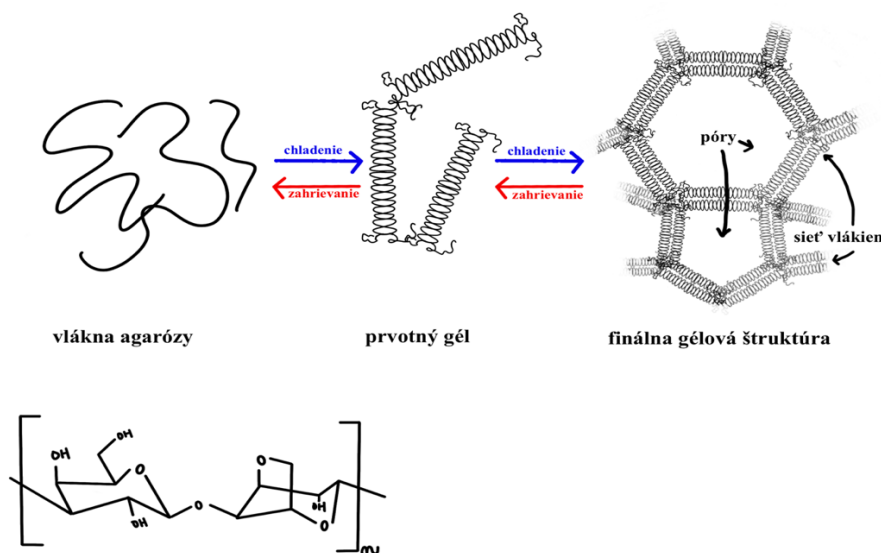
Nevýhodou je, že sa s premenami environmentálnych faktorov, ako je teplota, svetlo alebo pH, dokážu značne zmeniť aj chemické a fyzikálne vlastnosti hydrogélu [85;86;87] alebo môže hydrogél degradovať až sa úplne rozpadnúť. Navyše sú mechanické vlastnosti tradičných hydrogéllov príliš nízke na využitie v niektorých skúmaných odvetviach, ako sú napríklad náhrady chrupaviek alebo svalové tkanivá a príliš vysoké pre neurálne rozhrania. Vo všeobecnosti je vodivosť klasických hydrogéllov pomerne nízka, pretože vodivou zložkou je väčšinou len disperzné prostredie. Disperzným prostredím je voda, tá je zadržovaná v hydrogélovej matici, ale samotná hydrogélková matica pôsobí izolačne [71;72;42] takže hydrogél je vo výsledku nevodivý alebo len veľmi málo vodivý.

4.1. Vznik hydrogélů

Hydrogély sa pripravujú zosieťovaním polymérov a zosieťovanie môže byť fyzikálne, chemické alebo oboje súčasne [88]. Podľa mechanizmu vzniku sa dajú rozdeliť na tie, ktoré vznikli fyzikálnym prepletením polymérnych reťazcov na základe slabých interakcií alebo koordinačných väzieb a také, ktoré vznikli pevnými kovalentnými chemickými väzbami [89;72]. Zosieťovanie sa vytvára tiež mnohými spôsobmi prípravy, ako je jednoduché miešanie, liatie roztoku, hromadná polymerizácia, polymerizácia voľnými radikálmi, UV a gama ožarovanie a metóda vytvárania vzájomnej siete [88]. Vznik hydrogélů ovplyvňuje ich vlastnosti [90], preto je dôležité poznať mechanizmus ich vzniku.

Fyzikálne (reverzibilné) hydrogély

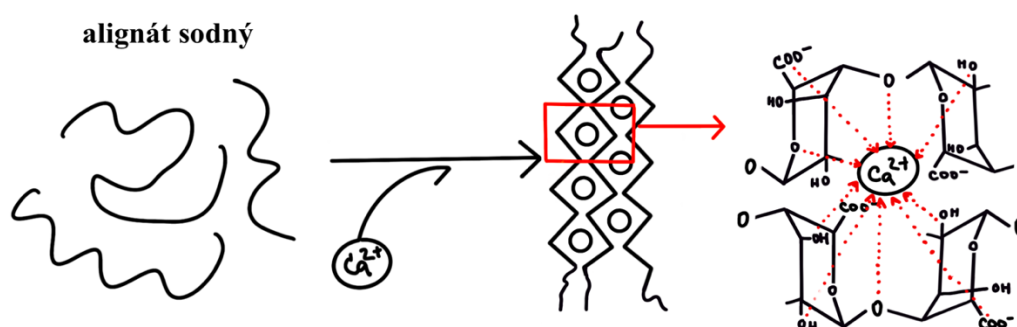
Tvorba fyzikálnych alebo reverzibilných [89] hydrogélů prebieha fyzickým prepletením ktoré môže byť indukované napríklad tepelnou zmenou. Týmto spôsobom sa dajú pripraviť najmä hydrogély z polysacharidů získaných z morských rias, napríklad agaróza [91] (Obrázok 6) z bielkovín zvieracieho pôvodu napríklad želatína získavaná z kolagénu [70] alebo syntetických polymérov ako poly(N-izopropylakrylamid) [91].



Obrázok 6: vznik agarózových hydrogélů. Agarózové štruktúrne jednotky sa po zahriatí rozpadnú a jednotlivé vlákna sa náhodne rozdelia v roztoku, ktorý je čirý. Po ochladení vzniknú medzi vláknami vodíkové mostíky, ktoré vedú k vzniku dvojitého šrúbovic, ktoré sú usporiadané do štruktúry hydrogélů [92]

Vznik fyzikálneho hydrogélů môže taktiež zapríčiniť prídavok sieťovacieho činidla napríklad vo forme kovového katiónu, pričom vzniká koordinačná väzba medzi

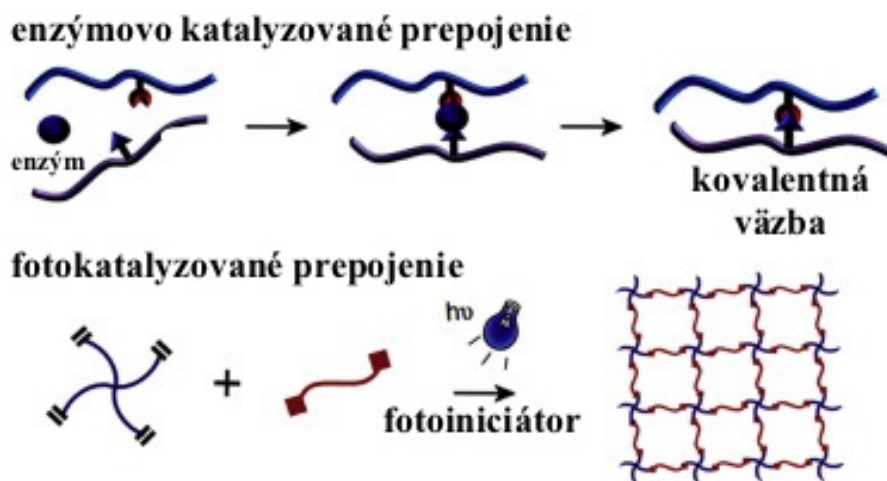
kovovým centrálnym atómom a chelatujúcim ligandom (polymérom). Takto sa najčastejšie pripravujú algináty (*Obrázok 7*) alebo karagénany [93]. Pomocou sieťovacieho činidla sa vytvárajú aj hydrogély PEDOT:PSS, kde ale činidlo nepôsobí ako centrálny atóm koordinačnej väzby, ale spôsobí zvýšenie iónovej sily v roztoku, ktorá naruší elektrostatické sily medzi dopantom a reťazcami PEDOT-u a zosieťovanie prebehne na základe hydrofóbnych interakcií a interakcií aromatických jadier [66]. Taktiež sa takto dajú pripraviť chitozánové gély pomocou prídavku hydrogén uhličitanu sodného alebo sukcinoglykánu [67]



Obrázok 7: mechanizmus vzniku alginátových hydrogéllov. Do reťazcov alginátu sodného je pridaný vápenatý kation najčastejšie vo forme CaCl_2 . Karboxylové skupiny a hydroxylové skupiny monomérov vystupujú ako donory elektrónových párov (ligandy) v koordinačnej väzbe s centrálnym atómom Ca^{2+} [94;69]

Chemické (permanentné) hydrogély

Chemické alebo permanentné hydrogély využívajú kovalentné väzby medzi polymérnymi reťazcami, ktoré sú indukované prídavkom malých molekúl, ktoré obsahujú aspoň 2 reaktívne skupiny, ktoré vytvoria mostík medzi jednotlivými reťazcami polyméru [95]. Chemické sieťovanie sa dá docieľiť aj zmiešaním 2 typov polymérov, ktoré majú na svojich reťazcoch iný typ reaktívnych funkčných skupín, fotosenzitívnych agentov alebo enzýmovo katalyzovanou reakciou [89]. Príkladom môžu byť gély na báze polyvinylalkoholu, ktoré sú pripravované kopolymerizáciou voľným radikálom. Gély sú prepájané chemicky s monomérom kyseliny metakrylovej vo vodnom médiu za použitia etylén glykol di-metakrylátu (EGDMA) ako prepájacieho agenta a benzoylperoxidu ako iniciátora reakcie [68]. *Obrázok 8* názorne zobrazuje tvorbu chemických hydrogéllov.



Obrázok 8: tvorba chemických hydrogélů, chemické prepojenie môže prebiehať pomocou enzymatickej reakcie dvoch skupín na polymérnom reťazci (hore na obrázku) alebo pridaním fotosenzitívnych agentov, ktorí vytvoria prepojenia medzi polymérnymi reťazcami (dole na obrázku) [96]

4.2. Vodivé hydrogély

Mäkké vodivé materiály (hydrogély) sú rozsiahlo vyvíjané a využívané na výrobu flexibilných zariadení zaradených do každodenného života [42], sú využívané napríklad na monitorovanie zdravia či hojenia rán alebo sú integrované do multifunkčných zariadení ako rozhranie medzi človekom a prístrojom [97], ďalej sa dajú použiť ako senzory teploty [98], teploty [99], na detekciu pohybu [100] alebo monitorovanie mimiky tváre [101] a tiež sa využívajú ako flexibilné obvody [42]. Tradičné elastické vodivé zariadenia sú obvyčajne tvorené zlúčením elastomérnych substrátov (hydrogélom) a nejakým typom vodivých výplní, problém týchto zariadení je nízka presnosť prenášaného signálu v čase z dôvodu ich malej schopnosti samoobnovenia po deformácii resp. degradáciou mechanickým opotrebovaním [71]. Preto sa začali preskúmať vodivé hydrogélom materiály ako vhodnejšia náhrada s lepšími mechanickými vlastnosťami.

Vodivé hydrogély sú kompozitné materiály kombinujúce elektronickú funkcionality organických vodivých polymérov s mechanickými vlastnosťami, kapacitou na väzbu s liečivami alebo vhodnosťou štruktúry na rast buniek klasických hydrogélom [61;102;103]. Vo všeobecnosti je vodivosť hydrogélom zabezpečovaná prídavkom vodivých polymérov alebo anorganických vodičov do matrice hydrogélom [104;105;106;107].

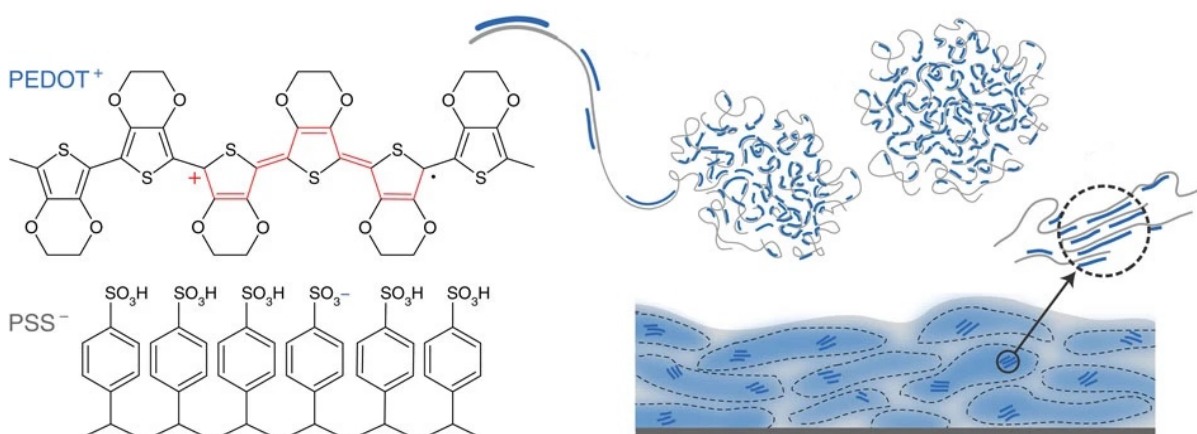
Tieto prídavky však dokážu pomerne jednoducho znižovať mechanické vlastnosti z dôvodu agregáčnych tendencií týchto pridaných materiálov [42]. Zároveň hydrogélom

matrice pôsobia izolačne, a tým znižujú vodivosť výsledných štruktúr aj po zvolení vhodného vodivého prídavku. Teda cieľom zostáva nájsť vhodné pomery medzi elektrickými, mechanickými vlastnosťami a stabilitou vodivých hydrogélů a vytvoriť štruktúru, v ktorej budú polymérové reťazce a pridané výplňové materiály kompatibilné medzi sebou [108] alebo vytvoriť hydrogél z vhodných vodivých polymérov, pri ktorých bude výsledná štruktúra dostatočne vodivá a zároveň dlhodobo stabilná.

Taktiež je dôležité brať ohľad na biokompatibilitu materiálu, schopnosť adhézne prilnúť na ľudskú kožu alebo biologické tkanivá a podporiť rast a adhéziu buniek [109] pri zachovaní vyššie spomínaných vlastností [110]. Nakoniec je potrebná aj pomerne vysoká odolnosť materiálu voči vonkajším podmienkam, a teda je potrebné, aby bol nemrznúci [111], nevysychal [112] a dokázal sa vrátiť do pôvodného stavu aj po deformácii [113] a nemenil svoje mechanické vlastnosti v čase [114]. Pripraviť materiál s viacerými vymenovanými funkciami a vlastnosťami je v súčasnej dobe problém, ale je to dôležité pre budúci vývoj vodivých hydrogélů.

5. VODIVÉ HYDROGÉLY NA BÁZE PEDOT

Momentálne sú skúmané atraktívne hydrogélové štruktúry PEDOT:PSS, ktoré sa radia medzi fyzikálne hydrogély. Vo vodnom roztoku koloidnej disperzie má PEDOT:PSS tendenciu vytvárať micelárne mikroštruktúry, ktoré pozostávajú z hydrofóbného jadra bohatého na PEDOT a hydrofilného obalu bohatého na PSS. V PEDOT:PSS existujú tri hlavné molekulárne interakcie: (1) elektrostatické príťažlivé sily medzi π -konjugovanými reťazcami PEDOT a negatívne nabitými reťazcami PSS, (2) π - π stohovanie susedných reťazcov PEDOT a (3) medzireťazcové zapletenia väčšinou medzi dlhými reťazcami PSS. Na prevedenie roztoku do podoby hydrogélú je nutné tieto interakcie usmerniť, aby sa dosiahla stabilná sieť tuhých hydrofóbných semikryštalických domén bohatých na PEDOT a mäkkej hydrofilnej matrice bohatej na PSS (Obrázok 9) [57].



Obrázok 9: vnútorná štruktúra hydrogélú PEDOT:PSS, tmavomodré zhluky na obrázku reprezentujú časti hydrogélú bohaté na kratšie hydrofóbné PEDOT reťazce, sivá farba predstavuje mäkkú hydrofilnú maticu tvorenú dlhými PSS reťazcami [115]

Prevedenie do hydrogélovej podoby je možné napríklad pomocou vhodného rozpúšťadla, v štúdiách bolo použité napríklad DMSO, gelácia prebehla taktiež pomocou kyseliny sírovej [116] alebo pomocou látky, ktorá naruší elektrostatické sily, napr. DBSA [66], iónové roztoky alebo soli s kovovým kationom, napr. NaCl [117]. Po vytvorení je vnútorná štruktúra gélu hladká, podobná vláknam, otvory a dutiny sú v mikrometrových veľkostiach. Štúdie ale ukazujú, že drsnejšia morfológia má pozitívny vplyv na rast a adhéziu buniek viacerých typov [118;119], čo môže byť jedným z nedostatkov týchto gélov. Na druhej strane vykazujú kompatibilné moduly pružnosti a Youngove moduly s biologickým tkanivom (v kPa) [66].

Jedným z problémov gélov na báze PEDOT:PSS je ich tendencia zväčšovať svoj objem vo vodnom prostredí, čo môže viesť k zmene mechanických vlastností, prípadne veľkosti samotného zariadenia a tým ovplyvniť funkčnosť bioelektronických

zariadení [140]. V neposlednom rade je biokompatibilita PEDOT:PSS gélov vo vlhkom prostredí stále obmedzená napriek snahám o jej zvýšenie [120] pravdepodobne v dôsledku prítomnosti PSS reťazcov.

Podobne ako PEDOT:PSS je aj PEDOT:DBSA prevádzaný do hydrogélom a táto jeho forma bola preskúmaná bližšie [121]. Mechanické vlastnosti týchto gélov sú podmienené štruktúrou a najmä mechanizmom vzniku, ktorý vedie k tvorbe mikrogélov. Mikrogély v disperznom prostredí sú následne mechanicky stlačené procesom centrifugácie, a teda vo výslednom géle nie sú medzi nimi žiadne fyzikálne ani chemické väzby. Toto zapríčiňuje nižšiu mechanickú pevnosť a nižšie hodnoty modulov vďaka menšej hustote prepojení v štruktúre [122]. Táto štruktúra je síce menej mechanicky odolná a stabilná, ale oproti hydrogélom PEDOT:PSS priaznivejšia pre adhéziu a rast buniek, keďže je značne poréznejšia [119;122]. Taktiež je biokompatibilnejší ako PEDOT:PSS, ako sa spomína v odstavci 3.2.2.

Elektrická vodivosť oboch materiálov je pomerne vysoká, obe majú zmiešanú elektrónovo-iónovú vodivosť. Pri PEDOT:DBSA prevláda iónová a je všeobecne vodivejšia. Pri PEDOT:PSS prevláda elektrónová, zmiešaním týchto polymérov by sa zmiešaná vodivosť mohla posilniť a vyrovnať.

6. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Cieľom experimentálnej časti je pripraviť kompozitné gély PEDOT:PSS a PEDOT:DBSA v rôznych pomeroch od 0% PEDOT:DBSA ku 100% PEDOT:PSS po 100% PEDOT:DBSA ku 0% PEDOT:PSS s krokom po 10% za účelom porovnania elektrických, mechanických a štruktúrnych vlastností kompozitných materiálov, porovnania ich vlastností s čistými materiálmi a nájdenia optimálneho pomeru materiálov pre využitie v bioelektronike. Na všetkých pripravených kompozitných géloch je cieľom premerať reologické vlastnosti a charakterizovať ich pomocou elastického (pamäťového) modulu a Youngovho modulu. Ďalej kompozity a čisté gély charakterizovať pomocou množstva sušiny a schopnosti rehydratácie vysušenej štruktúry. Pri príprave vzoriek sledovať približný čas gelácie. Na skenovanom elektrónovom mikroskope preskúmať štruktúru gélu a popísať vhodnosť povrchu pre potenciálny rast buniek v následnom výskume. Nakoniec pomocou impedančnej spektroskopie preskúmať vodivý charakter a elektrické vlastnosti materiálu.

6.1. Použité materiály

V kapitole budú zhrnuté materiály využívané pri experimentoch a popísané ich špecifiká.

6.1.1. PEDOT:PSS

Poly(3,4-etylendioxytiofén):poly(styrénsulfonát) je organický vodivý polymérny materiál, jeho štruktúru tvoria 2 polymérne reťazce. Tmavomodrý roztok PEDOT:PSS bol použitý ako jeden z dvoch roztokov na prípravu kompozitného hydrogélu.

Na prípravu vzoriek bola použitá komerčne dostupná vodná disperzia CleviosTM PH 1000 PEDOT:PSS (1:2,5 w/w) s CAS číslom 155090-83-8. Koncentrácia pevného podielu v disperzii je medzi 1 až 1,3 hm. % , pH sa pohybuje v medziach 1,5-2,5 distribúcia častíc D50 = 30nm. Rezistivita sa udáva ako $< 0.0012 \Omega \cdot \text{cm}$ a plošná rezistencia 100 – 1000 Ω/sq .

6.1.2. PEDOT:DBSA

Poly(3,4-etylendioxytiofén):dodecylbenzénsulfónová kyselina je vodivý polymérny materiál, ktorý bol predtým preskúmaný a porovnávaný s PEDOT:PSS, pretože má potenciál slúžiť ako biokompatibilnejšia náhrada tohto polyméru [121]. Disperzia PEDOT:DBSA bola použitá ako druhý z roztokov na prípravu kompozitného hydrogélu.

Na prípravu vzoriek bol použitý PEDOT:DBSA dodávaný firmou COC- Centrum organickej chémie v Rybitví, 1,5% vodný roztok so šaržou 1215/47.

6.1.3. DBSA

Dodecylbenzénsulfónová kyselina je v práci použitá ako sieťovacie činidlo pre kompozitné hydrogély. Využíva sa vo forme roztoku, ktorý má svetložltú farbu a vysokú viskozitu.

Na prípravu vzoriek bola použitá komerčne dostupná 4-Dodecylbenzénsulfónová kyselina značky Sigma-Aldrich v zmesi izomérov, $\geq 95\%$, číslo produktu 44198, CAS číslo 121-65-3.

6.2. Metódy

V kapitole budú stručne charakterizované metódy merania použité v bakalárskej práci a špecifikované podmienky merania.

6.2.1. Sušenie a rehydratácia

Sušením bolo zisťované množstvo sušiny vo vzorkách pre podrobnejšiu charakterizáciu materiálu.

Vzorky boli vložené do teplovzdušnej sušiarne Binder Avantgarde Line vyhriatej na 60 °C. Po 48 hodinách v sušiarne boli vzorky odvážené. Hmotnosť bola opätovne premeriavaná každých 24 hodín až do konštantnej hmotnosti sušiny. Konečná hmotnosť bola stanovená dvoma rovnakými hmotnosťami nasledujúcimi po sebe.

Rehydratáciou sa rozumie a zisťuje schopnosť vysušeného materiálu obnoviť svoju hydrogéllovú štruktúru a nasat' vodu naspäť.

Prvá sada vzoriek bola rehydratovaná bezkontaktnou metódou resp. vo vlhkej atmosfére. Tento experiment môže čiastočne simulovať prostredie bioelektronických zariadení, ktoré sú čiastočne na vzduchu resp. nositeľné bioelektronické zariadenia, ktoré nie sú v priamom kontakte s vlhkým vnútorným prostredím.

Do plastovej nádoby so vzduchotesným zatváraním sa pridala deionizovaná voda. Do vody boli vložené penové pásy ako opora pre vzorky a medzi nich boli naukladané otvorené vialky so vzorkou hrdlom nahor tak, aby sa voda nedostala do vzorky (*Obrázok 10*). Nádoba sa zatvorila a bola vložená do sušiarne na 60 °C. Po 24 hodinách sa vybrala, zo vzoriek bola odstránená prípadná kondenzovaná voda a žltá tekutina zo spodku vialiek

(pravdepodobne DBSA vylúčené zo vzoriek, ktoré zmyla voda kondenzujúca na povrchu gélu). Vzorky boli odvážené a opäť vložené do nádoby a do sušiarne. Tento postup sa opakoval každých 24 hodín až do konštantnej hmotnosti rehydratovaných vzoriek, ktorá bola opäť stanovená dvoma rovnakými hmotnosťami po sebe.



Obrázok 10: rozloženie vzoriek medzi penovými držiakmi vo vzduchotesnej nádobe naplnenej deionizovanou vodou pri rehydratácii xerogélov bezkontaktnou metódou

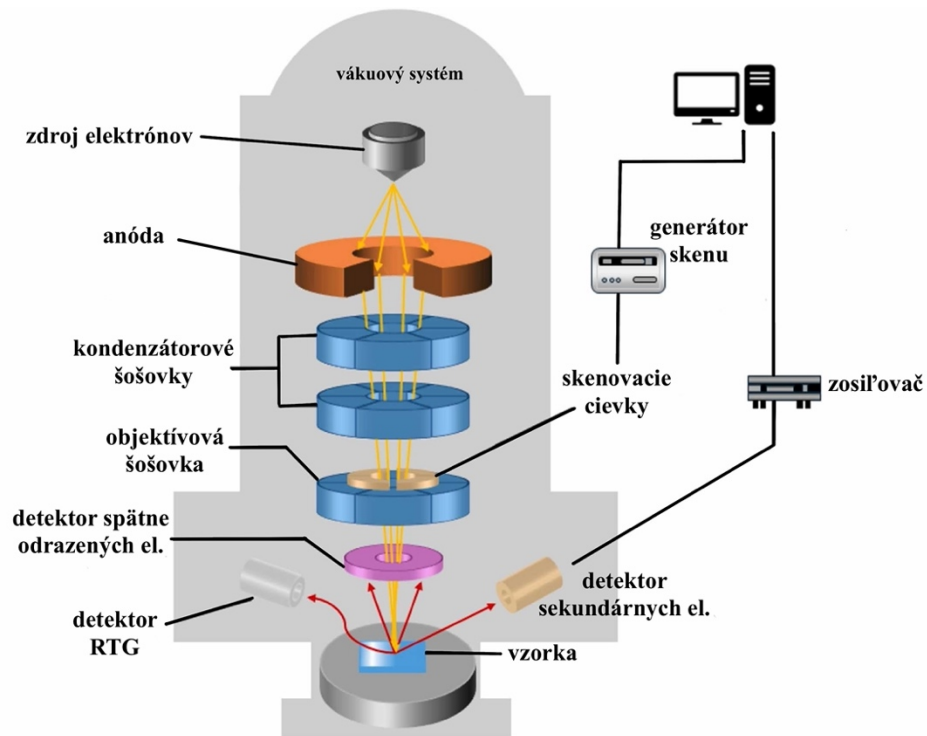
Pre porovnanie metód a zároveň simulovanie prostredia vo vnútri tela, kde je bioelektronické zariadenie v priamom kontakte s vodou alebo vlhkým prostredím bola ďalšia sada vzoriek rehydratovaná aj kontaktne (prídavkom deionizovanej vody do vysušeného gélu).

Vzorky boli pred meraním odvážené. Následne bolo do vialky pridané malé množstvo deionizovanej vody. Vialky sa zatvorili a boli ponechané v zvislej polohe pri laboratórnej teplote po dobu 7 dní. Po týždni bola z vialky odsatá prebytočná voda a zvyšné kvapky boli odstránené čistiacimi tyčinkami alebo pinzetou a buničinou. Rehydratované gély boli následne vo vialkách odvážené.

6.2.2. Skenovacia elektrónová mikroskopia

Skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM) je technika elektrónovej mikroskopie, ktorá umožňuje získať detailné obrazy povrchov materiálov s vysokým priestorovým rozlíšením. Vzorka, ktorá je fixovaná na podložke, sa vloží do vákuovej komory. Vzorka vo vákuovej komore je následne bombardovaná vysokoenergetickým elektrónovým lúčom, ktorý zo vzorky vyráža elektróny (sekundárne elektróny) alebo sa elektróny

od vzorky späťne odrážajú na detektory. Vyrazené a odrazené elektróny sa analyzujú. Táto analýza poskytuje informácie o topografii, morfológii, zložení, orientácii zŕn alebo kryštalografických vlastnostiach materiálu. Topografia opisuje povrchové vlastnosti, zatiaľ čo morfológia sa zameriava na tvar a veľkosť objektu [129]. *Obrázok 11* zobrazuje princíp merania na elektrónovom mikroskope.



Obrázok 11: schéma skenovacieho elektrónového mikroskopu s popisom jednotlivých častí [130]

Vzorky boli pozorované elektrónovým mikroskopom TESCAN Vega so zväčšením 500x s urýchľovacím napätím 10kV v móde sekundárnych elektrónov.

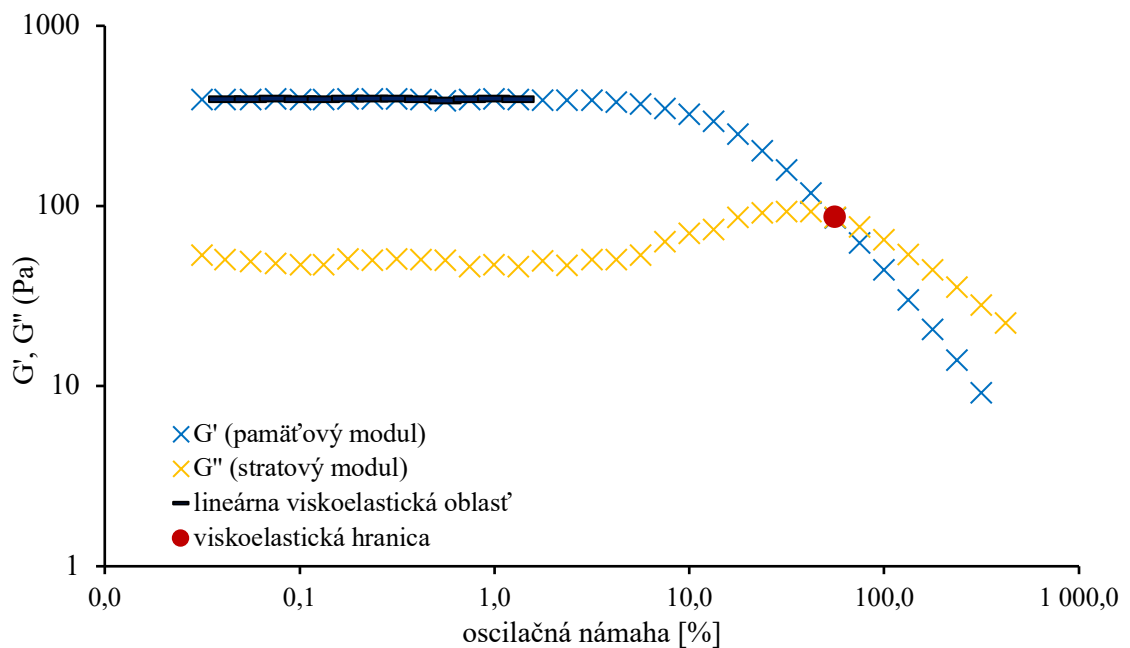
6.2.3. Reologické merania

Reológia je z podstaty slova v doslovnom preklade veda o toku. Nezaobrá sa len tokom kvapalín, ale opisuje a zahŕňa aj štúdium deformácie telies [123]. Reometria sa zaoberá reálnymi materiálmi, ktoré testuje rôznymi testami, napr. tokové alebo oscilačné, ktoré boli využité aj v tejto práci. Z výsledkov týchto testov sa určujú konkrétne vlastnosti daných materiálov, napr. elastický a stratový modul alebo viskozita, ktorá patrí medzi základné materiálové charakteristiky [124]. Oscilačné testy sa používajú na stanovenie viskoelastických vlastností materiálov. Vzorka sa umiestni medzi stacionárnu spodnú časť reometra a horný senzor, ktorý osciluje. Usporiadanie geometrií zobrazuje

Obrázok 12. Princípom týchto testov je meranie napätia, ktoré bolo spôsobené deformáciou osciláciou rotora v čase. Môže ísť o testy amplitúdové alebo frekvenčné. Pri oboch je meraný komplexný modul G^* , ten sa dá pomocou fázového uhla merania rozdeliť na 2 zložky – reálnu G' , ktorá predstavuje pamäťový modul – tendenciu viskoelastickej látky správať sa ako pevná látka a imaginárnu G'' , ktorá predstavuje stratový modul – tendenciu viskoelastickej látky tiecť. Z tvaru a umiestnenia krivky závislosti týchto modulov na namáhaní alebo uhlovej rýchlosti sa určuje charakter viskoelastickej látky – či ide o viskoelastickú kvapalinu ($G'' > G'$) alebo viskoelastickú tuhú látku ($G' > G''$) [125]. Amplitúdové oscilačné testy sledujú odozvy pamäťového a stratového modulu s meniacou sa amplitúdou deformácie. Frekvencia a teplota merania je konštantná. Pri amplitúdovom teste vzniká v grafe závislosti modulov na deformácii lineárna viskoelastická oblasť (LVO). V tejto oblasti je pamäťový a stratový modul konštantný a nezávislý na amplitúde deformácie. V oblasti LVO nedochádza k porušeniu väzieb tvoriacich štruktúru materiálu. Taktiež sa z grafu dá určiť pri akej deformácii sa nezvratne poruší štruktúra (bod v ktorom sa krivky modulov pretnú, ide o takzvanú viskoelastickú hranicu) [126;125]. Graf kriviek pamäťového a stratového modulu s vyznačením LVO a viskoelastickej hranice zobrazuje *Obrázok 13*. Z LVO sa priemerom vypočíta elastický modul, ktorý vyjadruje mieru tuhosti materiálu pri deformácii rotáciou. Meranie pre Youngov modul, ktorý vyjadruje mieru tuhosti materiálu pri lineárnej deformácii (ťah alebo tlak) [127] prebieha v kompresnom móde vrchnej oscilujúcej geometrie taktiež s konštantnou frekvenciou a teplotou. Samotný Youngov modul sa potom vypočítava z lineárnej regresie závislosti deformačného napätia v Pa na deformačnej námahe v % [128].



Obrázok 12: usporiadanie geometrií na reometr, vrchná (oscilujúca) a spodná (statická), na obrázku sú geometrie použité na meranie v tejto bakalárskej práci (8mm oscilujúca platňa a 40mm hladká statická platňa)



Obrázok 13: Graf č.1: modelový graf nameraných hodnôt stratového a pamäťového modulu z oscilačných amplitúdových testov v závislosti na oscilačnej námahe v %. Obe osi sú v logaritmickej mierke. Na grafe je označená lineárna viskoelastická oblasť (LVO), ktorá určuje elastickejší modul a viskoelastická hranica, kde sa nezvratne porušia štruktúry gélu.

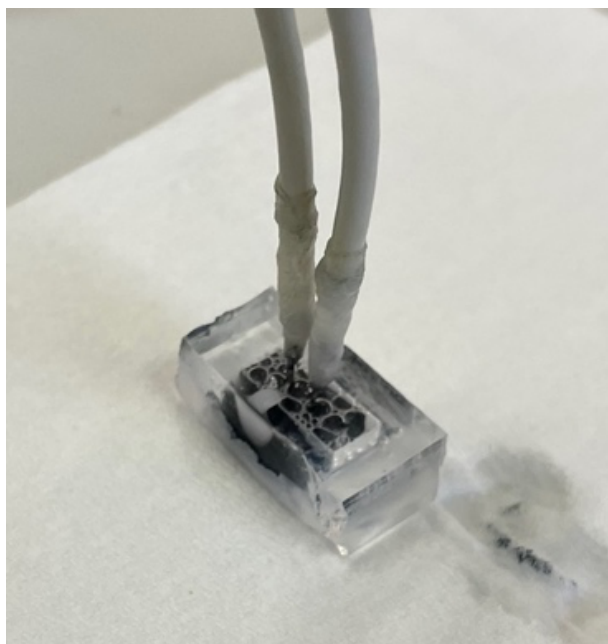
Meranie bolo prevedené na reometri TA Instruments HR 2 za použitia oscilujúcej geometrie oceľovej platne s priemerom 8 mm (sériové číslo: 109411), spodná geometria bola 40mm hladká oceľová platňa (kat. 402623.901, Bin: 52-05-H4). Teplota pri meraní bola 25 °C, vzorky boli premeriavané pri frekvencii 0,1 Hz pri oscilačnej námahe 0,01 %–1000 % pre stratový a pamäťový modul a pri 0,02 %–20 % pre Youngov modul. Stanovená vzdialenosť medzi geometriami (gap) bola stanovená na 500 µm. Premeraných bolo vždy 8 bodov na dekádu a vzorky boli ponechané na tepelnú relaxáciu 90 s pred každým meraním.

6.2.4. Impedančná spektroskopia

Elektrochemická impedančná spektroskopia (EIS) meria reakciu elektrochemického systému na aplikované striedavé napätie alebo prúd pri frekvenciách v širokom frekvenčnom rozsahu (1 mHz až 1 MHz). Tento signál vyvoláva sínusovú odpoveď (prúd alebo napätie), ktorá sa analyzuje a porovnáva so vstupným signálom na určenie rôznych elektrochemických procesov v systéme. Pri EIS sa predpokladá stabilné, lineárne a v čase sa nemeniace správanie systému. Týmto spôsobom poskytuje informácie o rôznych procesoch, ako sú napríklad rezistencia systému, kapacitné správanie dvojitej vrstvy, kinetika prenosu náboja a difúzia. Každý z týchto procesov má rôzne časové správanie a konštanty. Pomocou modelácie prenosovej funkcie medzi vstupom a výstupom je možné určiť aj prenášače náboja, či ide o elektróny alebo ióny a ktorá z týchto vodivostí prevláda [131;132]. Z nameraných dát je možné vypočítať mernú elektrickú vodivosť, ktorá bude použitá na charakterizáciu a porovnanie vzoriek v tejto práci.

Na meranie impedancie boli použité zlaté elektródy o veľkosti (1x7) mm, ktoré boli pripojené na impedančný analyzátor Solartron SI 1 260 impedance/gain-phase analyser s rozšírením Solartron 1 296 dielectric interface system.

Do vzorky v silikónovej cele boli do vzdialenosti 5 mm od seba vpichnuté špendlíkom diery, do ktorých boli vložené elektródy do hĺbky 5 mm (Obrázok 14). Impedancia bola meraná pri frekvenčnom rozsahu 1 Hz až 1 MHz. Napätie, pri ktorom boli vzorky premeriavané, bolo konštantne 200 mV.



Obrázok 14: vzorka hydrogél v uzavretej silikónovej cele so zapojenými zlatými elektródami pri meraní impedančnej spektroskopie

6.3. Príprava vzoriek

Pre jednotlivé merania sa príprava vzoriek líšila pretože vzorky boli pripravované podľa potrieb a charakteru konkrétnych meraní v rôznych objemoch a rôznymi spôsobmi. Zároveň sa príprava vzoriek s vysokým obsahom PEDOT:DBSA líšila z dôvodu iného mechanizmu gelácie ako pri PEDOT:PSS. Z tohoto dôvodu je táto podkapitola rozdelená na niekoľko častí v ktorých je popísaný spôsob prípravy vzoriek pre jednotlivé metódy.

Skenovacia elektrónová mikroskopia a reologické merania

Pre prípravu 1 ml vzoriek bolo najprv navážených 0,05 g DBSA, čo zodpovedá 5 obj. % vzorky. Následne bol do DBSA napipetovaný príslušný objem roztoku PEDOT:DBSA a potom roztok PEDOT:PSS podľa tabuľky 1. Zmes v skúmavke bola ručne premiešaná a zhomogenizovaná na vortexe. Všetky vzorky boli pred ďalším spracovaním ponechané 3 dni zatvorené v zvislej polohe v pokoji, aby bolo zaistené úplné dokončenie gelácie a ustálenie termodynamickej rovnováhy. Vzorky so 100% obsahom PEDOT:DBSA boli po 3 dňoch odstredené na odstredivke pri 12 000 rpm po dobu 5 minút. Po odstredení bolo zo vzoriek odsaté disperzné prostredie. Z ostatných vzoriek bola taktiež pred samotným meraním reológie a ďalším spracovaním pre potreby elektrónovej mikroskopie odsatá vylučujúca sa voda.

Vzorky pre skenovacíu elektrónovú mikroskopiu boli následne po tejto príprave kryofixované na podložkách v tekutom dusíku a lyofilizované v SP VirTis Advantage

Pro, SP Scientific. Po lyofilizácii sa na vzorky naporila tenká vrstva zlata prístrojom Polaron Emitech SC7640 Sputter Coater.

Tabuľka 1: percentuálny pomer jednotlivých zložiek kompozitu v pripravovaných vzorkách s číselným označením vzorky

vzorka	PEDOT:PSS [obj.%]	PEDOT:DBSA [obj.%]
1	0	100
2	10	90
3	20	80
4	30	70
5	40	60
6	50	50
7	60	40
8	70	30
9	80	20
10	90	10
11	100	0

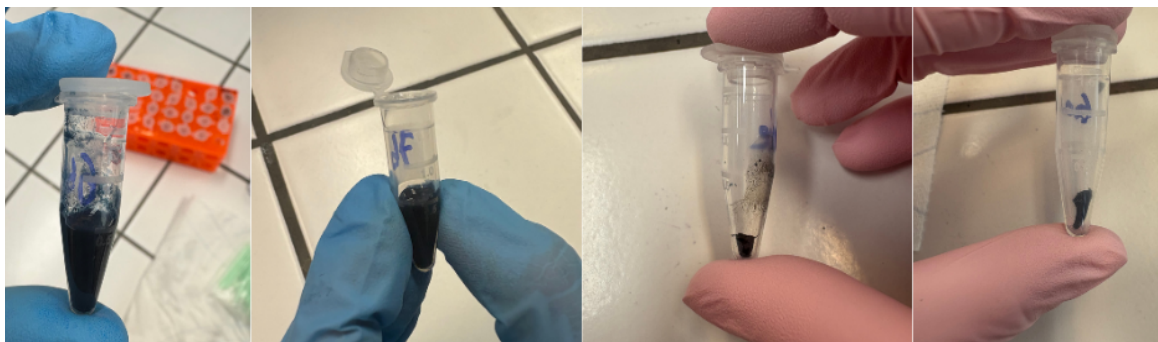
Sušenie a rehydratácia

Vzorky boli pripravované v objeme 0,5 ml. Pred prípravou samotných vzoriek bol z každého pomeru polymérov pripravený zásobný roztok.

Na prípravu vzoriek bolo navážených 0,025 g DBSA následne doň bolo z príslušného odmerného roztoku napipetovaných 475 μ l zmesi. Vzorky boli dôkladne premiešané tupou ihlou. Všetky vzorky okrem vzorky 1 boli po pripravení a stuhnutí očistené od prípadných častí gélu na stenách a vrchnáčku skúmavky. Gély po príprave boli otvorené a vložené do sušiarne nastavenej na 60 °C. Vzorky so 100% obsahom PEDOT:DBSA (č.1) boli ponechané 3 dni v pokoji a následne sa odstredili rovnako ako vzorky pre reologické merania, z odstredených vzoriek bolo odsaté vylúčené disperzné prostredie a vo vialkách sa otvorené rozložili na Petriho misky.

Následne po vysušení boli vzorky použité na rehydratáciu kontaktnou metódou očistené od malých častí prichytených na stenách vialky, prípadne od tenkých filmov a ponechané boli len kompaktné časti sušiny. Táto úprava vysušenej vzorky bola nevyhnutná, pretože malé časti by sa po rehydratovaní odlepili zo stien vialky a znemožnili by odpipetovanie prebytočnej vody bez častí gélu. ***Chyba! Nenašiel sa žiaden zdroj odkazov.*** zobrazuje proces prípravy pre vizualizáciu. Pre rehydratáciu

bezkontaktnou metódou sa vzorky ďalej špeciálne neupravovali, len sa po vysušení vložili do vlhkej atmosféry.



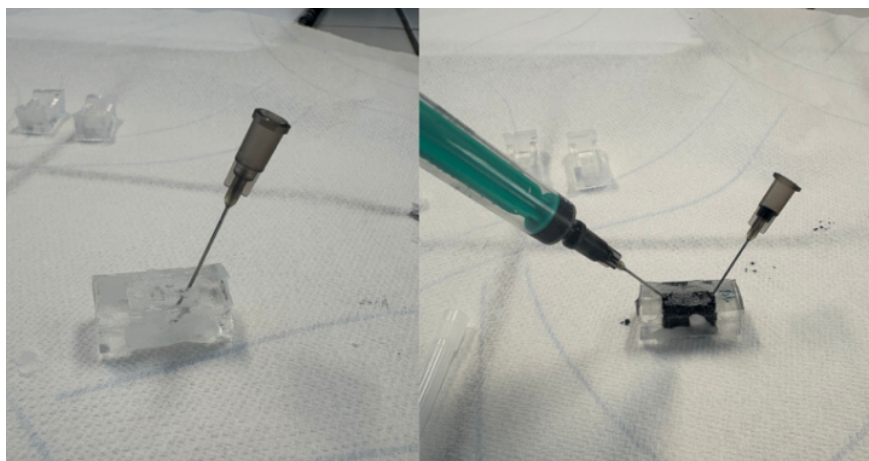
Obrázok 15: zľava vzorka gélu hneď po príprave, očistená pred sušením, po vysušení a opäť očistená pred rehydratáciou

Impedančná spektroskopia

Pre impedančnú spektroskopiю musia byť hydrogély pripravené do silikónových ciel o veľkosti (15x7x5) mm a presne stanovenom objeme 525 μ l. Tento postup je vyžadovaný pre jednoduché a opakovateľné nakontaktovanie elektród so vzorkou, zároveň je meranie prevedené stále v rovnakom objeme a zabráni sa vysychaniu vzoriek počas merania.

Silikónové cely boli najprv umyté izopropylalkoholom a destilovanou vodou, následne boli úplne vysušené na horúcej platni.

Pre vzorky s vyšším časom gelácie boli prázdne cely uzavreté kryciami sklíčkami. Sklíčka boli pripevnené a utesnené na rozhraní silikónu a skla horúcim voskom, aby nedochádzalo k vytekaniu a vysychaniu vzoriek. Na prípravu 1 ml týchto vzoriek bolo opäť navážených 0,05 g DBSA následne doň bolo pridané príslušné množstvo roztoku PEDOT:DBSA a PEDOT:PSS. Vzorky boli dôkladne zhomogenizované. Ihneď po pripravení pred zgélovaním v celom objeme boli vzorky prevedené kvantitatívne do striekačky s ihlou, pomocou ktorej boli vzorky vtlačené do silikónovej cely. Pre vyrovnávanie tlaku v cele pri vtlačaní vzoriek (zabránenie prasknutiu a odlepeniu voskovej vrstvy a vytečeniu vzorky) bola do cely vpichnutá druhá ihla, ktorá voľne ústila do vzduchu (Obrázok 16).



Obrázok 16: príprava vzoriek na meranie impedancie, takto pripravované boli vzorky gélov, ktoré mali vyšší čas gelácie, dali sa tesne po homogenizácii v tekutom stave preniesť cez ihlu

Vzorky s nízkym časom gelácie a vzorka 1 boli pripravované tak, že vzorka v gélovej forme bola lyžičkou prenesená do prázdnej cely. Silikónová cela bola následne uzavretá krycím sklíčkom a zavoskovaná na rozhraní skla a silikónu. Tento postup sa líšil z dôvodu tuhnutia týchto vzoriek v ihle a striekačke a zároveň nutnosti odstredenia 100% PEDOT:DBSA.

6.4. Namerané dáta a diskusia

Kapitola namerané dáta a diskusia bude obsahovať tabuľky a grafy nameraných dát a zároveň budú slovne vyhodnotené a prediskutované.

6.4.1. Stanovenie času gelácie a množstva sušiny

Pri príprave vzoriek bol sledovaný čas za ktorý vzorky zgélovali, pre vzorky 1 a 2 čas nebol meraný z dôvodu 3 dňovej relaxácie vzoriek pred ďalším spracovaním, kvôli mechanizmu gelácie PEDOT:DBSA hydrogélom. Presný čas preto nebolo možné určiť. Vo všeobecnosti pre všetky vzorky sa čas tuhnutia líši od objemu vzorky, hrúbky tuhúcej vrstvy a aj množstva manipulácie so vzorkou po homogenizácii so sieťovacím činidlom. Tieto časy boli namerané v objeme 0,5 ml v mikroskúmavke pričom manipulácia so vzorkou po homogenizácii bola minimálna.

Z hmotností vzoriek po príprave a hmotnosti vysušených vzoriek bolo vypočítané priemerné množstvo sušiny, ktoré zobrazuje *Tabuľka 2*. *Graf č. 2 (Obrázok 17)* zobrazuje množstvo sušiny.

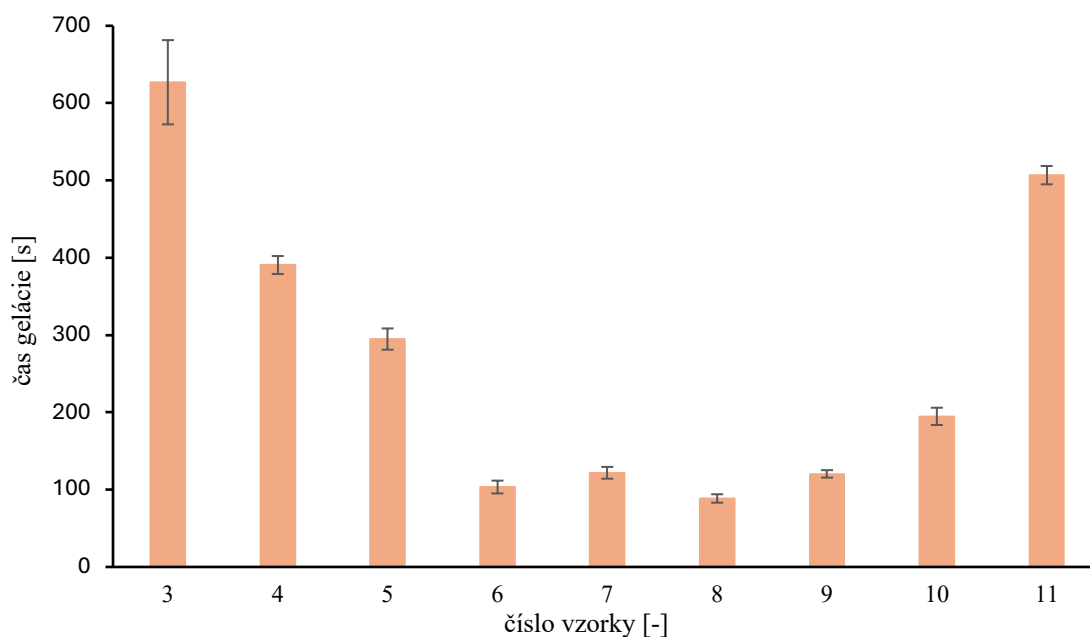
Vzorky čistého PEDOT:PSS (vzorka 11) vytvorili štruktúru gélu za (507 ± 12) s, čistý PEDOT:DBSA (vzorka 1) nie je možné bližšie určiť, pre porovnanie vzoriek uvažujeme ako čas gelácie 3 dni. Rozdiel v týchto dvoch materiáloch je veľmi výrazný. Najnižší nameraný čas bol (89 ± 5) s pre vzorku 7. Najvyšší čas ktorý bolo možné stanoviť bol nameraný pre vzorku 3, a to až (630 ± 50) s, čo je sedemkrát dlhšie. Dáta nevykazujú žiadny lineárny trend, ktorý by súhlasil s porovnaním čistých materiálov.

Medzi kompozitmi navzájom sú najnižšie časy namerané pre pomery, kde je $>50\%$ PEDOT:PSS a zároveň $>10\%$ PEDOT:DBSA, okolo 100 s. Tento jav je možné vysvetliť zvyšujúcou sa koncentráciou DBSA v objeme vzorky, ktorá spôsobuje vyššiu iónovú silu roztoku a tým rýchlejšie a účinnejšie odhalenie a usporiadanie PEDOT a PSS reťazcov do hydrogélovej štruktúry. Zároveň je v objeme vysoká koncentrácia PSS reťazcov, ktoré sa usporadúvajú a zvyšujú tak rýchlosť gelácie.

Pri vzorkách 3–5 pozorujeme naopak vyššie časy gelácie ako pri vzorkách 6–10. Aj napriek tomu, že DBSA zvyšuje iónovú silu roztoku a teda vytvorenie gélu resp. usporiadanie PEDOT reťazcov by malo byť rýchle, jeho vysoká koncentrácia v objeme spôsobuje, že vysoký čas gelácie čistého PEDOT:DBSA a znížená koncentrácia PSS reťazcov sa začína badateľne prejavovať a zvyšovať tak čas tvorby gélu. Pre vzorku č. 2 natoľko, že nebolo jednoznačne možné určiť dĺžku tvorby pevného materiálu.

Tabuľka 2: tabuľka zobrazujúca čas, za ktorý sa vytvoril gél v celom objeme vzorky v sekundách a stanovené množstvo sušiny v hmotnostných % pre jednotlivé vzorky

číslo vzorky [-]	obsah sušiny [hm.%]	čas gelácie [s]
1	10,0 ± 0,7	-
2	6,5 ± 0,3	-
3	6,9 ± 0,2	630 ± 50
4	6,7 ± 0,2	391 ± 12
5	6,7 ± 0,3	295 ± 14
6	7,0 ± 0,5	103 ± 8
7	7,0 ± 0,4	122 ± 8
8	6,5 ± 0,3	89 ± 5
9	6,4 ± 0,2	120 ± 5
10	6,2 ± 0,2	195 ± 11
11	6,1 ± 0,2	507 ± 12



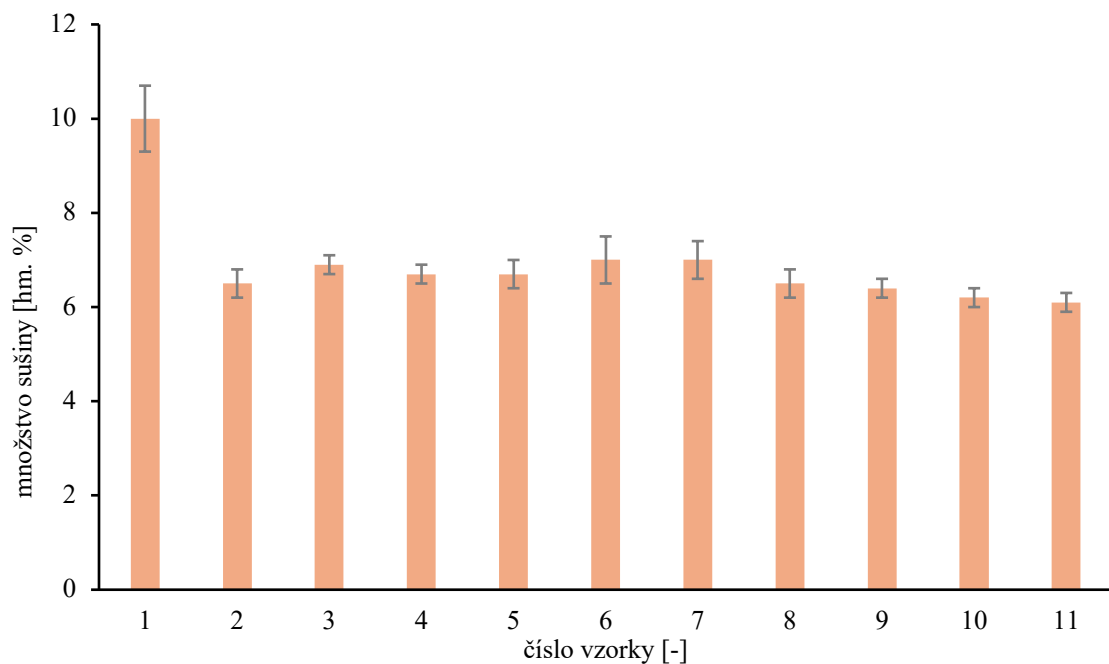
Obrázok 17: Graf 2: stĺpcový graf zobrazujúci čas gelácie v sekundách pre vzorky 3 až 11, pre vzorky 1 a 2 čas nebol sledovaný

Tabuľka 2 zobrazuje priemerný čas gelácie jednotlivých vzoriek, Graf č. 3 (Obrázok 18) tieto hodnoty zobrazuje graficky.

Pre čisté materiály boli vypočítané množstvá sušiny na (10±0,7) % pre čistý PEDOT:DBSA (vzorka 1) a (6,1 ± 0,2) % pre čistý PEDOT:PSS (vzorka 11). Tieto hodnoty zároveň predstavujú maximálnu a minimálnu stanovenú hodnotu. Všetky vzorky majú približne rovnaké množstvo sušiny, v rozmedzí 6–7 % okrem vzorky

1. Tá má výrazne vyššie množstvo sušiny oproti ostatným vzorkám. Tento výkyv je spôsobený odstredení a odsatím disperzného prostredia z gélu pred vysušením. Väčšie množstvo sušiny poukazuje na hustejšiu vnútornú štruktúru gélu, ktorá bola spôsobená stlačením mikrogélov a vytvorením hustého kompaktného gélu.

Vzorka 2 má naopak len $(6,5 \pm 0,3)$ % sušiny, čo je o 4,5 % menej, tento rozdiel je zapríčinený vysokým obsahom PEDOT:DBSA, ktorý nebol centrifugovaný. Mikrogély, ktoré vytvára PEDOT:DBSA sú poprepávané minimálnym množstvom dlhých PEDOT:PSS reťazcov, a preto je vnútorná štruktúra pomerne riedka. Táto redšia štruktúra má väčší priestor pre zadržiavanie vody. Vzorky 3–7 majú približne rovnaké množstvo sušiny, okolo 7 %. Toto množstvo následne pri vzorkách 8–11 lineárne mierne klesá až k $(6,1 \pm 0,2)$ % pre vzorku 11, čo koreluje s nižšou hustotou siete bez mikrogélov a skôr vláknitým prepojením smerom k zvyšujúcemu sa množstvu PEDOT:PSS v objeme.



Obrázok 18: Graf 3: stĺpcový graf zobrazujúci množstvo sušiny v hmotnostných percentách pre jednotlivé vzorky

6.4.2. Stanovenie miery rehydratácie

Bola stanovená hmotnosť vody, ktorou bol xerogél schopný napučať späť do svojej podoby. Následne sa stanovilo koľkým percentám z pôvodného množstva vody v štruktúre čerstvo pripraveného hydrogélu odpovedá táto hmotnosť vody využitá na rehydratáciu. Toto číslo určuje schopnosť vysušeného gélu obnoviť svoju hydrogélóvu štruktúru a natiahnuť vodu naspäť. Meranie prebehlo dvoma spôsobmi, bezkontaktné a kontaktné. Dáta získané pri tomto meraní sú zapísané v tabuľke (*Tabuľka 3*) a v grafe 6 (*Obrázok 19*). Väčšie odchýlky sú spôsobené charakterom experimentu, keďže ide o manuálne odstraňovanie kondenzátu/prebytočnej vody zo vzorky, ktorá má malý objem a zároveň mieru rehydratácie ovplyvňuje aj povrchová štruktúra, ktorá závisí od tvaru a spôsobu vysušenia vo vialke.

Pri bezkontaktnnej metóde bola maximálna hodnota rehydratácie pri vzorke č. 6 až $(13,2 \pm 4,7) \%$, čo naznačuje ideálny pomer medzi pórovitosťou a štruktúrnou pevnosťou pre difúziu vody z atmosféry. Najnižšie hodnoty rehydratácie vykazovala vzorka 2, kde bola táto hodnota stanovená na $(4,7 \pm 0,6) \%$ čo je takmer trikrát menej ako najvyššia hodnota. Taktiež pri vzorke 9 bolo nameraných len $(6,7 \pm 0,9) \%$. Tieto nižšie hodnoty môžu naznačovať, že niektoré pomery týchto dvoch látok vytvárajú povrchovú morfológiu nepriaznivú pre prijímanie vody z atmosféry, voda je difundovaná pomalšie – štruktúra je menej priepustná. Vzorky 1 a 11 (čisté materiály) vykazovali len priemernú mieru rehydratácie. Pre čistý PEDOT:PSS bola stanovená na $(8,7 \pm 1,5) \%$ a pre čistý PEDOT:DBSA na $(10,1 \pm 1,5) \%$.

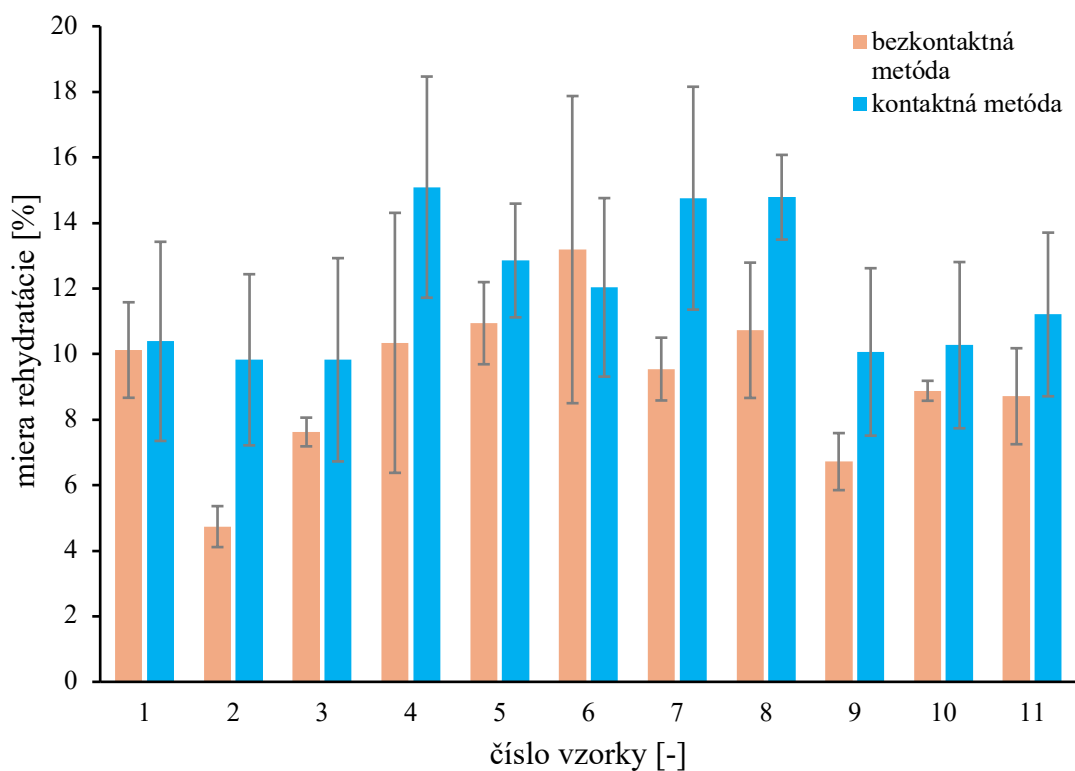
Pri kontaktnnej metóde boli namerané o niečo vyššie hodnoty ako pri bezkontaktnnej metóde, čo bolo predpokladané z dôvodu väčšieho kontaktného povrchu. Pri tomto meraní taktiež nebol zaznamenaný žiadny lineárny trend. Najvyššiu mieru rehydratácie vykazuje vzorka 4, až $(15,1 \pm 3,4) \%$. Pre vzorky 7 a 8 boli taktiež zaznamenané vyššie hodnoty – $14,8 \%$ pre obe. Vzorky čistých materiálov PEDOT:PSS bol schopný obnoviť svoju štruktúru len na $(10,1 \pm 1,5) \%$ a čistý PEDOT:DBSA len na $(10,4 \pm 3,0) \%$.

Čistý PEDOT:PSS má v oboch prípadoch nižšiu schopnosť obnovovať svoju štruktúru ako čistý PEDOT:DBSA. Pri kompozitoch nie je pozorovaný jasný trend ani v jednej metóde, to poukazuje na fakt, že zvyšovanie obj. % jednej zo zložiek nezodpovedá za vhodnosť štruktúry pre rehydratáciu a pri jednotlivých pomeroch sa tvoria rôzne mikroštruktúry, ktoré sú rôzne vhodné pre difúziu vody.

Zároveň sa dá pri oboch metódach pozorovať, že samostatné zložky kompozitu vytvárajú menej vhodnú štruktúru ako ich zmes. Náhodné rozloženie hodnôt pre jednotlivé pomery skúmaných kompozitov je spôsobené najmä tvorenými mikroštruktúrami a inými premennými ako je spôsob vysušenia a tvar vzorky.

Tabuľka 3: tabuľka vypočítaných percentuálnych hodnôt predstavujúcich mieru rehydratácie pre bezkontaktnú a pre kontaktnú metódu

	bezkontaktná metóda	kontaktná metóda
č. vzorky [-]	miera rehydratácie [%]	miera rehydratácie [%]
1	10,1 ± 1,5	10,4 ± 3,0
2	4,7 ± 0,6	9,8 ± 2,6
3	7,6 ± 0,4	9,8 ± 3,1
4	10,3 ± 4,0	15,1 ± 3,4
5	10,9 ± 1,3	12,9 ± 1,7
6	13,2 ± 4,7	12,0 ± 2,7
7	9,5 ± 1,0	14,8 ± 3,4
8	10,7 ± 2,1	14,8 ± 1,3
9	6,7 ± 0,9	10,1 ± 2,6
10	8,9 ± 0,3	10,3 ± 2,5
11	8,7 ± 1,5	11,2 ± 2,5



Obrázok 19: Graf 6: stĺpcový diagram zobrazujúci mieru rehydratácie jednotlivých vzoriek pre bezkontaktnú a kontaktnú metódu

6.4.3. Skenovacia elektrónová mikroskopia

Skenovacím elektrónovým mikroskopom boli zhotovené obrázky 19–29, na obrázkoch detailne vidno morfológiu a topológiu jednotlivých pripravených hydrogélů.

Obrázok 30 zobrazuje vzorku 11 (100% PEDOT:PSS) stavba tohoto gélu je vláknitá s pomerne hladkým povrchom a veľkými dutinami. Hydrogélóvá matrica je na pohľad redšia oproti ostatným, povrch je málo členený. Pri vzorke 1 (*Obrázok 20*) je naopak stavba gélu nespojitá, veľmi pórovitá s malými dutinami, podobná špongii. Mikrogély sú stlačené na sebe, čo spôsobuje hustú, takmer až vrstevnatú štruktúru.

Vzorka 10 (*Obrázok 29*) je oproti vzorke 11 (*Obrázok 30*) na pohľad hustejšia a hutnejšia s menšími dutinami. Povrch tejto vzorky je hladký s občasým vrásnením a štruktúrne pripomína ploché vlákna. Naopak vzorka 9 (*Obrázok 28*) má opäť väčšie množstvo veľkých dutín a štruktúr pripomínajúcich skôr okrúhle vlákna, no jej povrch je značne členitejší a nerovnomernejší, rovnako ako tomu je aj pri vzorke 8 (*Obrázok 27*).

Tento trend zväčšujúcej sa členitosti povrchu, drsnejšej morfológie a zároveň znižujúcich sa prepojení pripomínajúcich vlákna môžeme pozorovať so stúpajúcim množstvom PEDOT:DBSA. V štruktúre vzoriek 5 (*Obrázok 24*), 6 (*Obrázok 25*) a 7 (*Obrázok 26*) sa prejavujú vlastnosti aj PEDOT:PSS, aj PEDOT:DBSA približne rovnako. Prítomnosť PEDOT:PSS zapríčinila veľké dutiny a koherentnú stavbu zatiaľ čo prítomnosť PEDOT:DBSA spôsobila nerovnomerný výrazne drsne členitý povrch a množstvo pórov.

Na vzorke 2 (*Obrázok 21*) nevidieť takmer žiadne alebo len minimálne prepojenia medzi drsnými šupinami, ktoré majú medzi sebou hlboké póry a malé dutiny. Prechod medzi vzorkami 3 (*Obrázok 22*), 2 (*Obrázok 21*) a 1 (*Obrázok 20*) je veľmi plynulý, všetky majú špongiovitú štruktúru a pripomínajú čistý PEDOT:DBSA.

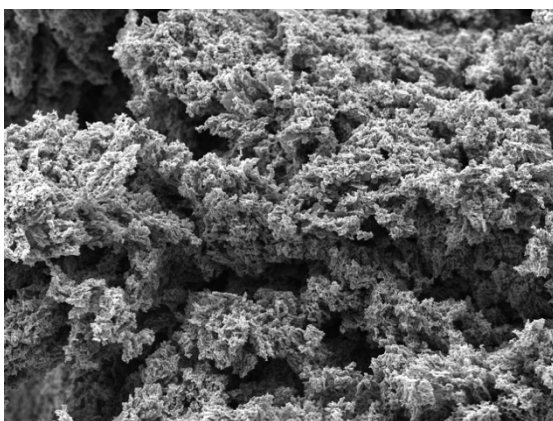
Jasný prechod do drsnejšej morfológie smerom k zvyšujúcemu sa percentu PEDOT:DBSA nie je pozorovaný na vzorke 4 (*Obrázok 23*). Povrch tejto vzorky je síce vrásnitý a v jej štruktúre sa nachádzajú póry a dutiny, ale nevykazuje rovnakú drsnosť ako ostatné vzorky s vyšším pomerom tohoto materiálu.

Pri vzorkách s vyšším obsahom PEDOT:PSS, je povrch hladký takmer bez pórov. Táto štruktúra môže obmedzovať prienik iónov cez objem hydrogélů. Nedostatočne diferencovaný povrch môže viesť k slabšej schopnosti adhézie a mechanického zakotvenia buniek, čo môže znížiť ich schopnosť rásť na tomto povrchu. V bioelektronických zariadeniach táto vlastnosť nie je žiadúca, zariadenia musia byť

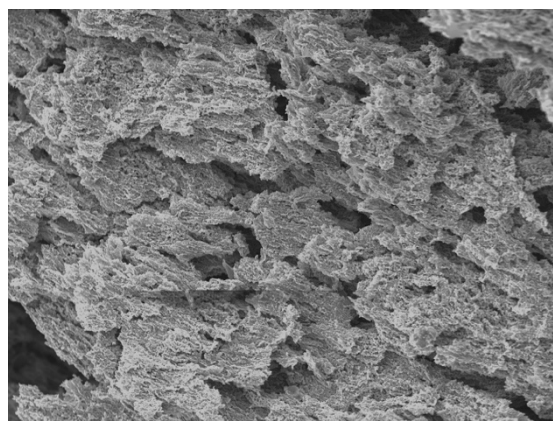
biokompatibilné, čo zahŕňa aj správny rast a adhéziu buniek na povrch týchto zariadení [109].

Naopak vzorky v vyššom obsahu PEDOT:DBSA majú veľké dobre prepojené hlboké póry, ktoré sú maximálne otvorené pre difúziu iónov a môžu podporiť bunkovú adhéziu a rast, a teda aj zvýšiť prijatie zariadenia organizmom. Problémom týchto štruktúr môže byť, že hydrogél najmä na povrchu môže byť veľmi krehký a odtrhávať sa pri akejkoľvek mechanickej námahe, to môže viesť k zápalovým reakciám organizmu.

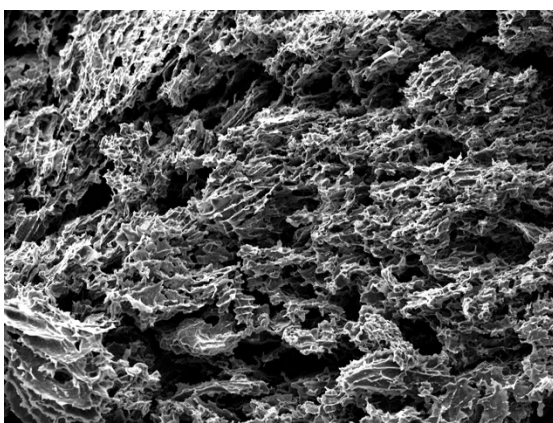
Kompozity so strednými pomermi oboch čistých materiálov majú dostatočne poréznu a otvorenú štruktúru, ale zároveň kompaktné oblasti, ktoré môžu zabezpečiť, že sa materiál nebude rozpadat'. Tieto kompozity nevytvárajú ani jeden z extrémov morfológie a topológie, nie sú homogénne ani príliš náchylné na rozpadanie. Preto sa zdajú ako najvhodnejšie pomery pre využitie v implantovateľnej bioelektronike.



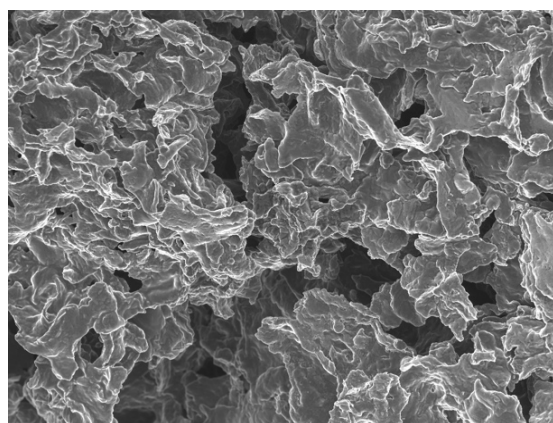
Obrázok 20: vzorka 1, hydrogél tvorený 100 % PEDOT:DBSA, zväčšené 500x



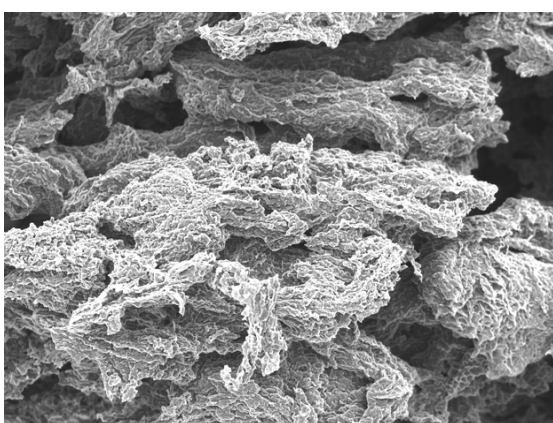
Obrázok 21: vzorka 2, hydrogél tvorený 90 % PEDOT:DBSA k 10 % PEDOT:PSS, zväčšené 500x



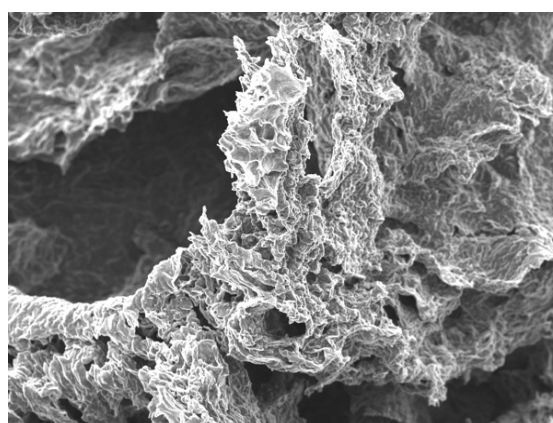
Obrázok 22: vzorka 3, hydrogél tvorený 80 % PEDOT:DBSA k 20 % PEDOT:PSS, zväčšené 500x



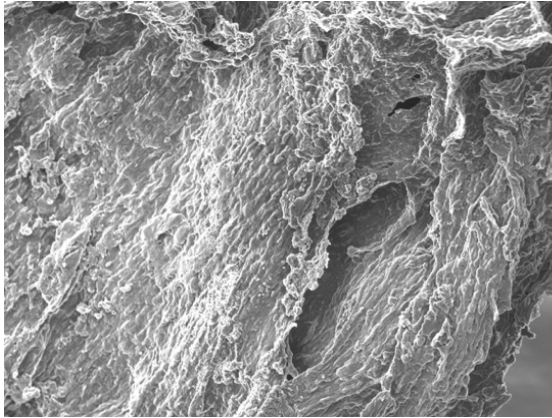
Obrázok 23: vzorka 4, hydrogél tvorený 70 % PEDOT:DBSA k 30 % PEDOT:PSS, zväčšené 500x



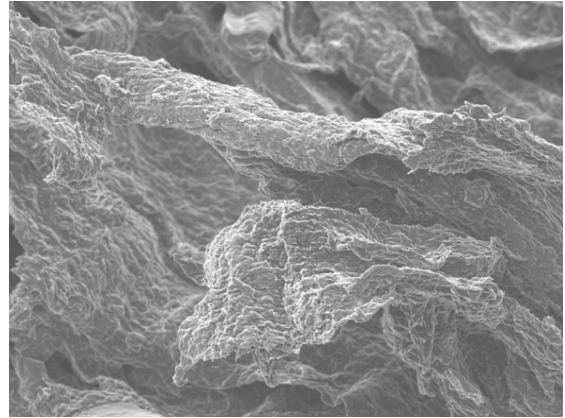
Obrázok 24: vzorka 5, hydrogél tvorený 60 % PEDOT:DBSA k 40% PEDOT:PSS, zväčšené 500x



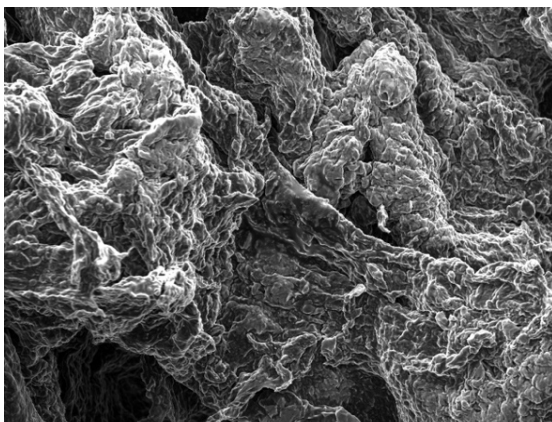
Obrázok 25: vzorka 6, hydrogél tvorený 50 % PEDOT:DBSA k 50% PEDOT:PSS, zväčšené 500x



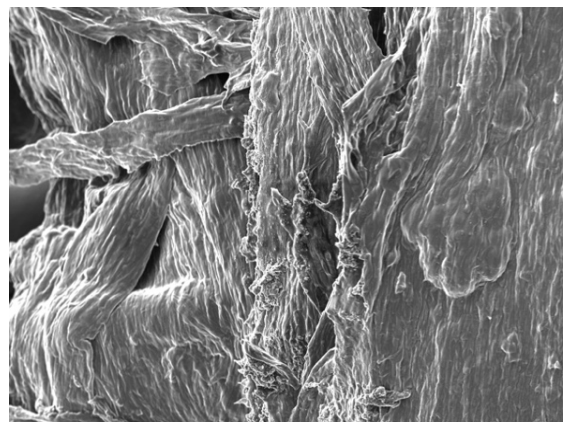
*Obrázok 26: vzorka 7, hydrogél tvorený
40 % PEDOT:DBSA k 60% PEDOT:PSS,
zväčšené 500x*



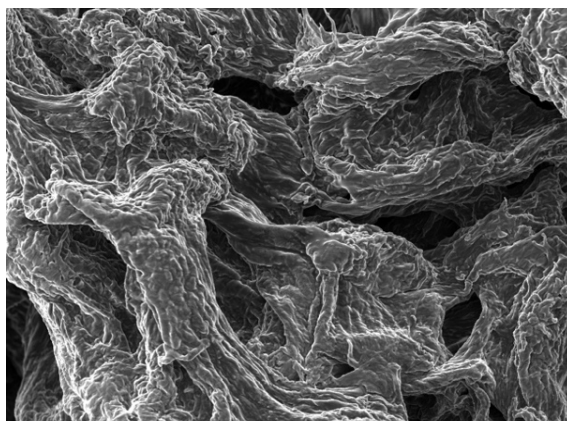
*Obrázok 27: vzorka 8, hydrogél tvorený
30 % PEDOT:DBSA k 70% PEDOT:PSS,
zväčšené 500x*



*Obrázok 28: vzorka 9, hydrogél tvorený
20 % PEDOT:DBSA k 80% PEDOT:PSS,
zväčšené 500x*



*Obrázok 29: vzorka 10, hydrogél tvorený
10 % PEDOT:DBSA k 90% PEDOT:PSS,
zväčšené 500x*



*Obrázok 30: vzorka 11, hydrogél tvorený
100% PEDOT:PSS, zväčšené 500x*

6.4.4. Reologické merania

V tejto kapitole budú zhrnuté dáta z reologických meraní pre elastický aj Youngov modul.

Elastický (pamäťový) modul

Vypočítané hodnoty pamäťového modulu (G') pre jednotlivé vzorky obsahuje *Tabuľka 4* a zároveň zaznamenané v grafe 4 (*Obrázok 31*).

Výsledky ukazujú, že so zvyšujúcim sa obj. % PEDOT:PSS v objeme hydrogélú sa lineárne zvyšuje elastický modul (mechanické vlastnosti v šmyku) a viskoelastický gél sa správa viac ako pevná elastická hmota. Tento trend sa nevzťahuje na čisté materiály, ale potvrdzuje ich porovnanie. Pre vzorku 1 bola nameraná hodnota elastického modulu (155 ± 12) Pa a pre vzorku 11 až (395 ± 3) Pa. To znamená, že hodnota elastického modulu čistého PEDOT:PSS je viac ako dvojnásobok v porovnaní s čistým PEDOT:DBSA.

Pre kompozity bol tento rozdiel oveľa výraznejší, pre vzorku 10 bol modul stanovený na (473 ± 11) Pa a pre vzorku 2 zase (33 ± 1) Pa, čo je viac ako stokrát menšia hodnota. Pre vzorku 6, ktorá obsahuje rovnaký pomer oboch materiálov bola vypočítaná hodnota (197 ± 8) Pa, čo približne zodpovedá priemernej hodnote medzi vzorkami 1 a 11, ale aj 2 a 10.

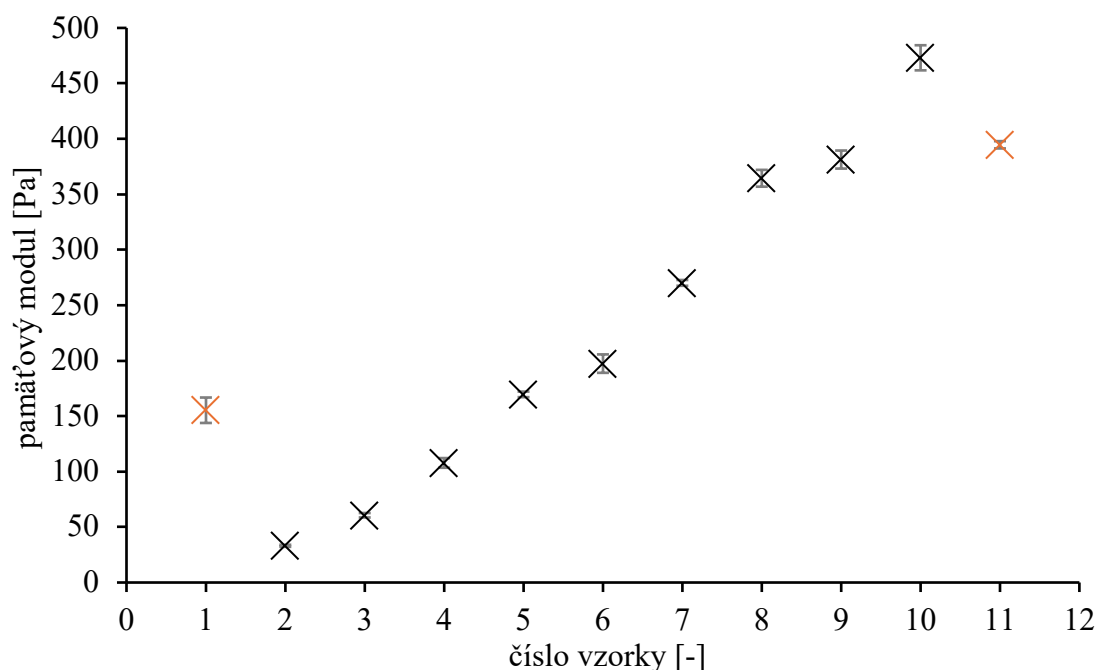
Pre vzorku 1 bola vypočítaná hodnota modulu vyššia približne o 100 Pa v porovnaní so vzorkou 2. Táto nezrovnalosť s jasným trendom pri ostatných vzorkách je spôsobená centrifugáciou, ktorou došlo k mechanickému stlačeniu mikrogélov a tým zvýšeniu jeho pevnosti z dôvodu zvýšenia hustoty štruktúry. Pri vzorke 2 centrifugácia nebola nutná, keďže gél po príprave bol veľmi krehký, ale kompaktný. Prítomnosť malého množstva PSS reťazcov sa prejavila v kompaktnosti pripraveného hydrogélú, ale zároveň prevaha PEDOT:DBSA bez centrifugácie spôsobila množstvo mikrogélov s minimom fyzických prepojení a tým nízky elastický modul.

Vzorka 11 taktiež nezapadá do trendu, tá vykazovala naopak približne o 100 Pa nižší elastický modul ako vzorka 10. Tento nárast mechanickej odolnosti sa dá vysvetliť zvýšením koncentrácie DBSA v objeme gélu. Z literatúry je známe, že koncentrácia DBSA, ktoré bolo používané ako sieťovacie činidlo a sekundárny dopant pre všetky vzorky, ovplyvňuje mechanické vlastnosti pripravených gélov tak, že so zvyšujúcou sa koncentráciou stúpajú aj mechanické vlastnosti [121].

Požiadavky na konkrétne aplikácie vyžadujú rôznu elasticitu a tuhosť materiálu. Tento lineárny trend však ukazuje, že optimálne elastické moduly pre konkrétne využitie je možné dosiahnuť zmenou pomeru a jeho prispôbením. Pre využitie v bioelektronických aplikáciách, kde je potrebné aby boli pamäťové moduly dostatočne nízke sú kompatibilné všetky materiály. Materiály s vyšším obsahom PEDOT:DBSA môžu byť náchylnejšie k strate vlastností a ničeniu štruktúry mechanickou námahou, kvôli príliš nízkym pamäťovým modulom.

Tabuľka 4: namerané hodnoty elastického (pamäťového) modulu pre jednotlivé percentuálne obsahy PEDOT:PSS vo vzorke kompozitného hydrogél s odchýlkou merania

číslo vzorky [-]	G' [Pa]
1	155 ± 12
2	33 ± 1
3	61 ± 2
4	108 ± 4
5	170 ± 3
6	197 ± 8
7	270 ± 3
8	364 ± 8
9	381 ± 8
10	473 ± 11
11	395 ± 3



Obrázok 31: Graf 4: grafická závislosť zobrazujúca zistené pamäťové moduly v Pa pre jednotlivé vzorky, čierne body predstavujú vzorky, ktoré vykazujú lineárny trend, oranžové vzorky, ktoré do trendu nezapadajú (čisté materiály PEDOT:DBSA a PEDOT:PSS)

Youngov modul

Stanovený modul pružnosti v ťahu (Youngov modul - E) pre jednotlivé vzorky zobrazuje grafická závislosť tohoto modulu na čísle vzorky v grafe 5 (*Obrázok 32*) a hodnoty tohoto modulu sú zapísané v tabuľke (*Tabuľka 5*).

Z grafu je jasne vidieť trend zvyšujúcej sa hodnoty modulu spolu so zvyšujúcim sa obsahom PEDOT:PSS rovnako ako to bolo aj pri elastickom module. Trend rastúceho Youngovho modulu taktiež potvrdzuje porovnanie čistých materiálov. Pre čistý PEDOT:DBSA bola nameraná hodnota ($3\,200 \pm 300$) Pa a pre čistý PEDOT:PSS hodnota ($6\,000 \pm 300$) Pa, Youngov modul 100% PEDOT:PSS je len necelých dvakrát väčší. Všetky tieto namerané moduly medzi sebou nemajú až tak výrazné rozdiely ako boli pri elastickom module. Najnižšia hodnota bola nameraná pre vzorku 2, a to ($1\,880 \pm 140$) Pa, najvyššia hodnota, ktorá je len ($6\,000 \pm 300$) Pa, takže niečo cez trikrát väčšia bola nameraná pre vzorku 11.

Vzorka 1, ktorá nezapadá do trendu bola pred samotným meraním centrifugovaná, čo spôsobilo jej hustejšiu štruktúru a vyššie mechanické vlastnosti, teda jej vysoká tuhosť nie je spôsobená štruktúrou a prepojeniami, ale technológiou spracovania.

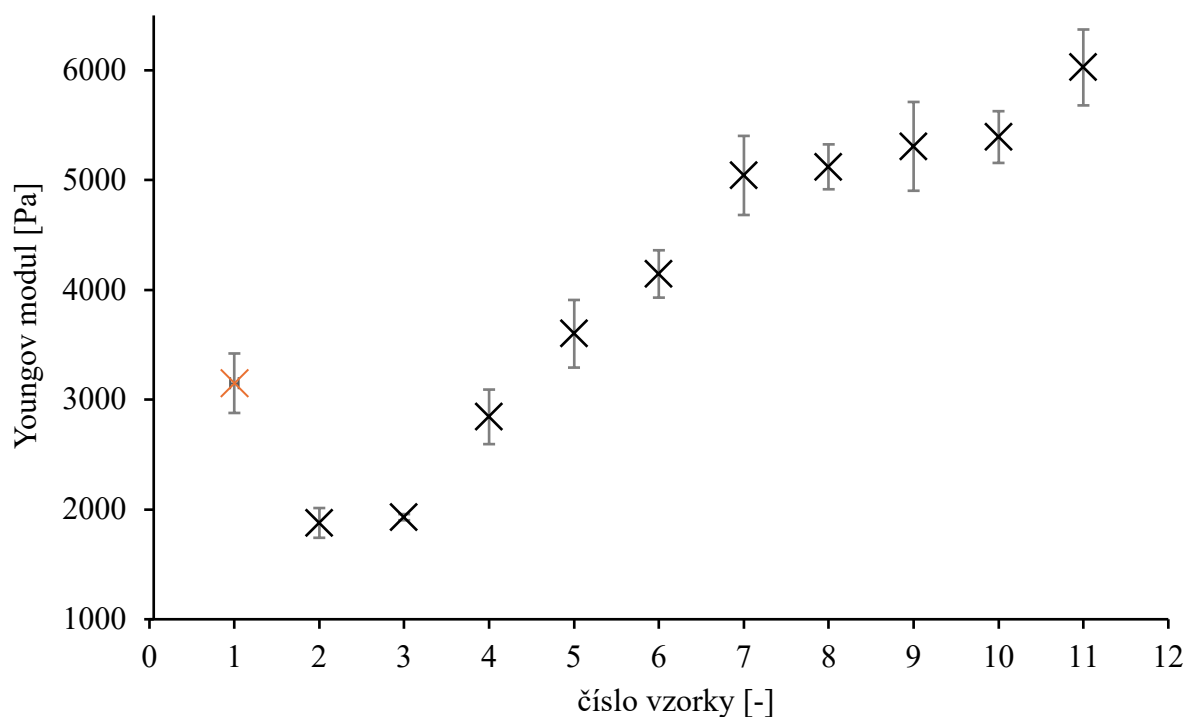
Hodnoty modulu rastú takmer lineárne až po vzorku 7, kde sa rast spomalí. Tento jav môže byť vysvetlený väčším pomerom PEDOT:PSS v objeme vzorky pričom sa vnútorná štruktúra začína skôr podobať na vlákniť ako je popísané v kapitole 6.4.2 a jasne viditeľné na snímkach týchto vzoriek z elektrónového mikroskopu (*Obrázok 26–Obrázok 29*). Tieto vlákna sú pravdepodobne odolnejšie voči tlaku a ťahu a množstvo PEDOT:DBSA nespôsobí markantný rozdiel v Youngovom module.

Výsledky potvrdzujú, že PEDOT:PSS má pozitívny vplyv na tuhosť materiálu a PEDOT:DBSA bez mechanickej úpravy po príprave má tendenciu materiál zmäkčovať. Tento poznatok je dôležitý pre optimalizáciu a prispôbovanie materiálov v závislosti na požadovanej tuhosti a flexibilitě pri ťahu alebo tlaku. Z hľadiska využitia v bioelektronických aplikáciách, kde je snaha dosiahnuť Youngov modul v jednotkách až desiatkach kPa sú kompatibilné všetky materiály. Vyššie pomery PEDOT:PSS sú vďaka svojej pevnosti vhodné napríklad pre trvalo implantované elektródy, kde je vhodná vyššia mechanická odolnosť. Stredné pomery dosahujú hodnôt, ktoré sú vhodné pre integráciu do mäkkých tkanív, vďaka ich pevnosti a zároveň dostatočnej mäkkosti na snímanie pohybov a nepoškodzovanie okolitého prostredia. Pri vzorkách s väčším množstvom PEDOT:DBSA sú dosahované hodnoty nízke, takže by materiál

mohol byť vhodný pre použitie v mäkkých tkanivách ako sú napríklad intraneurálne sondy.

Tabuľka 5: vypočítané hodnoty Youngovho modulu pre jednotlivé percentuálne obsahy PEDOT:PSS vo vzorke kompozitného hydrogélu s odchýlkou merania

číslo vzorky [-]	E [Pa]
1	3 200 ± 300
2	1 880 ± 140
3	1 930 ± 30
4	2 800 ± 200
5	3 600 ± 300
6	4 100 ± 200
7	5 000 ± 400
8	5 120 ± 200
9	5 300 ± 400
10	5 400 ± 200
11	6 000 ± 300



Obrázok 32: Graf 5: grafická závislosť Youngovho modulu na vzorke, čierne body predstavujú materiály zapadajúce do trendu rastúceho modulu, oranžový bod do trendu nezapadá a zároveň zobrazuje čistý PEDOT:DBSA

6.4.5. Elektrické vlastnosti

Obrázok 33 zobrazuje graf závislosti vypočítanej mernej elektrickej vodivosti z impedančnej spektroskopie na frekvencii pre rôzne pomery materiálov PEDOT:DBSA a PEDOT:PSS v hydrogélloch. Pre prehľadnosť nie sú v grafe zahrnuté všetky vzorky, len vybrané pomery popisujúce trend medzi materiálmi. Tabuľka 5 zobrazuje hodnoty namerané pri 1 Hz a 1 000 000 Hz.

Najvyššiu vodivosť dosahuje vzorka 3, až $34,5 \text{ S.m}^{-1}$ pri vyšších frekvenciách, pri nižších sa jej vodivosť pohybuje okolo 10 S.m^{-1} . Vzorka 1 dosahuje svoje maximum taktiež pri $30,9 \text{ S.m}^{-1}$, ale jej vodivosť je takmer konštantná v celom frekvenčnom rozsahu. Svoje minimum dosahuje pri veľmi nízkych frekvenciách. Zatiaľ čo vzorka 11 má najnižšiu mernú elektrickú vodivosť v rozmedzí $0,3\text{--}1,8 \text{ S.m}^{-1}$, ktorá rastie v smere zvyšujúcej sa frekvencie. Čistý PEDOT:DBSA (vzorka 1) je teda tridsaťkrát vodivejšia pri vyšších frekvenciách a stokrát vodivejšia pri nízkych frekvenciách. V grafe môžeme pozorovať jasný trend znižujúcej sa vodivosti pri celom frekvenčnom rozsahu s narastajúcim obj. % PEDOT:PSS vo vzorke, čo vypovedá o lepších vodivých vlastnostiach materiálu PEDOT:DBSA a veľkom vplyve jeho vlastností na vodivosť vzorky.

Najnižšiu vodivosť vzorky 100% PEDOT:PSS môžeme pripisovať jeho tendencii zhlukovať sa do micelárnych štruktúr, kde je jadro bohaté na kratšie PEDOT reťazce obalené v dlhých PSS reťazcoch [57; 115], keďže vodivý charakter má primárne PEDOT, PSS reťazce môžu predstavovať bariéru pri prechode prenášačov náboja pretože zabráňujú ich rovnomernému prenikaniu do celého objemu hydrogélu, a tým efektívne znižujú prepojenie vodivých dráh a kanálov, môžu pôsobiť až izolačne.

Tvar všetkých kriviek má približne rovnaký priebeh, pri nižších frekvenciách sú rozdiely medzi vzorkami značne väčšie ako pri vyšších frekvenciách. Pri vyšších frekvenciách dochádza k vyrovnaniu rozdielov vo vodivosti medzi vzorkami, všetky sa pohybujú v rozmedzí $10,3\text{--}14,7 \text{ S. m}^{-1}$. Ióny a pomalé dipóly nestihnú reagovať na zmenu poľa a prejavuje sa dielektrické správanie samotného materiálu. Na zmenu reagujú najmä elektróny, mikroskopické dipóly alebo deformácie π elektrónových oblakov v konjugovanom systéme. Takže všetky vzorky sú vodivejšie, keď je prenos náboja uskutočňovaný elektrónmi.

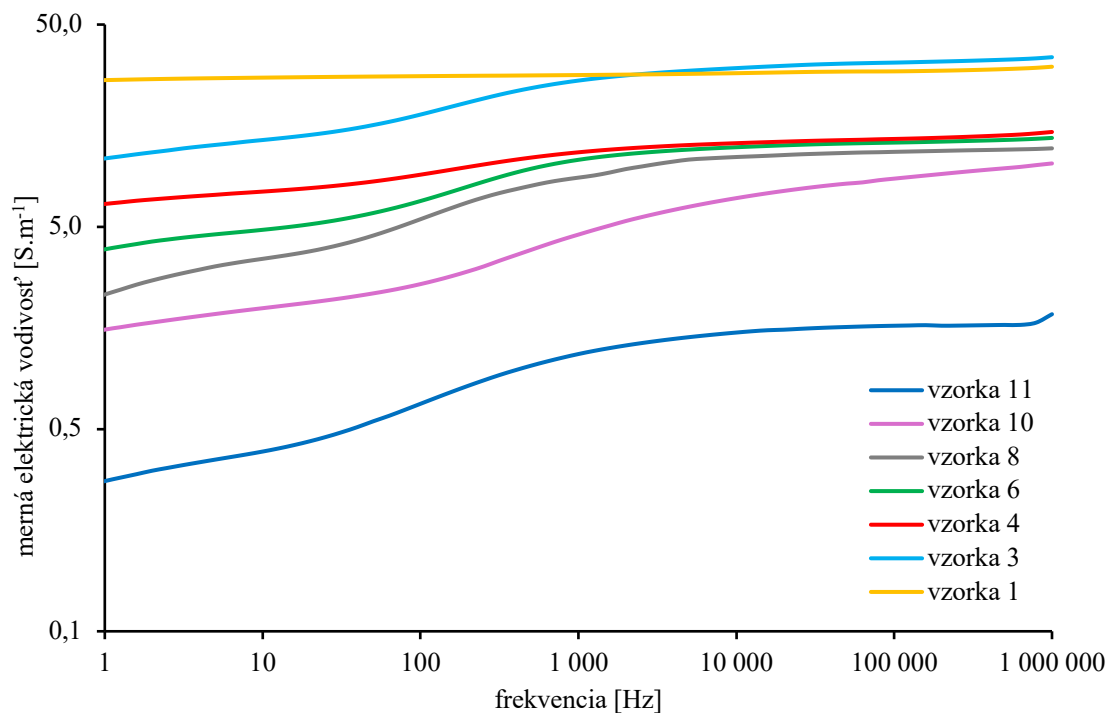
Pri nižších frekvenciách sú pozorované najväčšie rozdiely vo vodivosti, to môže byť spôsobené taktiež týmito vyššie popisovanými micelárnymi štruktúrami

a dostatočným časom na akumuláciu náboja v PSS obaloch pri nízkej frekvencii. To má za následok zníženie vodivosti, ktorá dramaticky klesá spolu so zvyšujúcim sa obsahom PEDOT:PSS. Taktiež pre prenos náboja pri nižších frekvenciách sú dôležité kanály tvorené rovinným π - π skladaním aromatických jadier PEDOT a reťazce PSS môžu značne zaberat' miesto v týchto kanáloch a znižovat' prenos náboja [133]. Tento jav nie je sledovaný pri 100% PEDOT:DBSA, pretože v ňom nie sú prítomné reťazce PSS a vodivé dráhy a kanály majú väčšie prepojenie.

Štúdie *in vivo* vodivosti biologického tkaniva pre oblasť kolena hovoria, že vodivosť periférnych nervov, chrupiek a svalov v tejto oblasti je okolo $3 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ [134]. Iná štúdia zase hovorí o vodivosti ľudských nervov v rozmedzí $0,08 - 1,3 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ [135]. Všetky vzorky kompozitov vykazovali dostatočnú až niekoľkonásobne vyššiu vodivosť, čo z týchto materiálov robí vhodné pre využitie v bioelektronických zariadeniach.

Tabuľka 5: tabuľka mernej vodivosti vybraných vzoriek pri frekvenciách 1 Hz a 1 000 000 Hz

vzorka	merná el. vodivosť [$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$]						
	1	3	4	6	8	10	11
1 Hz	26,6	10,9	6,5	3,9	2,3	1,6	0,3
1 000 000 Hz	30,9	34,5	14,7	13,8	12,2	10,3	1,8



Obrázok 33: Graf 7: závislosť mernej elektrickej vodivosti v $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ na frekvencii v Hz pre vybrané vzorky z dôvodu prehľadnosti grafu. Obe osi sú v logaritmickej meradle.

7. ZÁVER

Táto bakalárska práca sa venuje príprave a charakterizácii nového kompozitného hydrogélového materiálu pre využitie v bioelektronike. Cieľom bolo získať a charakterizovať nový typ vodivého hydrogél na báze polymérov PEDOT:PSS a PEDOT:DBSA s vylepšenými vlastnosťami a zhodnotiť optimálny pomer týchto látok pre použitie v bioelektronike. Kompozitné hydrogély v tejto práci boli skúmané ako alternatíva k tenkým vrstvám vodivých polymérov, ktoré často vykazujú nekompatibilitu niektorej vlastnosti s biologickým prostredím.

Pripravených bolo 11 vzoriek od 100% PEDOT:DBSA až po 100% PEDOT:PSS. Percentuálny pomer oboch materiálov v každej, po sebe nasledujúcej vzorke, sa menil o 10%. Charakterizované boli pomocou reologických meraní v šmyku a ťahu, schopnosti obnoviť svoju štruktúru, množstva sušiny a impedančnej spektroskopie z ktorej bola stanovená merná vodivosť.

Vzorkám bol pri príprave meraný čas za ktorý sa vytvorila gélová štruktúra v celom objeme. Najkratšie trvalo vytvorenie gélu vo vzorkách s pomerom 30:70 PEDOT:DBSA ku PEDOT:PSS, krátke intervaly medzi prípravou vzorky a vytvorením gélu vykazovali taktiež vzorky 50:50, 40:60 a 20:70 (vždy PEDOT:DBSA ku PEDOT:PSS). Na rýchlosť gelácie má podľa výsledkov vplyv iónová sila roztoku, zároveň aj koncentrácia PEDOT:PSS v objeme vzorky.

Pre komplexné charakterizovanie materiálov bolo pre každý vypočítané množstvo sušiny, najvyššie bolo z dôvodu centrifugácie a zhustenia štruktúry vypočítané pre vzorku 100% PEDOT:DBSA, a to $(10 \pm 0,7) \%$. Najnižšie zase pre 100% PEDOT:PSS $(6,1 \pm 0,2) \%$. Ostatné vzorky obsahovali okolo 7 % sušiny.

Rehydratáciou bola určená schopnosť vysušeného gélu obnoviť svoju štruktúru, všeobecne schopnosť rehydratácie všetkých materiálov sa pohybuje približne okolo 10 – 15% pre kontaktnú metódu a 9–13 % pre bezkontaktnú. Najvyššiu schopnosť pri bezkontaktnnej metóde vykazovala vzorka s 50% obsahom oboch polymérov až $(13,2 \pm 4,7) \%$. Pri kontaktnej metóde to bola vzorka so 70% obsahom PEDOT:DBSA, až $(15,1 \pm 3,4) \%$. Čisté materiály vykazovali miernu schopnosť rehydratácie pri oboch metódach, čo znamená, že materiály dokopy synergicky vytvárajú štruktúry vhodnejšie pre absorpciu vody.

Štruktúru hydrogélom pozorovanú elektrónovým mikroskopom badateľne ovplyvňovali obe zložky kompozitu. PEDOT:PSS má skôr vláknitú štruktúru vďaka PSS

reťazcom, ktorá sa prejavovala najviac vo vzorkách s jeho vyšším obsahom. Pri obsahu PEDOT:PSS pod 50 % je stále viditeľné usporiadanie mikrogélov tvorených PEDOT:DBSA do organizovanej podoby vďaka PSS reťazcom. PEDOT:DBSA tvorí štruktúry, ktoré sú porézne a veľkým množstvom dutín. Pre adhéziu buniek sú prijateľnejšie porézne a drsnejšie štruktúry [118;119], takže pre implantovateľné bioelektronické zariadenia sa kompozity s vyšším pomerom PEDOT:DBSA javia ako vhodní kandidáti.

Reologické merania zistili závislosť mechanických vlastností (hodnoty Youngovho modulu a pamäťového modulu) na pomere polymérov vo vzorke. Moduly rástli spolu so zvyšujúcim sa obsahom PEDOT:PSS. Najvyšší elastický modul bol nameraný pre vzorku 10:90 (PEDOT:DBSA ku PEDOT:PSS), jeho hodnota bola (470 ± 11) Pa, najnižší modul bol nameraný pre vzorku 90:10 (PEDOT:DBSA ku PEDOT:PSS) a to len (33 ± 1) Pa. Elastické moduly centrálnej nervovej sústavy sa pohybujú v rozmedzí 0,1–2 kPa [10;11], čo znamená, že všetky tieto materiály sú mechanicky kompatibilné napríklad pre využitie v tomto odvetví bioelektroniky. Zároveň materiály s príliš nízkym modulom resp. s vysokým obsahom PEDOT:DBSA môžu byť náchylnejšie na mechanické poškodenie pri kontakte s tvrdším tkanivom.

Youngov modul taktiež závisí na obsahu PEDOT:PSS vo vzorke, pri vzorkách s obsahom PEDOT:PSS menším ako 50% je táto závislosť takmer lineárna, pre vzorky s vyšším obsahom tohoto polyméru Youngov modul stále stúpa, ale rozdiely medzi jednotlivými pomermi nie sú tak výrazné. Najnižší Youngov modul bol nameraný pre vzorku 90:10 (PEDOT:DBSA ku PEDOT:PSS), jeho hodnota bola (1880 ± 140) Pa, najvyšší modul bol nameraný pre vzorku 100% PEDOT:PSS s hodnotou (6000 ± 300) Pa.

Merná elektrická vodivosť vypočítaná z impedančnej spektroskopie všetkých vzoriek je v rozsahu potrebnom pre bioelektronické aplikácie. Hydrogély s vysokým obsahom PEDOT:DBSA sú vodivejšie, dosahovali vodivosť až približne 30 S.m^{-1} , čo spĺňa požiadavkám pre mäkké elektródy, kde je žiadaná vysoká vodivosť, prípadne pre využitie pri neurálnych rozhraniach, kde je požadovaná vodivosť $>3 \text{ S.m}^{-1}$ [135]. Najnižšia vodivosť $0,01 \text{ S.m}^{-1}$ pri 100 % PEDOT:PSS zároveň postačuje biosenzorom alebo využitiu v tkanivovom inžinierstve. Zároveň sa dá konštatovať, že prídavok PEDOT:DBSA značne ovplyvňuje a zvyšuje vodivosť.

Na základe výsledkov v kontexte možno konštatovať, že samostatné materiály nevykazujú dostatočne vhodnú kombináciu vlastností pre využitie v bioelektronických

aplikáciách. Samotný PEDOT:PSS síce zvyšuje prepojenie štruktúry a mechanickú tuhosť, ale znižuje vodivosť a poréznosť. Naopak PEDOT:DBSA zvyšuje pórovitosť a vodivosť, ale neposkytuje dostatočnú mechanickú stabilitu a tuhosť. Kompozitné gély najmä v stredných pomeroch preukázali najväčšiu rovnováhu medzi reologickými vlastnosťami, schopnosťou obnoviť svoju štruktúru a vodivosťou. Rozmanitosť a poréznosť ich štruktúry má zároveň predpoklad na dobrú bunkovú adhéziu, čo môže značne podporiť integráciu do živých organizmov. Tieto kompozity majú teda potenciál stať sa predmetom materiálového výskumu pre novú generáciu bioelektronických zariadení, ktoré budú eliminovať nedostatky predchádzajúcich generácií.

Charakterizácia kompozitných hydrogélův prebehla najmä po fyzikálnej stránke bez dôrazu na biologické podmienky ako napríklad rehydratácia v deionizovanej vode namiesto fyziologického roztoku, taktiež vzorky neboli charakterizované testami na biokompatibilitu materiálov. Ďalší výskum by sa teda mohol zamerať na testy biokompatibility, cytotoxicity alebo proliferácie konkrétnych typov buniek, aby bolo možné zhodnotiť priamy vplyv týchto materiálov na bunky a biokompatibilitu. Mechanické vlastnosti sú ovplyvnené tvarom vialky v ktorej sa gél vytvoril, v nasledujúcom výskume by bolo dobré vzorky gélov zhomogenizovať a zmenšiť tým odchýlky merania (napr. prípravou vo forme filmu z ktorého by sa vykrojila časť vzorky pre meranie). Meranie impedancie a vyhodnotenie dát by mohlo byť rozšírené o modeláciu funkcií na posúdenie nosičov náboja a difúzných javov v objeme hydrogélů. Ďalej by mohli byť posúdené dlhodobé vlastnosti týchto hydrogélův prípadne charakterizácia materiálov s využitím stabilizátorov alebo iných sieťovacích činidiel.

8. REFERENCIE

- [1] ALESSANDRINI, Andrea. *Handbook of bioelectronics: directly interfacing electronics and biological systems*. Editor Sandro CARRARA, editor Krzysztof INIEWSKI. Cambridge: Cambridge University Press, [2015]. ISBN 1107040833.
- [2] NAGEL, B.; DELLWEG, H. a GIERASCH, L. M. Glossary for chemists of terms used in biotechnology (IUPAC Recommendations 1992). Online. *Pure and Applied Chemistry*. 1992, roč. 64, č. 1, s. 143-168. ISSN 1365-3075. Dostupné z: <https://doi.org/10.1351/pac199264010143>.
- [3] FERON, Krishna; LIM, Rebecca; SHERWOOD, Connor; KEYNESS, Angela a BRICHTA, Alan. Organic bioelectronics: Materials and biocompatibility. *International Journal of Molecular Sciences*. 2018, roč. 19, č. 8, s. 2382. ISSN 1661-6596.
- [4] YU, You; NYEIN, Hnin Yin Yin; GAO, Wei a JAVEY, Ali. Flexible Electrochemical Bioelectronics: The Rise of In Situ Bioanalysis. Online. *Advanced Materials*. 2020, roč. 32, č. 15. ISSN 0935-9648. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adma.201902083>. [cit. 2025-05-13].
- [5] RIVNAY, Jonathan; OWENS, Róisín M. a MALLIARAS, George G. The Rise of Organic Bioelectronics. *Chemistry of Materials*. 2014, roč. 26, č. 1, s. 679-685. ISSN 0897-4756.
- [6] ZEGLIO, Erica; RUTZ, Alexandra L.; WINKLER, Thomas E. a MALLIARAS, George G. Conjugated Polymers for Assessing and Controlling Biological Functions. *Advanced Materials*. 2019, roč. 26, č. 22, s. 1806712. ISSN 0935-9648.
- [7] PRENTKI, M.; BIDEN, T. J.; JANJIC, D.; IRVINE, R. F.; BERRIDGE, M. J. et al. Rapid mobilization of Ca²⁺ from rat insulinoma microsomes by inositol-1,4,5-trisphosphate. Online. *Nature*. 1984, roč. 309, č. 5968, s. 562-564. ISSN 0028-0836. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/309562a0>.
- [8] SIMON, Daniel T.; GABRIELSSON, Erik O.; TYBRANDT, Klas a BERGGREN, Magnus. Organic Bioelectronics: Bridging the Signaling Gap between Biology and Technology. Online. *Chemical Reviews*. 2016, roč. 116, č. 21, s. 13009-13041. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00146>.

- [9] CAO, Bowen; HUANG, Yewei; CHEN, Liangpeng; JIA, Wang; LI, Deling et al. Soft bioelectronics for diagnostic and therapeutic applications in neurological diseases. Online. *Biosensors and Bioelectronics*. 2024, roč. 259. ISSN 09565663. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2024.116378>. [cit. 2025-05-14].
- [10] BUDDAY, Silvia; NAY, Richard; DE ROOIJ, Rijk; STEINMANN, Paul; WYROBEK, Thomas et al. Mechanical properties of gray and white matter brain tissue by indentation. Online. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2015, roč. 46, s. 318-330. ISSN 17516161. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.02.024>. [cit. 2025-05-14].
- [11] SÁEZ, P.; BORAU, C.; ANTONOVAITE, N. a FRANZE, K. Brain tissue mechanics is governed by microscale relations of the tissue constituents. Online. *Biomaterials*. 2023, roč. 301, č. 1. ISSN 01429612. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2023.122273>. [cit. 2025-05-15].
- [12] ZHOU, Yong; YANG, Chun-Sheng; CHEN, Ji-An; DING, Gui-Fu; DING, Wen et al. Measurement of Young's modulus and residual stress of copper film electroplated on silicon wafer. Online. *Thin Solid Films*. 2004, roč. 460, č. 1-2, s. 175-180. ISSN 00406090. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.01.088>. [cit. 2025-05-15].
- [13] NOLTA, Nicholas F.; CHRISTENSEN, Michael B.; CRANE, Paul D.; SKOUSEN, John L. a TRESKO, Patrick A. BBB leakage, astrogliosis, and tissue loss correlate with silicon microelectrode array recording performance. Online. *Biomaterials*. 2015, roč. 53, s. 753-762. ISSN 01429612. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2015.02.081>. [cit. 2025-05-15].
- [14] CAO, Bowen; HUANG, Yewei; CHEN, Liangpeng; JIA, Wang; LI, Deling et al. Soft bioelectronics for diagnostic and therapeutic applications in neurological diseases. Online. *Biosensors and Bioelectronics*. 2024, roč. 259, č. 1, s. 116378. ISSN 09565663. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2024.116378>. [cit. 2025-05-15].
- [15] BERGMAN, Hagai; WICHMANN, Thomas a DELONG, Mahlon R. Reversal of Experimental Parkinsonism by Lesions of the Subthalamic Nucleus. Online. *Science*. 1990, roč. 249, č. 4975, s. 1436-1438. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <https://doi.org/10.1126/science.2402638>. [cit. 2025-05-15].

- [16] ASPLUND, M.; NYBERG, T. a INGANÄS, O. Electroactive polymers for neural interfaces. *Polymer chemistry*. 2010, roč. 9, č. 1, s. 1374-1391.
- [17] FONNER, John M; FORCINITI, Leandro; NGUYEN, Hieu; BYRNE, James D; KOU, Yann-Fuu et al. Biocompatibility implications of polypyrrole synthesis techniques. Online. *Biomedical Materials*. 2008, roč. 3, č. 3, s. 034124. ISSN 1748-6041. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/1748-6041/3/3/034124>. [cit. 2025-05-15].
- [18] GABLECH, Imrich a GŁOWACKI, Eric Daniel. State-of-the-Art Electronic Materials for Thin Films in Bioelectronics. *Advanced Electronic Materials*. 2023, roč. 9, č. 8, s. 2300258.
- [19] BETTINGER, Christopher J.; ECKER, Melanie; YOSHIDA KOZAI, Takashi Daniel; MALLIARAS, George G.; MENG, Ellis et al. Recent advances in neural interfaces—Materials chemistry to clinical translation. Online. *MRS Bulletin*. 2020, roč. 45, č. 8, s. 655-668. ISSN 0883-7694. Dostupné z: <https://doi.org/10.1557/mrs.2020.195>. [cit. 2025-05-16].
- [20] SHAKIR, Muhammad; HOU, Shuoben; HEDAYATI, Raheleh; MALM, Bengt Gunnar; ÖSTLING, Mikael et al. Towards Silicon Carbide VLSI Circuits for Extreme Environment Applications. Online. *Electronics*. 2019, roč. 8, č. 5. ISSN 2079-9292. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/electronics8050496>. [cit. 2025-05-16].
- [21] PAN, Yifei; WANG, Wenyu; SHUI, Yuan; MURPHY, Jack F. a HUANG, Yan Yan Shery. Fabrication, sustainability, and key performance indicators of bioelectronics via fiber building blocks. Online. *Cell Reports Physical Science*. 2024, roč. 5, č. 8. ISSN 26663864. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2024.101930>. [cit. 2025-05-16].
- [22] CHEREVKO, Serhiy; TOPALOV, Angel A.; ZERADJANIN, Aleksandar R.; KATSOUNAROS, Ioannis a MAYRHOFER, Karl J. J. Gold dissolution: towards understanding of noble metal corrosion. Online. *RSC Advances*. 2013, roč. 3, č. 37. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/c3ra42684j>. [cit. 2025-05-16].
- [23] ALDOUS, Leigh; SILVESTER, Debbie S.; VILLAGRÁN, Constanza; PITNER, William R.; COMPTON, Richard G. et al. Electrochemical studies of gold and

- chloride in ionic liquids. Online. *New J. Chem.* 2006, roč. 30, č. 11, s. 1576-1583. ISSN 1144-0546. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/B609261F>. [cit. 2025-05-16].
- [24] CHEN, Fan. Structures, properties, and challenges of emerging 2D materials in bioelectronics and biosensors. *InfoMat.* 2022, roč. 4, č. 5, s. e12299.
- [25] YEH, Chen-Hao; HSIAO, Yung-Jou a JIANG, Jyh-Chiang. Dopamine sensing by boron and nitrogen co-doped single-walled carbon nanotubes: A first-principles study. Online. *Applied Surface Science.* 2019, roč. 473, s. 59-64. ISSN 01694332. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.137>. [cit. 2025-05-16].
- [26] LUNGI, Alice; MARIANO, Anna; BIANCHI, Michele; DINGER, Nikita Bhupesh; MURGIA, Mauro et al. Flexible Neural Interfaces Based on 3D PEDOT: PSS Micropillar Arrays. Online. *Advanced Materials Interfaces.* 2022, roč. 9, č. 25. ISSN 2196-7350. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/admi.202200709>. [cit. 2025-05-16].
- [27] CALABIA GASCÓN, Néstor; TERRY, Herman a HUBIN, Annick. The role of PEDOT: PSS in (super)capacitors: A review. Online. *Next Nanotechnology.* 2023, roč. 2. ISSN 29498295. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.nxnano.2023.100015>. [cit. 2025-05-16].
- [28] STEJSKAL, Jaroslav a SAPURINA, Irina. Polyaniline: Thin films and colloidal dispersions (IUPAC Technical Report). Online. *Pure and Applied Chemistry.* 2005, roč. 77, č. 5, s. 815-826. ISSN 1365-3075. Dostupné z: <https://doi.org/10.1351/pac200577050815>. [cit. 2025-05-16].
- [29] NIHA, Aniq; GENIS, Diana a RAY, Sidhartha D. Benzidine. Online. In: *Encyclopedia of Toxicology.* Elsevier, 2024, s. 1-8. ISBN 9780323854344. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824315-2.00714-4>. [cit. 2025-05-16].
- [30] SAPURINA, Irina; TENKOVTSSEV, Andrey V a STEJSKAL, Jaroslav. Conjugated polyaniline as a result of the benzidine rearrangement. Online. *Polymer International.* 2015, roč. 64, č. 4, s. 453-465. ISSN 0959-8103. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pi.4869>. [cit. 2025-05-16].
- [31] HUMPOLÍČEK, Petr; KAŠPÁRKOVÁ, Věra; PACHERNÍK, Jiří; STEJSKAL, Jaroslav; BOBER, Patrycja et al. The biocompatibility of polyaniline and

- polypyrrole: A comparative study of their cytotoxicity, embryotoxicity and impurity profile. Online. *Materials Science and Engineering: C*. 2018, roč. 91, s. 303-310. ISSN 09284931. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.05.037>. [cit. 2025-05-16].
- [32] SCHMIDT, Christine E.; SHASTRI, Venkatram R.; VACANTI, Joseph P. a LANGER, Robert. Stimulation of neurite outgrowth using an electrically conducting polymer. Online. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 1997, roč. 94, č. 17, s. 8948-8953. ISSN 0027-8424. Dostupné z: <https://doi.org/10.1073/pnas.94.17.8948>. [cit. 2025-05-16].
- [33] CUI, X; LEE, V. A.; RAPHAEL, Y.; WILER, J. A.; HETKE, J. F. et al. Surface modification of neural recording electrodes with conducting polymer/biomolecule blends. *Journal of Biomedical Material Research*. 2001, roč. 56, č. 2, s. 261-272.
- [34] HOLBROOK, H. D. a SEELEY, W. J. *Basic Electronics*. Elsevier, 1971. ISBN 978-0-08-006865-7.
- [35] WENG, Gezhi; BHALLA, Upinder S. a IYENGAR, Ravi. Complexity in Biological Signaling Systems. Online. *Science*. 1999, roč. 284, č. 5411, s. 92-96. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <https://doi.org/10.1126/science.284.5411.92>. [cit. 2025-05-22].
- [36] ARBRING SJÖSTRÖM, Theresia; BERGGREN, Magnus; GABRIELSSON, Erik O.; JANSON, Per; POXSON, David J. et al. A Decade of Iontronic Delivery Devices. Online. *Advanced Materials Technologies*. 2018, roč. 3, č. 5. ISSN 2365-709X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/admt.201700360>. [cit. 2025-05-16].
- [37] FANG, Yin; MENG, Lingyuan; PROMINSKI, Aleksander; SCHAUMANN, Erik N.; SEEBALD, Matthew et al. Recent advances in bioelectronics chemistry. Online. *Chemical Society Reviews*. 2020, roč. 49, č. 22, s. 7978-8035. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/D0CS00333F>. [cit. 2025-05-14].
- [38] WANG, Ting; WANG, Ming; YANG, Le; LI, Zhuyun; LOH, Xian Jun et al. Cyber–Physiochemical Interfaces. Online. *Advanced Materials*. 2020, roč. 32, č. 8. ISSN 0935-9648. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adma.201905522>. [cit. 2025-05-17].
- [39] HUMPOLÍČEK, Petr. *Biokompatibilita polymerů: Biocompatibility of polymers*. -. Zlín: Univerzita Tomáše Bati v Zlíně, 2020. ISBN 978-80-7454-909-0.

- [40] LUKÁŠ, Jaromír; FENCLOVÁ, Taťána; MOKRÝ, Jaroslav a KARBANOVÁ, Jana. *Chemie, fyzikální vlastnosti a biokompatibilita hydrogelů pro imunoprotekci savčích buněk*. 2004, roč. 98, č. 1. 2004. ISBN -. Dostupné také z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/2167/2167>.
- [41] NIE, Shisong; LI, Zaifang; YAO, Yuyuan a JIN, Yingzhi. Progress in Synthesis of Conductive Polymer Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene). Online. *Frontiers in Chemistry*. 2021, roč. 9. ISSN 2296-2646. Dostupné z: <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.803509>. [cit. 2025-05-14].
- [42] LIU, Jie; WANG, Wenbin; LI, Hui; HUO, Peixian; TENG, Pengpeng et al. Recent progress in fabrications, properties and applications of multifunctional conductive hydrogels. Online. *European Polymer Journal*. 2024, roč. 208, č. ., s. 112895. ISSN 00143057. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.112895>. [cit. 2025-05-14].
- [43] DA SILVA, Aruã C.; AUGUSTO, Tatiana; ANDRADE, Leandro H. a CÓRDOBA DE TORRESI, Susana I. One pot biocatalytic synthesis of a biodegradable electroactive macromonomer based on 3,4-ethylenedioxythiophene and poly(1-lactic acid). Online. *Materials Science and Engineering: C*. 2018, roč. 83, s. 35-43. ISSN 09284931. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.09.007>. [cit. 2025-05-16].
- [44] MENG, Lingyin; TURNER, Anthony P.F. a MAK, Wing Cheung. Tunable 3D nanofibrous and bio-functionalised PEDOT network explored as a conducting polymer-based biosensor. Online. *Biosensors and Bioelectronics*. 2020, roč. 159. ISSN 09565663. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2020.112181>. [cit. 2025-05-16].
- [45] DOMINGUEZ-ALFARO, Antonio; GABIRONDO, Elena; ALEGRET, Nuria; DE LEÓN-ALMAZÁN, Claudia María; HERNANDEZ, Robert et al. 3D Printable Conducting and Biocompatible PEDOT- graft -PLA Copolymers by Direct Ink Writing. Online. *Macromolecular Rapid Communications*. 2021, roč. 42, č. 12. ISSN 1022-1336. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/marc.202100100>. [cit. 2025-05-16].

- [46] NIE, Shisong; LI, Zaifang; YAO, Yuyuan a JIN, Yingzhi. Progress in Synthesis of Conductive Polymer Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene). Online. *Frontiers in Chemistry*. 2021, roč. 9. ISSN 2296-2646. Dostupné z: <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.803509>. [cit. 2025-05-17].
- [47] HA, Y.-H.; NIKOLOV, N.; POLLACK, S. K.; MASTRANGELO, J.; MARTIN, B. D. et al. Towards a Transparent, Highly Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene). Online. *Advanced Functional Materials*. 2004, roč. 14, č. 6, s. 615-622. ISSN 1616-301X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adfm.200305059>. [cit. 2025-05-16].
- [48] JIANG, Youyu; LIU, Tiefeng a ZHOU, Yinhua. Recent Advances of Synthesis, Properties, Film Fabrication Methods, Modifications of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), and Applications in Solution-Processed Photovoltaics. Online. *Advanced Functional Materials*. 2020, roč. 30, č. 51. ISSN 1616-301X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adfm.202006213>. [cit. 2025-05-17].
- [49] CULEBRAS, M.; GÓMEZ, C. M. a CANTARERO, A. Enhanced thermoelectric performance of PEDOT with different counter-ions optimized by chemical reduction. Online. *J. Mater. Chem. A*. 2014, roč. 2, č. 26, s. 10109-10115. ISSN 2050-7488. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C4TA01012D>. [cit. 2025-05-14].
- [50] ZOTTI, G.; ZECCHIN, S.; SCHIAVON, G.; LOUWET, F.; GROENENDAAL, L. et al. Electrochemical and XPS Studies toward the Role of Monomeric and Polymeric Sulfonate Counterions in the Synthesis, Composition, and Properties of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene). Online. *Macromolecules*. 2003, roč. 36, č. 9, s. 3337-3344. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma021715k>. [cit. 2025-05-14].
- [51] TZANEVA, Boriana; MATEEV, Valentin; STEFANOV, Bozhidar; ALEKSANDROVA, Mariya a ILIEV, Ivo. Electrochemical Investigation of PEDOT: PSS/Graphene Aging in Artificial Sweat. Online. *Polymers*. 2024, roč. 16, č. 12. ISSN 2073-4360. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym16121706>. [cit. 2025-05-17].
- [52] YAMAMOTO, Takakazu a ABLA, Mahmut. Synthesis of non-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its spectroscopic data. Online. *Synthetic Metals*.

- 1999, roč. 100, č. 2, s. 237-239. ISSN 03796779. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00005-3](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00005-3). [cit. 2025-05-17].
- [53] RYBAKIEWICZ-SEKITA, Renata; ET, al. a YINGZHI, Jin. Well-defined electrochemical switching of amphiphilic glycolated poly(3,4-ethylenedioxythiophene)†‡. *Journal of Materials Chemistry C*. 2022, roč. 10, č. 45, s. 17208-17215.
- [54] TUMOVÁ, Šárka; MALEČKOVÁ, Romana; KUBÁČ, Lubomír; AKRMAN, Jiří; ENEV, Vojtěch et al. Novel highly stable conductive polymer composite PEDOT: DBSA for bioelectronic applications. Online. *Polymer Journal*. 2023, roč. 55, č. 9, s. 983-995. ISSN 0032-3896. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s41428-023-00784-7>. [cit. 2025-05-14].
- [55] YAN, Yang; HUA, Deng a QIANG, Fu. Recent progress on PEDOT:PSS based polymer blends and composites for flexible electronics and thermoelectric devices. *Materials Chemistry Frontiers*. 2020, roč. 4, č. 11, s. 3130-3152.
- [56] SUN, Kuan; ZHANG, Shupeng; LI, Pengcheng; XIA, Yijie; ZHANG, Xiang et al. Review on application of PEDOTs and PEDOT: PSS in energy conversion and storage devices. Online. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2015, roč. 26, č. 7, s. 4438-4462. ISSN 0957-4522. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10854-015-2895-5>. [cit. 2025-05-17].
- [57] LU, Baoyang; YUK, Hyunwoo; LIN, Shaoting; JIAN, Nannan; QU, Kai et al. Pure PEDOT: PSS hydrogels. Online. *Nature Communications*. 2019, roč. 10, č. 1. ISSN 2041-1723. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09003-5>. [cit. 2025-05-19].
- [58] MIRIANI, Rachel M.; ABIDIAN, Mohammad Reza a KIPKE, Daryl R. Cytotoxic analysis of the conducting polymer PEDOT using myocytes. Online. In: *2008 30th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society*. IEEE, 2008, s. 1841-1844. ISBN 978-1-4244-1814-5. Dostupné z: <https://doi.org/10.1109/IEMBS.2008.4649538>. [cit. 2025-05-24].
- [59] OZKAZANC, Ersel; YEGIN, Bahar; GÜVEN, Nimet Ceren; ER, Doganhan Kadir a OZKAZANC, Hatice. Multifunctional P(Py/NMPy) copolymer doped by DBSA for electronic, photoelectric and biomedical applications. Online. *Synthetic*

Metals. 2022, roč. 288. ISSN 03796779. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2022.117118>. [cit. 2025-05-22].

- [60] BILAL, Salma; BEGUM, Bushra; GUL, Salma a SHAH, Anwar-ul-Haq Ali. PANI/DBSA/H 2 SO 4: A promising and highly efficient electrode material for aqueous supercapacitors. Online. *Synthetic Metals*. 2018, roč. 235, s. 1-15. ISSN 03796779. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.11.004>. [cit. 2025-05-22].
- [61] INAL, Sahika; HAMA, Adel; FERRO, Magali; PITSALIDIS, Charalampos; OZIAT, Julie et al. Conducting Polymer Scaffolds for Hosting and Monitoring 3D Cell Culture. Online. *Advanced Biosystems*. 2017, roč. 1, č. 6. ISSN 2366-7478. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adbi.201700052>. [cit. 2025-05-16].
- [62] ZHANG, Shiming; KUMAR, Prajwal; NOUAS, Amel Sarah; FONTAINE, Laurie; TANG, Hao et al. Solvent-induced changes in PEDOT: PSS films for organic electrochemical transistors. Online. *APL Materials*. 2015, roč. 3, č. 1. ISSN 2166-532X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.4905154>. [cit. 2025-05-17].
- [63] THOMPSON, Brianna C.; MOULTON, Simon E.; RICHARDSON, Rachael T. a WALLACE, Gordon G. Effect of the dopant anion in polypyrrole on nerve growth and release of a neurotrophic protein. Online. *Biomaterials*. 2011, roč. 32, č. 15, s. 3822-3831. ISSN 01429612. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.01.053>. [cit. 2025-05-17].
- [64] STEWART, Elise; KOBAYASHI, Nao R.; HIGGINS, Michael J.; QUIGLEY, Anita F.; JAMALI, Sina et al. Electrical Stimulation Using Conductive Polymer Polypyrrole Promotes Differentiation of Human Neural Stem Cells: A Biocompatible Platform for Translational Neural Tissue Engineering. Online. *Tissue Engineering Part C: Methods*. 2015, roč. 21, č. 4, s. 385-393. ISSN 1937-3384. Dostupné z: <https://doi.org/10.1089/ten.tec.2014.0338>. [cit. 2025-05-17].
- [65] OUYANG, Jianyong. "Secondary doping" methods to significantly enhance the conductivity of PEDOT: PSS for its application as transparent electrode of optoelectronic devices. Online. *Displays*. 2013, roč. 34, č. 5, s. 423-436. ISSN 01419382. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.displa.2013.08.007>. [cit. 2025-05-17].

- [66] ZHANG, Shiming; CHEN, Yihang; LIU, Hao; WANG, Zitong; LING, Haonan et al. Room-Temperature-Formed PEDOT: PSS Hydrogels Enable Injectable, Soft, and Healable Organic Bioelectronics. Online. *Advanced Materials*. 2020, roč. 32, č. 1. ISSN 0935-9648. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adma.201904752>. [cit. 2025-05-17].
- [67] HONG, Fandi; QIU, Peng; WANG, Yufan; REN, Peirou; LIU, Jiabin et al. Chitosan-based hydrogels: From preparation to applications, a review. Online. *Food Chemistry: X*. 2024, roč. 21. ISSN 25901575. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2023.101095>. [cit. 2025-05-22].
- [68] MINHAS, Muhammad Usman; AHMAD, Mahmood; ALI, Liaqat a SOHAIL, Muhammad. Synthesis of chemically cross-linked polyvinyl alcohol-co-poly (methacrylic acid) hydrogels by copolymerization; a potential graft-polymeric carrier for oral delivery of 5-fluorouracil. Online. *DARU Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2013, roč. 21, č. 1. ISSN 2008-2231. Dostupné z: <https://doi.org/10.1186/2008-2231-21-44>. [cit. 2025-05-22].
- [69] ZHANG, Xiaolin; WANG, Xinran; FAN, Wei; LIU, Yi; WANG, Qi et al. Fabrication, Property and Application of Calcium Alginate Fiber: A Review. Online. *Polymers*. 2022, roč. 14, č. 15. ISSN 2073-4360. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym14153227>. [cit. 2025-05-22].
- [70] NI, Na a DUMONT, Marie-Josée. Protein-Based Hydrogels Derived from Industrial Byproducts Containing Collagen, Keratin, Zein and Soy. Online. *Waste and Biomass Valorization*. 2017, roč. 8, č. 2, s. 285-300. ISSN 1877-2641. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9684-0>. [cit. 2025-05-22].
- [71] ZHU, Tianxue; NI, Yimeng; BIESOLD, Gill M.; CHENG, Yan; GE, Mingzheng et al. Recent advances in conductive hydrogels: classifications, properties, and applications. Online. *Chemical Society Reviews*. 2023, roč. 52, č. 2, s. 473-509. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/D2CS00173J>. [cit. 2025-05-14].
- [72] ZHANG, Yu Shrike a KHADEMHOSEINI, Ali. Advances in engineering hydrogels. Online. *Science*. 2017, roč. 356, č. 6337. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <https://doi.org/10.1126/science.aaf3627>. [cit. 2025-05-16].

- [73] ZHAO, Xuanhe; LI, Zaifang; YAO, Yuyuan a JIN, Yingzhi. Multi-scale multi-mechanism design of tough hydrogels: building dissipation into stretchy networks. *Soft matter*. 2014, roč. 10, č. 5, s. 672-687.
- [74] ZWIENIECKI, Maciej A.; MELCHER, Peter J. a MICHELE HOLBROOK, N. Hydrogel Control of Xylem Hydraulic Resistance in Plants. Online. *Science*. 2001, roč. 291, č. 5506, s. 1059-1062. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <https://doi.org/10.1126/science.1057175>. [cit. 2025-05-16].
- [75] MOW, V. C.; KUEI, S. C.; LAI, W. M. a ARMSTRONG, C. G. Biphasic Creep and Stress Relaxation of Articular Cartilage in Compression: Theory and Experiments. Online. *Journal of Biomechanical Engineering*. 1980, roč. 102, č. 1, s. 73-84. ISSN 0148-0731. Dostupné z: <https://doi.org/10.1115/1.3138202>. [cit. 2025-05-16].
- [76] LEE, Kuen Yong a MOONEY, David J. Hydrogels for Tissue Engineering. Online. *Chemical Reviews*. 2001, roč. 101, č. 7, s. 1869-1880. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/cr000108x>. [cit. 2025-05-16].
- [77] DRURY, Jeanie L. a MOONEY, David J. Hydrogels for tissue engineering: scaffold design variables and applications. Online. *Biomaterials*. 2003, roč. 24, č. 24, s. 4337-4351. ISSN 01429612. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00340-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00340-5). [cit. 2025-05-16].
- [78] SCHMIDT, John J.; ROWLEY, Jon a KONG, Hyun Joon. Hydrogels used for cell-based drug delivery. Online. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 2008, roč. 87A, č. 4, s. 1113-1122. ISSN 1549-3296. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/jbm.a.32287>. [cit. 2025-05-16].
- [79] YOSHIDA, Ryo. Design of Functional Polymer Gels and Their Application to Biomimetic Materials. Online. *Current Organic Chemistry*. 2005, roč. 9, č. 16, s. 1617-1641. ISSN 13852728. Dostupné z: <https://doi.org/10.2174/138527205774610949>. [cit. 2025-05-16].
- [80] MITURA, Stanisław; SIONKOWSKA, Alina a JAISWAL, Amit. Biopolymers for hydrogels in cosmetics: review. Online. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2020, roč. 31, č. 6. ISSN 0957-4530. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10856-020-06390-w>. [cit. 2025-05-16].

- [81] WEERASUNDARA, Lakshika; GABRIELE, Bartolo; FIGOLI, Alberto; OK, Yong-Sik a BUNDSCHUH, Jochen. Hydrogels: Novel materials for contaminant removal in water—A review. Online. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2021, roč. 51, č. 17, s. 1970-2014. ISSN 1064-3389. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1776055>. [cit. 2025-05-16].
- [82] LIU, Chenchen; KUBO, Takuya a OTSUKA, Koji. Hydrogels in Electrophoresis: Applications and Advances. Online. *Analytical Sciences*. 2021, roč. 37, č. 6, s. 807-816. ISSN 0910-6340. Dostupné z: <https://doi.org/10.2116/analsci.20R004>. [cit. 2025-05-16].
- [83] CALVERT, Paul. Gel Sensors and Actuators. Online. *MRS Bulletin*. 2008, roč. 33, č. 3, s. 207-212. ISSN 0883-7694. Dostupné z: <https://doi.org/10.1557/mrs2008.46>. [cit. 2025-05-16].
- [84] CALVERT, Paul. Hydrogels for Soft Machines. Online. *Advanced Materials*. 2009, roč. 21, č. 7, s. 743-756. ISSN 0935-9648. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adma.200800534>. [cit. 2025-05-16].
- [85] HUANG, Wenwen; TARAKANOVA, Anna; DINJASKI, Nina; WANG, Qin; XIA, Xiaoxia et al. Design of Multistimuli Responsive Hydrogels Using Integrated Modeling and Genetically Engineered Silk–Elastin-Like Proteins. Online. *Advanced Functional Materials*. 2016, roč. 26, č. 23, s. 4113-4123. ISSN 1616-301X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adfm.201600236>. [cit. 2025-05-16].
- [86] LEI, Zhouyue; ZHOU, Yuanyuan a WU, Peiyi. Simultaneous Exfoliation and Functionalization of MoSe₂ Nanosheets to Prepare “Smart” Nanocomposite Hydrogels with Tunable Dual Stimuli-Responsive Behavior. Online. *Small*. 2016, roč. 12, č. 23, s. 3112-3118. ISSN 1613-6810. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/sml.201600727>. [cit. 2025-05-16].
- [87] LIU, Zhiming; BASEM, Ali; MOSTAFA, Loghman; JASIM, Dheyaa J.; AL-RUBAYE, Ameer H. et al. Investigating the effect of pH on the swelling process, mechanical and thermal attributes of polyacrylamide hydrogel structure: A molecular dynamics study. Online. *Case Studies in Thermal Engineering*. 2024, roč. 55. ISSN 2214157X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.csite.2024.104148>. [cit. 2025-05-16].

- [88] GAN, Shuchun; BAI, Shihang; CHEN, Cheng; ZOU, Yongliang; SUN, Yingjuan et al. Hydroxypropyl cellulose enhanced ionic conductive double-network hydrogels. Online. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021, roč. 181, s. 418-425. ISSN 01418130. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.03.068>. [cit. 2025-05-17].
- [89] PARHI, Rabinarayan. Cross-Linked Hydrogel for Pharmaceutical Applications: A Review. Online. *Advanced Pharmaceutical Bulletin*. 2017, roč. 7, č. 4, s. 515-530. ISSN 2228-5881. Dostupné z: <https://doi.org/10.15171/apb.2017.064>. [cit. 2025-05-14].
- [90] SHIN, Yoonsoo; LEE, Hyun Su; JEONG, Hyein a KIM, Dae-Hyeong. Recent advances in conductive hydrogels for soft biointegrated electronics: Materials, properties, and device applications. Online. *Wearable Electronics*. 2024, roč. 1, s. 255-280. ISSN 29502357. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.wees.2024.10.004>. [cit. 2025-05-19].
- [91] LIU, Wenguang; ZHANG, Bingqi; LU, William W.; LI, Xiaowei; ZHU, Dunwan et al. A rapid temperature-responsive sol-gel reversible poly(N-isopropylacrylamide)-g-methylcellulose copolymer hydrogel. Online. *Biomaterials*. 2004, roč. 25, č. 15, s. 3005-3012. ISSN 01429612. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.09.077>. [cit. 2025-05-22].
- [92] JIANG, Feng; XU, Xin-Wei; CHEN, Fu-Quan; WENG, Hui-Fen; CHEN, Jun et al. Extraction, Modification and Biomedical Application of Agarose Hydrogels: A Review. Online. *Marine Drugs*. 2023, roč. 21, č. 5. ISSN 1660-3397. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/md21050299>. [cit. 2025-05-17].
- [93] SHI, Liyang; DING, Pinghui; WANG, Yuzhi; ZHANG, Yu; OSSIPOV, Dmitri et al. Self-Healing Polymeric Hydrogel Formed by Metal-Ligand Coordination Assembly: Design, Fabrication, and Biomedical Applications. Online. *Macromolecular Rapid Communications*. 2019, roč. 40, č. 7. ISSN 1022-1336. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/marc.201800837>. [cit. 2025-05-14].
- [94] HURTADO, Alejandro; ALJABALI, Alaa A. A.; MISHRA, Vijay; TAMB UWALA, Murtaza M. a SERRANO-AROCA, Ángel. Alginate: Enhancement Strategies for Advanced Applications. Online. *International*

- Journal of Molecular Sciences*. 2022, roč. 23, č. 9. ISSN 1422-0067. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ijms23094486>. [cit. 2025-05-17].
- [95] BERGER, J.; REIST, M.; MAYER, J.M.; FELT, O.; PEPPAS, N.A. et al. Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. Online. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 2004, roč. 57, č. 1, s. 19-34. ISSN 09396411. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0939-6411\(03\)00161-9](https://doi.org/10.1016/S0939-6411(03)00161-9). [cit. 2025-05-17].
- [96] NEZHAD-MOKHTARI, Parinaz; GHORBANI, Marjan; ROSHANGAR, Leila a SOLEIMANI RAD, Jafar. Chemical gelling of hydrogels-based biological macromolecules for tissue engineering: Photo- and enzymatic-crosslinking methods. Online. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019, roč. 139, s. 760-772. ISSN 01418130. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.047>. [cit. 2025-05-23].
- [97] YEO, Joo Chuan; YAP, Hong Kai; XI, Wang; WANG, Zhiping; YEOW, Chen-Hua et al. Flexible and Stretchable Strain Sensing Actuator for Wearable Soft Robotic Applications. Online. *Advanced Materials Technologies*. 2016, roč. 1, č. 3. ISSN 2365-709X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/admt.201600018>. [cit. 2025-05-16].
- [98] LEI, Zhouyue; WANG, Quankang; SUN, Shengtong; ZHU, Wencheng a WU, Peiyi. A Bioinspired Mineral Hydrogel as a Self-Healable, Mechanically Adaptable Ionic Skin for Highly Sensitive Pressure Sensing. Online. *Advanced Materials*. 2017, roč. 29, č. 22. ISSN 0935-9648. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adma.201700321>. [cit. 2025-05-16].
- [99] WU, Jin; HAN, Songjia; YANG, Tengzhou; LI, Zhong; WU, Zixuan et al. Highly Stretchable and Transparent Thermistor Based on Self-Healing Double Network Hydrogel. Online. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018, roč. 10, č. 22, s. 19097-19105. ISSN 1944-8244. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b03524>. [cit. 2025-05-16].
- [100] RAHIMI, Rahim; OCHOA, Manuel; YU, Wuyang a ZIAIE, Babak. Highly Stretchable and Sensitive Unidirectional Strain Sensor via Laser Carbonization.

- Online. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015, roč. 7, č. 8, s. 4463-4470. ISSN 1944-8244. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/am509087u>. [cit. 2025-05-16].
- [101] QIN, Haiyang; SUN, Mengmeng; LI, Peiyi; LI, Junye; ZHANG, Zhilin et al. Soft, Stretchable, and Conductive Hydrogel Based on Liquid Metal for Accurately Facial Expression Monitoring. Online. *Advanced Materials Technologies*. 2023, roč. 8, č. 17. ISSN 2365-709X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/admt.202300406>. [cit. 2025-05-19].
- [102] DING, Hongyao; LIU, Jie; SHEN, Xiaodong a LI, Hui. Advances in the Preparation of Tough Conductive Hydrogels for Flexible Sensors. Online. *Polymers*. 2023, roč. 15, č. 19. ISSN 2073-4360. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym15194001>. [cit. 2025-05-16].
- [103] LI, Jianyu a MOONEY, David J. Designing hydrogels for controlled drug delivery. Online. *Nature Reviews Materials*. 2016, roč. 1, č. 12. ISSN 2058-8437. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.71>. [cit. 2025-05-19].
- [104] FENG, Yubin; LIU, Hou; ZHU, Weihang; GUAN, Lin; YANG, Xinting et al. Muscle-Inspired MXene Conductive Hydrogels with Anisotropy and Low-Temperature Tolerance for Wearable Flexible Sensors and Arrays. Online. *Advanced Functional Materials*. 2021, roč. 31, č. 46. ISSN 1616-301X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adfm.202105264>. [cit. 2025-05-19].
- [105] STEJSKAL, Jaroslav. Conducting polymer hydrogels. Online. *Chemical Papers*. 2017, roč. 71, č. 2, s. 269-291. ISSN 2585-7290. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11696-016-0072-9>. [cit. 2025-05-19].
- [106] DENG, Zexing; WANG, Hong; MA, Peter X. a GUO, Baolin. Self-healing conductive hydrogels: preparation, properties and applications. Online. *Nanoscale*. 2020, roč. 12, č. 3, s. 1224-1246. ISSN 2040-3364. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C9NR09283H>. [cit. 2025-05-19].
- [107] GUO, Xingkui; YANG, Fan; LIU, Wenbo; HAN, Chuang; BAI, Yujiao et al. Skin-inspired self-healing semiconductive touch panel based on novel transparent stretchable hydrogels. Online. *Journal of Materials Chemistry A*. 2021, roč. 9, č. 26, s. 14806-14817. ISSN 2050-7488. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/D1TA01892B>. [cit. 2025-05-19].

- [108] YE, Yuhang a JIANG, Feng. Highly stretchable, durable, and transient conductive hydrogel for multi-functional sensor and signal transmission applications. Online. *Nano Energy*. 2022, roč. 99. ISSN 22112855. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.107374>. [cit. 2025-05-19].
- [109] SHAMS, Faeze; JAMSHIDIAN, Mostafa; SHAYGANI, Hossein; MALEKI, Sasan; SOLTANI, Mohamadreza et al. A study on the cellular adhesion properties of a hybrid scaffold for vascular tissue engineering through molecular dynamics simulation. Online. *Scientific Reports*. 2025, roč. 15, č. 1. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s41598-025-01545-7>. [cit. 2025-05-22].
- [110] WEI, Meng; WANG, Haihua; CHEN, Chaoxian; FEI, Guiqiang; YANG, Dong et al. Conductive, adhesive, and biocompatible hydrogel sensor based on zwitterionic for effective wound healing and monitoring. Online. *Chemical Engineering Journal*. 2025, roč. 506. ISSN 13858947. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.160235>. [cit. 2025-05-19].
- [111] ZHANG, Xinyue; LIN, Ye; SHEN, Shengtao; DU, Zehang; LIN, Ziqing et al. Intrinsic Anti-Freezing, Tough, and Transparent Hydrogels for Smart Optical and Multi-Modal Sensing Applications. Online. *Advanced Materials*. 2025, roč. 37, č. 8. ISSN 0935-9648. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adma.202413856>. [cit. 2025-05-19].
- [112] HUANG, Yuchan; ZHU, Tang; YUAN, Huixin; TAN, Liru; ZHU, Zijuan et al. An in situ encapsulation strategy for enhancing the stability of hydrogels in both air and water through surface-confined copolymerization. Online. *Chemical Engineering Journal*. 2024, roč. 485. ISSN 13858947. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149847>. [cit. 2025-05-19].
- [113] KARVINEN, Jennika a KELLOMÄKI, Minna. Characterization of self-healing hydrogels for biomedical applications. Online. *European Polymer Journal*. 2022, roč. 181. ISSN 00143057. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111641>. [cit. 2025-05-19].
- [114] LUO, Tianyi; TAN, Bowen; ZHU, Lengjing; WANG, Yating a LIAO, Jinfeng. A Review on the Design of Hydrogels With Different Stiffness and Their Effects on Tissue Repair. Online. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2022, roč.

10. ISSN 2296-4185. Dostupné z: <https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.817391>. [cit. 2025-05-19].
- [115] RIVNAY, Jonathan; INAL, Sahika; COLLINS, Brian A.; SESSOLO, Michele; STAVRINIDOU, Eleni et al. Structural control of mixed ionic and electronic transport in conducting polymers. Online. *Nature Communications*. 2016, roč. 7, č. 1. ISSN 2041-1723. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/ncomms11287>. [cit. 2025-05-23].
- [116] YAO, Bowen; WANG, Haiyan; ZHOU, Qinqin; WU, Mingmao; ZHANG, Miao et al. Ultrahigh-Conductivity Polymer Hydrogels with Arbitrary Structures. Online. *Advanced Materials*. 2017, roč. 29, č. 28. ISSN 0935-9648. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adma.201700974>. [cit. 2025-05-19].
- [117] LEAF, Michael A. a MUTHUKUMAR, Murugappan. Electrostatic Effect on the Solution Structure and Dynamics of PEDOT: PSS. Online. *Macromolecules*. 2016, roč. 49, č. 11, s. 4286-4294. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00740>. [cit. 2025-05-19].
- [118] ZHOU, Ke; LI, Yutong; ZHANG, Lei; JIN, Liang; YUAN, Feng et al. Nanometer surface roughness gradients reveal topographical influences on differentiating responses of vascular cells on biodegradable magnesium. Online. *Bioactive Materials*. 2021, roč. 6, č. 1, s. 262-272. ISSN 2452199X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2020.08.004>. [cit. 2025-05-17].
- [119] SIMITZI, C.; RANELLA, A. a STRATAKIS, E. Controlling the morphology and outgrowth of nerve and neuroglial cells: The effect of surface topography. Online. *Acta Biomaterialia*. 2017, roč. 51, s. 21-52. ISSN 17427061. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2017.01.023>. [cit. 2025-05-16].
- [120] YAZDIMAMAGHANI, Mostafa; RAZAVI, Mehdi; MOZAFARI, Masoud; VASHAEE, Daryoosh; KOTTURI, Hari et al. Biomineralization and biocompatibility studies of bone conductive scaffolds containing poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS). Online. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2015, roč. 26, č. 12. ISSN 0957-4530. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10856-015-5599-8>. [cit. 2025-05-19].

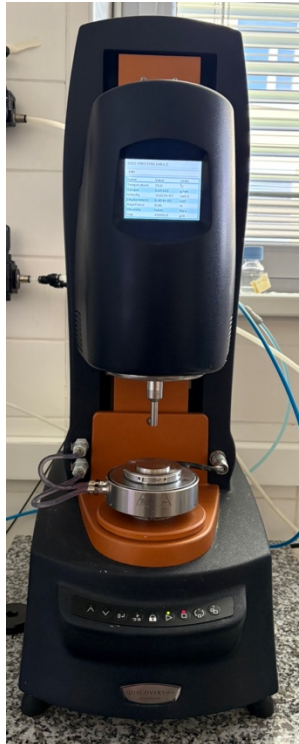
- [121] MALEČKOVÁ, Romana; TUMOVÁ, Šárka; SMÍSITEL, Petr; SMILEK, Jiří; ŠIMŮNKOVÁ, Helena et al. Novel conductive PEDOT: DBSA hydrogels with tuneable properties for bioelectronics. Online. *Materials Advances*. 2025, roč. 6, č. 4, s. 1278-1287. ISSN 2633-5409. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/D4MA00987H>. [cit. 2025-05-17].
- [122] ZIJL, Sebastiaan; VASILEVICH, Aliaksei S.; VISWANATHAN, Priyalakshmi; HELLING, Ayelen Luna; BEIJER, Nick R.M. et al. Micro-scaled topographies direct differentiation of human epidermal stem cells. Online. *Acta Biomaterialia*. 2019, roč. 84, s. 133-145. ISSN 17427061. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.12.003>. [cit. 2025-05-16].
- [123] MAŇAS, Miroslav a VLČEK, Jiří. *Aplikovaná reologie*. Učební texty vysokých škol. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, 2001. ISBN 80-7318-039-1.
- [124] WEIN, Ondřej. *Úvod do reologie*. Brno: Malé centrum, 1996. ISBN 978-802-3809-282.
- [125] MEZGER, Thomas. *Applied rheology: with Joe Flow on rheology road*. 5th edition. Přeložil Christiane SPRINZ, přeložil Alison GREEN. Graz: Anton Paar, [2018]. ISBN 978-3-9504016-0-8.
- [126] WEITZ, D.; WYSS, H. a LARSEN, R. Oscillatory Rheology: Measuring the Viscoelastic Behaviour of Soft Materials. *G.I.T. Laboratory Journal*. 2007, roč. 3, č. 4, s. 68-70.
- [127] RABIEI, Marzieh; PALEVICIUS, Arvydas; DASHTI, Amir; NASIRI, Sohrab; MONSHI, Ahmad et al. Measurement Modulus of Elasticity Related to the Atomic Density of Planes in Unit Cell of Crystal Lattices. Online. *Materials*. 2020, roč. 13, č. 19. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma13194380>. [cit. 2025-05-19].
- [128] JANMEY, Paul A. a SCHLIWA, Manfred. Rheology. Online. *Current Biology*. 2008, roč. 18, č. 15, s. R639-R641. ISSN 09609822. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cub.2008.05.001>. [cit. 2025-05-19].
- [129] CARTER, Matt; ESSNER, Rachel; GOLDSTEIN, Nitsan a IYER, Manasi. Microscopy. Online. In: *Guide to Research Techniques in Neuroscience*. Elsevier, 2022, s. 115-143. ISBN 9780128186466. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818646-6.00002-6>. [cit. 2025-05-23].

- [130] ZHANG, Hua; ZHENG, Sizhe; LI, Xuechen; PAN, Luoyu; CAO, Zhenxing et al. Impact splitting tensile properties and microstructural analysis of polypropylene fiber reinforced coral seawater concrete. Online. *Construction and Building Materials*. 2025, roč. 471. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2025.140747>. [cit. 2025-05-23].
- [131] LAZANAS, Alexandros Ch. a PRODROMIDIS, Mamas I. Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial. Online. *ACS Measurement Science Au*. 2023, roč. 3, č. 3, s. 162-193. ISSN 2694-250X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsmesuresciau.2c00070>. [cit. 2025-05-23].
- [132] JANSHOFF, Andreas; GALLA, Hans-Joachim a STEINEM, Claudia. Biochemical Applications of Solid Supported Membranes on Gold Surfaces: Quartz Crystal Microbalance and Impedance Analysis. Online. In: *Planar Lipid Bilayers (BLMs) and Their Applications*. Membrane Science and Technology. Elsevier, 2003, s. 991-1016. ISBN 9780444509406. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0927-5193\(03\)80060-8](https://doi.org/10.1016/S0927-5193(03)80060-8). [cit. 2025-05-23].
- [133] KIM, Seong-Min; KIM, Chang-Hyun; KIM, Youngseok; KIM, Nara; LEE, Won-June et al. Influence of PEDOT: PSS crystallinity and composition on electrochemical transistor performance and long-term stability. Online. *Nature Communications*. 2018, roč. 9, č. 1. ISSN 2041-1723. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s41467-018-06084-6>. [cit. 2025-05-24].
- [134] LEE, Ji Hyun; YOON, Young Cheol; KIM, Hyun Su; LEE, Jiyeong; KIM, Eunju et al. In vivo electrical conductivity measurement of muscle, cartilage, and peripheral nerve around knee joint using MR-electrical properties tomography. Online. *Scientific Reports*. 2022, roč. 12, č. 1. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-03928-y>. [cit. 2025-05-24].
- [135] RAHMAN, Mustafijur; MAHADY DIP, Tanvir; PADHYE, Rajiv a HOUSHYAR, Shadi. Review on electrically conductive smart nerve guide conduit for peripheral nerve regeneration. Online. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 2023, roč. 111, č. 12, s. 1916-1950. ISSN 1549-3296. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/jbm.a.37595>. [cit. 2025-05-24].

9. ZOZNAM SKRATIEK A POUŽITÝCH SYMBOLOV

IUPAC	medzinárodná organizácia pre čistú a aplikovanú chémiu (z angl. International Union of Pure and Applied Chemistry)
PEDOT	poly(3,4-etyléndioxytiofén)
PSS	poly(styrénsultonát)
DBSA	dodecylbenzénsulfónová kyselina
PANI	polyanilín
PPY	polypyrol
EDOT	3,4-etyléndioxytiofén
SEM	skenovacia elektrónová mikroskopia
LVO	lineárna viskoelastická oblasť
EIS	elektrochemická impedančná spektroskopia
G^*	komplexný modul
G'	pamäťový modul
G''	stratový modul
E	Youngov modul

10. PRÍLOHY



Príloha 1: reometer TA Instruments HR 2



Príloha 2: Solartron 1296 dielectric interface system (navrchu), Solartron SI 1260 impedance/gain-phase analyser (naspodku)