

TEKUTÉ KULIČKY

JITKA ČEJKOVÁ A ONDŘEJ RYCHECKÝ

Ústav chemického inženýrství, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 3, 166 28, Praha 6
jitka.cejkova@vscht.cz

Došlo 31.8.15, přepracováno 13.6.16, přijato 16.9.16.

Klíčová slova: liquid marble, hydrofobnita, interakce kapalina-částice, mikroreaktor

Obsah

1. Úvod
2. Příprava a charakterizace tekutých kuliček
3. Vlastnosti tekutých kuliček
4. Využití tekutých kuliček
5. Tekuté kuličky jako mikro-bioreaktory
6. Závěr

1. Úvod

Poprvé termín tekuté kuličky (z angl. liquid marbles) použili Aussillous a Quéré ve svém článku v časopise Nature v roce 2001 (cit.¹). Tekutou kuličku definovali jako kapku kapaliny zapouzdřenou hydrofobním práškem. Takovýto objekt se chová jako měkká pevná látka se sníženou přilnavostí k pevným povrchům. Jejich příprava je velice jednoduchá – malé množství kapaliny (obvykle v řádu jednotek či desítek mikrolitrů) se opatrně kápne na vrstvu hydrofobního prášku, přičemž částice tohoto materiálu se spontánně rozprostou na rozhraní kapalina/vzduch. Vytvoří se tak tekutá kulička obalená pevnými částicemi, kterou je možno snadno převést na jakékoli jiné povrchy a dále s ní kutálet či jinak manipulovat (obr. 1).

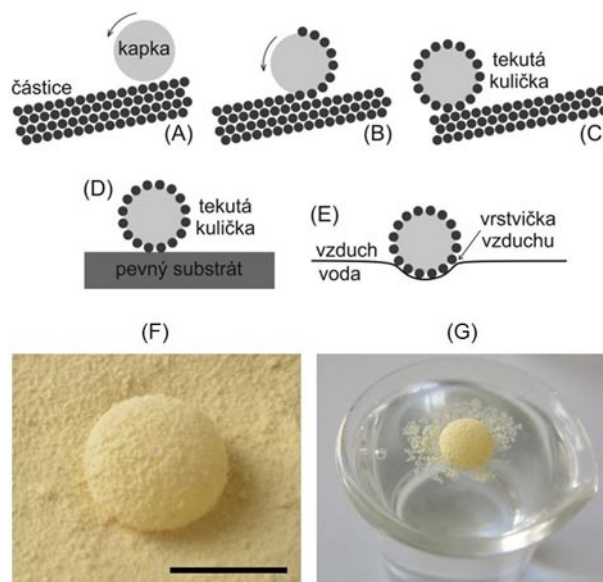
Zásadní výhodou a důvodem, proč pokrývat tekuté kapičky pevnými částicemi, je, že se tak zabrání kontaktu kapaliny s povrchem, po němž se může tekutá kulička volně pohybovat. Nedochozí tak ke smáčení povrchu a případné kontaminaci nebo ztrátě kapalného materiálu. V principu existují dva základní přístupy, jak zamezit ulpívání kapek vodných roztoků na povrchu substrátu. Tím prvním je příprava tekutých kuliček popisovaných v této práci, kdy hraje hlavní roli kapka, která je pokryta hydrofobními částicemi. Tím druhým je použití superhydrofobních substrátů, kdy kontaktu kapky s povrchem brání superhydrofobní struktura substrátu. Nejznámějším přírod-

ním superhydrofobním povrchem je lotosový list, v dnešní době však existuje i široké množství umělých superhydrofobních povrchů (viz např. přehledové články^{2,3}).

Tekuté kuličky existují na světě odpradáвна – např. první dešťové kapky se obalují suchým prachem, medovice mšic se zapouzdřuje do vosku⁴ – takže výše zmíněná publikace „Liquid marbles“¹ neobsahovala žádný převratný objev, nicméně tekuté kuličky zde byly definovány po vědecké stránce a dostaly zde své jméno. Následně mnoho laboratoří po celém světě začalo tekuté kuličky detailně studovat a vymýšlet pro ně různé aplikace. V tomto přehledovém referátu budou popsány základní charakteristiky tekutých kuliček a možnosti jejich využití jako (bio) mikroreaktorů.

2. Příprava a charakterizace tekutých kuliček

V literatuře se objevují tekuté kuličky z vody, glycerolu, alkoholů, iontových kapalin⁵, ropy⁶ nebo i slitin kovů⁷ obalené prášky přírodního původu (spory plavuně *Lycopodium*, saze, zrnka jílů nebo písku) nebo synteticky



Obr. 1. (A)–(C) Schéma přípravy tekuté kuličky. (D) Schéma tekuté kuličky na pevném substrátu. (E) Schéma tekuté kuličky na hladině vody. (F) Fotografie tekuté kuličky (100 µl vody, obaleno sporami plavuně *Lycopodium*) na vrstvě spor plavuně *Lycopodium* (délka úsečky 5 mm). (G) Fotografie tekuté kuličky (50 µl vody, obaleno sporami plavuně *Lycopodium*) na hladině vody

připravenými částicemi (modifikované křemičité částice^{8,9}, polystyren¹⁰, polymethylmethakrylát¹⁰, kopolymer styrenu s kyselinou methakrylovou (PS-co-MAA)¹¹, polytetrafluorethylen (PTFE)^{12,13}, polypyrol¹⁴, oligomer tetrafluoroethylenu (OTFE)⁵, polyvinylidenfluorid (PVDF)^{15,16}, poly(methylsilsesquioxan) (PMSQ)¹⁷, halloysitové nanotrubičky¹⁸ atd.). Většinou jsou použité prášky hydrofobní povahy, byly však připraveny i tekuté kuličky s hydrofilními látkami, jako jsou grafit¹⁹ nebo saze²⁰. V závislosti na typu použitých částic mohou být tekuté kuličky s průhlednou či neprůhlednou slupkou. Objem kapek bývá do 200 μl (tj. průměr cca 7,2 mm) a velikost použitých částic se pohybuje v řádech desítek nanometrů až stovek mikrometrů.

Obvyklou metodou k přípravě tekutých kuliček je prosté kápnutí kapaliny na vrstvu hydrofobního prášku, jak je popsáno v úvodu a ukázáno na obr. 1A–C. V literatuře byl popsán i další alternativní postup spočívající v kapkové kondenzaci²¹. Kapalína ve skleněné lahvičce (voda, glycerol nebo ethylenglykol) byla pokryta vrstvou hydrofobního prášku (PTFE) a zahřívána. Při následném odpařování kapaliny a průchodu par vrstvou prášku docházelo na vrchní straně vrstvy prášku ke kapkové kondenzaci a samovolné tvorbě tekutých kuliček. Díky tepelné konvekci se kuličky samy pokryly práškem. S časem se velikost kapek zvětšovala a zároveň docházelo i ke koalescenci kapek. Tato práce ukázala, jak lze řízeně připravit velké množství tekutých kuliček s relativně úzkou distribucí velikostí.

Studium morfologie tekuté kuličky není triviální záležitost. Optická mikroskopie je nejčastěji používanou metodou ke studiu tekutých kuliček, její nevýhodou je však malé rozlišení a obtížnost studovat vnitřní prostředí kuličky. Rastrovací elektronová mikroskopie či rentgenová (mikro)tomografie²² bývají využívány ke studiu morfologie dutých částic vzniklých z tekutých kuliček, ale ani tyto techniky neumožňují sledovat vnitřek kuličky. Konfokální mikroskopie se osvědčila jako vhodná metoda jak pro sledování pevných částic na povrchu, tak kapalného obsahu tekutých kuliček^{23,24}.

3. Vlastnosti tekutých kuliček

Životnost tekutých kuliček závisí na mnoha faktorech, jako např. z jaké kapaliny jsou tvořeny a jak snadno se tato kapalína odpařuje, jaké částice jsou použity ke stabilizaci kuličky (jejich velikost, smáčivost) nebo v jakém prostředí kuličku uchováváme²⁵. Bylo zjištěno, že životnost tekuté kuličky ovlivňuje uspořádání částic na povrchu²⁶. Obvykle se uvádí, že díky pokrytí kapičky částicemi se kapalným obsah odpařuje pomaleji než ničím nepokrytá kapička^{19,25,27}. Laborie a spol.²⁶ však tvrdí, že toto platí pouze tehdy, je-li kulička obalena částicemi ve více vrstvách. Podle nich se totiž kulička pokrytá monovrstvou částic odpaří za stejný čas nebo dokonce dříve než ničím nepokrytá kapička.

Tekuté kuličky také mohou plavat po hladině, aniž by došlo ke kontaktu kapaliny uvnitř kuličky s kapalinou, na

kteří kulička plave^{5,15,28} (obr. 1E,G). Vlivem gravitace a povrchového napětí dochází k deformaci jak kuličky, tak hladiny, na které plave²⁹. Pokud je kulička přemístěna na hladinu kapaliny, která obalové částice smáčí, dochází k okamžité penetraci částic do této kapaliny a zániku tekuté kuličky. Pokud však použijeme nesmáčivé částice, může kulička po hladině plavat minuty (kulička z vody pokrytá sporami *Lycopodia* na hladině vody²⁸) nebo i několik dní (kulička z vody pokrytá OTFE na hladině vody⁵). Bormashenko a spol. ukázali, že mezi hladinou a kapalinou uvnitř kuličky zůstává vrstvička vzduchu, která zabraňuje kontaktu obou kapalin¹⁵. Autoři článku kapičku roztoku NaOH pokryli 130 nm velkými částicemi PVDF a opatrně umístili na hladinu roztoku s fenolftaleinem. Nedošlo k žádné barevné změně, čímž bylo potvrzeno, že hydroxid zůstává pouze v kuličce. Po porušení kuličky jehlou a vytečení hydroxidu byla patrná fialová skvrna dokazující změnu pH.

Vrstvička prášku na povrchu tekuté kuličky zapouzdřuje kapalně jádro a brání mu interagovat se substrátem, tato porézní vrstva však nebrání difuzi plynů z okolí do jádra kuličky a naopak³⁰. Dále přítomnost prášků na povrchu tekutých kuliček mění povrchové napětí kapaliny tvořící jádro kuličky a příslušné povrchové napětí bývá označováno jako efektivní povrchové napětí²⁵. Bylo popsáno již několik metod (většinou analogických k měření povrchového napětí kapek), jak hodnoty efektivního povrchového napětí stanovit experimentálně, např. stanovením maximální výšky kuličky^{31,32}, analýzou tvaru kuličky³³, metodami založenými na vibrování tekuté kuličky³³, měření pomocí Wilhelmyho destičky³⁴ nebo metodou visící kuličky³⁵.

Další zajímavou vlastností je, že můžeme tekuté kuličky rozkrojit nožem nebo dokonce třeba prstem. Aussillous a Quéré²⁸ tvrdí, že rozdělení kuličky je však možné pouze jednou, protože rozdělením na dvě části zvětšujeme povrch, a pokud bychom chtěli uskutečnit další dělení, nedostávalo by se nám už částic ke stabilizaci rozhraní voda/vzduch a kuličky by se rozestřely na substrátu. Bohužel toto je jediná zmínka v literatuře o krájení tekutých kuliček.

Velice zajímavé jsou elastické vlastnosti tekutých kuliček³⁶. Mají totiž vlastnosti jak kapalných látek, tak se mohou chovat i jako měkká (elastická, elasticko-plastická či visko-elastická) pevná tělesa. Např. při stlačení tekuté kuličky může docházet k její až 30% deformaci stejně jako v případě kapky, kdežto při kontaktu dvou tekutých kuliček nedojde k jejich koalescenci, jako tomu je v případě kapek.

Manipulovat s tekutými kuličkami, zvedat je a přemísťovat je na jiné substráty lze jednoduše mechanicky pomocí prstů nebo s použitím pinzety¹¹ (díky jejich elastickým vlastnostem je možno je i lehce zmáčknout, aniž by došlo k jejich poškození). K manipulaci lze dále využít různé síly, např. magnetické nebo elektrické³⁷, a je tak možno pohybovat s kuličkami bezdotykově. Pokud je slupka tekuté kuličky tvořena magnetickými částicemi nebo pokud je obsah kuličky magnetický, můžeme snadno ovládat pohyb kuličky pomocí externího permanentního

magnetu, a to jak horizontálně, tak vertikálně^{38,39}. Pohyb kuličky může být vyvolán i elektrostaticky – tekutá kulička z vody pokrytá sporami *Lycopodia* položená na kovový substrát dokázala poskakovat, když se k ní přiblížila nabitá teflonová hůlka²⁸. Některé práce se věnují pohybu tekutých kuliček v elektrickém poli^{31,40}.

Bormashenko ukázal, že tekuté kuličky z fluorokřemičitého prášku obsahující vodné roztoky ethanolu jsou schopny se samy pohybovat po hladině vody na základě Marangoniho jevu⁴¹. Odpařováním ethanolu z tekutých kuliček, které jsou v těsné blízkosti hladiny vody, dochází ke vzniku lokálních gradientů povrchového napětí na hladině vody, čímž dochází k Marangoniho efektu. Dále bylo ukázáno, že s rostoucí koncentrací ethanolu v kuličce se zvyšuje rychlost pohybu a také čas, po který je kulička schopna pohybu⁴².

Několik prací se zabývá tekutými kuličkami, které jsou citlivé na různé podněty (stimuli-responsive liquid marbles). V závislosti na použitém materiálu k obalení tekutých kuliček pak mohou být kuličky stabilní např. pouze v určitém rozsahu pH (cit.^{24,43}) a teplot nebo dokáží reagovat na změny světelného záření^{44,45}. Např. S. Fujii a jeho tým připravili tekuté kuličky stabilizované polystyrenovými částicemi pokrytými polymerem citlivým na změny pH (PDEA – poly[2-(diethylamino)ethylmethakrylát]). Jejich pH citlivé tekuté kuličky byly stabilní v neutrálním prostředí, pokud však byly vystaveny kyselým parám chlorovodíku, došlo k destabilizaci polymerních částic a kolapsu celé tekuté kuličky. Byly také studovány Janusovy tekuté kuličky, které byly citlivé hned na několik podnětů najednou (magnetické síly, infračervené záření a pH)⁴⁶.

4. Využití tekutých kuliček

Tekuté kuličky mohou najít uplatnění např. v oblasti mikrofluidiky nebo laboratořích na čipu (z angl. Lab-on-Chip). Laboratoř na čipu je zařízení, které integruje laboratorní postupy na ploše o velikosti milimetrů nebo několika málo čtverečných centimetrů a v souvislosti s tekutými kuličkami se v literatuře objevil nový pojem s podobnou myšlenkou – laboratoř v kapce (z angl. Lab-in-Droplet)⁴⁷. Dále budou uvedeny některé příklady možných aplikací tekutých kuliček, zejména jejich využití jako mikroreaktorů.

Tekuté kuličky obsahující barevné indikátory mohou sloužit k detekci plynů v prostředí, protože skrze porézní obal může docházet k difuzi a následně sorpci plynu do kapalného jádra⁴⁸. Bylo ukázáno, že tekuté kuličky obsahující fenolftalein změni svou barvu v přítomnosti plynného NH₃, stejně tak kuličky obsahující fluorescenční pH indikátor ukázaly pod UV lampou barevnou změnu v přítomnosti par HCl. Takové jednoduché detektory jsou snadno připravitelné a levné.

Tekuté kuličky by mohly sloužit k detekci kontaminace vody¹⁶. Kuličky obalené PVDF na čisté vodě volně plavou a jsou stabilní. Pokud však je ve vodě přítomna nějaká příměs jako třeba olej nebo ropa, které snižují povr-

chové napětí, pak dojde k destabilizaci tekuté kuličky a jejímu prasknutí. Toto je velice jednoduchá a rychlá metoda, jak odhalit ve vodě nečistotu, aniž by bylo potřeba ji složitě analyzovat.

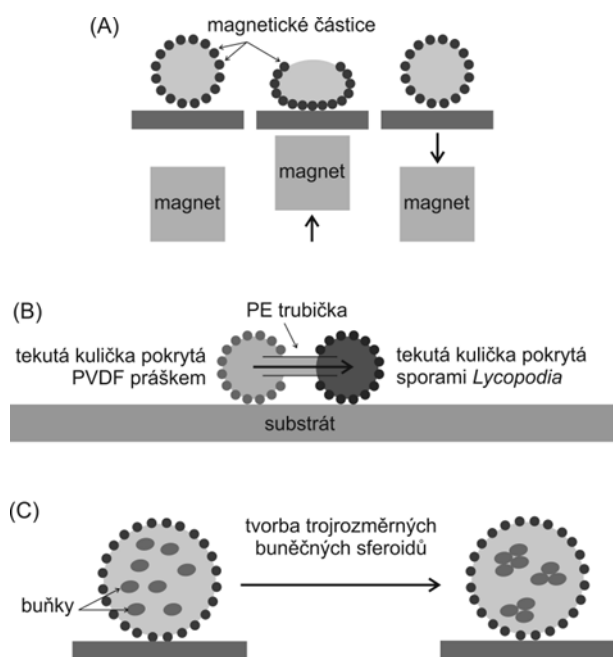
Několik prací se zabývá využitím magnetických nano- nebo mikročástic při přípravě tekutých kuliček^{38,39,47,49}. Přítomnost magnetických částic umožňuje jednak manipulaci s tekutými kuličkami pomocí externího magnetu, ale zároveň vratné „otvírání“ a „zavírání“ slupky (obr. 2A). Přiložíme-li pod tekutou kuličku magnet, magnetické částice jsou tímto magnetem přitahovány a v horní části kuličky se vytvoří čisté rozhraní kapalina/vzduch. Toto volné rozhraní umožní např. odebrání či přidání vnitřního média tekuté kuličky. Po oddálení magnetu se částice opět rozprostou po celém povrchu kuličky. Tímto způsobem mohou být do kuličky přidány i jiné látky a vznikají tak bicomponentní kuličky s olejem ve vodě nebo vodou v oleji. Pomocí magnetu lze také docílit koalescence dvou tekutých kuliček. Pokud každá nese různé reaktanty, může po jejich spojení dojít k chemické reakci a vytvoření produktu řízeně.

Výše zmíněné příklady umožňovaly pouze „off-line“ analýzy, jak probíhají procesy a reakce uvnitř tekuté kuličky. Vždy byl buď odebrán malý vzorek obsahu kuličky, který byl pak analyzován mimo kuličku, nebo byly pozorovány kvalitativně barevné změny. Nedávno však byl publikován i článek, který se zaměřil na „on-line“ analýzu dějů uvnitř tekutých kuliček⁴⁷. Pomocí voltametrie byl přímo v tekutých kuličkách analyzován úspěšně dopamin a optické absorpční metody byly použity ke kvantitativnímu stanovení glukosy. Slibné využití v oblasti povrchově zesílené Ramanovy spektroskopie ukázaly „on-line“ analýzy plazmonických tekutých kuliček obalených hydrofobizovanými stříbrnými kostičkami^{50,51}.

Tekuté kuličky pokryté grafenem mohou sloužit jako fototermální mikroreaktory, v nichž lze dálkově s pomocí laseru přesně regulovat teplotu⁵². Laděním výkonu laseru lze povrch kuličky ohřát v rozmezí teplot 21–135 °C, a tím ohřívá vnitřní kapalnou obsah v rozmezí 21–74 °C. Bylo ukázáno, že lze pomocí tohoto systému řídit teplotně závislé reakce, jako je např. rozklad methylenové modře.

Bormashenko v jedné ze svých mnoha prací zaměřených na tekuté kuličky ukázal, že lze dvě tekuté kuličky spojit a vytvořit tak mikročerpadlo⁵³. Myšlenka tohoto mikrozařízení je založena na rozdílném Laplaceově tlaku v tekutých kuličkách pokrytých různými prášky, protože rozdílně pokryté kuličky vykazují různé efektivní povrchové napětí. Bylo ukázáno, že když se pomocí tenké polyethylenové kapiláry spojí tekutá kulička pokrytá sporami *Lycopodia* s kuličkou o stejné velikosti, kterou pokrývají částice z PVDF, dojde k toku kapalného obsahu z PVDF kuličky do té s *Lycopodium* (obr. 2B). Dále bylo ukázáno, že kapalina může být tímto způsobem čerpána z větší tekuté kuličky do menší, i pokud jsou pokryty stejným materiálem. Takováto čerpadla by mohla najít uplatnění v mikrofluidice nebo při konstrukci mikroreaktorů.

Paven nedávno ukázal, že pokud je jako prášek stabilizující tekutou kuličku použit prášek s fototermálními



Obr. 2. (A) Vratné „zavírání a otvírání“ magnetických tekutých kuliček pomocí magnetu⁴⁹. (B) Schéma mikročerpadla tvořeného dvěma tekutými kuličkami⁵³. (C) Tekuté kuličky sloužící jako mikro-bioreaktory k pěstování buněčných 3D sféroidů⁴⁹

vlastnostmi (např. polypyrol nebo uhlíková čern), je možno pomocí ozáření laserem v blízké infračervené oblasti vyvolat pohyb tekuté kuličky¹⁴. Nejenže se v jejich článku jednotlivé kuličky pohybovaly požadovaným směrem, autoři za ně zapřáhli miniaturní vozítko a naložili ho čtrnácti dalšími tekutými kuličkami, aby ukázali, že světlem řízená tekutá kulička může sloužit k transportu jiných objektů.

Laboratoř Australanky Karen Hapgoodové se věnuje využití tekutých kuliček jako prekurzorů při syntéze dutých granulí^{22,54,55}. Bylo provedeno několik parametrických studií ukazujících, jaká kombinace podmínek je nejvhodnější pro jejich vytvoření. Bylo zjištěno, že nejlepší je použít menší částice, vyšší teplotu sušení a tmelící tekutiny s vyšší viskozitou⁵⁴. Podobný přístup použil později i V. N. Paunov, který využil tekuté kuličky jako prekurzory pro přípravu dutých granulí kuchyňské soli⁵⁶. Cílem jejich práce bylo připravit solící prostředek s nižším obsahem soli, který by ve slaných pochutinách přitom vyvolal stejnou slanou chuť jako tradiční nedutá zrnka NaCl. Navíc v této práci bylo ukázáno, že pokud se vhodně modifikuje kapalný základ, lze připravit tekuté kuličky i s použitím hydrofilního prášku.

V kosmetice se pro tekuté kuličky používá pojem „suchá voda“ nebo také „prášková kapalina“ (z angl. dry water⁵⁷ a powdered liquid). Jedná se o malé kapičky o velikosti zrnka písku, které jsou oklopeny křemičitými

částicemi. Výsledkem je stabilní prášek, který obsahuje zhruba 95 % vody. První suchá voda byla patentována již v roce 1968 německým výrobcem chemikálií – firmou Evonik Degussa GmbH a byla použita k přípravě kosmetických krémů. Třením krému se totiž uvolňuje kapalný obsah do kůže a na povrchu kůže zůstává jen matný film make-upu.

5. Tekuté kuličky jako mikro-bioreaktory

V poslední době někteří vědci směřují svůj výzkum k využití tekutých kuliček jako mikro-bioreaktorů. Nejvíce produktivní v této oblasti je asi skupina profesora Wei Shena z Monash University (z téže univerzity pochází i výše zmiňovaná K. Hapgoodová).

Jedna z prvních prací, kdy Shen s kolegy použil tekuté kuličky k biologickým účelům, byla příprava tzv. „krvavých kuliček“ (z angl. blood marbles) pro hemaglutinační testy⁵⁸. Takovéto kuličky by mohly sloužit k rychlému zjištění krevní skupiny. Do krvavých kuliček byly opatrně přidány protilátky Anti-A, Anti-B a Anti-D a bylo sledováno, zda dojde ke vzniku sraženiny či nikoli. Výhodou tohoto jednoduchého diagnostického nástroje je, že potřebuje jen velice malé množství vzorku (krve) a malé množství reagensů. Dále je omezeno biologické riziko, protože krev není v kontaktu se substrátem. Takovýto jednoduchý test je velice levný a rychlý, a proto může být použit jednorázově.

Shenova skupina dále použila tekuté kuličky ke kultivaci nádorových buněk⁵⁹ (obr. 2C). Dříve se chování buněk studovalo převážně ve 2D uspořádání, tedy vrstvy buněk narostlé na Petriho miskách. Nové trendy v *in vitro* testování buněk spočívají v přípravě trojrozměrných agregátů buněk, které se více podobají přirozenému uspořádání buněk uvnitř organismu. Ve zmiňované práci byla připravena suspenze buněk hepatocelulárního karcinomu v živném médiu a její malé kapičky potom byly obaleny práškem z PTFE. Po jednom a deseti dnech byly pomocí konfokálního mikroskopu uvnitř tekutých kuliček pozorovány pěkné třírozměrné agregáty nádorových buněk (sféroidy). Tato práce ukázala, že tekuté kuličky mohou sloužit jako mikro-bioreaktory, kde může docházet k výměně plynů (O₂, CO₂) skrz práškový obal, že buňky preferují zůstat v kapalném médiu a nepřilnou k hydrofobním částicím, z nichž je tvořen obal, a že díky omezenému množství kapalného média buňky preferují přilnout vzájemně k sobě a tvoří shluky lépe než ve velkém objemu. Opět zde bylo vyzdvíženo, že použití tekutých kuliček je velice snadná a finančně nenáročná metoda. Jako nevýhoda bylo zmíněno, že pro zkoumání narostlých buněčných agregátů pod mikroskopem je potřeba celou kuličku zničit a odebrat jen její vnitřní obsah. Tento problém však lze vyřešit použitím obalu z magnetických částic a otevíráním kuličky pomocí magnetu, jak již bylo popsáno výše⁴⁹. Podobně Shen s kolegy později použil tekuté kuličky ke kultivaci embryonálních kmenových buněk^{12,60}. Podobným způsobem jsme nedávno v naší laboratoři začali tekuté

kuličky využívat ke kultivaci sferoidů z lidských nádorových buněk tlustého střeva (HT-29)⁶¹.

Dále Shenova skupina použila tekuté kuličky ke kultivaci aerobních a anerobních mikroorganismů⁶². Bylo ukázáno, že aerobní mikroorganismy se množí v tekutých kuličkách rychleji než v kapalném médiu, což bylo vysvětleno větším poměrem povrchu ku objemu, a tím lepší výměnou plynů.

Nedávno byly tekuté kuličky použity ke kryokonzervaci savčích buněk bez použití kryokonzervačních činidel⁶³. Buňky zamražené do tekutých kuliček a později rozmražené podle tradičních kryokonzervačních postupů (avšak bez použití kryoprotektiv) nevykazovaly žádné významné odchylky v parametrech jako je adhezivita, morfologie, životaschopnost, proliferace nebo buněčné dělení. Bylo také již ukázáno, že tekuté kuličky mohou sloužit jako mikro-bioreaktory, v nichž mohou *in vitro* zrát ovčí vajíčka¹³.

6. Závěr

Tekuté kuličky se v literatuře objevily poprvé v roce 2001 (cit.¹) a od té doby vzniklo více než dvě stě publikací nesoucích v názvu „*Liquid marbles*“ a jejich počet neustále narůstá. Některé práce se věnují studiu vlastností tekutých kuliček, některé prezentují jejich možné využití. Většina autorů vyzdvihuje jejich úžasné vlastnosti, jako je velice snadná a rychlá příprava, zanedbatelná cena, vlastnosti kapek a zároveň pružných pevných těles, odolnost apod. Tekuté kuličky jsou alternativou k superhydrofobním povrchům, protože i zde je zamezen kontakt kapky s povrchem a nedochází k ulpívání kapalného obsahu na povrchu substrátu. Uplatnění by mohly najít zejména jako mikroreaktory nebo k transportu malých objemů kapalín, případně jako transportéry prášků, ze kterých je tvořen obal. Většina prací se však věnuje přípravě a studiu jedné či několika tekutých kuliček a pro jejich širší uplatnění by bylo potřeba se zamyslet nad zvýšenými nároky na analytické vybavení a zaměřit se i na produkci většího množství tekutých kuliček, jejich stabilitu a distribuci velikostí.

LITERATURA

1. Aussillous P., Quere D.: *Nature* 411, 924 (2001).
2. Zhang P., Lv F. Y.: *Energy* 82, 1068 (2015).
3. Darmanin T., Guittard F.: *Mater Today* 18, 273 (2015).
4. Pike N., Richard D., Foster W., Mahadevan L.: *Proc. R. Soc. London, Ser. B* 269, 1211 (2002).
5. Gao L., McCarthy T. J.: *Langmuir* 23, 10445 (2007).
6. Bormashenko E., Pogreb R., Balter R., Aharoni H., Aurbach D., Strelnikov V.: *Pet. Sci.* 12, 340 (2015).
7. Sivan V., Tang S.-Y., O'Mullane A. P., Petersen P., Eshtiaghi N., Kalantar-zadeh K., Mitchell A.: *Adv. Funct. Mater.* 23, 144 (2013).
8. Zang D., Chen Z., Zhang Y., Lin K., Geng X., Binks B. P.: *Soft Matter* 9, 5067 (2013).
9. Hwang J., Ahn Y.: *Bull. Korean Chem. Soc.* 36, 391 (2015).
10. Fernandes A. M., Gracia R., Leal G. P., Paulis M., Mecerreyes D.: *Polymer* 55, 3397 (2014).
11. Sun G., Sheng Y., Wu J., Ma G., Ngai T.: *Langmuir* 30, 12503 (2014).
12. Sarvi F., Arbatan T., Chan P. P. Y., Shen W.: *RSC Adv.* 3, 14501 (2013).
13. Ledda S., Idda A., Kelly J., Ariu F., Bogliolo L., Bebbere D.: *J. Assist. Reprod. Genet.* 33, 513 (2016).
14. Paven M., Mayama H., Sekido T., Butt H.-J., Nakamura Y., Fujii S.: *Adv. Funct. Mater.* 26, 3199 (2016).
15. Bormashenko E., Bormashenko Y., Musin A., Barkay Z.: *ChemPhysChem* 10, 654 (2009).
16. Bormashenko E., Musin A.: *Appl. Surf. Sci.* 255, 6429 (2009).
17. Ogawa S., Watanabe H., Wang L., Jinnai H., McCarthy T. J., Takahara A.: *Langmuir* 30, 9071 (2014).
18. Wu H., Watanabe H., Ma W., Fujimoto A., Higuchi T., Uesugi K., Takeuchi A., Suzuki Y., Jinnai H., Takahara A.: *Langmuir* 29, 14971 (2013).
19. Dandan M., Erbil H. Y.: *Langmuir* 25, 8362 (2009).
20. Bormashenko E., Pogreb R., Musin A., Balter R., Whyman G., Aurbach D.: *Powder Technol.* 203, 529 (2010).
21. Bhosale P. S., Panchagnula M. V.: *Langmuir* 28, 14860 (2012).
22. Hapgood K. P., Farber L., Michaels J. N.: *Powder Technol.* 188, 248 (2009).
23. Nguyen T. H., Hapgood K., Shen W.: *Chem. Eng. J.* 162, 396 (2010).
24. Fujii S., Kameyama S., Armes S. P., Dupin D., Suzuki M., Nakamura Y.: *Soft Matter* 6, 635 (2010).
25. Cengiz U., Erbil H. Y.: *Soft Matter* 9, 8980 (2013).
26. Laborie B., Lachaussee F., Lorenceau E., Rouyer F.: *Soft Matter* 9, 4822 (2013).
27. Tosun A., Erbil H. Y.: *Appl. Surf. Sci.* 256, 1278 (2009).
28. Aussillous P., Quéré D.: *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 462, 973 (2006).
29. Ooi C. H., Vadivelu R. K., St John J., Dao D. V., Nguyen N.-T.: *Soft Matter* 11, 4576 (2015).
30. Tian J., Arbatan T., Li X., Shen W.: *Chem. Eng. J.* 165, 347 (2010).
31. Newton M. I., Herbertson D. L., Elliott S. J., Shirtcliffe N. J., McHale G.: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40, 20 (2007).
32. Bormashenko E., Pogreb R., Whyman G., Musin A.: *Colloids Surf., A* 351, 78 (2009).
33. Bormashenko E., Pogreb R., Whyman G., Musin A., Bormashenko Y., Barkay Z.: *Langmuir* 25, 1893 (2009).
34. Arbatan T., Shen W.: *Langmuir* 27, 12923 (2011).
35. Bormashenko E., Musin A., Whyman G., Barkay Z., Starostin A., Valtsifer V., Strelnikov V.: *Colloids*

- Surf., A 425, 15 (2013).
36. Asare-Asher S., Connor J. N., Sedev R.: *J. Colloid Interface Sci.* 449, 341 (2015).
 37. Ooi C., Nguyen N.-T.: *Microfluid. Nanofluid.* 19, 483 (2015).
 38. Zhao Y., Xu Z., Parhizkar M., Fang J., Wang X., Lin T.: *Microfluid. Nanofluid.* 13, 555 (2012).
 39. Zhao Y., Fang J., Wang H., Wang X., Lin T.: *Adv. Mater.* 22, 707 (2010).
 40. Tang S.-Y., Sivan V., Khoshmanesh K., O'Mullane A. P., Tang X., Gol B., Eshtiaghi N., Lieder F., Petersen P., Mitchell A., Kalantar-Zadeh K.: *Nanoscale* 5, 5949 (2013).
 41. Bormashenko E., Bormashenko Y., Grynyov R., Aharoni H., Whyman G., Binks B. P.: *J. Phys. Chem. C* 119, 9910 (2015).
 42. Ooi C. H., van Nguyen A., Evans G. M., Gendelman O., Bormashenko E., Nguyen N.-T.: *RSC Adv.* 5, 101006 (2015).
 43. Dupin D., Armes S. P., Fujii S.: *J. Am. Chem. Soc.* 131, 5386 (2009).
 44. Tan T. T. Y., Ahsan A., Reithofer M. R., Tay S. W., Tan S. Y., Hor T. S. A., Chin J. M., Chew B. K. J., Wang X.: *Langmuir* 30, 3448 (2014).
 45. Zhang L., Cha D., Wang P.: *Adv. Mater.* 24, 4756 (2012).
 46. Xu Z., Zhao Y., Dai L., Lin T.: *Part. Part. Syst. Charact.* 31, 839 (2014).
 47. Zhao Y., Xu Z., Niu H., Wang X., Lin T.: *Adv. Funct. Mater.* 25, 437 (2015).
 48. Tian J., Arbatan T., Li X., Shen W.: *Chem. Commun.* 46, 4734 (2010).
 49. Xue Y., Wang H., Zhao Y., Dai L., Feng L., Wang X., Lin T.: *Adv. Mater.* 22, 4814 (2010).
 50. Lee H. K., Lee Y. H., Phang I. Y., Wei J., Miao Y.-E., Liu T., Ling X. Y.: *Angew. Chem.* 126, 5154 (2014).
 51. Han X., Lee H. K., Lee Y. H., Hao W., Liu Y., Phang I. Y., Li S., Ling X. Y.: *J. Phys. Chem. Lett.* 7, 1501 (2016).
 52. Gao W., Lee H. K., Hopley J., Liu T., Phang I. Y., Ling X. Y.: *Angew. Chem., Int. Ed.* 54, 3993 (2015).
 53. Bormashenko E., Balter R., Aurbach D.: *Appl. Phys. Lett.* 97, 091908 (2010).
 54. Eshtiaghi N., Liu J. J. S., Hapgood K. P.: *Powder Technol.* 197, 184 (2010).
 55. Eshtiaghi N., Hapgood K. P.: *Powder Technol.* 223, 65 (2012).
 56. Rutkevicius M., Mehl G. H., Petkov J. T., Stoyanov S. D., Paunov V. N.: *J. Mater. Chem. B* 3, 82 (2015).
 57. Saleh K., Forny L., Guigon P., Pezron I.: *Chem. Eng. Res. Des.* 89, 537 (2011).
 58. Arbatan T., Li L., Tian J., Shen W.: *Adv. Healthcare Mater.* 1, 80 (2012).
 59. Arbatan T., Al-Abboodi A., Sarvi F., Chan P. P. Y., Shen W.: *Adv. Healthcare Mater.* 1, 467 (2012).
 60. Sarvi F., Jain K., Arbatan T., Verma P. J., Hourigan K., Thompson M. C., Shen W., Chan P. P. Y.: *Adv. Healthcare Mater.* 4, 77 (2015).
 61. Rycheký O., Majerská M., Král V., Štěpánek F., Čejková J.: *Chem. Pap.* (2016). doi:10.1007/s11696-016-0026-2.
 62. Tian J., Fu N., Chen X. D., Shen W.: *Colloids Surf., B* 106, 187 (2013).
 63. Serrano M. C., Nardecchia S., Gutiérrez M. C., Ferrer M. L., del Monte F.: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 091908 (2015).

J. Čejková and O. Rycheký (*Department of Chemical Engineering, University of Chemistry and Technology Prague*): **Liquid Marbles**

A liquid marble is a liquid droplet encapsulated in a hydrophobic powder that adheres to the liquid surface. Liquid marbles preparation is very simple – a small amount of liquid is carefully dripped on the layer of hydrophobic powder consisting of nano- or micro particles, which spread spontaneously at the interface liquid/air. This process results in a liquid marble that has some of the properties of a liquid droplet and, at the same time, behaves as a soft solid. Liquid marbles present an alternative to superhydrophobic surfaces because these particles prevent the liquid to wet and contaminate the carrier surface, be it solid or liquid. The present work focuses on the description of basic properties of liquid marbles; also, an overview is given of possible applications of liquid marbles, e.g. for the transport of small volumes of liquids or powders in microfluidics, for the detection of gases or water contamination or as (bio)microreactors.