

## **STRESZCZENIE**

Niezwykle istotne w projektowaniu zupełnie nowych i innowacyjnych nanomateriałów jest zrozumienie, w jaki sposób właściwości powierzchni wpływają na zachowanie polimerów w skali „nano”. Niniejsza rozprawa doktorska została poświęcona badaniom wpływu różnych modyfikacji powierzchni ograniczającej na dynamikę przejścia szklistego fenylo-metylopolisiloksanu (PMPS) umieszczonego w matrycach nanoporowatych wykonanych z tlenku glinu. Techniki eksperymentalne, jakie zastosowano w pracy obejmują spektroskopię dielektryczną, różnicową kalorymetrię skaningową oraz pomiary kąta zwilżania.

Pierwszą opisaną w pracy modyfikacją powierzchni jest silanizacja matrycy nanoporowatych za pomocą dwóch substancji o nieco innych właściwościach: (3-aminopropylo)trimetoksysilanu (APTMS) oraz chlorotrimetylosilanu (CTMS). Uzyskane wyniki pokazały, iż dla PMPS umieszczonego w matrycach nanoporowatych o średnicy porów 55 nm, zmiany w chemii powierzchni wywołane wykorzystaniem obydwu środków silanizujących pozwalają w pewnym stopniu usunąć efekt ograniczenia przestrzennego obserwowany na widmach strat dielektrycznych. Z drugiej strony obecność dwóch przejść szklistych na termogramach badanych układów sugeruje, iż wprowadzone zmiany powierzchni nie były wystarczająco silne, aby uniemożliwić tworzenie się warstwy przyściankowej.

Drugim zaprezentowanym sposobem modyfikacji warunków powierzchniowych było zastosowanie wysoce polarnych jednostek kwasu fosforowego (III), które oddzielono od siebie niepolarnymi grupami trietoksysilanowymi. Metoda ta pozwoliła precyzyjnie kontrolować polarność powierzchni. Badania kalorymetryczne również i w tym przypadku wykazały, obecność dwóch przejść szklistych co wskazuje, że niniejsza modyfikacja także nie zapobiega tworzeniu się warstwy przyściankowej. Niemniej jednak wykazano, iż uniemożliwia ona tworzenie się dodatkowej warstwy pośredniej zlokalizowanej pomiędzy łańcuchami polimerowymi znajdującymi się w bezpośrednim sąsiedztwie ścian porów a tymi w jego centralnej części. Co więcej, zmiany w polarności powierzchni wpływają na czasy równowagowania badanych układów. Wraz ze wzrostem liczby niepolarnych jednostek separujących (od  $N=0$  do  $N=24$ ) zaobserwowano także istotny wzrost energii międzyfazowej  $\gamma_{SL}$  od wartości 7,4 do 12,5 mN/m. Sugeruje to silniejsze interakcje pomiędzy polimerem a matrycą. Co ciekawe, nie towarzyszy temu jakaś istotna zmiana wartości temperatur zeszklenia zarejestrowanych dla warstw przyściankowej i rdzeniowej (w granicach kilku stopni Kelwina).

Powyższe wyniki badań wskazują, że wykorzystane jak do tej pory metody modyfikacji powierzchni, nie eliminują efektu ograniczenia przestrzennego. Wobec tego w kolejnym etapie pracy zastosowano zupełnie odmienny sposób. Mianowicie wewnętrzna powierzchnia nanoporowatych membran AAO została zmodyfikowana z wykorzystaniem techniki osadzania warstw atomowych (ALD). Do ich powlekania wykorzystano tlenek hafnu, tlenek tytanu oraz tlenek krzemu, które charakteryzują się różnymi zwilżalnościami i charakterem powierzchni (odpowiednio od najbardziej hydrofobowych do hydrofilowych). Na podstawie obliczonych wartości energii międzyfazowej pokazano, że poprzez modyfikowanie pokrycia ALD można kontrolować siłę oddziaływania polimer-powierzchnia ograniczająca ( $\gamma_{SL} = 0,5$  mN/m dla pokrycia  $\text{HfO}_2$ ,  $\gamma_{SL} = 18,7$  mN/m dla pokrycia  $\text{SiO}_2$ ). Ponownie jednak nie miało to aż tak znaczącego przełożenia, jeśli chodzi o wartości temperatur zeszklenia dla warstw przyściankowej i rdzeniowej.

Przedstawione wyniki badań jednoznacznie wskazują, że obecności dwóch przejść szklistych widocznych na termogramach DSC dla PMPS umieszczonego w matrycach nanoporowatych nie udało się, w żaden sposób wyeliminować stosując różnorodne sposoby modyfikacji powierzchni ścian porów. Są one obecne również przy braku silnych oddziaływań między badanym polimerem a matrycą. Efekty powierzchniowe są istotne, jeśli chodzi o zrozumienie dynamiki przejścia szklistego w nanoskali niemniej jednak sterując tylko i wyłącznie charakterem powierzchni czy też siłą oddziaływania substancji z matrycą nie jesteśmy w stanie dostać kompletnego obrazu zmian zachodzących w ograniczonej geometrii.