

KAPLJICE VODE NA SPOLZKIH TEKOČEKRISTALNIH POVRŠINAH

UROŠ TKALEC

Univerza v Ljubljani, Medicinska fakulteta, Inštitut za biofiziko Ljubljana, Slovenija.

Univerza v Mariboru, Fakulteta za naravoslovje in matematiko, Maribor, Slovenija.

Institut Jožef Stefan, Odsek za fiziko trdne snovi, Ljubljana, Slovenija.

E-pošta uros.tkalec@mf.uni-lj.si

Sprejeto

22. 6. 2022

Izdano

18. 8. 2023

DOPISNI AVTOR

E-pošta: uros.tkalec@mf.uni-lj.si

Povzetek V prispevku so predstavljeni rezultati raziskav o kemijski aktivnosti mikrolitrskih kapljic vode na spolzkih poroznih površinah, ki temeljijo na anizotropnih lastnostih tekočih kristalov. Spolzke, s tekočinami impregnirane mikroporozne površine, ki odbijajo tako vodo kot olje, so zadnje desetletje v ospredju interdisciplinarnih raziskav [1-3]. Zaradi izjemnih fizikalnih lastnosti, kot so odpornost na zmrzal, samoceljenje, optična prosojnost in funkcionalnost pri visokih tlakih, take površine obetajo številne možnosti uporabe, med drugim v medicini, pri dezinfekciji in čiščenju embalaže, prevlekah površin in pri preciznem zaznavanju kemikalij. Lani so bili izdelani prvi primerki takih površin na osnovi tekočih kristalov [4, 5], ki omogočajo selektivno spreminjanje kemijske sestave kapljic vode glede na temperaturno nastavljivo mezofazo. Izkazuje se, da na drsenje kapljic prvenstveno vpliva pozicijski red tekočekristalnih molekul ob stični plasti, medtem ko je prenos kemikalij med nemešljivima tekočinama odvisen od orientacijske urejenosti mezofaze. Polzeče kapljice vode na takih površinah lahko izjemno učinkovito odstranjujejo ione težkih kovin, kar nakazuje možnosti uporabe pri varovanju okolja, v biomedicinski diagnostiki in kemijski sintezi

Ključne besede:

kapljice,
tekoči kristali,
fazni prehodi,
mikrofluidika,
odzivne površine



<https://doi.org/10.18690/po.10.19.1-8.2023>

Besedilo © Tkalec, 2023

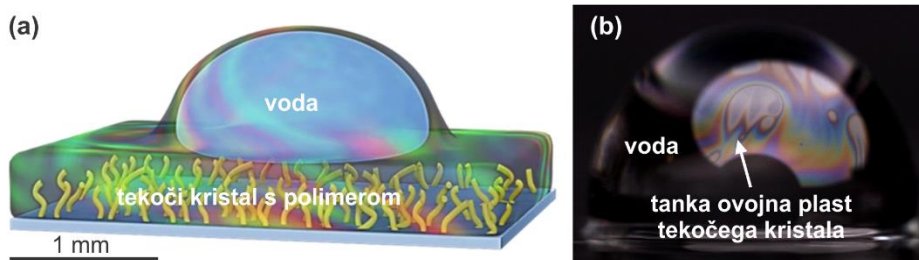
1 Uvod

Spolzke, s tekočino impregnirane mikroporozne površine, ki odlično preprečujejo močenje različnim tekočinam, so bile pred desetletjem prvič zasnovane po zgledu rastline vrčnice, ki najbolje uspeva v tropskih predelih Azije [1]. Površina njenih listov je zaradi enakomerno razporejenih mikroskopskih por, ki so napolnjene s tanko plastjo lubrikanta, izjemno spolzka in zato neugodna za pobeg različnih insektov, ki pristanejo na njej. Umetno narejene spolzke površine so običajno sestavljene iz gosto prepletene mreže nanovlaken, ki tvorijo spužvasto ogrodje, v katero se zaradi kapilarnih sil ujame mazalna tekočina oziroma repelent. Tako pripravljene površine so relativno poceni in enostavne za izdelavo, izjemno robustne in odporne na poškodbe ter obenem dovolj gladke in spolzke, da preprečijo oprijem najrazličnejšim vrstam tekočin. Dovolj je že naklon nekaj stopinj, da kapljice zdrsnejo in slej ko prej padejo čez rob, zato imajo izreden potencial za samo-čiščenje, preprečevanje zmrzali in mikrofluidične aplikacije na odprtih površinah [2]. Doslej so bile takšne spolzke površine izdelane iz polimernih in trdnih materialov, za omočenje pa so se skoraj izključno uporabljala mazivna olja različnih gostot in viskoznosti. V sodelovanju z ameriško skupino raziskovalcev sem se zato lotil izdelave in testiranja novega tipa mehkih spolzkih površin, ki temeljijo na anizotropnih lastnostih tekočih kristalov.

2 Opis problema

Na področju mikrofluidike se v zadnjem času pojavlja trend raziskav odprtih površin, ki za razliko od prostorsko ograjenih kanalčkov in kapilar omogočajo bolj neodvisno kontrolo premikanja tekočin in spreminjanje njihove kemijske sestave. Težave pri tem pristopu temeljijo na adsorpciji površinsko aktivnih snovi, ki zmanjšujejo mobilnost kapljic in jih slej ko prej zalepijo na podlago. V tem pogledu predstavljajo neizkoriščen potencial tekoči kristali, ki so oljem podobne tekočine, a imajo zaradi notranje orientacijske in deloma translacijske urejenosti več temperaturno nastavljivih mezofaz. Kljub temu pa uporaba tekočih kristalov v stiku z vodo na milimetrski skali ni trivialna, saj kapljice vode na površini v hipu odlepijo tekočekristalne plasti in onemogočijo tovrstne poskuse. Zato je bila zasnova ustrezno strukturiranih poroznih podlag (slika 1), ki preprečijo razvlaževanje tankih

tekočokristalnih plasti z vodo, ključen korak k raziskavam drsenja, prenosa mikrodolcev in samo-čiščenju na takih podlagah [4].



Slika 1: (a) Kapljica vode na porozni tekočokristalni površini, ki je stabilizirana s polimerom podobne oblike kot so molekule tekočega kristala. Nanos tankega filma tekočega kristala na tako pripravljeno podlago je stabilen in ob stiku z vodo tvori tanko ovojno plast (b), ki ne ovira premikanja kapljice po površini.

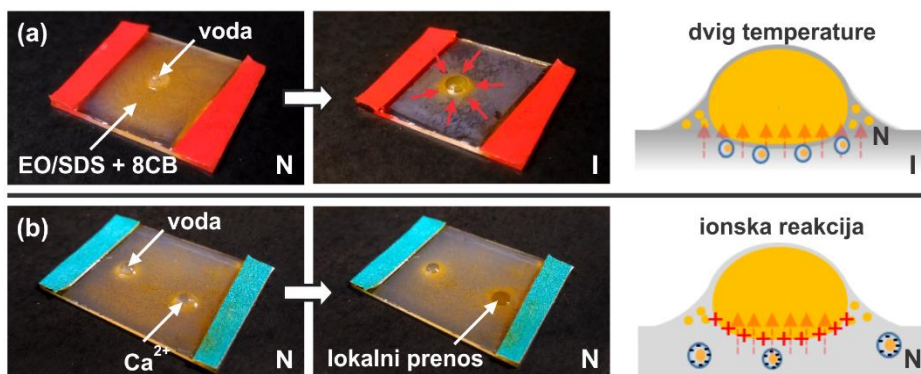
Vir: lasten

3 Eksperimentalni pristop

Spolzke in porozne tekočokristalne površine smo pripravili z mešanjem 90 % nereaktivnega mezogena 8CB in 10 % reaktivnega monomera RM257. Mešanica je bila na tanko nanešena na silanizirane koščke stekla, dodana pa je bila še majhna količina fotoiniciatorja DMPAP, ki je po 20 minutnem obsevanju z UV svetlobo z RM257 tvoril gobasto nanoporozno strukturo, na katero smo nazadnje nalili 100 μL čistega 8CB. Tako je nastala okoli 70 μm debela plast tekočega kristala, na katero smo s pipeto nanašali nekaj mikrolitrov velike kapljice deionizirane vode. Poskusi so potekali pri sobni temperaturi, temperatura podlage in fazni prehodi med mezofazami tekočega kristala 8CB pa so bili nadzorovani z laboratorijskim grelcem. Pri nekaterih poskusih smo v 8CB primešali vodne mikrokapljice z barvilom etiloranž (EO) in tako nastalo emulzijo stabilizirali s surfaktantom SDS. Na podoben način so bili dodani tudi kalcijevi ioni Ca^{2+} . Posnetki so bili narejeni z digitalnim fotografskim aparatom Canon EOS 750D in obdelani z grafičnim orodjem CorelDRAW.

4 Rezultati

V tem sklopu eksperimentov s kapljicami vode na spolzkih tekočerkristalnih površinah smo se osredotočili na manipulacijo kemijske sestave sedečih vodnih kapljic. Izkoristili smo možnost prenosa mikrodelcev med tekočerkristalno podlago in vodo, ki se je nedavno izkazala za še eno izmed izjemnih lastnosti tekočerkristalnih kompozitov [6]. Z zaporedjem temperaturno sproženih faznih prehodov med orientacijsko urejeno nematsko (N) fazo in vodi podobno izotropno (I) fazo je namreč mogoče sproščati mikrodelce, ki so ujeti v tekočem kristalu v čisto vodo, ki meji na tekočerkristalno plast. Elastične sile dolgega dosega, ki so zaradi orientacijskega reda molekul prisotne v nematiku, z dvigom temperature čez N-I fazni prehod izginejo in omogočijo prenos koloidnih delcev čez vmesno plast.

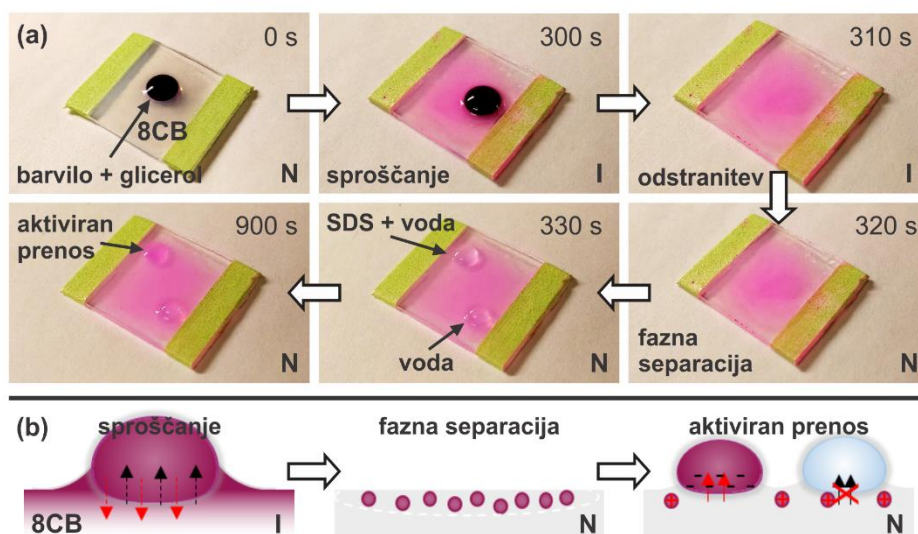


Slika 2: (a) Temperaturno aktiviran prenos mikrokapljič vode s surfaktantom SDS in barvilom EO iz tekočega kristala 8CB v čisto kapljico vode na površini. (b) Podoben prenos mikrodelcev je mogoče doseči z uporabo nasprotno nabitih ionov, ki jih predhodno dodamo v kapljico vode na površini. Taka kapljica se v nekaj minutah napolni z barvilom.

Vir: lasten

Primer takega prenosa mikrokapljič vode z barvilom EO iz tekočega kristala 8CB v čisto kapljico vode je prikazan na sliki 2(a). Prenos se zgodi v nekaj minutah in oranžno obarvano barvilo se skoncentrira v sedeči kapljici vode in njeni neposredni

okolici. Večina mikrokapljič se prenese s pomočjo kapilarnih sil preko meniskusa, ki se nadaljuje v tanek tekočokristalni ovoj okoli kapljice in na ta način je mogoče prenesti do 90 % razpršenih delcev iz segrete podlage [4]. Podobno učinkovitost in hitrost prenosa obarvanih mikrokapljič je mogoče doseči tudi z uporabo ionov, ki jih dodamo v sedečo kapljico vode. Na sliki 2(b) je prikazan lokalni prenos z SDS-om stabiliziranih mikrokapljič vode z etiloranžem iz nematske faze tekočega kristala 8CB v sedečo kapljico vode z dodanimi kationi Ca^{2+} . V tem primeru segrevanje v izotropno fazo ni potrebno, saj poskrbi za preboj elastične bariere elektrostatska sila, ki nastane med ionsko reakcijo negativno nabitih anionov v surfaktantu SDS in pozitivno nabitimi kationi Ca^{2+} v makroskopski kapljici vode.



Slika 3: (a) Časovno zaporedje korakov reverzibilnega prenosa barvila iz kapljice glicerola v tekočokristalno podlago in zajem tega dispergirane ga barvila iz tekočega kristala v nematski fazi v kapljico vode z dodanimi anioni. (b) Shematski prikaz kombiniranega temperaturno in ionsko aktiviranega reverzibilnega sproščanja barvila iz glicerola v tekoči kristal in iz tekočega kristala nazaj v kapljico vode.

Vir: lasten

V nadaljevanju smo poskusili izvesti še reverzibilni prenos obarvanih mikrokapljič med izotropno tekočino in tekočerkristalno podlago. Najprej smo na čisto plast 8CB nanesli kapljico glicerola z barvilom rodamin B, nato smo tekočerkristalno površino segreti v izotropno fazo in s tem povzročili sproščanje tega barvila v podlago. Tekoči kristal se je obarval vijolično in ostal tak tudi po ohlajanju v nematsko fazo. Med tem procesom je na mikroskopskem nivoju prišlo do fazne separacije barvila in kondenzacijo glicerola v mikrokapljičice, saj se glicerol dobro raztaplja v segreti izotropni fazi 8CB, kar je omogočilo dokaj homogeno obarvanje tekočerkristalne podlage. Ker se je podlaga nato ohladila v nematsko fazo, avtomatsko sproščanje obarvanih mikrokapljič glicerola iz 8CB nazaj v dodano čisto kapljico vode ni bilo mogoče. Vseeno pa smo lahko izvedli tak reverzibilni prenos raztopljenega glicerola z barvilom, če smo v kapljico vode dodali anionski surfaktant SDS. Zaporedje korakov tega poskusa je prikazano na sliki 3(a), postopek pa smo lahko ponovili nekajkrat zapored, brez vidnih sprememb oziroma poškodb spolzke tekočerkristalne površine. Shematska razlaga tega mehanizma je dodatno prikazana na sliki 3(b).

Podobno zaporedje poskusov je mogoče izvesti tudi z drugimi makromolekulami in ioni težkih kovin [4]. Aplikativno zanimiva je recimo razgradnja organskih primesi oziroma razstrupljanje v vodi z uporabo večkratnega temperaturno aktiviranega prenosa TiO₂ nanodelcev v vodni medij ob osvetljevanju z UV svetlobo. Na ta način je mogoče sprožiti fotokatalitsko razgradnjo makromolekul, ki so morebiti prisotne v na terenu odvzetih vzorcih vode. S podobnim pristopom lahko zaznavamo tudi zelo majhne količine ionov težkih kovin v vodi, ki se ob primerni uporabi nasprotno nabitih ionov v tekočem kristalu oborijo na vmesni površini. V preliminarnih poskusih [4] so namreč pokazali, da je prag zaznave ionov težkih kovin na tak način nižji od enega delca na milijon molekul vode.

5 Zaključek

V prispevku sem na kratko predstavil nov tip spolzkih mikroporoznih tekočin na osnovi tekočih kristalov, ki jih lahko s pridom uporabimo za molekularne prenose snovi v kombinaciji z vodnim medijem. Zanimiva je predvsem specifična razklopitev funkcionalnosti molekularne urejenosti tekočega kristala, ki po eni strani skrbi za

nemoteno drsenje kapljic vode po podlagi tako v nematski kot tudi v izotropni fazi, po drugi strani pa omogoča premostitev elastične bariere in relativno enostaven prenos makromolekul in mikrodelcev med sicer nemešljivima tekočinama. Prihodnje raziskave bodo zato usmerjene v širšo uporabnost takih površin in v njihov razvoj na področju mikroreaktorjev, biokompatibilnosti in mikrofluidičnih aplikacij z odprtimi odzivnimi površinami.

Literatura

- T.-S. Wong, S. H. Kang, S. K. Y. Tang, E. J. Smythe, B. D. Hatton, A. Grinthal, J. Aizenberg, Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity. *Nature* 477, 443 (2011).
- J. D. Smith, R. Dhiman, S. Anand, E. Reza-Garduno, R. E. Cohen, G. H. McKinley, K. K. Varanasi, Droplet mobility on lubricant-impregnated surfaces. *Soft Matter* 9, 1772 (2013).
- M. A. Samaha, M. Gad-el-Hak, Slippery surfaces: A decade of progress. *Physics of Fluids* 33, 071301 (2021).
- Y. Xu, A. M. Rather, Y. Yao, J.-C. Fang, R. S. Mamtani, R. K. Bennett, R. G. Atta, S. Adera, U. Tkalec, X Wang, Liquid crystal based open surface microfluidics manipulate liquid mobility and chemical composition on demand. *Science Advances* 7, eabi7607 (2021).
- H. Agarwal, K. E. Nyffeler, U. Manna, H. E. Blackwell, D. M. Lynn, Liquid crystal infused polymer surfaces: A slippery soft material platform for the naked-eye detection and discrimination of amphiphilic species. *ACS Applied Materials & Interfaces* 13, 33652 (2021).
- Y.-K. Kim, X. Wang, P. Mondkar, E. Bukusoglu, N. L. Abbott, Self-reporting and self-regulating liquid crystals. *Nature* 557, 539 (2018).