

Streszczenie rozprawy doktorskiej pod tytułem:

„Badania dynamiki molekularnej układów nisko- i wysokocząsteczkowych w układach porowatych”

mgr Agnieszka Talik

promotor: prof. dr hab. Kamil Kamiński

promotor pomocniczy: dr hab. Magdalena Tarnacka, prof. UŚ

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było zbadanie dynamiki molekularnej różnych nisko- i wysokocząsteczkowych substancji formujących stan szklisty, infiltrowanych do mezporowatych matryc wykonanych z tlenku glinu (Al_2O_3) oraz tlenku krzemu (SiO_2) o nanometrycznych średnicach porów. Głównymi technikami eksperymentalnymi wykorzystanymi w pracy badawczej były: szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna (BDS) oraz różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC), które zostały rozszerzone o pomiary za pomocą spektroskopii w podczerwieni (FT-IR), kątów zwilżania, a także pionierskie badania za pomocą mikroskopii sił atomowych (AFM).

Przeprowadzone eksperymenty monitorowania zmian dynamiki śledzonej poprzez zmiany temperatury przejścia szklistego (T_g) wraz z zebranymi danymi literaturowymi wskazały, że zachowanie substancji w warunkach geometrycznego ograniczenia przestrzennego może zostać w pewnym stopniu przewidziane analizując wartości energii międzyfazowej oraz wrażliwości relaksacji strukturalnej/ segmentalnej na zmiany gęstości (dT_g/dp), a także uwzględniając stopień zakrzywienia powierzchni.

W pracy po raz pierwszy opisano zależności pomiędzy energią międzyfazową (γ_{SL}) a T_g molekuł przyściankowych. Poprzez wykreślenie zmian T_g w funkcji γ_{SL} , dla różnych substancji wykazano, że badana relacja ma charakter uniwersalny i jest zgodna z danymi literaturowymi opublikowanymi dla układów jednowymiarowych (cienkich warstw).

Wykonane eksperymenty dla substancji infiltrowanych do porowatych membran wykazały, że dla pewnych systemów nie obserwuje się efektów ograniczenia przestrzennego. Skorelowanie wyników z modelem Tolmana oraz zastosowanie pionierskich pomiarów siły adhezji za pomocą spektroskopii AFM, dowiodło, że podczas przewidywania zachowania substancji w skali nano oprócz wpływu energii międzyfazowej dla powierzchni planarnych oraz efektu skończonej wielkości należy wziąć pod uwagę stopień zakrzywienia powierzchni.

Prowadzone badania ujawniły również, że ogromny wpływ na obserwowane zmiany w T_g oraz w sile oddziaływań mają specyficzne oddziaływania, m.in. zdolność do tworzenia wiązań wodorowych oraz struktur supramolekularnych. Zastosowanie hydrofilowych oraz hydrofobowych matryc potwierdziło zmianę zachowania badanych substancji oraz siły oddziaływań, wpływając na wartości T_g . Przedstawione wyniki pomiarów alkoholi pierwszo- i drugorzędowych o różnej lokalizacji grup -OH, wykazały, że wiązania wodorowe stają się słabsze pod wpływem ograniczenia przestrzennego w porównaniu do substancji natywnej, a wpływ układów nano jest większy dla alkoholi pierwszorzędowych. Eksperymenty te ujawniły, że uporządkowana struktura może być zakłócana przez ograniczenie przestrzenne zmieniając tym samym architekturę asocjatyw.

Przedstawione wyniki badań wskazały wpływ wielu parametrów oraz zależności, które należy brać pod uwagę przewidując kierunek i wielkość zmian w dynamice molekularnej jak i w dalszym opisie niezbędnym do tworzenia nowych i wydajniejszych nanomateriałów o unikalnych właściwościach mających potencjalnie duże zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu.

Abstract of the dissertation titled:

"Molecular dynamics studies of low and high molecular weight systems
in porous systems."

mgr Agnieszka Talik

supervisor: prof. dr hab. Kamil Kamiński,

assistant supervisor: dr hab. Magdalena Tarnacka, prof. UŚ

The aim of this dissertation was to study the molecular dynamics of various low and high molecular weight glass formers confined into mesoporous matrices made of alumina (Al_2O_3) and silica (SiO_2) with nanometric pore diameters. The main experimental techniques used in this research work were broadband dielectric spectroscopy (BDS) and differential scanning calorimetry (DSC), which were enriched with other measurements using infrared spectroscopy (FT-IR), wetting angles, and pioneering studies by atomic force microscopy (AFM).

The performed experiments of monitoring the changes in molecular dynamics and the glass transition temperature (T_g) together with the collected literature data indicate that the behavior of substances under spatial restriction condition could be, to some extent, predicted by the analysis of the interfacial energy and the sensitivity of structural/segmental relaxation to density fluctuations ($dT_g/d\rho$) as well as surface curvature. In this dissertation, the relationship between interfacial energy (γ_{SL}) and T_g of interfacial molecules was described for the first time. By plotting the variation of T_g as a function of γ_{SL} , for different substances, it has been demonstrated that the investigated relationship is universal and consistent with literature data published for one-dimensional systems (thin films).

The measurements of substances infiltrated into porous membranes showed no spatial confinement effects for certain systems. By correlating the results with the Tolman model and using pioneering adhesion force measurements by AFM spectroscopy, it was shown that when predicting the nanoscale behavior of substances, not only the influence of interfacial energy for planar surfaces and the finite size effect should be taken into account but also the degree of surface curvature.

These studies also revealed that specific interactions, such as the ability to form hydrogen bonds and supramolecular structures, greatly influence the observed changes in T_g and the strength of interactions. The use of hydrophilic and hydrophobic matrices confirmed the change in

behavior of the studied substances and the strength of interactions, determining the T_g values. The presented results of measurements of primary and secondary alcohols with different localization of -OH groups indicated that hydrogen bonds become weaker under the influence of spatial constraint, and the influence of nano-systems is greater for primary alcohols. These experiments revealed that the ordered structure could be disrupted by spatial restriction conditions, thus changing the architecture of the associates.

The results presented in this study indicated the influence of many parameters that should be taken into account when predicting the direction and magnitude of changes in molecular dynamics as well as in the further development of the new and more efficient nanomaterials with unique properties with potentially large applications in many industrial fields.