



**UNIWERSYTET ŚLĄSKI  
W KATOWICACH**

Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych  
Instytut Fizyki im. Augusta Chełkowskiego

PRACA DOKTORSKA

**Wpływ modyfikacji powierzchni na dynamikę przejścia szklistego  
fenylo-metylo-polisiloksanu umieszczonego w membranach  
nanoporowatych wykonanych z tlenku glinu**

mgr inż. Roksana Winkler

**Promotor pracy:**  
dr hab. Karolina Adrjanowicz

Chorzów 2022



Pragnę złożyć serdeczne podziękowania mojemu Promotorowi Pani dr hab. Karolinie Adrjanowicz za zaangażowanie, życzliwość, poświęcony czas, cierpliwość oraz za ogromne wsparcie merytoryczne na każdym etapie realizacji niniejszej pracy.

Dziękuję wszystkim współautorom moich publikacji naukowych za owocną współpracę oraz czas poświęcony na wykonanie eksperymentów.

Ponadto chciałabym podziękować moim rodzicom, za okazane wsparcie i wiarę w moje umiejętności.



NARODOWE CENTRUM NAUKI

Niniejsza rozprawa doktorska została zrealizowana w ramach projektu OPUS Narodowe Centrum Nauki pt. *„Nano-ograniczenia w jednym i dwóch wymiarach oraz ich wpływ na dynamikę molekularną i zachowania krystalizacyjne materiałów formujących stan szklisty”* na podstawie umowy UMO-2017/27/B/ST3/00402.



# SPIS TREŚCI

Wykaz skrótów . . . . .	vii
Streszczenie . . . . .	ix
Abstract . . . . .	xi
Wykaz publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej . . . . .	xiii
Lista innych publikacji . . . . .	xv
1. Wprowadzenie . . . . .	1
2. Cel rozprawy doktorskiej . . . . .	5
3. Natura przejścia szklistego . . . . .	7
3.1 Szkło . . . . .	7
3.2 Metody uzyskiwania szkła . . . . .	8
3.3 Termodynamiczny a kinetyczny charakter przejścia szklistego . . . . .	9
4. Ograniczenie przestrzenne . . . . .	13
5. Modyfikacja powierzchni . . . . .	17
5.1 Metoda silanizacji . . . . .	17
5.2 Metoda osadzania warstw atomowych . . . . .	18
6. Materiał . . . . .	21
6.1 Fenylo-metylo-polisiloksan . . . . .	21
6.2 Membrany nanoporowate . . . . .	22
7. Techniki badawcze . . . . .	27
7.1 Szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna . . . . .	27
7.2 Różnicowa kalorymetria skaningowa . . . . .	31
7.3 Pomiary kąta zwilżania . . . . .	33
8. Omówienie i dyskusja wyników . . . . .	39

8.1 Wpływ różnych czynników silanizujących powierzchnię na dynamikę przejścia szklatego fenylo-metylo-polisiloksanu umieszczonego w matrycach nanoporowatych wykonanych z tlenku glinu . . . . .	39
8.2 Wpływ polarności powierzchni na dynamikę przejścia szklatego fenylo-metylo-polisiloksanu umieszczonego w membranach nanoporowatych wykonanych z tlenku glinu . . . . .	46
8.3 Badanie dynamiki przejścia szklatego fenylo-metylo-polisiloksanu umieszczonego w membranach nanoporowatych wykonanych z tlenku glinu z różnymi pokryciami uzyskanymi metodą osadzania warstw atomowych . . . . .	57
9. Podsumowanie . . . . .	67
Bibliografia . . . . .	71
Wykaz rycin i tabel . . . . .	79
Treści publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej . . . . .	83
Oświadczenia współautorów . . . . .	175

## WYKAZ SKRÓTÓW

<b>AAO</b>	(ang. <i>Anodic Aluminum Oxide</i> ) - anodowy tlenek glinu
<b>ALD</b>	(ang. <i>Atomic Layer Deposition</i> ) - technika osadzania warstw atomowych
<b>APTMOs</b>	(ang. <i>(3-aminopropyl)trimethoxysilane</i> ) - (3-aminopropyl) trimetoksysilan
<b>BDS</b>	(ang. <i>Broadband Dielectric Spectroscopy</i> ) - szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna
<b>CITMS</b>	(ang. <i>chlorotrimethylsilane</i> ) - chlorotrimetylosilan
<b>DSC</b>	(ang. <i>Differential Scanning Calorimetry</i> ) - różnicowa kalorymetria skaningowa
<b>PMPS</b>	(ang. <i>poly(phenylmethylsiloxane)</i> ) - fenylo-metylo-polisiloksan
$T_{ANN}$	(ang. <i>annealing temperature</i> ) - temperatura równowagowania
$T_g$	(ang. <i>glass transition temperature</i> ) - temperatura przejścia szklistego
$T_k$	(ang. <i>Kazuman temperature</i> ) - temperatura Kauzmana
$T_m$	(ang. <i>melting temperature</i> ) - temperatura topnienia
<b>VFT</b>	(ang. <i>Vogel-Fulcher-Tammann equation</i> ) - równanie Vogela-Fulchera-Tammana





## 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 szklanego fenylu-metylo-polisiloksanu (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 matryc nanoporowatych za pomocą dwóch substancji o nieco innych właściwościach: (3-aminopropyl)trimetoksylsilanu (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 szklanych 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 trietoksylsilanowymi. Metoda ta pozwoliła precyzyjnie kontrolować polarność powierzchni. Badania kalorymetryczne również i w tym przypadku wykazały, obecność dwóch przejść szklanych 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.

## ABSTRACT

Understanding the effect of surface conditions on the behavior of polymers at the nanoscale is an important stage in designing new and innovative nanomaterials. This doctoral dissertation aims to explore the influence of surface effects on the glass transition dynamics of poly(phenylmethylsiloxane) (PMPS) embedded in alumina nanopores. The main experimental techniques used are dielectric spectroscopy, differential scanning calorimetry, and contact angle measurements.

The first strategy used to modify the surface conditions was silanization. Two silanizing agents of much different properties were used: (3-aminopropyl) trimethoxysilane (APTMS) and chlorotrimethylsilane (CTMS). The tested polymer, PMPS, was embedded in silanized nanopores with an average pore diameter of 55 nm. The results show that the changes in the surface chemistry caused by using both silanizing agents make it possible to remove, at least partially, confinement-induced changes observed in the dielectric loss spectra. However, the presence of the two glass transition events in DSC thermograms for both systems suggests that it was not possible to inhibit the formation of the interfacial layer.

The second strategy employed to modify the surface condition was achieved by using highly polar phosphoric acid units separated from each other by non-polar triethoxysilane groups. The calorimetric studies show the presence of two glass transitions which indicates that this modification technique also does not prevent the formation of the interfacial layer. Nevertheless, it has been shown that this strategy prevents the formation of an additional intermediate layer located between the polymer chains anchored to the pore walls and those in the core. Moreover, the changes in the surface polarity affect the equilibration times of the tested systems. With increasing the number of nonpolar spacers (from  $N = 0$  to  $N = 24$ ), the interfacial energy between PMPS and confining substrates increased from 7,4 to 12,5 mN/m. This suggests stronger interactions of the polymer with the nanoporous matrix. Interestingly, this effect is not accompanied by any significant changes in the glass transition temperatures recorded for the interfacial and core layers (only within a few Kelvin degrees).

The above research results indicate that the surface modification methods used so far do not eliminate the confinement effects. Therefore, in the stage of this work,

a completely different strategy for surface modification was utilized. Namely, the inner surface of nanopores has been coated by different inorganic layers through the atomic layer deposition technique. This involves coating with hafnium, titanium, and silicon oxides, which have much different wettability properties and surface character (from the most hydrophobic to hydrophilic, respectively). Based on the calculated values of the interfacial energy, it was shown that just by changing the ALD coating, it is possible to control the interfacial interactions ( $\gamma_{SL} = 0,5$  mN/m for HfO<sub>2</sub> coating,  $\gamma_{SL} = 18,7$  mN/m for SiO<sub>2</sub>). However, same as before, this effect does not significantly alter the values of the glass transition temperatures for the interfacial and core layers.

The results clearly show that the presence of two glass transitions event detected in DSC thermograms for PMPS embedded in nanoporous matrices cannot be eliminated by any strategy employed in this study. Both  $T_g$ s are still present, even in the absence of strong interactions between the tested polymer and the confining matrix. Surface effects are undoubtedly significant when it comes to an understanding the glass transition dynamics in the nanoscale; however, by controlling only the surface properties or the strength of the polymer-substrate interactions, we cannot get a complete picture of the phenomena taking place in geometrical nanoconfinement.

# WYKAZ PUBLIKACJI WCHODZĄCYCH W SKŁAD ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

W kolejności chronologicznej:

[A1]

**R. Winkler**, W. Tu, L. Laskowski, K. Adrjanowicz, *Effect of Surface Chemistry on the Glass-Transition Dynamics of Poly(phenyl methyl siloxane) Confined in Alumina Nanopores*, *Langmuir* 2020, 36, 26, 7553–7565

Impact Factor czasopisma z roku opublikowania pracy: 3.882

Liczba punktów ministerialnych MNiSW czasopisma (2021): 100

[A2]

**R. Winkler**, W. Tu, M. Dulski, L. Laskowski, K. Adrjanowicz, *Effect of the Surface Polarity, Through Employing Nonpolar Spacer Groups, on the Glass-Transition Dynamics of Poly(phenyl methylsiloxane) Confined in Alumina Nanopores*, *Macromolecules* 2021, 54, 23, 10951-10968

Impact Factor czasopisma z roku opublikowania pracy: 5.985

Liczba punktów ministerialnych MNiSW czasopisma (2021): 140

[A3]

**R. Winkler**, K. Chat, AB. Unni, M. Dulski, M. Laskowska, L. Laskowski, K. Adrjanowicz, *Glass Transition Dynamics of Poly(phenylmethylsiloxane) Confined within Alumina Nanopores with Different Atomic Layer Deposition (ALD) Coatings*, *Macromolecules* 2022, DOI: 10.1021/acs.macromol.2c00311, (praca przyjęta do druku)

Impact Factor czasopisma z roku opublikowania pracy: 5.985

Liczba punktów ministerialnych MNiSW czasopisma (2021): 140



## LISTA INNYCH PUBLIKACJI

[B1]

K. Adrjanowicz, **R. Winkler**, A. Dzieńia, M. Paluch, S. Napolitano, *Connecting 1d and 2d Confined Polymer Dynamics to Its Bulk Behavior via Density Scaling*, ACS Macro Lett. 2019, 8, 3, 304-309

Impact Factor czasopisma z roku opublikowania pracy: 6.18

Liczba punktów ministerialnych MNiSW czasopisma (2021): 140

[B2]

K. Adrjanowicz, **R. Winkler**, K. Chat, DM. Duarte, W. Tu, AB. Unni, M. Paluch, and K. L. Ngai, *Study of Increasing Pressure and Nanopore Confinement Effect on the Segmental, Chain, and Secondary Dynamics of Poly(methylphenylsiloxane)*, Macromolecules 2019, 52, 10, 3763-3774

Impact Factor czasopisma z roku opublikowania pracy: 5.918

Liczba punktów ministerialnych MNiSW czasopisma (2021): 140

[B3]

**R. Winkler**, AB. Unni, W. Tu, K. Chat, K. Adrjanowicz, *On the Segmental Dynamics and Glass-Transition Behavior of Poly(2-vinylpyridine) in One-and Two-Dimensional Nanometric Confinement*, J. Phys. Chem. B 2021, 125, 22, 5991–6003

Impact Factor czasopisma z roku opublikowania pracy: 2.991

Liczba punktów ministerialnych MNiSW czasopisma (2021): 140

Rezultaty moich badań zaprezentowane były na konferencjach internetowych:

„The effect of surface modification on the molecular dynamics of poly(phenyl methyl siloxane) confined in alumina nanopores” - YOUNG MULTIS - Multiscale Phenomena in Condensed Matter - Conference for Young Researches, Kraków, Polska, 5-7 czerwca 2021 r. - prezentacja ustna (platforma Zoom);

“The influence of surface polarity on the segmental dynamics of poly(phenyl methyl siloxane) confined in alumina nanopores” - Online IDS 2021 Workshop, 6-9 września 2021 r. - plakat (platforma Zoom).





# 1. WPROWADZENIE

Materiały amorficzne dzięki swoim niezwykłym właściwościom fizykochemicznym znajdują zastosowanie niemal we wszystkich najbardziej istotnych dla nas dziedzinach życia. W szczególności w przemyśle spożywczym, farmacji, elektronice oraz inżynierii materiałowej. Wykorzystywane są między innymi przy produkcji szklanych przedmiotów codziennego użytku oraz wyświetlaczach w naszych telefonach komórkowych. Niezwykła natura materiałów formujących stan szklisty oraz ich różnorodne wykorzystanie sprawiły, iż obecnie stanowią one źródło nieustannych prac badawczych wśród naukowców na całym świecie.

Jednak to nie wszystko. Obserwowany rozwój nanotechnologii i wszechobecna miniaturyzacja pociągają za sobą konieczność poznania właściwości różnego rodzaju materiałów w skali „nano”. Jednym z bardziej zaskakujących i innowacyjnych rozwiązań jest zastosowanie ograniczenia przestrzennego w jednym, dwóch lub trzech wymiarach. Przykładowo wykorzystanie nieorganicznych materiałów nanoporowatych (tzw. 2D confinement) umożliwia poznanie zachowania materiałów formujących stan szklisty w ograniczonej do skali „nano” geometrii. Co ciekawe, zmniejszenie średnicy porów powoduje, zwiększoną mobilność molekuł badanego materiału. Ponadto ich otoczenie staje się coraz bardziej heterogeniczne. Jest to efekt występowania gradientu ruchliwości molekularnej, którego pochodzenie wiąże się z różnicami w upakowaniu molekularnym, wynikającym z oddziaływań z powierzchnią ograniczającą. Okazuje się, że frakcja molekuł znajdująca się w bezpośrednim sąsiedztwie powierzchni ograniczającej charakteryzuje się zmniejszoną mobilnością i tworzy tzw. warstwę przyściankową. Z kolei frakcja molekuł, która z tą powierzchnią nie sąsiaduje, cechuje się zwiększoną mobilnością i tworzy tzw. warstwę rdzenia. Przejawem współistnienia warstwy przyściankowej i rdzeniowej jest występujące zjawisko podwójnego zeszklenia.

Nie tylko samo ograniczenie rozmiarowości do skali „nano” ma wpływ na dynamikę materiałów formujących stan szklisty. Kluczową rolę w określeniu właściwości danego materiału odgrywają siła i rodzaj oddziaływań zachodzących pomiędzy badaną substancją a środowiskiem ograniczającym. Jest to dosyć istotny aspekt z punktu widzenia przyszłego zastosowania tego rodzaju materiałów w nanotechnologii. Dlatego też tak niesamowicie ważne jest prowadzenie badań nad modyfikacją warunków

powierzchni ograniczającej. Zatem w jaki sposób można dokonać takiej modyfikacji? Jednym ze sposobów jest proces silanizacji, w którym grupy hydroksylowe występujące w sposób naturalny na powierzchni są zastępowane różnymi czynnikami silanizującymi, tworząc w ten sposób powierzchnię bardziej hydrofobową. Co ciekawe sugeruje się w literaturze, iż w wyniku tej metody wpływ nano-ograniczeń na dynamikę materiałów formujących stan szklisty może zostać częściowo lub nawet całkowicie zniwelowany. W przypadku obecności bardziej hydrofobowej powierzchni ścian porów, tworzenie warstwy przyściankowej jest utrudnione. Tym samym efekt ograniczenia przestrzennego powinien zostać zniwelowany, co przejawiałoby się brakiem podwójnego zjawiska zeszklenia widocznego choćby w badaniach kalorymetrycznych. Inną obiecującą strategią, która rzuca nowe światło na modyfikację powierzchni, jest technika osadzania warstw atomowych (ang. *Atomic Layer Deposition*, ALD) umożliwiająca pokrycie wewnętrznej powierzchni porów warstwami różnorodnych materiałów, zarówno organicznych jak i nieorganicznych.

Poza tymi wszystkimi aspektami istnieje szereg dodatkowych pytań, które mogą pomóc w lepszym zrozumieniu dynamiki przejścia szklistego układów ograniczonych przestrzennie. Na przykład, czy opisana wcześniej modyfikacja powierzchni rzeczywiście może wpłynąć na efekt ograniczenia przestrzennego? A może wszystko tak naprawdę zależy od zastosowanej substancji lub sposobu silanizacji? I może nie do końca jest tak, że modyfikacja powierzchni zawsze zmniejsza lub usuwa efekt ograniczenia przestrzennego? Co więcej, należy się zastanowić czy obserwowane zjawisko podwójnego zeszklenia rzeczywiście związane jest z oddziaływaniami powstającymi pomiędzy substancją badaną umieszczoną w matrycy nanoporowatej a samą powierzchnią ograniczającą. Nasze najnowsze wyniki badań udowadniają, że zmniejszenie siły oddziaływań pomiędzy fenylo-metylo-polisiloksanem a ściankami matrycy nanoporowatej pokrytej tlenkiem hafnu (wartości energii międzyfazowej praktycznie zanedbywalne) w dalszym ciągu nie eliminuje obecności dwóch przejść szklistych i zmian w dynamice. Wobec tego najprawdopodobniej istnieje szereg innych efektów, które należy wziąć pod uwagę, aby zrozumieć zachowanie substancji umieszczonych w ośrodkach nanoporowatych takich jak choćby rola krzywizny powierzchni czy też fluktuacji gęstości. Niewątpliwie znajomość zachowania polimerów w obecności powierzchni ograniczających o różnym charakterze pozwoli na poszerzenie naszej wiedzy na temat efektów obserwowanych w skali „nano”, a tym samym

zaprojektowanie w przyszłości takich nanomateriałów, których właściwości fizykochemiczne mogą być w prosty sposób modyfikowane w zależności od potrzeb i zastosowań.



## 2. CEL ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej było zrozumienie i scharakteryzowanie wpływu modyfikacji powierzchni ograniczającej na dynamikę przejścia szklanego fenylo-metylo-polisiloksanu umieszczonego w matrycach nanoporowatych wykonanych z tlenku glinu. Powierzchnia porów została zmodyfikowana poprzez zastosowanie: czynników silanizujących chlorotrimetylosilanu (CITMS) i (3-aminopropylo)trimetoksylsilanu (APTMS) <sup>[A1]</sup>, wysoce polarnych jednostek kwasu fosforowego (III), które oddzielono od siebie niepolarnymi grupami trietoksylsilanowymi <sup>[A2]</sup> oraz pokryć różnymi tlenkami z wykorzystaniem techniki osadzania warstw atomowych ALD <sup>[A3]</sup>.

Szczegółowe cele niniejszej rozprawy doktorskiej:

1. Sprawdzenie czy zmiany w hydrofilowości/hydrofobowości powierzchni ograniczającej wpływają na dynamikę przejścia szklanego;
2. Zbadanie jak modyfikacja powierzchni wpływa na efekt ograniczenia przestrzennego;
3. Zweryfikowanie jak modyfikacja powierzchni wpływa na kinetykę równowagowania badanego układu;
4. Przeanalizowanie jak zmienia się energia międzyfazowa w zależności od różnego sposobu modyfikacji powierzchni, a także czy bazując na sile oddziaływań polimer – matryca można wyjaśnić zmiany temperatury zeszklenia obserwowane w układach nanoporowatych.



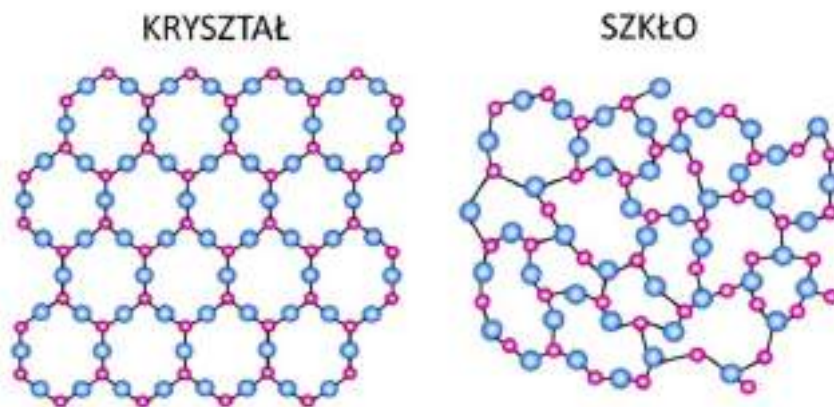
## 3. NATURA PRZEJŚCIA SZKLISTEGO

### 3.1 SZKŁO

Szkło jest materiałem, który towarzyszy człowiekowi od kilku tysięcy lat. Nikt nie wie dokładnie kiedy, gdzie i przez kogo zostało wynalezione. Prawdopodobnie była to kwestia przypadku. Początkowo służyło jako szklana powłoka na naczyniach ceramicznych, dopiero z czasem zaczęto tworzyć skomplikowane formy takie jak kielichy i flakony. Najstarsze wyroby szklane znaleziono w Egipcie. Pomimo tego, że człowiek poznał metody wytwarzania szkła, nadal pozostaje owiane tajemnicą to, w jaki sposób materiał ten łączy w sobie cechy ciała stałego i cieczy [1,2].

Istnieje wiele różnych definicji szkła. Jednak jedną z najczęściej stosowanych jest ta, w której szkło definiuje się jako amorficzne ciało stałe, nieposiadające uporządkowanej struktury kryształu, ale wykazujące jego własności mechaniczne [3]. W skali atomowej struktura amorficznych ciał stałych znacznie się różni w porównaniu do struktury krystalicznej, co przedstawia [Rysunek 3.1](#). Można zauważyć, że cząsteczki tworzące materiały amorficzne ułożone są w sposób chaotyczny. Ponadto, tego typu układy nie posiadają uporządkowania dalekiego zasięgu typowego dla ciał krystalicznych. W ich przypadku możliwe jest wystąpienie uporządkowania średniego oraz bliskiego zasięgu. Co ciekawe, wysoki stopień uporządkowania bliskiego zasięgu występujący w amorficznych ciałach stałych jest cechą upodabniającą je do kryształów. Z termodynamicznego punktu widzenia, należałoby zaznaczyć, iż stan amorficzny jest mniej stabilny niż odpowiadający mu stan krystaliczny [4,5].

Materiały o budowie amorficznej, dzięki swoim właściwościom fizykochemicznym znajdują zastosowanie we wszystkich dziedzinach życia, przez co nieustannie mamy z nimi do czynienia. Wykorzystywane są między innymi przy produkcji opakowań foliowych, biżuterii wykonanej z bursztynu, szklanych przedmiotach codziennego użytku czy wyświetlaczach w naszych telefonach komórkowych. Jednak to nie wszystko. Okazuje się, że materiały amorficzne zyskują coraz większą sławę w przemyśle farmaceutycznym, optyce oraz medycynie.



**Rysunek 3.1.** Schematyczna ilustracja przedstawiająca różnice w uporządkowaniu materiału krystalicznego i amorficznego.

## 3.2 METODY UZYSKIWANIA SZKŁA

Początkowo, przez bardzo długi czas uważano, iż tylko nieliczne substancje mają zdolność do formowania stanu szklistego. Obecnie proces ten jest uznawany jako uniwersalna własność materii. Materiały amorficzne można otrzymać poprzez zastosowanie szeregu różnych metod. Najstarszą i najbardziej popularną jest izobaryczne chłodzenie cieczy. W 1969 r. D.H. Turnbull przedstawił teorię, zgodnie z którą „niemal wszystkie materiały można otrzymać w postaci ciała amorficznego, jeśli zostaną dostatecznie szybko ochłodzone” [6]. Oznacza to, że w zależności od danej substancji, obniżanie temperatury powinno zachodzić na tyle szybko, aby uniknąć formowania się i wzrostu, zarodków fazy krystalicznej. Oczywiście tempo chłodzenia jest indywidualną cechą każdej substancji. Przykładowo, w momencie wytwarzania szkła krzemowego szybkość, z jaką układ jest chłodzony wynosi  $10^{-5}$  K/s. W przypadku szkieł metalicznych sytuacja nie jest już taka prosta. Wynika to z tego, iż metale charakteryzują się dużą tendencją do tworzenia regularnej struktury krystalicznej, co z kolei wymaga zastosowania znacznie wyższego tempa chłodzenia, około  $10^6$  K/s [3,7]. Oprócz techniki amorfizacji opisanej powyżej dość powszechnie stosowane są również izotermiczna kompresja cieczy, resublimacja pary na cienkiej powierzchni, mielenie mechaniczne, liofilizacja, suszenie rozplývowe oraz ablacja laserowa. Dodatkowo fazę szklistą można również uzyskać poprzez zastosowanie metod chemicznych, takich jak żelowanie lub



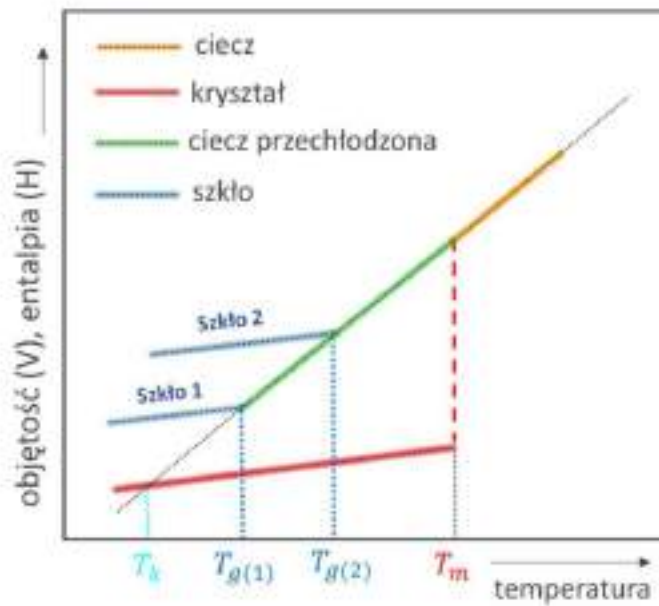
wytrącanie materiału amorficznego bezpośrednio z roztworu w wyniku reakcji chemicznej.

### 3.3 TERMODYNAMICZNY A KINETYCZNY CHARAKTER PRZEJŚCIA SZKLISTEGO

Jednym z najciekawszych, a zarazem najważniejszych problemów fizyki fazy skondensowanej jest rozszyfrowanie natury przejścia szklistego, która pomimo wielu lat badań, budzi ciągłe kontrowersje. Stan szklisty odbiega od wszystkich klasycznych definicji przejść fazowych. Z jednej strony, swoją budową mikroskopową jest podobny do cieczy, aczkolwiek pod względem własności mechanicznych przypomina bardziej ciało stałe. W takim razie, czym tak naprawdę jest stan szklisty i jak wygląda samo przejście pomiędzy cieczą a ciałem stałym?

Biorąc pod uwagę efekty, jakie zachodzą podczas izobarycznego chłodzenia cieczy, proces zeszklenia można przeanalizować w ujęciu termodynamicznym. W celu lepszego zrozumienia procesu schładzania substancji od fazy ciekłej aż do momentu uzyskania ciała stałego należy spojrzeć na [Rysunek 3.2](#), który przedstawia zależność objętości układu i jego entalpii od temperatury.

W trakcie procesu schładzania ciecz zmniejsza swoją objętość w sposób ciągły. Przy dostatecznie wolnym tempie chłodzenia, w momencie osiągnięcia pewnej charakterystycznej temperatury  $T_m$  ulega ona krystalizacji. Proces ten jest klasyfikowany jako przejście fazowe pierwszego rodzaju. W związku z tym, że powstanie i rozrost zarodków fazy krystalicznej zajmuje pewien czas, stosując odpowiednio szybkie tempo chłodzenia możliwe jest przechłodzenie cieczy poniżej jej temperatury topnienia i uniknięcie procesu krystalizacji. W takim przypadku ciecz przechodzi w fazę metastabilną i jest określana jako ciecz przechłodzona. Przejście fazowe pomiędzy cieczą a szkłem należałoby zakwalifikować jako przejście fazowe drugiego rodzaju, ponieważ spełnia pierwszy warunek Ehrenfesta. Zgodnie z nim, podczas przejścia szklistego pierwsze pochodne funkcji Gibbsa względem ciśnienia  $(dG/dp)_T = V$  oraz temperatury  $-(dG/dT)_p = S$  są ciągłe. Mimo tego często opisuje się je jako rozmyte (słabe) przejście drugiego rodzaju. Dlaczego? Okazuje się, iż dodatkowo, w sposób ciągły zmieniają się drugie pochodne funkcji termodynamicznych Gibbsa tj. ciepło właściwe oraz



**Rysunek 3.2.** Schemat zależności objętości układu i jego entalpii od temperatury;  $T_k$  - temperatura Kauzmana;  $T_{g(1)}$ ,  $T_{g(2)}$  - temperatura przejść szklistych dla dwóch różnych szybkości chłodzenia;  $T_m$  - temperatura topnienia.

współczynnik rozszerzalności cieplnej, które w przypadku przemian fazowych drugiego rodzaju powinny być nieciągłe. Co więcej, w przypadku typowych przemian fazowych temperatura jest dobrze zdefiniowana w przeciwieństwie do temperatury przejścia szklistego, która zależy od tempa chłodzenia. Powolne obniżanie temperatury powoduje, iż zeszklenie próbki następuje w niższej temperaturze  $T_{g(1)}$ . Kiedy tempo chłodzenia jest szybkie, ciecz przechodzi w szkło w temperaturze wyższej  $T_{g(2)}$ . Zależność ta związana jest z kinetyczną naturą przejścia szklistego [3,7].

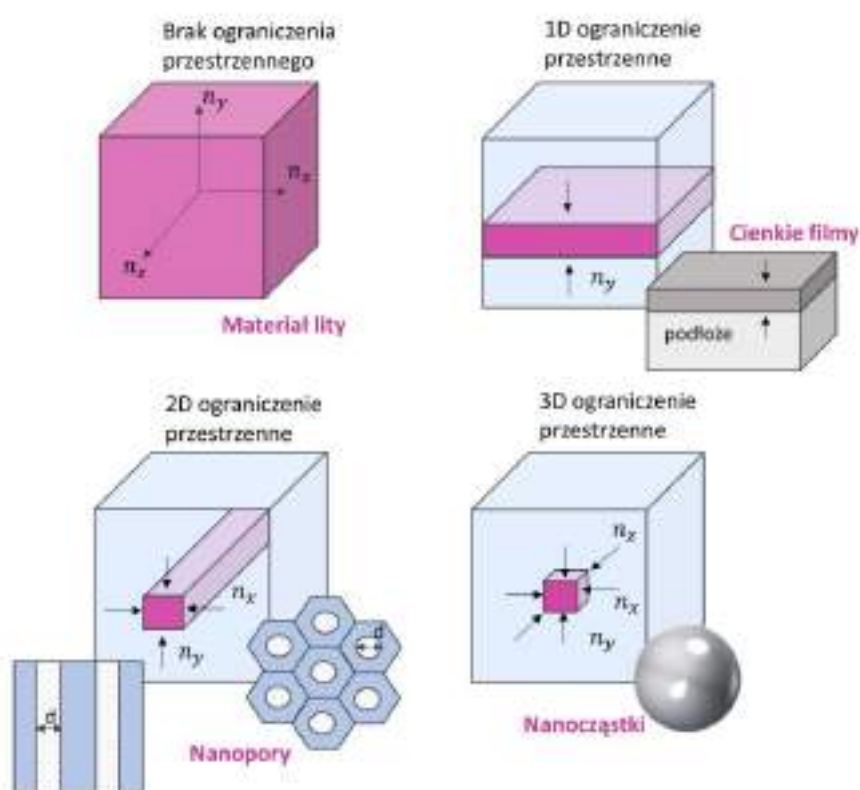
Podczas obniżania temperatury cieczy przechłodzonej w pobliżu przejścia szklistego, lepkość układu wzrasta, a molekuly poruszają się coraz wolniej. Dodatkowo, osiągnięcie przez nie stanu równowagi zachodzi z czasem, a nie w sposób natychmiastowy. Sam ten proces określany jest mianem relaksacji strukturalnej nazywanej też  $\alpha$ -relaksacją, która odzwierciedla kooperatywne przegrupowania cząsteczek. Z kolei, związany z nim charakterystyczny czas relaksacji strukturalnej  $\tau_\alpha$ , opisuje szybkość przegrupowania cząsteczek. Warto zaznaczyć, że  $\alpha$ -relaksacja zależy

od lepkości układu tzn., kiedy lepkość układu wzrasta wraz z obniżaniem temperatury, również czas potrzebny na reorganizację molekuł cieczy i osiągnięcie stanu równowagi zwiększa się. W pewnej temperaturze czas wymagany na przegrupowanie się cząsteczek jest dłuższy w porównaniu do czasu związanego ze zmianą temperatury. Tym samym cząsteczki będą poruszać się na tyle wolno, że nie osiągną swojego stanu równowagi. W rezultacie czego otrzymamy szkło. Proces, który został opisany powyżej określa się jako przejście szkliste zaś temperatura, która jest z nim związana temperaturą zeszklenia oznaczaną w literaturze symbolem  $T_g$ . W ujęciu dynamiki molekularnej temperatura przejścia szklistego jest zwykle definiowana jako temperatura, w której wartość lepkości dynamicznej wynosi  $10^{12}$  Pa·s, a czas relaksacji strukturalnej  $\tau_\alpha$  jest równy 100 s [3,7,8].



## 4. OGRANICZENIE PRZESTRZENNE

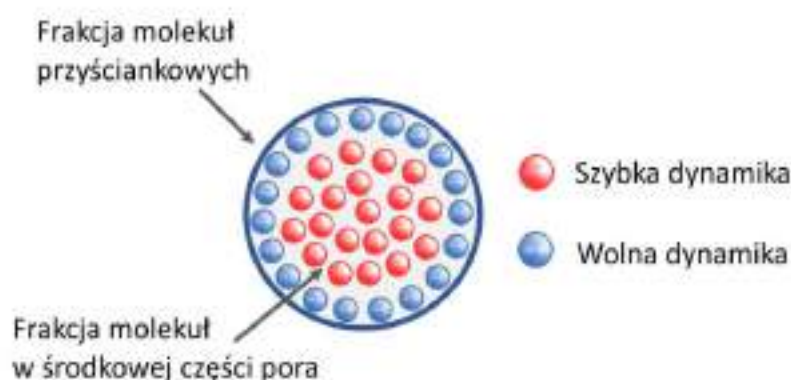
We współczesnym świecie zawrotne tempo zmian oraz postępująca miniaturyzacja wszelkiego rodzaju sprzętu elektronicznego, medycznego itp. sprawiły, iż aktualnie wiele badań naukowych koncentruje się na poznaniu właściwości różnego rodzaju materiałów w skali „nano”. Jednym ze sposobów, który umożliwia prowadzenie tego typu badań jest, zastosowanie układów ograniczonych przestrzennie: jednowymiarowo 1D (cienkie filmy), dwuwymiarowo 2D (nanopory), trójwymiarowo 3D (nanocząstki) jak pokazano na [Rysunku 4.1](#). Nanoograniczenia można rozpatrywać w kategorii „miękkie” (ang. *soft confinement*) i „twarde” (ang. *hard confinement*), w zależności od właściwości powierzchni ograniczającej. W przypadku ograniczenia „miękkiego” materiał, który zostaje poddany ograniczeniu przestrzennemu powinien wykazywać większą lepkość w porównaniu do samej powierzchni ograniczającej. Jednym z przykładów takich układów są nanocząstki polimerowe przygotowywane w zawiesinach wodnych.



**Rysunek 4.1.** Rodzaje i przykłady układów ograniczonych przestrzennie.

W drugim rodzaju ograniczenia tzw. miękka materia (a w tym ciecze molekularne, polimery itp.) umieszczona zostaje w porowatej membranie wykonanej z substancji nieorganicznych lub jest osadzana na twardym podłożu, wykonanym na przykład z krzemu lub glinu [9–12].

Należy zaznaczyć, iż w przypadku układów ograniczonych przestrzennie dwuwymiarowo 2D (nanopory) obecność twardego ograniczenia, jakim są ściany matrycy nanoporowatej powoduje, że dynamika materiału znajdującego się w środku takiej matrycy jest silnie niejednorodna i prowadzi do powstania dwóch warstw. Wyróżniamy warstwę przyściankową, znajdującą się w bezpośrednim sąsiedztwie powierzchni ograniczającej oraz warstwę rdzenia, która do tej powierzchni nie przylega (Rysunek 4.2). Frakcja molekuł znajdująca się w warstwie przyściankowej w wyniku oddziaływań ze ściankami porów, porusza się znacznie wolniej w porównaniu do frakcji molekuł w warstwie rdzeniowej [9,13–15]. Przejawem współistnienia warstwy przyściankowej oraz rdzeniowej jest zjawisko podwójnego zeszklenia zachodzącego w obszarze temperatury poniżej, oraz powyżej temperatury przejścia szklistego materiału litego [16,17]. Uważa się, że pierwsza z nich (poniżej  $T_g$  materiału litego) odzwierciedla dynamikę molekuł w warstwie rdzeniowej. Z kolei druga (powyżej  $T_g$  materiału litego), związana jest z dynamiką molekuł w warstwie przyściankowej. W natywnych matrycach nanoporowatych efekt ograniczenia przestrzennego objawia się zwiększeniem ruchliwości molekularnej oraz odejściem temperaturowej zależności czasu  $\alpha$ -relaksacji od tego obserwowanego dla materiału litego. Temperatura, w której zachodzi powyższe



**Rysunek 4.2.** Schemat matrycy nanoporowatej z wyróżnioną warstwą przyściankową i rdzeniową.

zjawisko związana jest z zeszkleniem molekuł w warstwie przyściankowej [13,14,18]. Dodatkowo w wyniku oddziaływania badanej substancji z powierzchnią ograniczającą dochodzi, do zmian w upakowaniu molekularnym co tym samym znacząco wpływa na ruchliwość molekuł. Obecność zjawiska podwójnego zeszklenia dla materiałów formujących stan szklisty umieszczonych w natywnych porach obserwujemy również w badaniach kalorymetrycznych [17,19–21].

Jak pokazują liczne badania naukowe, zmniejszenie rozmiaru do skali nanometrycznej, prowadzi do powstania istotnych zmian w dynamice przejścia szklistego [9,22]. W porównaniu do makroskopowych próbek litych ich zachowanie jest zupełnie inne, a różnice występujące pomiędzy nimi mogą zależeć od wielu różnych czynników. Spośród nich możemy wyróżnić oddziaływania przyściankowe [23], zmiany konformacyjne [24–27], czy też warunki powierzchniowe [28]. Ponadto, właściwości materiałów formujących stan szklisty mogą ulegać zmianie w wyniku oddziaływań, jakie zachodzą pomiędzy nimi a powierzchnią ograniczającą [9,17,22,29,30]. Co ciekawe, w zależności od rozmiaru nanoporów, oddziaływań powierzchniowych czy zastosowanego protokołu termicznego, temperatura zeszklenia może wzrosnąć, zmaleć lub pozostać niezmienną [20,31–36]. W porównaniu z materiałem litym, kolejną dość dobrze widoczną zmianą jest poszerzenie kształtu procesu  $\alpha$ -relaksacji, które wiąże się ze zwiększoną niejednorodnością układu [9,29,37]. Dodatkowo, materiały ograniczone przestrzennie wykazują wiele zachowań nierównowagowych [25,36,38,39]. Chociaż, ostatnie doniesienia naukowe pokazują, iż układ jest w stanie osiągnąć stan równowagi poprzez bardzo powolne zmiany gęstości/przegrupowania łańcuchów polimerowych. W wyniku procesów równowagowania skala czasowa związana z procesem relaksacji segmentalnej nanoukładów przestaje już tak znacząco odbiegać od tej charakterystycznej dla materiału litego [20,38]. Podsumowując, efekt ograniczenia przestrzennego może zostać wyeliminowany z czasem, aczkolwiek samo osiągnięcie stanu równowagi jest niejednokrotnie niewyobrażalnie dłuższe w porównaniu ze skalą czasową procesu relaksacji segmentalnej [20,40,41].



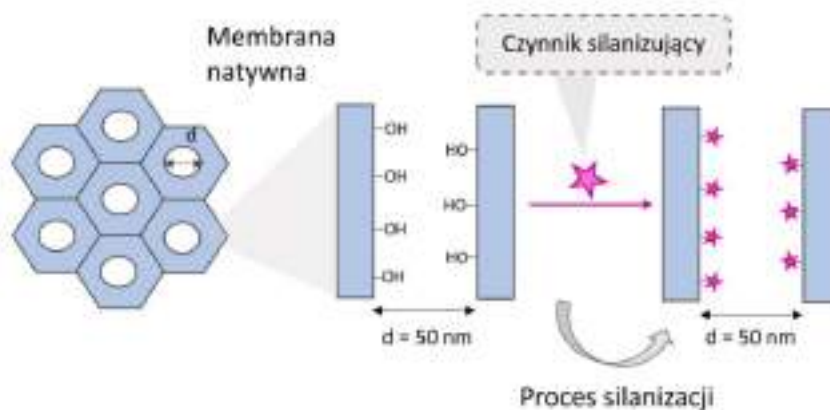


## 5. MODYFIKACJA POWIERZCHNI

Na dynamikę materiałów formujących stan szklisty, wpływ ma nie tylko samo ograniczenie rozmiarów do skali „nano”, lecz również tworzące się oddziaływania powierzchniowe [19,22,33,42,43]. Z tego powodu często twierdzi się, że dynamika przejścia szklistego w „nano” ograniczeniu powinna być rozpatrywana jako wynik interakcji pomiędzy ograniczeniem rozmiarowości a efektami powierzchniowymi [9,44–46]. Zrozumienie, w jaki sposób efekty powierzchniowe wpływają na dynamikę materiałów formujących stan szklisty, stało się obecnie jednym z ważniejszych tematów badawczych [19,22,42,47]. Dotychczas przeprowadzone badania naukowe wskazują, iż efekt powierzchniowy pojawia się w wyniku oddziaływań, jakie tworzą się pomiędzy substancją badaną umieszczoną w środku matrycy porowatej a grupami hydroksylowymi znajdującymi się na jej ściankach. Co ciekawe sugeruje się w literaturze, że poprzez zastosowanie odpowiedniej metody modyfikacji powierzchni oddziaływania te mogą zostać usunięte. Tym samym w przeprowadzonych badaniach, należałoby się spodziewać, iż zjawisko podwójnego zeszklenia nie powinno być obserwowane.

### 5.1 METODA SILANIZACJI

Powszechną metodą stosowaną w celu modyfikacji wewnętrznych ścian porów jest proces silanizacji, w wyniku którego grupy hydroksylowe występujące w naturalny sposób na powierzchni natywnych membran, zastępowane są różnorodnymi czynnikami silanizującymi (Rysunek 5.1). Tym sposobem powierzchnia matrycy nanoporowatej staje



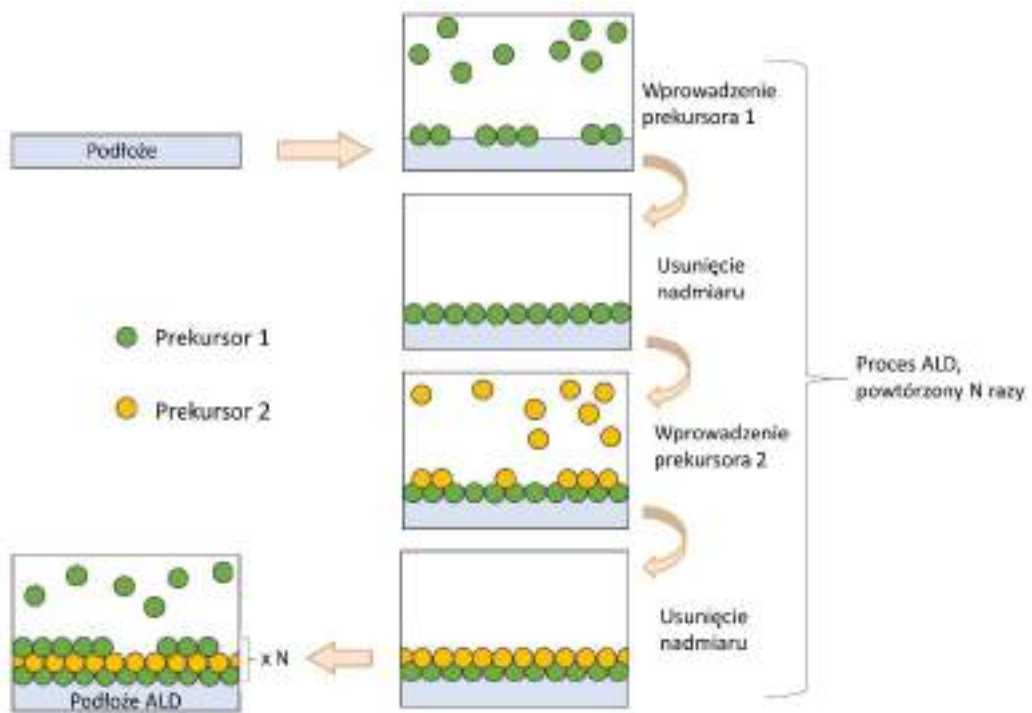
Rysunek 5.1. Przykładowy schemat przebiegu procesu silanizacji.

się bardziej hydrofobowa, a oddziaływania przyściankowe słabsze [22,42,47]. Skutkiem tego jest utrudnione tworzenie warstwy przyściankowej, przez co efekt ograniczenia przestrzennego może zostać częściowo lub całkowicie wyeliminowany [48–51]. Z drugiej strony, gdy średnica porów jest odpowiednio zmniejszona, efekt ograniczenia może być bardziej widoczny [48,51]. Niezwykle istotne jest podkreślenie, iż chemiczna modyfikacja powierzchni w żaden sposób nie wpływa na rozmiar średnicy porów, a jej głównym zadaniem jest zmiana warunków powierzchniowych. Ponadto w matrycach nanoporowatych poddanych silanizacji z reguły nie powinno obserwować się procesu relaksacji związanego z wolniejszą ruchliwością molekuł w warstwie przyściankowej [24,33,44,52], zaś temperaturowa zależność czasu  $\alpha$ -relaksacji powinna powrócić do zachowania obserwowanego dla materiału litego [43]. Niektóre doniesienia naukowe wskazują, że chemiczna modyfikacja powierzchni nanoporów spowodowana procesem silanizacji, wpływa na temperaturę przejścia szklistego [42] oraz strukturę warstwy przyściankowej i rdzeniowej [19]. Dodatkowo zastosowanie odpowiedniego czynnika silanizującego ma ogromne znaczenie w przebiegu samego procesu silanizacji. Wyniki badań naukowych wskazują, iż fluorosilany mają niewielki wpływ na dynamikę przejścia szklistego w porównaniu z alkilosilanami. Związki te powodują znaczne obniżenie temperatury zeszklenia, a tym samym pozwalają dokładniej zaobserwować różnice w dynamice przejścia szklistego [42]. Co ciekawe oprócz odpowiedniego czynnika silanizującego na efektywność metody silanizacji wpływ ma również zastosowanie odpowiedniej powierzchni. Mianowicie w przypadku powierzchni wykonanych z tlenku glinu proces silanizacji jest mniej skuteczny w tworzeniu jednorodnych niepolarnych (hydrofobowych) powierzchni w porównaniu do powierzchni z hydroksylowanej krzemionki. Aczkolwiek zastosowanie kwasu fosfonowego na powierzchniach wykonanych z tlenku glinu pozwala na otrzymanie bardziej uporządkowanej samoorganizującej się monowarstwy [53].

## 5.2 METODA OSADZANIA WARSTW ATOMOWYCH

Techniką, która rzuca nowe światło na modyfikację chemii powierzchni, jest metoda osadzania warstw atomowych (ang. *Atomic Layer Deposition*, ALD). Polega ona na wytworzeniu cienkich warstw w procesie chemicznego osadzania z fazy gazowej, a cały proces oparty jest na sekwencyjnych reakcjach powierzchniowych. Prekursory (substancje chemiczne stosowane w reakcjach ALD), które biorą udział w przebiegu

takiego procesu, oddziałują z powierzchnią materiału pojedynczo w samoograniczający się sposób (tempo wzrostu warstwy nie zależy od ilości zastosowanego prekursora). W wyniku naprzemiennego osadzania kolejnych prekursorów powstaje warstwa o grubości kilku nanometrów (Rysunek 5.2). Możliwości precyzyjnego kontrolowania grubości takiej cienkiej warstwy doprowadziły, do tego, iż technika ALD stała się jedną z cenniejszych metod przy projektowaniu i wytwarzaniu różnego rodzaju materiałów i urządzeń. W obecnie prowadzonych badaniach naukowych próbuje się wykorzystać potencjał metody ALD poprzez osadzenie nanometrowej warstwy na podłożach o ograniczonej geometrii takich jak nanoporowate membrany AAO (ang. *Anodic Aluminum Oxide*). Okazuje się, że powłoka ALD osadzana w tego typu układach tworzy jednolitą powierzchnię, a dodatkowo umożliwia kontrolę geometrii oraz chemii powierzchni (skład wewnętrznej powierzchni porów) [54–56]. Co więcej, może wpływać na dynamikę przejścia szklistego. Dla przykładu, w przypadku silnie polarnej cieczy molekularnej (S)-(-)-4-(Methoxymethyl)-1,3-dioxolan-2-one, umieszczonej w nanoporowatych matrycach AAO, których powierzchnia wewnętrznych ścian pokryta była tlenkiem hafnu, dynamika związana z przejściem szklistym ulega spowolnieniu [57]. Natomiast dla ftalanu dimetylu, umieszczonego w matrycach z różnymi powłokami ALD nie stwierdzono podobnego zachowania. Temperatury zeszklenia warstw przyściankowych i rdzeniowych były zbliżone zarówno w przypadku natywnych jak i modyfikowanych matryc AAO. A zatem w tym przypadku hydrofilowość/hydrofobowość ścian porów nie wpłynęła znacząco na dynamikę zeszklenia ftalanu dimetylu [58]. Metoda osadzania warstw atomowych zasługuje na szczególną uwagę, ponieważ umożliwia otrzymywanie bardzo wielu różnorodnych materiałów, zarówno organicznych jak i nieorganicznych. Przede wszystkim tlenków (np.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ), azotków (np.  $\text{BN}$ ,  $\text{TiN}$ ), niektórych polimerów, jak również warstw pojedynczego pierwiastka (np.  $\text{Pt}$ ,  $\text{Ru}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Ni}$ ). Kwestia ta istotnie odróżnia metodę ALD od silanizacji, która modyfikuje grupy funkcyjne na wewnętrznej powierzchni matrycy nanoporowatej.



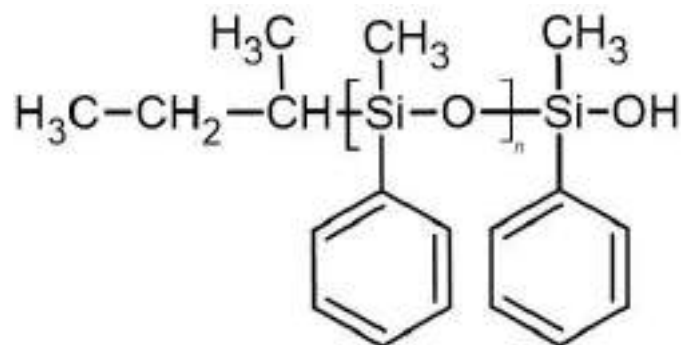
**Rysunek 5.2.** Przykładowy schemat osadzania warstw atomowych.

## 6. MATERIAŁ

Niniejszy rozdział przedstawia informacje dotyczące badanej substancji tj. fenylo-metylo-polisiloksanu oraz anodowych matryc porowatych tlenku glinu, które wykorzystano w celu wymuszenia efektów nano-ograniczeń. W przypadku natywnych porów na powierzchni znajdują się liczne grupy hydroksylowe, które nadają jej charakter hydrofilowy. Poprzez wprowadzenie grup funkcyjnych o różnym charakterze można zwiększyć hydrofobowość powierzchni (np. wykorzystując związki organosilanowe). Efektywność tego procesu można poprawić sterując, polarnością powierzchni wykorzystując precyzyjnie dobrane ilości niepolarnych jednostek separujących. Do modyfikacji wewnętrznej powierzchni porów można wykorzystać również technikę ALD. W tym przypadku związkami osadzonymi na powierzchni były związki nieorganiczne, tlenki,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ , czy też  $\text{SiO}_2$ .

### 6.1 FENYLO-METYLO-POLISILOKSAN

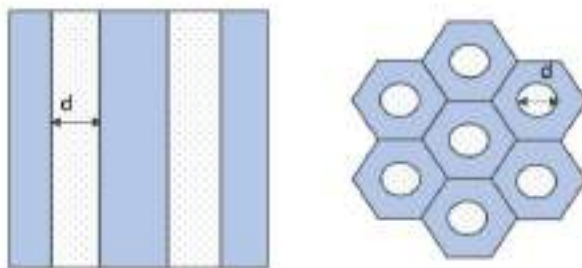
W ramach niniejszej pracy doktorskiej badano wpływ modyfikacji powierzchni na dynamikę przejścia szklistego polimeru fenylo-metylo-polisiloksanu, w tekście oznaczonego symbolem PMPS. Badana substancja została zakupiona w firmie Polymer Source Inc. (Kanada) jako przezroczysta, lepka ciecz. Charakteryzuje się ciężarem cząsteczkowym równym  $M_n = 1800$  g/mol oraz współczynnikiem polidispersyjności wynoszącym 1,40. Temperatura przejścia szklistego, badanego polimeru wyznaczona w oparciu o badania dielektryczne jak i kalorymetryczne to  $T_g = 230$  K [59]. Wartość temperatury przejścia szklistego PMPS rośnie wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego, ale tylko do pewnego momentu [60–62]. Jest to zjawisko typowo obserwowane dla polimerów. Zastosowany materiał został wybrany nieprzypadkowo. Mianowicie okazuje się, iż dynamika przejścia szklistego PMPS jest bardzo wrażliwa na zmiany w gęstości, a w konsekwencji również na efekty ograniczenia przestrzennego. Nie tworzy również żadnych specyficznych oddziaływań, takich jak wiązania wodorowe. Strukturę chemiczną badanego związku przedstawia [Rysunek 6.1](#).



**Rysunek 6.1.** Struktura chemiczna fenilo-metylo-polisiloksanu.

## 6.2 MEMBRANY NANOPOROWATE

Nanoporowaty anodowy tlenek glinu, inaczej określany symbolem AAO (ang. *Anodic Aluminum Oxide*) to samoorganizujący się materiał, kształtem przypominający plaster miodu zbudowany z gęsto, jednolicie i równoległe rozmieszczonych nanoporów. Membrany nanoporowate AAO powstają w wyniku elektrochemicznego utleniania (anodowania) glinu w warunkach, które pozwolą na jego równomierny wzrost oraz miejscowe rozpuszczenie. Co więcej, średnica nanoporów występujących w takiej membranie, może być kontrolowana z dość dużą precyzją, mianowicie od kilku do kilkuset nanometrów, przy długości porów wynoszącej od kilkudziesięciu nanometrów do kilkuset mikrometrów. Dodatkowo poza średnicą, membrany nanoporowate różnią się między sobą pod względem głębokości porów ich porowatości czy też gęstości. Strukturę membrany nanoporowatej AAO ilustruje [Rysunek 6.2](#).



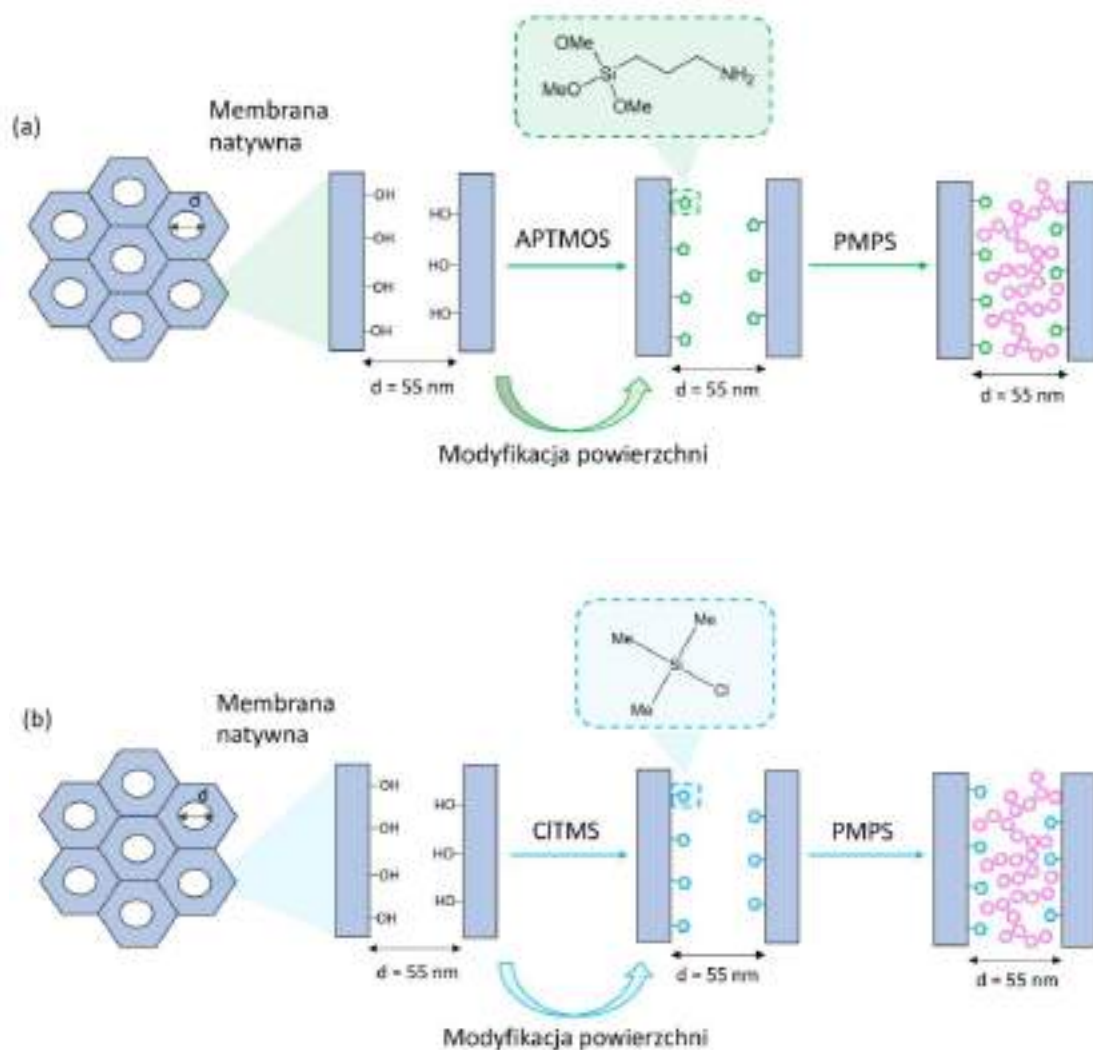
**Rysunek 6.2.** Schematyczna ilustracja przedstawiająca membranę nanoporowatą AAO.

W badaniach przeprowadzonych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej wykorzystano membrany nanoporowate AAO, zakupione w firmie InRedox oraz Synkera. Pomimo tego, iż membrany nanoporowate AAO wykorzystywane w badaniach różniły się między sobą średnicą, porowatością czy charakterem powierzchni (hydrofilowe i hydrofobowe), procedura infiltrowania PMPS do środka nanoporów była taka sama. W pierwszym kroku membrany nanoporowate AAO umieszczano w piecu próżniowym w celu usunięcia wszelkich lotnych zanieczyszczeń, które mogły znajdować się w nanoporach jako pozostałości po procesie ich fabrykacji. Następnie każda z nich została zważona i zanurzona w naczyniu wypełnionym badanym polimerem. Przygotowane w ten sposób membrany utrzymywano pod próżnią od kilku do kilkunastu tygodni co pozwoliło na lepszy przepływ polimeru do wnętrza nanoporów. W celu zwiększenia efektywności infiltracji polimeru do wnętrza porów proces prowadzono w temperaturze 313 K oraz 353 K, w zależności od rodzaju modyfikacji powierzchni. Od czasu do czasu powierzchnię każdej membrany osuszono za pomocą delikatnych, bezpyłowych chusteczek i ponownie ważono. Dla każdego z przeprowadzonych eksperymentów założono, iż proces infiltracji dobiegł końca, gdy masa nanoporowatej membrany AAO wypełnionej badaną substancją przestała rosnąć.

Modyfikacja powierzchni natywnych nanoporowatych membran AAO została przeprowadzona poprzez zastosowanie różnych metod silanizacji. W pierwszym z nich modyfikacja chemii powierzchni polegała na zastosowaniu czynników silanizujących o różnych właściwościach: (3-aminopropyl)trimetoksylsilanu (APTMS) oraz chlorotrimetylosilanu (CTMS). Występująca pomiędzy nimi różnica polega na tym, iż pierwszy z nich tworzy cykliczne struktury lub trójwymiarowe sieci, które mogą zostać przyłączone do podłoża. Z kolei drugi zastępuje tylko i wyłącznie grupy hydroksylowe naturalnie obecne na powierzchni porów jednostkami trimetylosilanowymi. Dokładny opis całej powyższej procedury silanizacji znajduje się w artykule naukowym [A1] zaś jej uproszczony schemat przedstawia [Rysunek 6.3a-b](#).

W drugim ze sposobów chemicznej modyfikacji powierzchni zastosowano wysoce polarne jednostki kwasu fosforowego (III), które oddzielono od siebie niepolarnymi grupami trietoksylsilanowymi. Każda z przygotowanych próbek została oznaczona

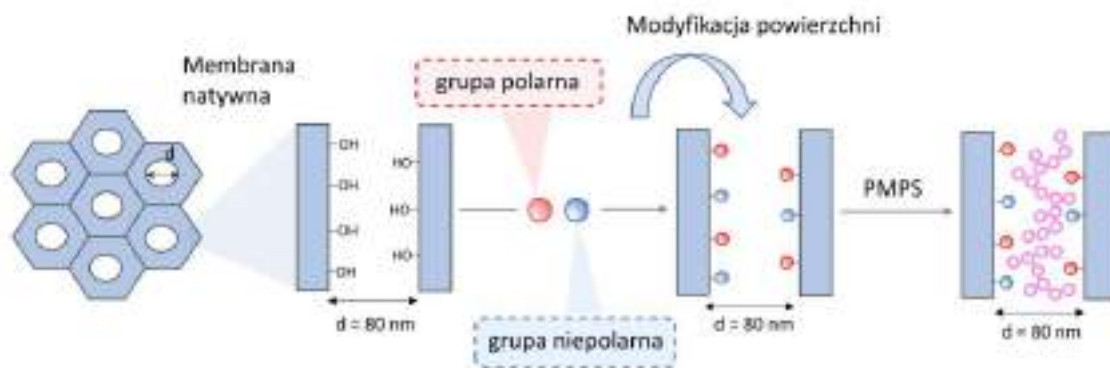




**Rysunek 6.3.** Schematyczna ilustracja chemicznej modyfikacji powierzchni membran nanoporowatych AAO przy użyciu dwóch czynników silanizujących (a) APTMOS oraz (b) CITMS.

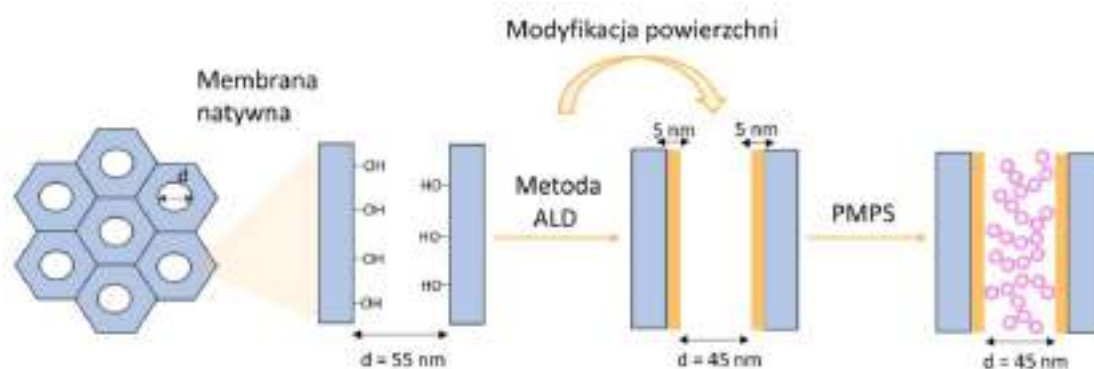
symbolem  $\text{AAO-PO}(\text{OH})_2\text{-NX}$ , gdzie X oznacza liczbę niepolarnych jednostek separujących. Założono, iż na pojedynczą jednostkę polarnego kwasu fosforowego (III) przypada 0, 1, 3, 6, 12 i 24 niepolarnych grup separujących. Co ciekawe modyfikując proporcje między jednostkami polarnymi a niepolarnymi, można było kontrolować polarność powierzchni. Uproszczony schemat takiego rodzaju silanizacji został przedstawiony na [Rysunku 6.4](#). Z kolei dokładny opis procedury przedstawiono w artykule [A2].





**Rysunek 6.4.** Schematyczna ilustracja chemicznej modyfikacji powierzchni membrany nanoporowej AAO przy użyciu polarnych grup kwasu fosforowego (III) i niepolarnych grup trietoksylanowych.

Dodatkowo do badań wykorzystano również nanoporowe membrany AAO z różnymi pokryciami ALD, które zostały zakupione w firmie InRedox. Do powlekania wewnętrznej powierzchni membrany zastosowano materiały często wykorzystywane w nanotechnologii: tlenek hafnu  $\text{HfO}_2$ , tlenek tytanu  $\text{TiO}_2$  oraz tlenek krzemu  $\text{SiO}_2$ . Każdy z wyżej wymienionych tlenków charakteryzuje się różnymi zwilżalnościami od najbardziej hydrofobowych do hydrofilowych. Grubość powłoki ALD dla każdej z membran wynosiła 5 nm, w związku z czym należy pamiętać, iż w takiej sytuacji rzeczywista średnica porów zmniejsza się o 10 nm. Szczegółowy opis nanoporowych membran AAO z różnymi pokryciami ALD znajduje się w artykule naukowym [A3], zaś jej uproszczony schemat przedstawia [Rysunek 6.5](#).



**Rysunek 6.5.** Schematyczna ilustracja przedstawiająca membranę nanoporową AAO, której powierzchnia została pokryta warstwą ALD.



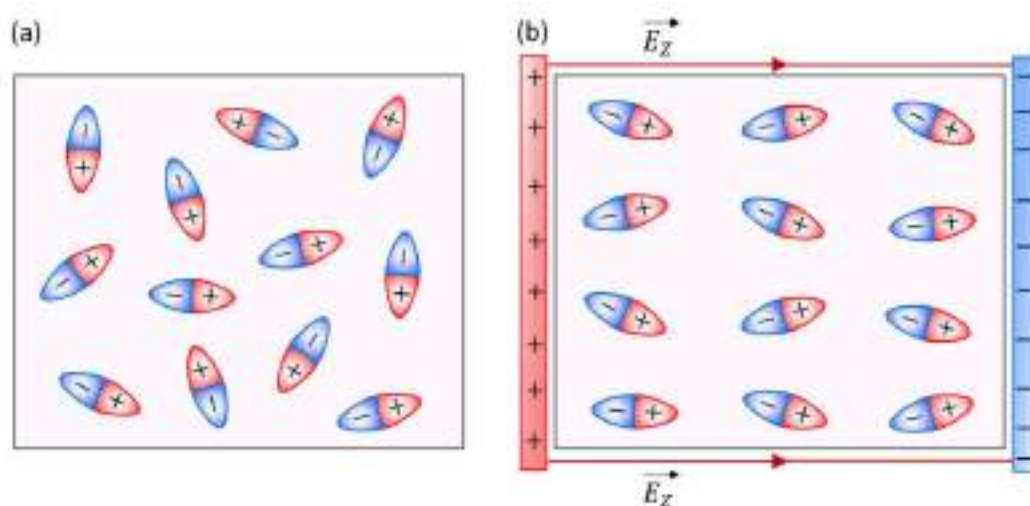
## 7. TECHNIKI BADAWCZE

W niniejszym rozdziale przedstawione zostaną techniki eksperymentalne wykorzystane do badania własności PMPS umieszczonego w matrycach nanoporowatych AAO, których powierzchnia została chemicznie zmodyfikowana. Opisane w nim zostaną takie metody jak szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna, różnicowa kalorymetria skaningowa oraz pomiary kąta zwilżania. Pozostałe informacje dotyczące wykorzystania powyższych technik w niniejszych badaniach znajdują się w artykułach naukowych [A1], [A2], [A3].

### 7.1 SZEROKOPASMOWA SPEKTROSKOPIA DIELEKTRYCZNA

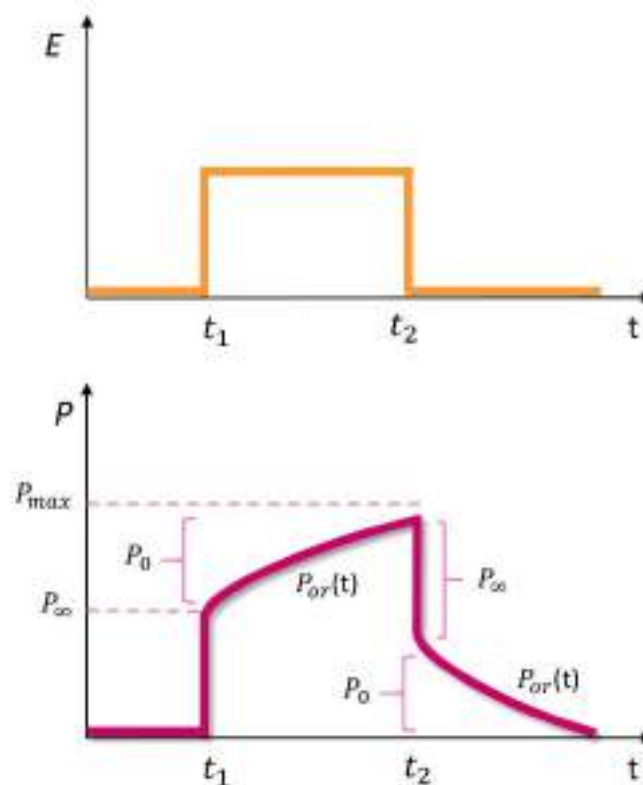
Niezwykle ważnym i efektywnym narzędziem umożliwiającym badanie dynamicznych aspektów przejścia szklistego jest szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna (ang. *broadband dielectric spectroscopy*, BDS). Ściślej mówiąc w zmieniających się warunkach termodynamicznych umożliwia ona badania kooperatywnych ruchów reorientacyjnych cieczy przechłodzonych i lokalnych ruchów molekularnych w fazie szklistej. Metoda BDS oparta jest na oddziaływaniu zewnętrznego zmiennego pola elektrycznego z badaną substancją obdarzoną trwałym momentem dipolowym. Najczęściej obiektem badań omawianej spektroskopii są dielektryki, czyli materiały, które nie przewodzą prądu elektrycznego oraz nie posiadają ładunków swobodnych. Materiały dielektryczne można podzielić na dwie grupy. Pierwszą z nich tworzą dielektryki niepolarne, zbudowane z symetrycznych molekuł nieposiadających trwałego momentu dipolowego. Przykładem są molekuly  $H_2$  czy  $CH_4$ . Drugą grupę stanowią dielektryki polarne zbudowane z asymetrycznych cząsteczek posiadających trwały moment dipolowy. Co ciekawe zastosowanie zewnętrznego pola elektrycznego powoduje, iż w molekułach polarnych lub niepolarnych dielektryków tworzą się tzw. indukowane momenty dipolowe. Ich pojawienie się związane jest z polaryzacją elektronową  $P_e$  oraz polaryzacją atomową  $P_a$ . Pierwsza z nich powstaje w wyniku deformacji chmury elektronowej atomów, z kolei druga na skutek zmiany położenia atomów w molekułach, co zostało wywołane działaniem zewnętrznego pola elektrycznego. W szczególnych przypadkach (dotyczy to zwłaszcza cieczy i gazów) kiedy molekuly dielektryka są dipolami wykazującymi swobodę orientacji, indukowany moment dipolowy zależy również od polaryzacji orientacyjnej  $P_{or}$  (dipolowa). W tym miejscu

należy zaznaczyć, iż wkłady od polaryzacji atomowej oraz elektronowej są z reguły niewielkie. Największy wpływ pochodzi od polaryzacji orientacyjnej, dlatego tak ważne jest, aby molekuly badanej substancji obdarzone były trwałym momentem dipolowym. Co ciekawe, przy braku zewnętrznego pola elektrycznego, molekuly posiadające elektryczny moment dipolowy ustawiają się zupełnie przypadkowo. Z kolei przyłożenie pola elektrycznego powoduje ich częściowe uporządkowanie wzdłuż linii sił pola, co zostało przedstawione na [Rysunku 7.1](#).



**Rysunek 7.1.** Polarny dielektryk (a) bez zewnętrznego pola elektrycznego (b) po przyłożeniu zewnętrznego pola elektrycznego.

Wzbudzającym zainteresowanie jest jednak sam etap nagłego włączania i wyłączenia zewnętrznego pola elektrycznego, a dokładniej jakim zmianą ulegają makroskopowe parametry polarnego dielektryka. Okazuje się, iż włączenie zewnętrznego pola elektrycznego powoduje pojawienie się polaryzacji indukowanej inaczej nazywanej deformacyjną  $P_{\infty}$ , która jest sumą polaryzacji elektronowej  $P_e$  i atomowej  $P_a$ . Dodatkowo wspomniana wcześniej polaryzacja orientacyjna  $P_{or}$  dochodzi do wartości maksymalnej  $P_0$  dopiero po upływie pewnego czasu. W sytuacji, gdy pole elektryczne zostaje wyłączone, polaryzacja indukowana zanika natychmiastowo w przeciwieństwie do polaryzacji orientacyjnej. W związku z tym powrót układu do stanu równowagi następuje z czasem [8]. Zjawisko powolnego narastania oraz zanikania polaryzacji orientacyjnej w czasie opisane powyżej i przedstawione na [Rysunku 7.2](#) określa się mianem relaksacji



**Rysunek 7.2.** Czasowe zmiany polaryzacji dielektryka polarnego wywołane prostokątnym impulsem pola elektrycznego  $E$ .

dielektrycznej. Badanie polaryzacji dielektryka można analizować w funkcji czasu, jednak bardziej rozpowszechnionym podejściem jest przeprowadzenie analizy w funkcji częstotliwości. W takim wypadku wektor polaryzacji można opisać jako:

$$P^*(\omega) = \varepsilon^*(\omega)E(\omega) \quad (7.1)$$

gdzie,  $\varepsilon^*(\omega)$  nosi nazwę zespolonej przenikalności dielektrycznej. Parametr ten można przedstawić następująco:

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (7.2)$$

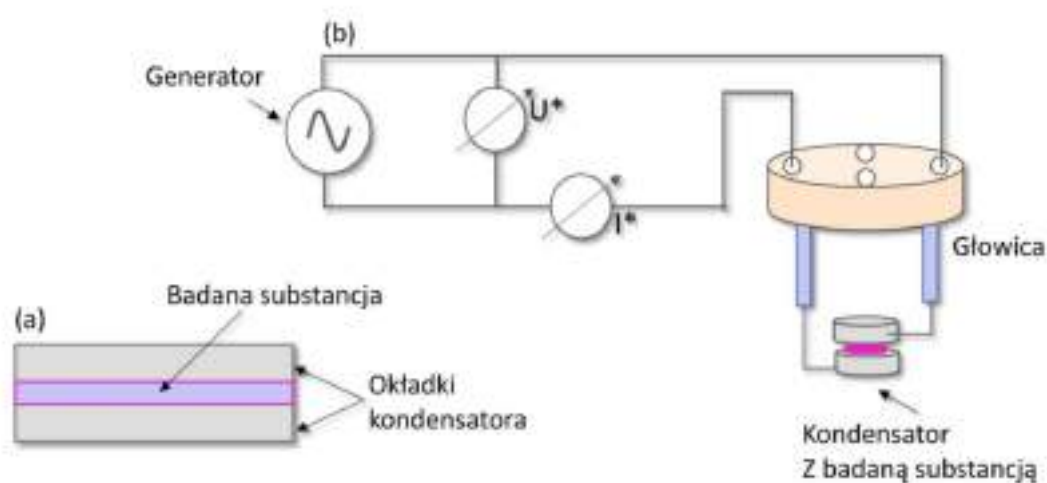
Część rzeczywista zespolonej przenikalności dielektrycznej  $\varepsilon'$  to tzw. dyspersja dielektryczna, która równa jest stosunkowi pojemności kondensatora z dielektrykiem  $C$  do pustego kondensatora  $C_0$ :

$$\varepsilon' = \frac{C}{C_0} \quad (7.3)$$

Z kolei część urojona  $\varepsilon''$  nazywana jest absorpcją dielektryczną lub stratami dielektrycznymi i wynosi:

$$\varepsilon'' = \frac{1}{\omega RC_0} \quad (7.4)$$

W badaniach będących przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej, pomiary zespolonej przenikalności dielektrycznej wykonano w ciśnieniu atmosferycznym w przedziale częstotliwości od  $10^{-2}$  Hz do  $10^6$  Hz. Podstawową zasadę przeprowadzenia pomiaru ilustruje [Rysunek 7.3b](#).



**Rysunek 7.3.** Schematyczna ilustracja przedstawiająca (a) próbkę umieszczoną pomiędzy dwiema okładkami kondensatora (b) zasadę przeprowadzania pomiarów techniką BDS.

W pierwszym etapie materiał poddany analizie umieszczany jest pomiędzy dwie okładki kondensatora ([Rysunek 7.3a](#)). Następnie do takiego układu przyłożone zostaje zmienne napięcie  $U_S^*(\omega)$ . W konsekwencji przez próbkę płynie prąd o natężeniu  $I_S^*(\omega)$ . Stosunek napięcia  $U_S^*(\omega)$  do natężenia  $I_S^*(\omega)$  określa się jako zespoloną impedancję próbki  $Z_S^*(\omega)$ , która powiązana jest z zespoloną przenikalnością dielektryczną  $\varepsilon^*(\omega)$  następującą zależnością:

$$\varepsilon^*(\omega) = -\frac{i}{\omega Z_S^*(\omega) C_0} \quad (7.5)$$

Jak można zauważyć, wartość zespolonej przenikalności dielektrycznej  $\varepsilon^*(\omega)$  otrzymujemy w wyniku pomiaru impedancji próbki  $Z_S^*(\omega)$ , a także znajomości pojemności pustego kondensatora  $C_0$ . Istotne jest, iż pojemność takiego kondensatora zależy, od jego geometrii co przedstawia poniższe równanie:

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 S}{d} \quad (7.6)$$

gdzie,  $S$ - oznacza pole powierzchni okładki kondensatora,  $d$ - odległość pomiędzy okładkami,  $\varepsilon_0$ - przenikalność dielektryczną próżni. W badaniach dielektrycznych urządzeniem służącym do pomiaru zespolonej impedancji próbki jest analizator impedancji połączony z głowicą, w której znajduje się uprzednio przygotowany kondensator wraz z badaną substancją.

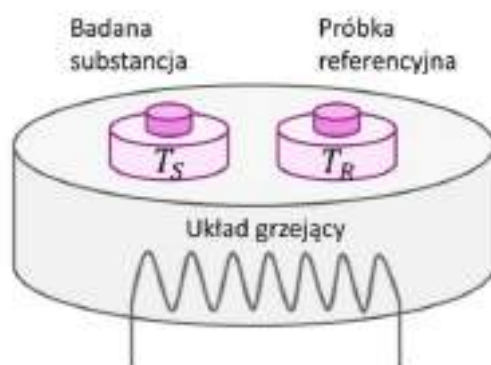
Podsumowując spektroskopia dielektryczna to technika eksperymentalna, która zajmuje szczególne miejsce wśród innych nowoczesnych technik stosowanych w celu scharakteryzowania dynamiki materiałów formujących stan szklisty. Metoda ta daje nam wiele możliwości. Pozwala na prowadzenie badań w szerokim zakresie charakterystycznych czasów relaksacji (w tym nawet 10 dekad), temperatur (od -160 do 400 °C) w warunkach podwyższonego ciśnienia (do 5 GPa), a także w obecności silnego pola elektrycznego. Jak widać, ze wzoru 7.6 pojemność kondensatora rośnie wraz ze zmniejszaniem się odległości pomiędzy jego okładkami. W związku z tym spektroskopia dielektryczna jest również idealną metodą umożliwiającą prowadzenie badań w skali nanometrycznej.

## 7.2 RÓŻNICOWA KALORYMETRIA SKANINGOWA

Dynamikę materiałów formujących stan szklisty można również analizować za pomocą jednej z najpopularniejszych technik termoanalitycznych, jaką jest różnicowa kalorymetria skaningowa (ang. *differential scanning calorimetry*, DSC). Metoda ta pozwala na przeprowadzenie pomiarów w szerokim zakresie temperatur zarówno podczas ochładzania jak i ogrzewania badanej substancji.

Głównym elementem wchodzącym w skład budowy kalorymetru są dwa niewielkie naczynia kalorymetryczne. W jednym z nich znajduje się badana substancja z kolei w drugim próbka referencyjna. Materiał referencyjny wybierany jest przez producentów aparatury DSC tak, aby w badanym zakresie temperatur charakteryzował się stałą

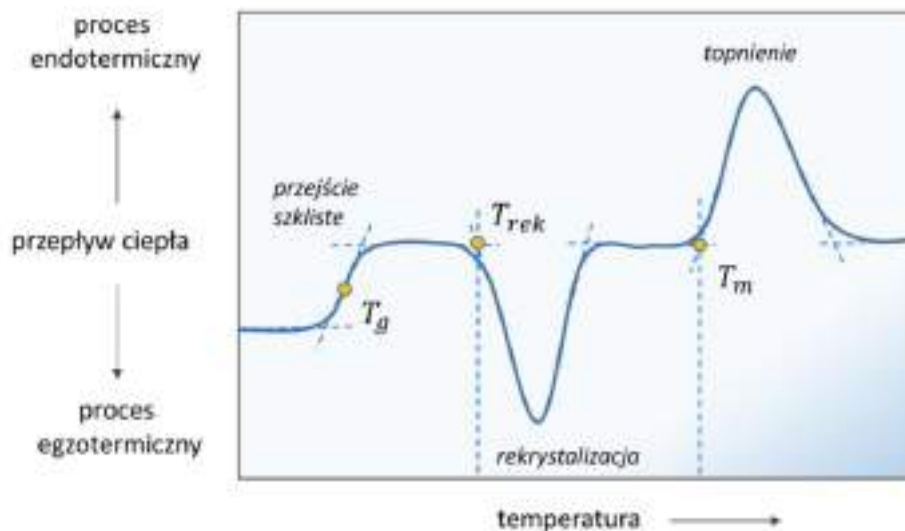
pojemnością cieplną i nie wykazywał przemian fazowych. Metoda DSC polega na tym, że mierzy różnicę w przepływie ciepła, która jest wymagana do zmiany temperatury próbki ( $T_S$ ) w stosunku do próbki referencyjnej ( $T_R$ ) (Rysunek 7.4).



**Rysunek 7.4.** Schematyczna ilustracja przedstawiająca zasadę działania kalorymetru DSC.

W czasie trwania eksperymentu do układu dostarczana jest taka energia, aby temperatura próbki badanej i referencyjnej zostały utrzymane na takim samym poziomie. W przypadku gdy w badanym materiale w pewnym zakresie temperatur zajdzie przemiana egzotermiczna lub endotermiczna w celu zapewnienia identycznych temperatur w próbce badanej i referencyjnej szybkość dostarczanego ciepła do badanej próbki maleje, lub wzrasta. W porównaniu do materiału referencyjnego szybkość dostarczania ciepła do badanej próbki w przypadku przemian egzotermicznych (krystalizacja) będzie mniejsza w przeciwieństwie do przemian endotermicznych (topnienie), dla których szybkość dostarczenia ciepła będzie większa (Rysunek 7.5). Otrzymane wyniki zapisywane są w postaci termogramu, na podstawie którego można otrzymać ilościowe informacje o przemianach cieplnych zachodzących w badanej substancji, a także wyznaczyć wartość temperatury przejścia szklanego  $T_g$ , rekrystalizacji  $T_{rek}$  oraz topnienia  $T_m$  badanej substancji. W celu wyznaczenia temperatury zarejestrowanego efektu termicznego należy wyznaczyć jego temperaturę początkową  $T_o$  (ang. *onset*) oraz końcową  $T_e$  (ang. *endset*). Każda z nich zostaje wyznaczona w punkcie przecięcia linii bazowej ze styczną wstępującą (temperatura początkowa) oraz ze styczną





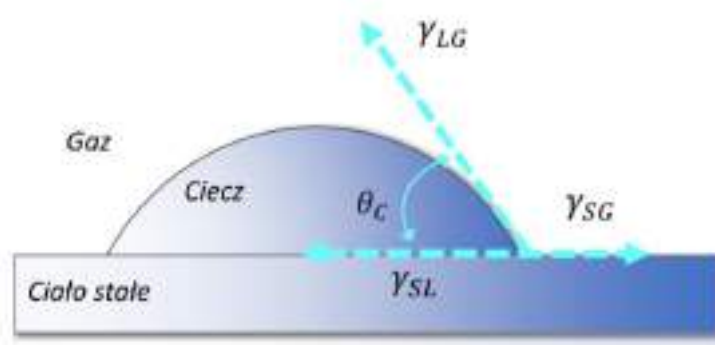
**Rysunek 7.5.** Schemat przedstawiający przykładowy termogram dla substancji formującej stan szklisty zarejestrowany w trakcie ogrzewania.

zstępującą (temperatura końcowa). W przypadku procesu rekrytalizacji oraz topnienia wartość temperatury danej przemiany utożsamiana jest z wyznaczoną uprzednio wartością temperatury początkowej  $T_0$ . W przeciwieństwie do temperatury przejścia szklistego  $T_g$ , która zostaje wyznaczona jako tzw. środkowy punkt stopnia (ang. *midpoint*), leżący na dwusiecznej kąta ostrego, jaki tworzą ekstrapolowane linie bazowe [63].

### 7.3 POMIARY KĄTA ZWILŻANIA

Z punktu widzenia podstawowych badań powierzchni oraz ich późniejszego zastosowania, takie właściwości jak zwilżalność czy hydrofilowość/hydrofobowość powierzchni badanego materiału odgrywają istotną rolę. Na zwilżalność powierzchni wpływ ma skład materiałowy membrany nanoporowatej i odpowiadająca jej chemia powierzchni, która reguluje oddziaływania z cząsteczkami wody. Jedną ze skuteczniejszych metod zrozumienia interakcji powierzchni z układem trójfazowym, jakim jest ciało stałe, ciecz, gaz jest pomiar kąta zwilżania.

Rozważmy umieszczenie kropli cieczy na płaskiej, poziomej powierzchni. Kąt powstały w wyniku przecięcia granicy faz ciecz/gaz oraz ciecz/ciało stałe nazywany jest kątem zwilżania (Rysunek 7.6). Wielkość kąta zwilżania zależy głównie od równowagi sił na linii granicznej między ciałem stałym, cieczą i gazem. Poprzez pomiar kąta pomiędzy powierzchnią stałą a kroplą cieczy na powierzchni, można wyznaczyć wartość napięcia powierzchniowego materiału, co jest istotne w celu określenia charakterystyki zwilżalności podłoża przez różnorodne ciecze.



**Rysunek 7.6.** Kąt zwilżania utworzony przez ciecz rozplywającą się na powierzchni.

Teoretycznie oczekuje się, że wartość kąta zwilżania będzie charakterystyczną właściwością danej powierzchni w danym środowisku. Podejście to po raz pierwszy zdefiniował Thomas Young [64], za pomocą poniższego równania:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (7.7)$$

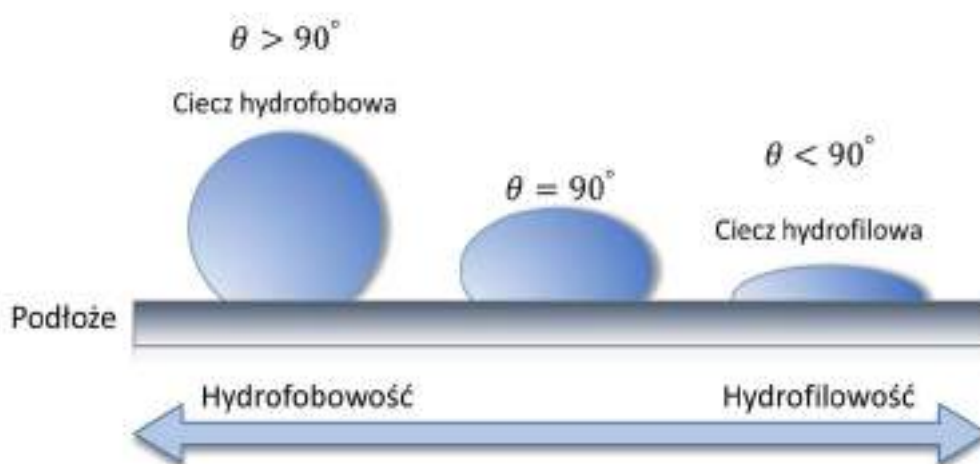
gdzie,  $\theta$  to kąt zwilżania,  $\gamma_{SG}$  to energia powierzchniowa materiału w równowadze z parą nasyconą cieczy,  $\gamma_{SL}$  to międzyfazowa energia powierzchniowa ciała stałego i cieczy, natomiast  $\gamma_{LG}$  to energia powierzchniowa cieczy pomiarowej w równowadze z parą nasyconą. Równanie Younga zostało wyprowadzone na podstawie hipotezy mówiącej, iż powierzchnia materiału powinna być m.in.: jednorodna, płaska i nieporowata, jednym słowem mówiąc idealna. Jednak jak wiadomo, parametry te zazwyczaj nie mają zastosowania w rzeczywistych powierzchniach efektem czego wartość kąta zwilżania może ulegać zmianie. W związku z tym równanie 7.7 nie może zostać wykorzystane w celach obliczeniowych, ponieważ opisuje stan układu idealnego oraz zawiera dwie

niewiadome:  $\gamma_{SG}$  oraz  $\gamma_{LG}$ . Z tego powodu w celu wyznaczenia energii powierzchniowej stosuje się następującą postać równania Younga:

$$\gamma_{LS} = \gamma_S - \gamma_L \cos\theta \quad (7.8)$$

gdzie,  $\gamma_S$  to energia powierzchniowa podłoża, a  $\gamma_L$  to energia powierzchniowa cieczy pomiarowej.

Oddziaływania wody z powierzchnią można podzielić na hydrofilowe oraz hydrofobowe. Ogólnie przyjmuje się, że wartość kąta zwilżania poniżej  $90^\circ$  oznacza hydrofilowy charakter materiału, czyli wysoką skłonność cząsteczek wody do łączenia się z podłożem. Warto dodać, iż materiały o właściwościach hydrofilowych łatwo adsorbują cząsteczki wody dzięki obecności aktywnych polarnych grup funkcyjnych. Tego typu zjawisko zostanie zaobserwowane w sytuacji, gdy kropla będzie cieczą o niskim napięciu powierzchniowym lub gdy podłożem będzie ciało stałe o wysokiej energii powierzchniowej [65]. Warto również wspomnieć o istnieniu materiałów superhydrofobowych. Mamy z nimi do czynienia, kiedy kąt zwilżania wynosi powyżej  $150^\circ$ . W ich przypadku powierzchnia musi posiadać odpowiedni skład chemiczny oraz strukturę. Wpływ kąta zwilżania na analizę hydrofilowości oraz hydrofobowości został przedstawiony na [Rysunku 7.7](#).



**Rysunek 7.7.** Wpływ kąta zwilżania na ocenę hydrofobowości/hydrofilowości substancji.

W badaniach przeprowadzonych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej pomiary kąta zwilżania przeprowadzono dla natywnych matryc AAO oraz tych z różnorodnie zmodyfikowaną powierzchnią. Wszystkie membrany wykonane zostały z tlenku glinu. Dodatkowo identyczną analizę przeprowadzono dla samego tlenku glinu (materiał nieporowaty). W tym przypadku jego powierzchnie zmodyfikowano także poprzez zastosowanie wysoce polarnych jednostek kwasu fosforowego (III), które oddzielono od siebie niepolarnymi grupami trietoksysilanowymi. Tym samym sposobem jak modyfikowano membrany nanoporowate. Co ciekawe wykazano, iż zależność kąta zwilżania w funkcji liczby niepolarnych jednostek separujących w obu przypadkach jest praktycznie identyczna, pomimo że same wartości kąta zwilżania nieco się od siebie różnią. Szczegółowe informacje znajdują się w artykułach naukowych [A1], [A2], [A3]. Dodatkowo w celu lepszego zobrazowania właściwości poszczególnych membran nanoporowatych, w Tabeli 1 zebrano wszystkie otrzymane wartości kątów zwilżania zmierzone dla wody.

**Tabela 1.** Wartości kątów zwilżania  $\theta$  dla poszczególnych membran nanoporowatych AAO zmierzone dla wody.

Artykuł naukowy	Rodzaj membrany nanoporowatej	Kąt zwilżania $\theta$	Średnica pora
A1	Natywna	44,68°	55 nm
	APTMS	28,16°	
	CITMS	89,24°	
A2	Natywna	34,56°	80 nm
	AAO-PO-(OH) <sub>2</sub> -N0	74,37°	
	AAO-PO-(OH) <sub>2</sub> -N1	91,88°	
	AAO-PO-(OH) <sub>2</sub> -N3	96,99°	
	AAO-PO-(OH) <sub>2</sub> -N6	98,18°	
	AAO-PO-(OH) <sub>2</sub> -N12	99,98°	
	AAO-PO-(OH) <sub>2</sub> -N24	100,07°	
A3		28,17°	25 nm
	ALD: 5 nm SiO <sub>2</sub>	52,78°	50 nm
		57,18°	100 nm
		88,75°	25 nm
	ALD: 5 nm HfO <sub>2</sub>	82,01°	50 nm
		91,29°	100 nm
		91,23°	25 nm
	ALD: 5 nm TiO <sub>2</sub>	65,98°	50 nm
		72,08°	100 nm



## 8. OMÓWIENIE I Dyskusja Wyników

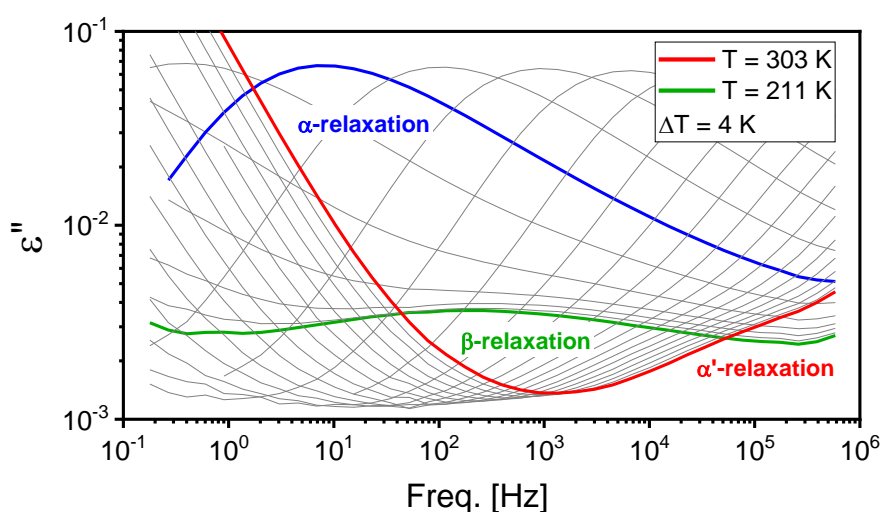
### 8.1 Wpływ Różnych Czynnikił silanizujĄcych Powierzchnię na Dynamikę Przejścia Szklitego Fenylo-Metylo-Polisiłoksanu Umieszczonego w Matrycach Nanoporowatych Wykonanych z Tlenku Glinu

Siła i rodzaj oddziaływań pomiędzy badaną substancją a powierzchnią ograniczającą wpływa na wiele właściwości nanoukładów, w tym także na dynamikę przejścia szklitego i krystalizację; co jest istotne z punktu widzenia zastosowań nanotechnologicznych. W związku z tym konieczne jest przeprowadzenie badań dotyczących wpływu modyfikacji powierzchni na zachowanie polimerów w ograniczonej geometrii. Najprostszym sposobem modyfikacji powierzchni jest proces silanizacji, w którym to grupy hydroksylowe naturalnie występujące na powierzchni materiału nanoporowatego zastępowane są różnymi czynnikami silanizującymi. Wpływ silanizacji powierzchni na dynamikę przejścia szklitego PMPS umieszczonego w nanoporach AAO przedstawia artykuł naukowy [A1]. W przypadku tego eksperymentu zastosowano dwa czynniki silanizujące o nieco odmiennych właściwościach: (3-aminopropylo)trimetoksyilan (APTMOs) oraz chlorotrimetylosilan (CITMS). Pierwszy z nich wykazuje właściwości hydrofilowe, z kolei drugi hydrofobowe. W związku z tym, iż badania przeprowadzono także dla matryc natywnych, należy wspomnieć o hydrofilowym charakterze tej powierzchni. Wszystkie otrzymane wartości kątów zwilżania przedstawia [Tabela 1](#).

W celu sprawdzenia jak tego rodzaju modyfikacja powierzchni wpływa na dynamikę przejścia szklitego PMPS wykonano badania przy pomocy spektroskopii dielektrycznej. [Rysunek 8.1](#) przedstawia otrzymane widma strat dielektrycznych  $\epsilon''(f)$  badanej substancji. Jak można zaobserwować widoczne są na nich aż trzy procesy relaksacyjne:

- (i) relaksacja  $\alpha$  przedstawiającą kooperatywne ruchy molekularne, odpowiedzialna za przejście z fazy ciekłej w szklistą (w przypadku polimerów  $\alpha$ -relaksacja to inaczej relaksacja segmentalna – kooperatywne ruchy segmentów);

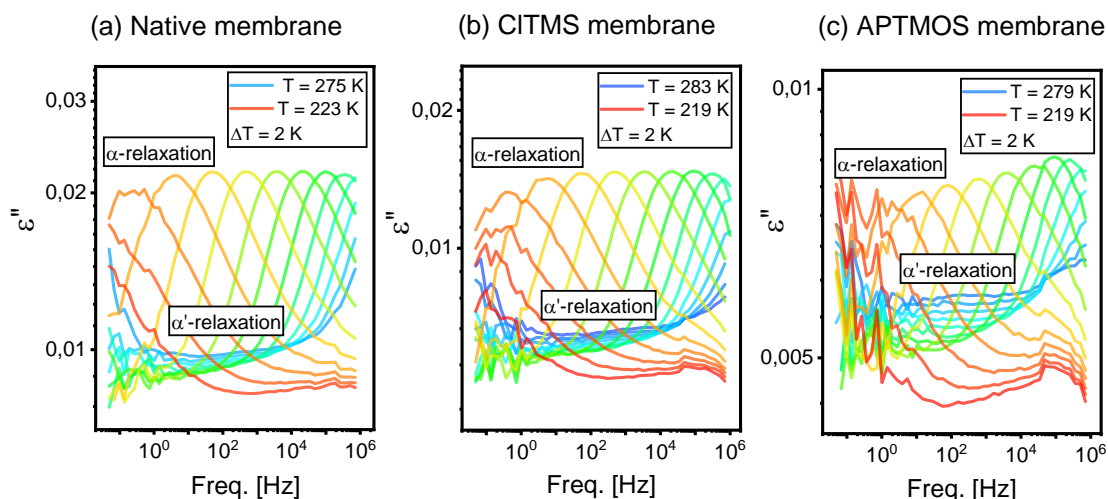
- (ii) wolniejszy proces  $\alpha'$  zlokalizowany w wyższych temperaturach prawdopodobnie związany ze skoordynowaną dynamiką kilku powtarzających się jednostek łańcucha (tzw. sub-Rouse mode) [59];
- (iii) szybszy, lecz znacznie bardziej lokalny, proces  $\beta$  zauważalny w niższych temperaturach, który jest wrażliwy na zmiany ciśnienia i może być utożsamiany z relaksacją typu Johari–Goldstein (JG) [59];



**Rysunek 8.1.** Widmo strat dielektrycznych dla PMPS.

Co ciekawe, zaprezentowane na [Rysunku 8.2a-c](#) widma strat dielektrycznych  $\varepsilon''(f)$  dla PMPS umieszczonego w natywnych i silanowanych matrycach nanoprętach uwidaczniają proces  $\alpha$ -, którego intensywność maleje w bardzo niskich temperaturach, oraz bardzo szeroki, trudno zauważalny proces  $\alpha'$ . Nieobecność relaksacji drugorzędowej ( $\beta$ -relaksacji) w przypadku nanoukładów jest dość często obserwowanym zjawiskiem. Może być ona związana ze zmianami gęstości lub pojawiającymi się dodatkowymi oddziaływaniami z powierzchnią ograniczającą, które modyfikują geometrię i konformację cząsteczek, a także librację momentu dipolowego.

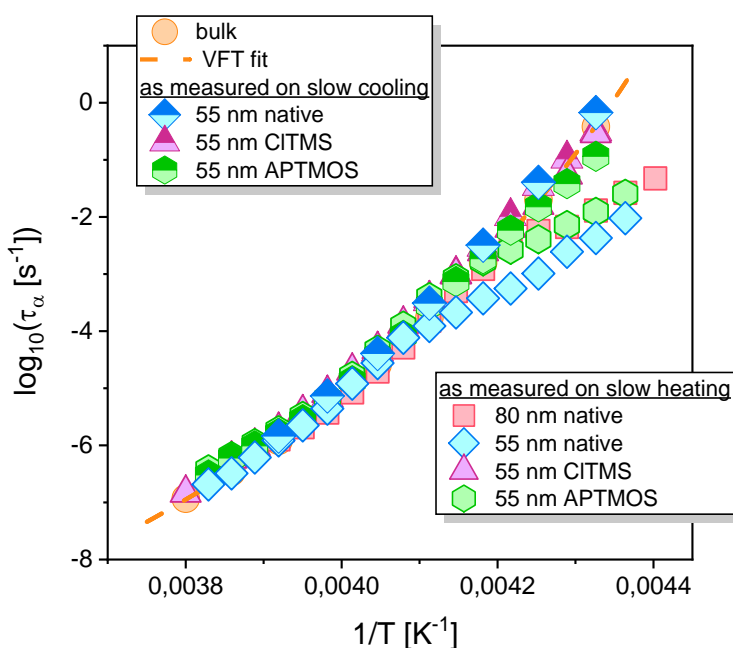




**Rysunek 8.2.** Zarejestrowane podczas chłodzenia widma strat dielektrycznych PMPS umieszczonego w matrycy nanoporowej (a) natywnej, (b) CITMS, (c) APTMOS; każda o średnicy porów 55 nm.

Analiza widm dielektrycznych za pomocą modelu Havriliaka-Negami (HN) umożliwiła wyznaczenie czasów relaksacji  $\tau_\alpha$  w funkcji odwrotności temperatury. Otrzymane wyniki przedstawiono na [Rysunku 8.3](#). W przypadku PMPS umieszczonego w natywnych nanoporach AAO zauważono, że w wyższych temperaturach wykazuje zachowanie przypominające materiał lity, opisywany równaniem Vogela-Fulchera-Tammanna (VFT). Z kolei wraz z obniżaniem temperatury pojawia się charakterystyczne odchylenie zależności  $\tau_\alpha(T)$  od materiału litego wskazujące, iż badany układ jest wrażliwy na efekty ograniczenia przestrzennego. Zupełnie inne zachowanie odnotowano dla PMPS umieszczonego w matrycach, których powierzchnia została zmodyfikowana za pomocą czynnika silanizującego CITMS. W całym zakresie temperatur badany materiał wykazuje, takie samo zachowanie jak dla materiału litego. Może to sugerować, iż nie jest wrażliwy na efekty ograniczenia przestrzennego. I jest to w zupełnym przeciwieństwie do wyników uzyskanych z wykorzystaniem drugiego czynnika silanizującego, APTMOS. Dodatkowo wykazano, że dynamika przejścia szklistego w układach ograniczonych przestrzennie silnie zależy od zastosowanego protokołu termicznego. Na podstawie analizy temperaturowych zależności czasów relaksacji można wysnuć wniosek, iż zmiany w chemii powierzchni pozwalają

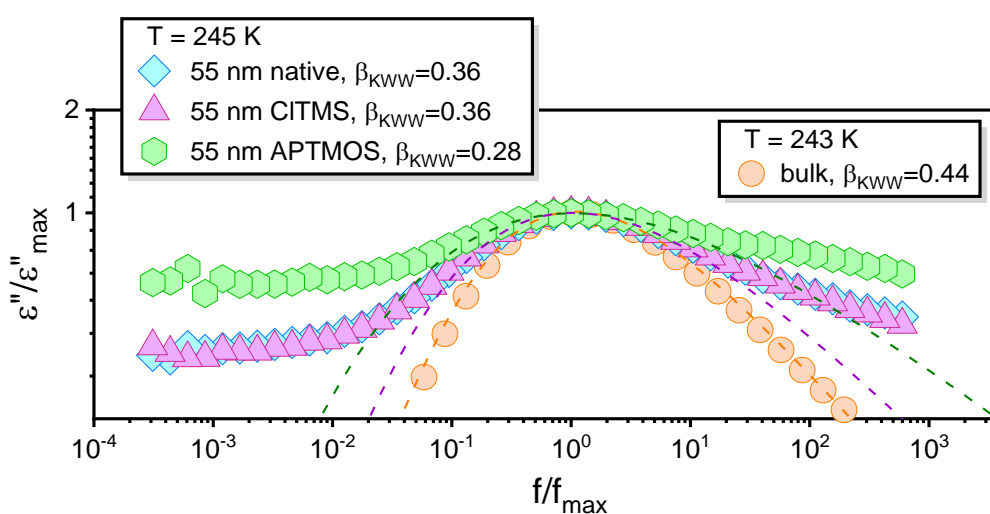
w pewnym stopniu na usunięcie efektu ograniczenia przestrzennego widocznego choćby w zachowaniu  $\tau_\alpha(T)$ .



**Rysunek 8.3.** Temperaturowa zależność czasów relaksacji segmentalnej dla PMPS infiltrowanego do matrycy natywnych (rozmiar porów 55 nm i 80 nm) oraz silanowanych (rozmiar porów 55 nm) w zależności od protokołu termicznego.

Cechą charakterystyczną układów ograniczonych przestrzennie jest poszerzenie rozkładu czasów  $\alpha$ -relaksacji. Modyfikując powierzchnie układów nanoporowatych za pomocą procesu silanizacji, to charakterystyczne poszerzenie  $\alpha$ -relaksacji zmniejsza się lub, jak też sugeruje się w literaturze, może zostać całkowicie wyeliminowane. Jednak, w przypadku PMPS umieszczonego w matrycach nanoporowatych o zmodyfikowanej powierzchni sytuacja jest zupełnie inna. Po pierwsze, jak pokazano na [Rysunku 8.4](#) poszerzenie rozkładu czasów  $\alpha$ -relaksacji dla PMPS umieszczonego w matrycach z pokryciem CITMS jest prawie identyczne jak dla powierzchni natywnej. Obserwacja ta jest bardzo intrygująca, ponieważ zarówno hydrofilowości jak i temperaturowe zależności czasów  $\alpha$ -relaksacji dla PMPS umieszczonego w obu rodzajach matryc są zupełnie inne. Tym samym można stwierdzić, iż zmiany w oddziaływaniu łańcuchów polimerów z powierzchnią ograniczającą mogą w zupełnie odmienny sposób wpływać na różne aspekty relaksacji segmentalnej. Z kolei w przypadku układu APTMOS

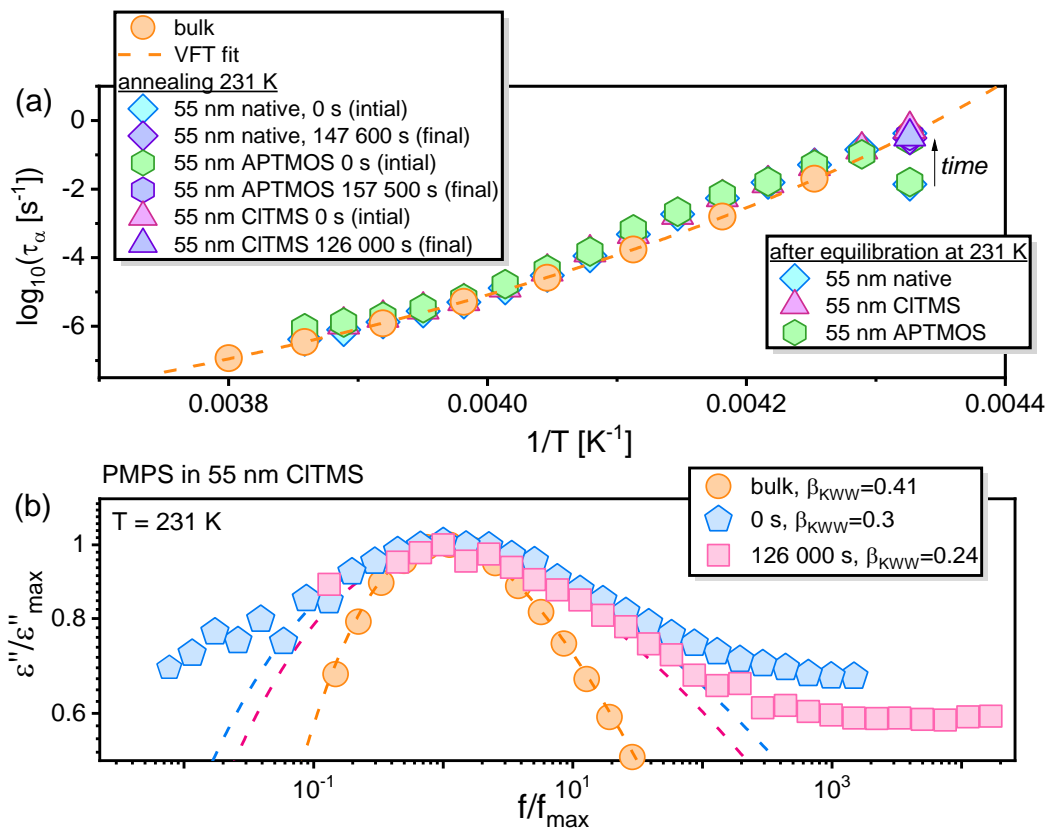
wykazującego bardziej hydrofobowe właściwości, kształt procesu  $\alpha$ -relaksacji, który powinien być porównywalny do PMPS umieszczonego w natywnych matrycach nanoporowatych, ulega znacznemu poszerzeniu. Najprawdopodobniej wynika to ze złożonych właściwości i specyficznych interakcji międzyfazowych pomiędzy badanym polimerem a cząsteczkami substancji silanizującej APTMOS. Dodatkowo w celu dokładniejszego opisu kształtu procesu  $\alpha$ -relaksacji zastosowano parametr  $\beta_{KWW}$  będący wykładnikiem w funkcji Kohlrauscha-Williamsa-Watts (KWW). Wartość  $\beta_{KWW}$  zmienia się w przedziale od 0 do 1. Wraz z poszerzeniem rozkładu czasów  $\alpha$ -relaksacji (relaksacje nie-debajowskie) parametr  $\beta_{KWW}$  maleje. Jak można zauważyć na [Rysunku 8.4](#) w temperaturze 245 K wartość wykładnika  $\beta_{KWW}$  dla PMPS umieszczonego w matrycy natywnej oraz CITMS wynosi 0,36. Z kolei dla bardziej hydrofilowej powierzchni APTMOS jest to 0,28. W porównaniu do materiału litego o zbliżonej skali czasowej procesu relaksacji segmentalnej otrzymana wartość jest znacznie wyższa ( $\beta_{KWW}=0,44$  w 243 K).



**Rysunek 8.4.** Porównanie kształtu relaksacji segmentalnej dla PMPS umieszczonego w matrycy nanoporowatej natywnej oraz o zmodyfikowanej powierzchni.

W kolejnym kroku rozważań skoncentrowano się na zjawiskach nierównowagowych, jakie zachodzą w układach ograniczonych przestrzennie. Oprócz tego zbadano czy zmiana chemii powierzchni użytych matryc nanoporowatych ma jakikolwiek wpływ na powrót układu do stanu równowagi. Dlaczego jest to tak bardzo istotne? Podczas typowego eksperymentu prowadzonego w obecności nano-ograniczeń

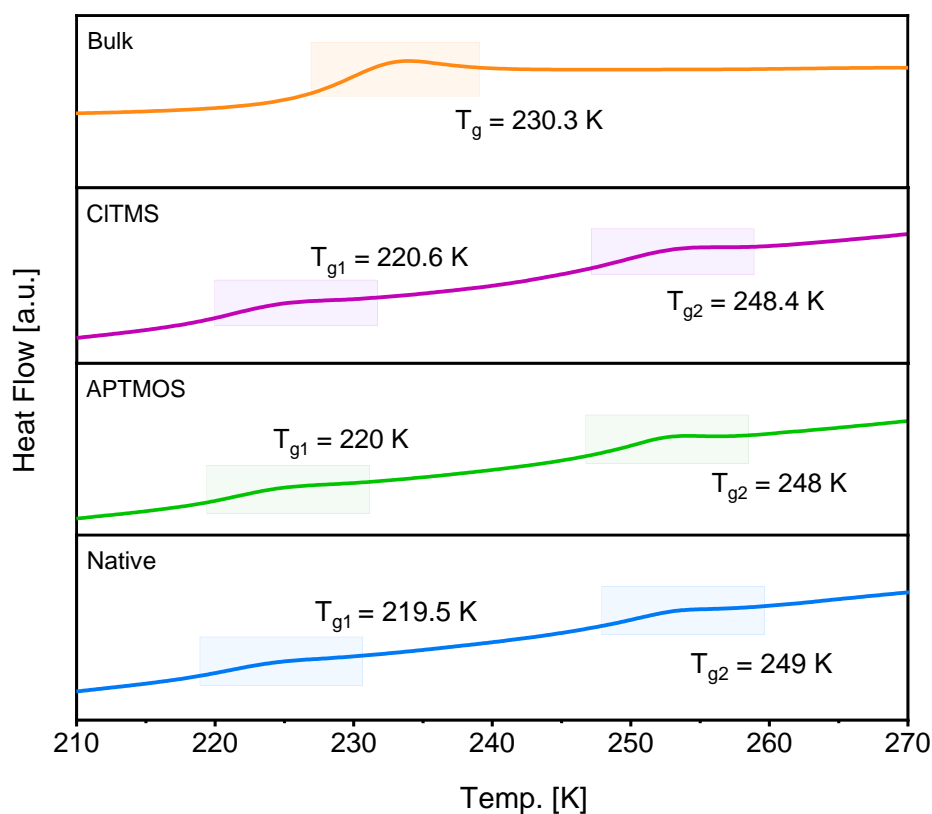
przestrzennych skala czasowa procesów związanych z przegrupowaniem (przereorganizowaniem) się łańcuchów polimerowych może być znacząco wydłużona. Uniemożliwia to osiągnięcie stanu równowagi, a tym samym prowadzi do obserwacji na widmach strat dielektrycznych wielu interesujących zjawisk nierównowagowych. Wraz z upływem czasu w takim układzie zachodzą jednak powolne zmiany w konformacji łańcuchów polimerowych, które częściowo lub całkowicie ulegają rozluźnieniu, pozwalając na powrót układu do stanu „równowagi”. W konsekwencji efekt ograniczenia przestrzennego widoczny w ewolucji  $\tau_\alpha(T)$  może zostać całkowicie wyeliminowany. Wyniki badań dla PMPS umieszczonego w matrycach nanoporowatych jednoznacznie wskazują, iż proces ten obserwujemy jako spowolnienie dynamiki segmentalnej i jej powrót do skali czasowej charakterystycznej dla materiału litego (Rysunek 8.5a).



**Rysunek 8.5.** (a) Temperaturowa zależność czasów relaksacji segmentalnej dla PMPS infiltrowanego do matryc natywnych oraz silanowanych. Pomiar przeprowadzono podczas ogrzewania z temperatury  $T = 231 K$ , w której próbka była równowagowana. (b) Porównanie kształtu relaksacji segmentalnej dla PMPS umieszczonego w nanoporowatej matrycy AAO z pokryciem CITMS w początkowym i końcowym etapie pomiaru.

Przedstawiona na [Rysunku 8.5b](#) analiza kształtu procesu  $\alpha$ -relaksacji w początkowym i końcowym etapie eksperymentu wykazała, że rozkład czasów  $\alpha$ -relaksacji delikatnie zawęża się wraz z upływem czasu, jednak nigdy nie osiąga kształtu charakterystycznego dla materiału litego. Co ciekawe, ten efekt poszerzenia jest cały czas widoczny, mimo iż średni czas relaksacji segmentalnej układu jest już taki sam jak materiału litego. Procesy równowagowania badanego polimeru obserwowano zarówno w natywnych jak i silanowanych matrycach, a ich skale czasowe były praktycznie identyczne.

W niniejszej pracy w celu uzupełnienia pomiarów dielektrycznych przeprowadzono również badania kalorymetryczne. Uzyskane wyniki prezentuje [Rysunek 8.6](#). Dla materiału litego wykazano jedno przejście szkliste. Z kolei dla PMPS umieszczonego w natywnych i modyfikowanych matrycach nanoporowatych zaobserwowano dwa przejścia szkliste. W tym miejscu należy zaznaczyć, iż zjawisko podwójnego zeszklenia jest bardzo często obserwowane dla substancji umieszczonych w natywnych matrycach



**Rysunek 8.6.** Uzyskane termogramy dla materiału litego fenylo-metylo-polisiloksanu oraz infiltrowanego do natywnych i silanowanych matryc nanoporowatych (CITMS i APTMOS) o średnicy porów 55 nm.

AAO. Z kolei dla tych, których powierzchnia została zmodyfikowana za pomocą silanizacji oczekuje się tylko i wyłącznie jednego przejścia szklistego, ponieważ występujące oddziaływania przyściankowe są dużo słabsze w porównaniu do ścianek natywnych. Jednak przeprowadzone wyniki badań kalorymetrycznych ujawniły, iż zmiany chemii powierzchni nie wpływają na wartości temperatury przejścia szklistego w warstwie rdzeniowej ( $T_{g1}$ ) oraz przyściankowej ( $T_{g2}$ ). W przeciwieństwie do badań dielektrycznych obecność dwóch przejść szklistych na termogramach DSC zarówno dla natywnych jak i silanowanych nanoporowatych matryc AAO może oznaczać, że zmiany w oddziaływaniach przyściankowych wywołane zastosowanymi czynnikami silanizującymi nie były wystarczająco silne, aby przeciwdziałać tworzeniu się warstwy przyściankowej.

Podsumowując w tej części pracy, pokazano jak różne czynniki silanizujące powierzchnie wpływają na dynamikę przejścia szklistego PMPS umieszczonego w nanoporowatych matrycach AAO. Zaprezentowane wyniki badań dielektrycznych jednoznacznie wskazują, iż efekt ograniczenia przestrzennego może zostać usunięty wraz z czasem, ale jeśli chodzi tylko i wyłącznie o analizę wartości średnich czasów relaksacji segmentalnej. Co ciekawe, obecność dwóch przejść szklistych na termogramach DSC wskazuje, że zastosowane czynniki silanizujące CITMS i APTMOS nie były jednak wystarczająco silne, aby zahamować tworzenie warstwy przyściankowej.

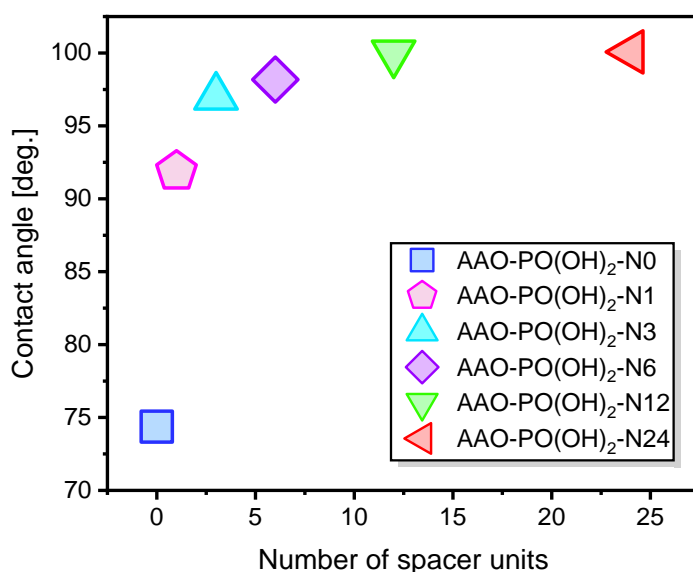
## 8.2 WPLYW POLARNOŚCI POWIERZCHNI NA DYNAMIKĘ PRZEJŚCIA SZKLISTEGO FENYLO-METYLO-POLISILOKSANU UMIESZCZONEGO W MEMBRANACH NANOPOROWATYCH WYKONANYCH Z TLENKU GLINU

Kształtowanie się warstwy przyściankowej oraz dynamika segmentalna mogą się różnić w zależności od zastosowanej metody silanizacji. Jak wspomniano w rozdziale 5, chemiczna modyfikacja powierzchni może częściowo lub całkowicie usunąć efekt ograniczenia przestrzennego. Niestety wyniki badań zamieszczone w artykule naukowym [A1] sugerują, że zastosowanie takich czynników silanizujących jak CITMS i APTMOS nie przeciwdziała tworzeniu się warstwy przyściankowej, przez co efekt ograniczenia przestrzennego jest nadal zauważalny. Co ciekawe w przypadku powierzchni

wykonanych z tlenku glinu proces silanizacji jest mniej skuteczny w tworzeniu jednorodnych niepolarnych (hydrofobowych) powierzchni. Jednak już zastosowanie kwasu fosforowego (III) na tego rodzaju powierzchni daje bardziej uporządkowane, samoorganizujące się monowarstwy. W związku z powyższym w artykule naukowym [A2] powierzchnię nanoporowatych matryc AAO zmodyfikowano za pomocą wysoce polarnych jednostek kwasu fosforowego (III), które następnie zostały oddzielone od siebie niepolarnymi jednostkami separującymi (od N=0 do N=24). Dostosowanie proporcji pomiędzy polarnymi jednostkami funkcjonalnymi a niepolarnymi jednostkami separującymi umożliwiło zbadanie wpływu polarności powierzchni na dynamikę przejścia szklistego PMPS umieszczonego w nanoporowatych matrycach AAO.

W celu sprawdzenia jak modyfikacja powierzchni za pomocą wysoce polarnych jednostek kwasu fosforowego (III) i ściśle kontrolowanej liczby niepolarnych jednostek separujących trimetoksyilanu wpłynęła na właściwości powierzchni matryc nanoporowatych przeprowadzono pomiary kąta zwilżania. Jak zaznaczono wcześniej, natywne matryce AAO wykazują właściwości hydrofilowe, co także potwierdzają niniejsze badania. W przypadku pomiarów kąta zwilżania układów natywnych na szczególną uwagę zasługuje fakt, iż wartość kąta zwilżania zmienia się z czasem. Prawdopodobnie wynika to z przedostawania się wody do wnętrza membran. Aczkolwiek sposób silanizacji zaproponowany w niniejszej pracy powoduje znaczny wzrost hydrofobowości powierzchni i lepszą kontrolę jej własności. Pomiary kątów zwilżania dla takich matryc i ich nieporowatych odpowiedników (płaska powierzchnia tlenku glinu sfunkcjonalizowana w identyczny sposób jak matryce) są niemal identyczne. Dodatkowo zebrane w [Tabeli 1](#) wartości kątów zwilżania pokazują, że niemal wszystkie silanowane matryce posiadają właściwości hydrofobowe, za wyjątkiem matrycy AAO-PO(OH)<sub>2</sub>-N0. W tym przypadku związane jest to z brakiem niepolarnych jednostek separujących i stosunkowo wysokim stężeniem kwasu fosforowego (III). Z kolei najsilniejszą hydrofobowość posiada membrana AAO-PO(OH)<sub>2</sub>-N24, której powierzchnie zmodyfikowano za pomocą 24 niepolarnych jednostek separujących przypadających na pojedynczą polarną grupę kwasu fosforowego (III). Tym samym wykazano, iż wzrost liczby niepolarnych jednostek separujących na powierzchni powoduje zwiększenie jej właściwości hydrofobowych, co zaprezentowano na [Rysunku 8.7](#).



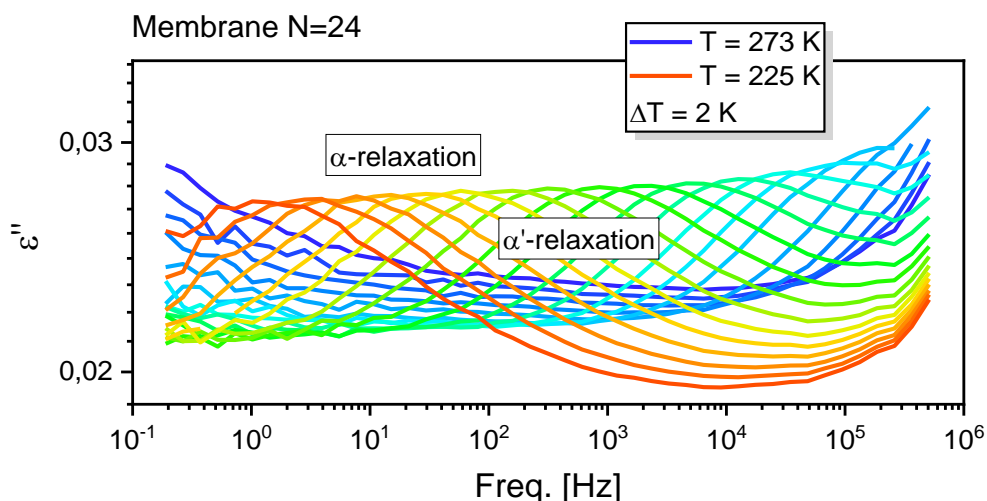


**Rysunek 8.7.** Zależność kąta zwilżania w funkcji liczby niepolarnych jednostek separujących.

W kolejnym etapie badań sprawdzono, czy zmiany polarności powierzchni mogą w jakikolwiek sposób wpłynąć na dynamikę segmentalną PMPS. W tym miejscu należy odwołać się do artykułu naukowego [A1]. Zaznaczono w nim, iż w widmach strat dielektrycznych  $\varepsilon''(f)$  materiału litego zaobserwować można trzy procesy relaksacyjne. Z kolei w przypadku PMPS umieszczonego w natywnych jak i modyfikowanych matrycach AAO obecne są tylko dwa procesy relaksacyjne:  $\alpha$  oraz  $\alpha'$ . Badania przeprowadzone dla układów o różnej polarności powierzchni, przedstawione na [Rysunku 8.8](#) wykazały tę samą zależność jak w przypadku matryc nanoporowatych silanowanych czynnikami CITMS oraz APTMOS. Procesów drugorzędowych również nie zaobserwowano.

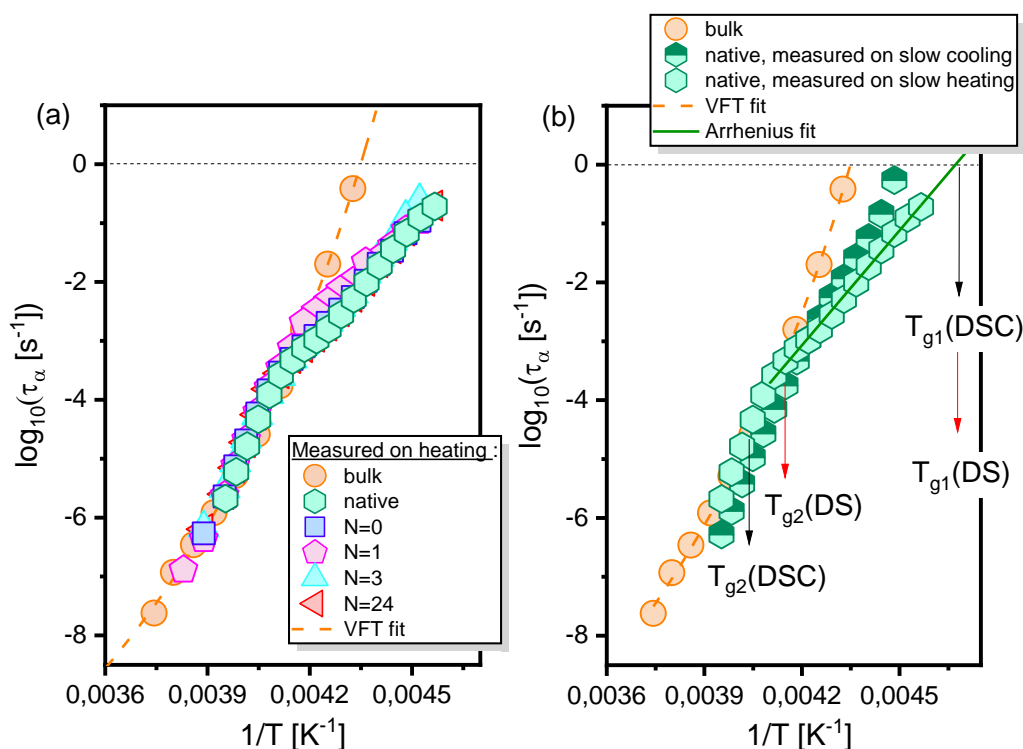
Analiza widm dielektrycznych za pomocą modelu Havriliaka-Negami (HN) umożliwiła wyznaczenie czasów relaksacji  $\tau_\alpha$  i ich późniejszą analizę w funkcji odwrotności temperatury. Otrzymane wyniki przedstawiono na [Rysunku 8.9a-b](#). Jak można zauważyć pokrywają się one z danymi przedstawionymi w artykule naukowym [A1]. Mianowicie, w wyższych temperaturach dynamika segmentalna PMPS uwiecznionego w ośrodku nanoporowatym wykazuje zachowanie typowe dla materiału litego ( $\tau_\alpha(T)$  opisywana równaniem VFT). Jednak wraz z obniżeniem temperatury można





**Rysunek 8.8.** Widmo strat dielektrycznych PMPS umieszczonego w matrycy nanoporowatej AAO o rozmiarze porów 80 nm, której powierzchnie zmodyfikowano za pomocą 24 niepolarnych jednostek separujących (N=24).

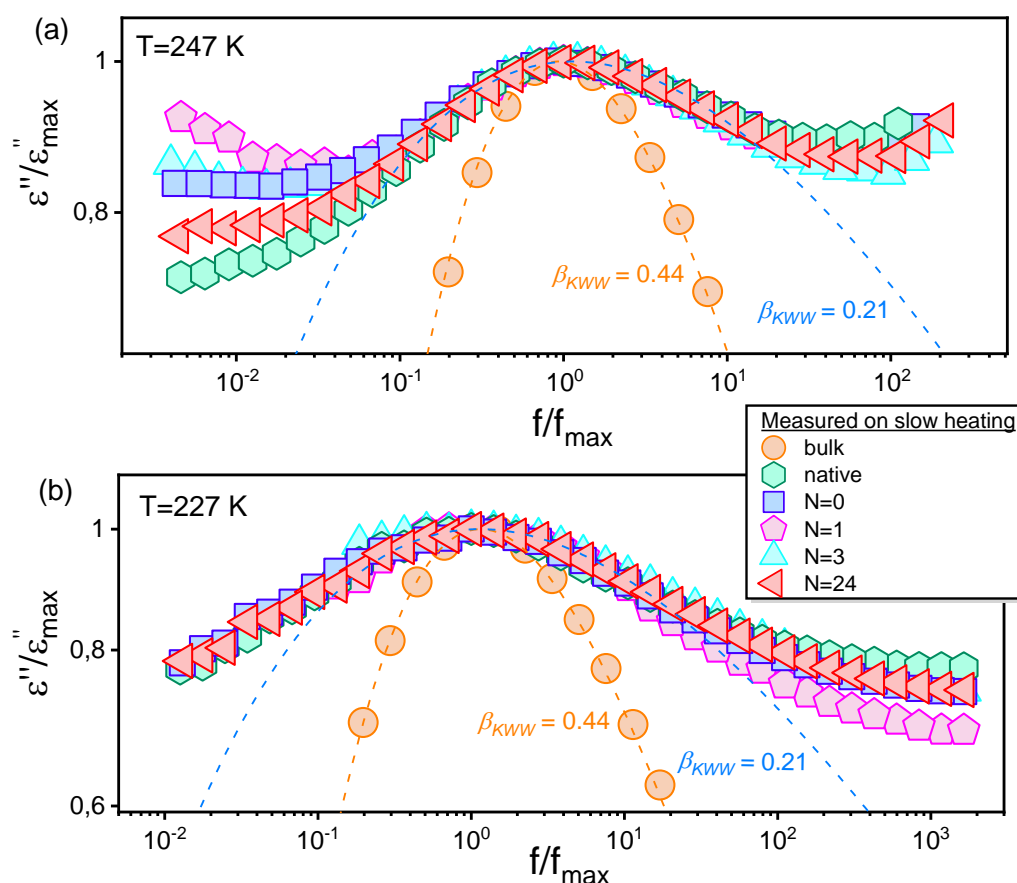
zaobserwować pewne odchylenie od tej ogólnej zależności ([Rysunek 8.9a](#)). Co więcej, przeanalizowano tutaj jaki wpływ na dynamikę segmentalną PMPS umieszczonego w natywnych matrycach nanoporowatych ma zastosowanie różnego rodzaju protokołu termicznego ([Rysunek 8.9b](#)). Wykazano, iż w zależności od tego czy pomiar był prowadzony w trakcie bardzo powolnego chłodzenia, czy też grzania układu po wcześniejszym szybkim przechłodzeniu do stanu szklanego, uzyskane temperaturowe zależności czasów relaksacji segmentalnej mogą się od siebie znacznie różnić. Wobec tego dynamika badanego polimeru znajduje się w stanie nierównowagowym. Ten sam efekt został także zaobserwowany w przypadku matryc o różnej polarności powierzchni. W obszarze temperatury, w którym wyznaczone zależności nie są już zgodne z zachowaniem VFT, czasy relaksacji segmentalnej  $\tau_\alpha$  opisano za pomocą równania Arrheniusa. Reasumując zmiana czasu relaksacji segmentalnej dla PMPS umieszczonego w nanoporach o natywnych ściankach oraz tych o ściśle kontrolowanej polarności powierzchni jest praktycznie taka sama. Odkrycie to jest niezwykle intrygujące, ponieważ w przypadku PMPS umieszczonego w matrycach o powierzchni zmodyfikowanej za pomocą czynników silanizujących CITMS oraz APTMOS, można było zaobserwować wyraźną różnicę w czasach relaksacji segmentalnej.



**Rysunek 8.9.** (a) Temperaturowa zależność czasów relaksacji segmentalnej dla PMPS infiltrowanego do matryc AAO natywnych oraz silanowanych (liczba niepolarnych jednostek separujących wynosiła od  $N=0$  do  $N=24$ ) każda o średnicy porów 80 nm. (b)  $\tau_\alpha(T)$  dla badanego polimeru umieszczonego w natywnych nanoporowatych matrycach AAO o średnicy porów 80 nm. Pomiar przeprowadzono dla dwóch różnych protokołów termicznych (wolne chłodzenie oraz wolne ogrzewanie z tempem  $\sim 0.3$  K/min).

Kolejnym etapem niniejszej pracy było porównanie rozkładu czasów  $\alpha$ -relaksacji. W tym miejscu należy ponownie wspomnieć, iż poszerzenie dystrybucji czasów  $\alpha$ -relaksacji w układach ograniczonych przestrzenie jest zjawiskiem szeroko opisywanym w literaturze. Wiąże się to z tym, iż dynamika segmentalna dla tego rodzaju układów staje się coraz bardziej niejednorodna (heterogeniczna). Niektóre doniesienia naukowe sugerują, że poprzez silanizację można zmniejszyć lub niemal całkowicie usunąć to charakterystyczne poszerzenie procesu  $\alpha$ -relaksacji [13,44]. Co ciekawe, wyniki uzyskane na podstawie przeprowadzonych badań odpowiadające obszarom powyżej oraz poniżej charakterystycznego przegięcia  $\tau_\alpha(T)$  przedstawione na [Rysunku 8.10](#) wykazały brak jakichkolwiek znaczących różnic w kształcie procesu  $\alpha$ -relaksacji zarówno dla natywnych jak i modyfikowanych powierzchni. A więc wydaje się wielce prawdopodobne, iż za poszerzenie dystrybucji czasów  $\alpha$ -relaksacji

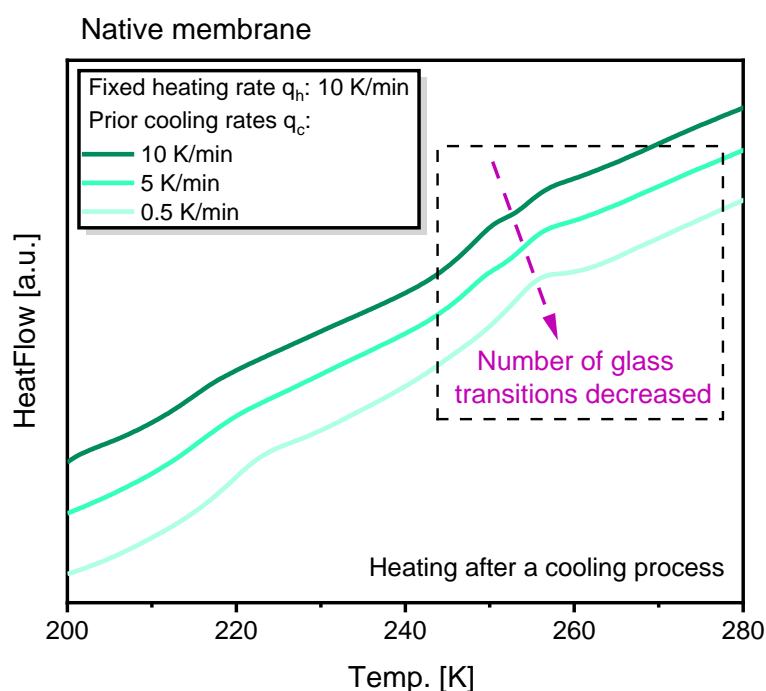
odpowiedzialny jest efekt ograniczenia rozmiarowości, a sam efekt modyfikacji powierzchni nie odgrywa w tym wypadku większej roli. W celu dokładniejszego opisanie kształtu procesu  $\alpha$ -relaksacji zastosowano parametr  $\beta_{KWW}$ , a otrzymane wartości potwierdziły powyższe rozważania.



**Rysunek 8.10.** Porównanie kształtu procesu  $\alpha$ -relaksacji dla PMPS umieszczonego w natywnych i silanowanych matrycach AAO o średnicy porów 80 nm, w dwóch różnych temperaturach (a) powyżej oraz (b) poniżej charakterystycznego przeięcia  $\tau_{\alpha}(T)$ .

Pomiary dielektryczne uzupełniono również o badania kalorymetryczne. Wykonano je przy użyciu trzech różnych szybkości chłodzenia: 10 K/min, 5 K/min oraz 0,5 K/min. Wyniki zebrane na [Rysunku 8.11](#) pokazują, że w przypadku natywnych ścianek, ilość przejść szklitych maleje wraz ze spadkiem szybkości chłodzenia. Trzy przejścia szkliste wykryto, kiedy układ był chłodzony z tempem 10 K/min, z kolei dwa przejścia szkliste

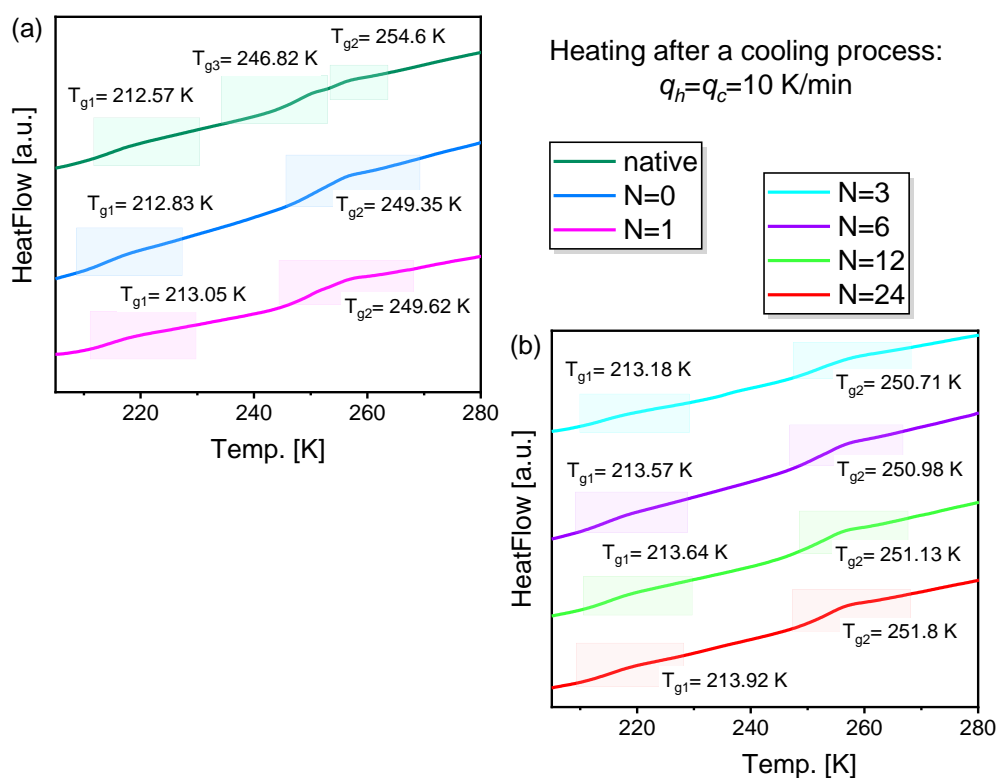
zaobserwowano w przypadku pośredniego (5 K/min) i bardzo wolnego (0,5 K/min) tempa chłodzenia. Na szczególną uwagę zasługuje fakt, iż badania te umożliwiły wykrycie dodatkowej międzywarstwy, która znajduje się pomiędzy warstwą przyściankową (odpowiada jej przejście szkliste o najwyższej wartości  $T_g$  bowiem ruchliwość segmentów w pobliżu ścianek porów jest w znaczny sposób spowolniona), a warstwą rdzenia (odpowiada jej przejście szkliste o najniższej wartości  $T_g$ - zwiększona ruchliwość w centrum). Stąd też obserwowane jest trzecie przejście szkliste (zlokalizowane pomiędzy  $T_g$  frakcji przyściankowej i rdzeniowej).



**Rysunek 8.11.** Termogram DSC uzyskany dla PMPS umieszczonego w natywnych matrycach AAO o średnicy porów 80 nm.

Widoczne na [Rysunku 8.12](#) termogramy DSC otrzymane dla PMPS umieszczonego w matrycach nanoporowatych o różnej polarności powierzchni ujawniają tylko i wyłącznie dwa przejścia szkliste. W związku z powyższym stwierdzono, iż zastosowana tutaj chemiczna modyfikacja powierzchni przeciwdziała tworzeniu się dodatkowej warstwy pośredniej. Ponadto zwiększenie niepolarności liczby jednostek separujących powoduje niewielki, aczkolwiek systematyczny wzrost wartości temperatury przejścia

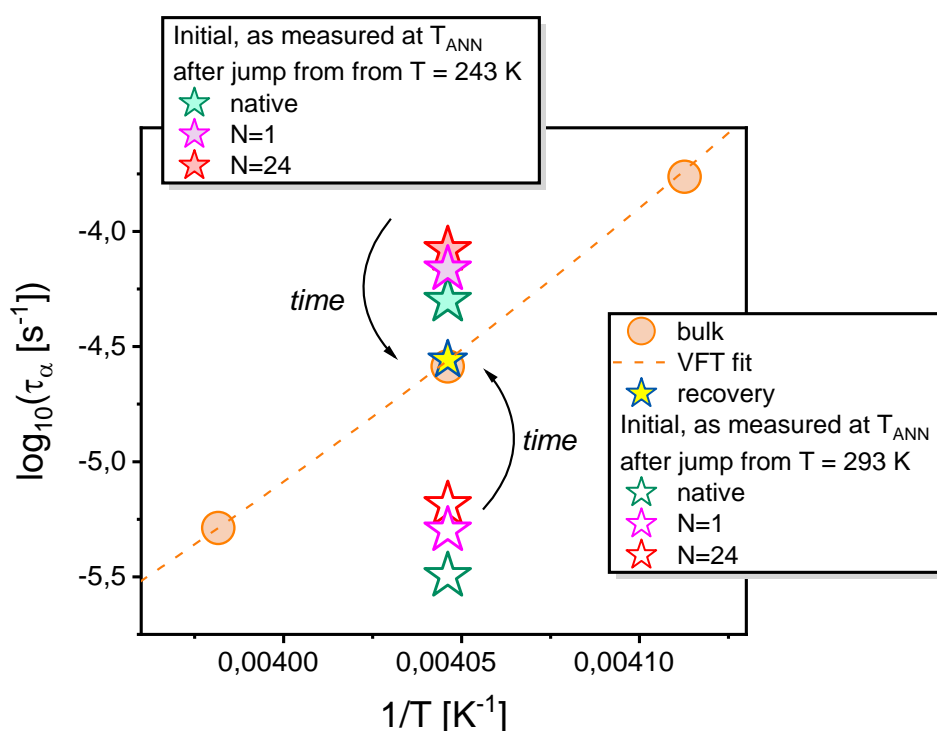
szklistego dla warstwy przyściankowej ( $T_{g2}$ ) i rdzeniowej ( $T_{g1}$ ). Co więcej, porównując wyniki badań dielektrycznych oraz kalorymetrycznych układu natywnego, wykazano bardzo dobrą zgodność temperatury przejścia szklistego w warstwie rdzeniowej zaś wyraźną rozbieżność w przypadku temperatury zeszklenia molekuł w warstwie przyściankowej (Rysunek 8.9b). Przyczyną tych zmian, może być dość duża wrażliwość PMPS na frustrację związane z gęstością, które mogą powstawać w wyniku nawet niewielkich zmian protokołu termicznego.



**Rysunek 8.12.** (a) i (b) Termogramy DSC uzyskane dla PMPS umieszczonego w natywnych i silanowanych matrycach AAO o średnicy porów 80 nm z wyznaczonymi wartościami  $T_g$ .

Kolejnym etapem prowadzonych badań było zweryfikowanie czy zmiana polarności powierzchni membran nanoporowatych, w jakikolwiek sposób wpływa na powrót układu do stanu równowagi. W tym celu przeprowadzono zależne od czasu pomiary dielektryczne w temperaturze równowagowania (ang. *annealing temperature*,  $T_{ANN}$ )  $T_{ANN} = 247 \text{ K}$ . Proces równowagowania trwał około 20 godzin i był poprzedzony skokiem

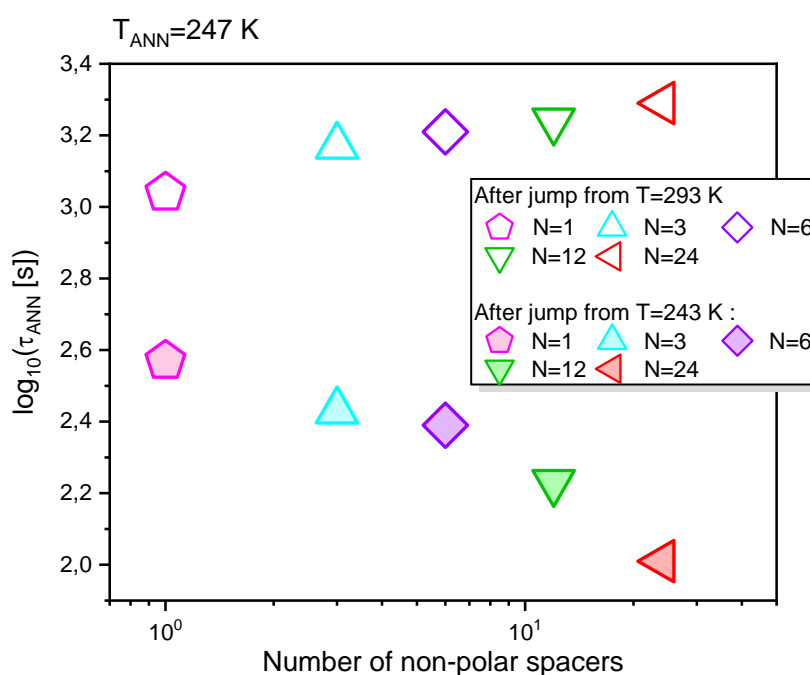
z temperatury pokojowej lub/i równowagowaniem w temperaturze pośredniej. Wybrano temperaturę pośrednią 293 K dla skoku w dół oraz 243 K dla skoku w górę. Badania przeprowadzono dla PMPS umieszczonego w matrycy natywnej oraz tych modyfikowanych z wykorzystaniem kwasu fosforowego (III) (ale tylko dla najbardziej skrajnych proporcji między jednostkami polarnymi i niepolarnymi na powierzchni porów). W trakcie procesów równowagowania na widmach strat dielektrycznych obserwowano przesuwanie się  $\alpha$ -relaksacji w kierunku niższych częstotliwości wskazujące na spowolnienie dynamiki segmentalnej polimeru. Po pewnym czasie skala czasowa relaksacji segmentalnej dla PMPS umieszczonego w matrycach nanoporowatych zaczęła odpowiadać tej charakterystycznej dla materiału litego. W takiej sytuacji proces równowagowania zostaje uznany za zakończony. Jak pokazano na [Rysunku 8.13](#) zjawisko równowagowania zostało zaobserwowane dla wszystkich



**Rysunek 8.13.** Czasy relaksacji segmentalnej wykreślone w funkcji odwrotności temperatury dla PMPS umieszczonego w natywnych i silanowanych (N=1 oraz N=24) matrycach AAO o rozmiarze porów 80 nm. Wyniki zebrano zarówno przed jak i po równowagowaniu układu przy  $T_{ANN}= 247$  K; badania prowadzono z wykorzystaniem dwóch różnych protokołów termicznych (skok w górę od 243 K i skok w dół od 293 K z tempem  $\sim 10$  K/min).

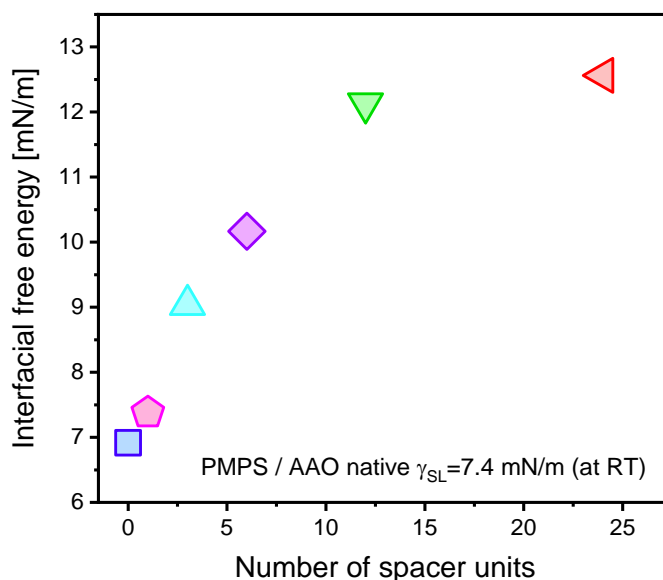
badanych układów. Ponadto początkowe wartości czasów relaksacji segmentalnej zmierzone dla PMPS w temperaturze 243 K zależą od tego, w jakiej matrycy został on umieszczony. Największe odejście  $\tau_\alpha$  widoczne jest w przypadku porów natywnych a najmniejsze dla modyfikowanych z N=24. Sugeruje to więc, że stosując pokrycia hydrofilowe można niejako „wymusić” szybszą dynamikę związaną z ruchami segmentalnymi polimeru niż w przypadku pokryć hydrofobowych.

Co więcej, zaprezentowane na [Rysunku 8.14](#) wyniki wskazują, iż zmiany w polarności powierzchni wpływają na kinetykę równowagowania, a tym samym mogą zostać wykorzystane do kontrolowania czasu powrotu układu do stanu równowagi. Z jednej strony dla skoku w dół (od 293 K do 247 K) czas równowagowania ( $\tau_{ANN}$ ) wzrasta wraz ze wzrostem liczby niepolarnych jednostek separujących. Z drugiej strony dla skoku w górę (od 243 K do 247 K) można zauważyć, że wzrost liczby niepolarnych jednostek separujących na powierzchni nanoporowej matrycy AAO powoduje szybszy powrót badanego układu do stanu równowagi.



**Rysunek 8.14.** Stała czasowa procesu równowagowania w funkcji liczby niepolarnych jednostek separujących przyłączonych do powierzchni.

W ostatnim czasie sugeruje się, iż istotną rolę w lepszym poznaniu i zrozumieniu efektów zachodzących w nano-ograniczeniu odgrywa energia międzyfazowa. Jest to główny parametr charakteryzujący siłę oddziaływań pomiędzy ciałem stałym (podłożem) a badaną substancją. Zgodnie z danymi literaturowymi wraz ze wzrostem energii międzyfazowej pomiędzy polimerem a matrycą, obserwuje się redukcję temperatury zeszklenia warstwy rdzeniowej w porównaniu z materiałem litym [60,66]. Poza tym wraz ze wzrostem energii międzyfazowej temperatura zeszklenia warstwy przyściankowej rośnie [66]. Wobec tego, że jest to ogólna tendencja obserwowana dla wielu polimerów i cieczy formujących stan szklisty w kolejnym etapie badań dokonano obliczeń energii międzyfazowej pomiędzy fenylo-metylo-polisiloksanem a rozważanymi podłożami ograniczającymi. Wyniki przedstawione na Rysunku 8.15 pokazują, iż wraz ze wzrostem liczby niepolarnych jednostek separujących energia międzyfazowa wzrasta z wartości  $\sim 7,4$  mN/m do 12,5 mN/m co wskazuje na silniejsze oddziaływania badanego polimeru z podłożem. Niemniej jednak ciekawym spostrzeżeniem jest to, że zmiany energii międzyfazowej nie powodują wyraźnych różnic w wartościach temperatury przejścia szklistego zarówno dla warstwy przyściankowej jak i rdzeniowej. Jest to wbrew temu co sugerowano w literaturze.



**Rysunek 8.15.** Zależność swobodnej energii międzyfazowej  $\gamma_{SL}$  polimer - matryca w funkcji liczby niepolarnych jednostek separujących przyłączonych do powierzchni. Na podstawie pomiarów kąta zwilżania przeprowadzonych w temperaturze pokojowej.



Podsumowując w tej części pracy w sposób systematyczny zbadano jak polarność powierzchni wpływa na dynamikę przejścia szklistego PMPS umieszczonego w matrycach nanoporowatych AAO. Zaobserwowano, że zastosowany rodzaj chemicznej modyfikacji powierzchni nie eliminuje obecności dwóch przejść szklistych pochodzących najprawdopodobniej od warstwy przyściankowej i tej zlokalizowanej w centrum pora. Jednak, co ciekawe, taka modyfikacja uniemożliwia tworzenie się dodatkowej warstwy pośredniej (zanik trzeciego przejścia szklistego). Zmiany w polarności powierzchni wpływają na kinetykę równowagowania układu co jest bardzo ciekawym wynikiem. Co więcej, wraz ze wzrostem liczby niepolarnych grup separujących zauważono znaczący wzrost wartości energii międzyfazowej  $\gamma_{SL}$  badanych układów. Niestety, nie towarzyszą temu jakieś znaczące zmiany, jeśli chodzi o wartości  $T_g$  warstw przyściankowej i rdzeniowej (zmieniają się zaledwie o kilka stopni K).

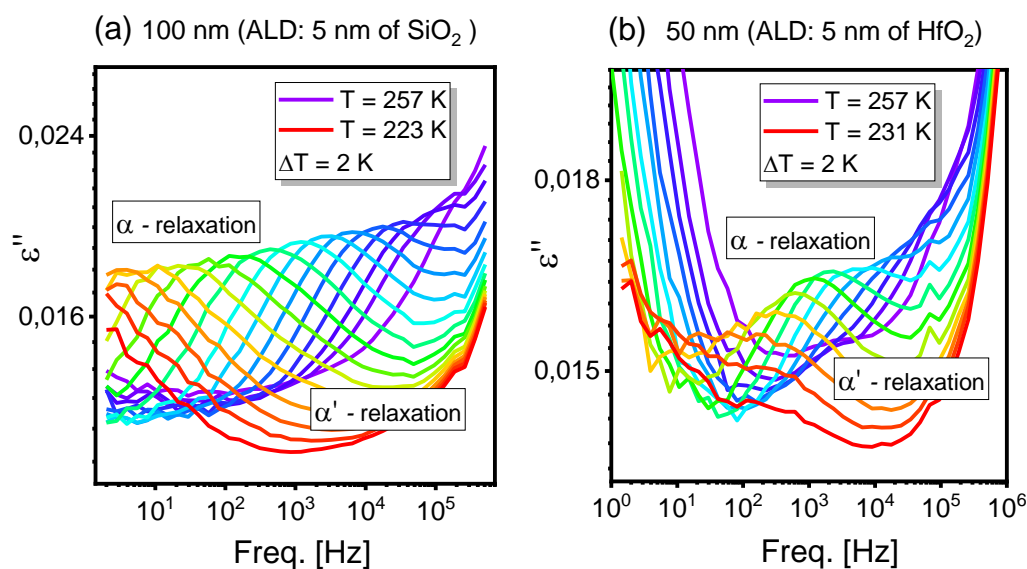
### 8.3 BADANIE DYNAMIKI PRZEJŚCIA SZKLISTEGO FENYLO-METYLO-POLISILOKSANU UMIESZCZONEGO W MEMBRANACH NANOPOROWATYCH WYKONANYCH Z TLENKU GLINU Z RÓŻNYMI POKRYCIAMI UZYSKANymi METODĄ OSADZANIA WARSTW ATOMOWYCH.

Wyniki badań zamieszczone w pracach [A1] i [A2] pokazały, iż typowa modyfikacja warunków powierzchni materiałów nanoporowatych obejmująca proces silanizacji nie przeciwdziała tworzeniu się warstwy przyściankowej. Efektem tego, bez względu na rodzaj zastosowanej procedury, jest zjawisko podwójnego przejścia szklistego, które jest nadal zauważalne na termogramach DSC. Wobec tego, badania w ramach niniejszej pracy zostały rozszerzone o wykorzystanie zupełnie odmiennego sposobu modyfikacji powierzchni. Mianowicie, wewnętrzna powierzchnia nanoporowatych matryc AAO została zmodyfikowana poprzez chemiczne osadzanie się na niej warstw nieorganicznych (metoda osadzania warstw atomowych). Do ich powlekania wykorzystano tlenek hafnu  $HfO_2$ , tlenek tytanu  $TiO_2$  oraz tlenek krzemu  $SiO_2$ . Wszystkie z wyżej wymienionych tlenków charakteryzują się różnymi zwilżalnościami od najbardziej hydrofobowych do hydrofilowych. Należy podkreślić, że zmiana strategii modyfikacji powierzchni ma istotny wpływ na oddziaływanie badanej substancji z ograniczoną powierzchnią. W związku z powyższym, celem prowadzonych badań było zweryfikowanie, czy

rzeczywiście poprzez zastosowanie tego typu modyfikacji powierzchni zmiany w dynamice obserwowane w układach nanoporowatych mogą zostać całkowicie wyeliminowane.

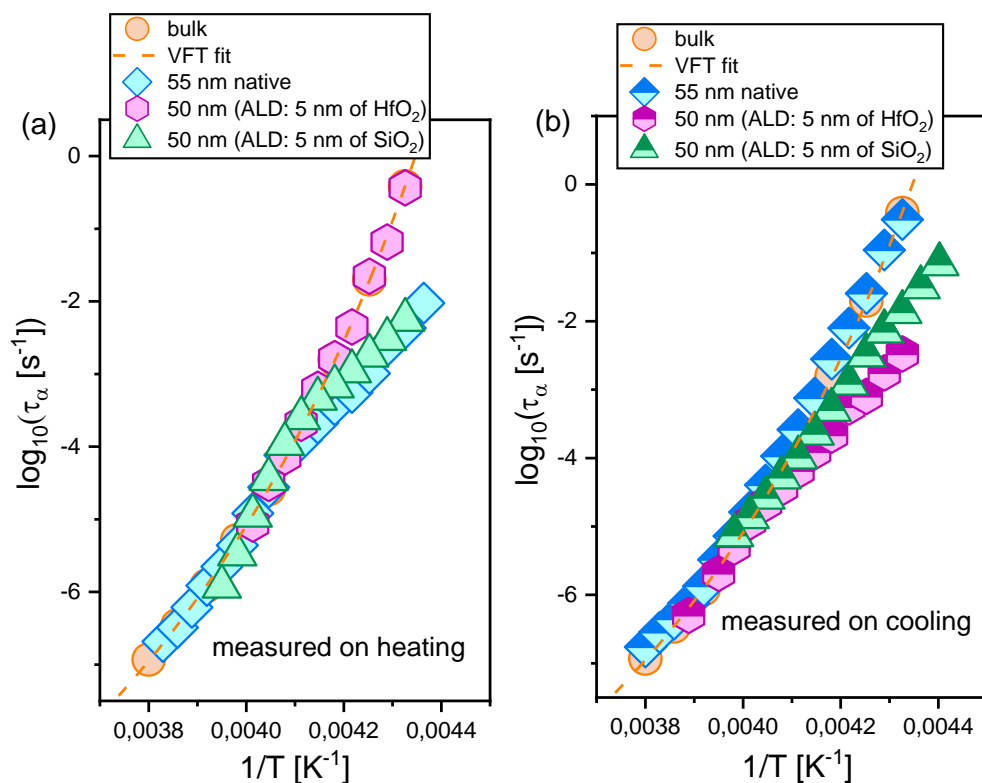
Ze względu na fakt, iż dynamika przejścia szklistego w warunkach ograniczenia przestrzennego może zależeć od hydrofilowości/hydrofobowości wewnętrznych ścian porów, badania rozpoczęto od przeprowadzenia pomiarów kąta zwilżania. Otrzymane wyniki przedstawiono w Tabeli 1. Na ich podstawie wykazano, że matryce, których wewnętrzna powierzchnia porów została, pokryta tlenkiem krzemu mają najbardziej hydrofilowy charakter. W przeciwieństwie do pokryć  $\text{HfO}_2$ , które wykazują właściwości hydrofobowe.

Kolejnym krokiem było przeprowadzenie badań dielektrycznych. Na wstępie warto przypomnieć, iż PMPS charakteryzuje się obecnością 3 procesów relaksacyjnych tj.  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta$ . Przedstawione na Rysunku 8.16a-b widma strat dielektrycznych  $\varepsilon''(f)$  dla PMPS umieszczonego w porach o rozmiarze 100 nm z pokryciem  $\text{SiO}_2$  oraz w porach o rozmiarze 50 nm z pokryciem  $\text{HfO}_2$  ukazują wyraźny proces  $\alpha$ -relaksacji, mniej widoczny proces  $\alpha'$ -relaksacji oraz brak procesu  $\beta$ -relaksacji. Takie same rezultaty otrzymano w pracach [A1] oraz [A2].



**Rysunek 8.16.** Widma strat dielektrycznych PMPS umieszczonego w (a) matrycy nanoporowatej AAO o średnicy 100 nm z pokryciem  $\text{SiO}_2$  (b) matrycy nanoporowatej AAO o średnicy 50 nm z pokryciem  $\text{HfO}_2$ .

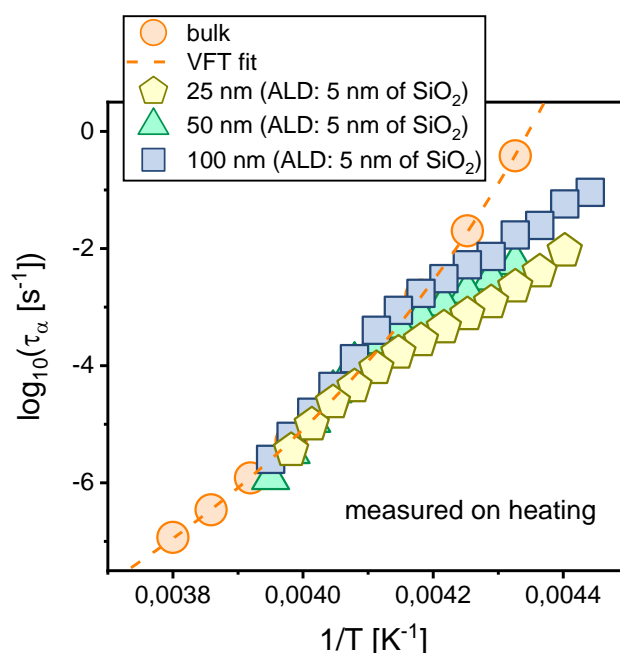
Następnie uzyskane widma dielektryczne przeanalizowano za pomocą modelu Havriliaka-Negami (HN) co z kolei pozwoliło na wyznaczenie czasów relaksacji  $\tau_\alpha$  i ich temperaturową analizę. Wyniki, jakie otrzymano przedstawiono na [Rysunku 8.17a-b](#). Jak można zauważyć w wyższych temperaturach ewolucja czasów relaksacji segmentalnej wykazuje dokładnie taki sam charakter jak dla materiału litego (opisywany równaniem VFT). Z kolei, wraz z obniżaniem temperatury dynamika segmentalna PMPS umieszczonego w nanoporach staje się coraz szybsza w porównaniu z próbką litą (krótsze czasy relaksacji  $\tau_\alpha$  odpowiadające tym samym temperaturom). Należy zaznaczyć, że tego rodzaju zachowanie jest zgodne z wcześniejszymi wynikami zaprezentowanymi w artykułach [A1] oraz [A2]. Dodatkowo ujawniono, iż w trakcie chłodzenia segmentalny czas relaksacji PMPS umieszczonego w natywnej matrycy AAO wykazuje takie samo zachowanie jak materiał lity. Z kolei, podczas ogrzewania (nawet w tym samym zakresie temperatur) obserwuje się charakterystyczne odchylenie  $\tau_\alpha(T)$ .



**Rysunek 8.17.** Temperaturowa zależność czasów relaksacji segmentalnej dla PMPS infiltrowanego do nanoporowatych matryc AAO z natywną i modyfikowaną z pomocą techniki ALD powierzchnią ścianek w zależności od zastosowanego protokołu termicznego (a) grzanie oraz (b) chłodzenie.

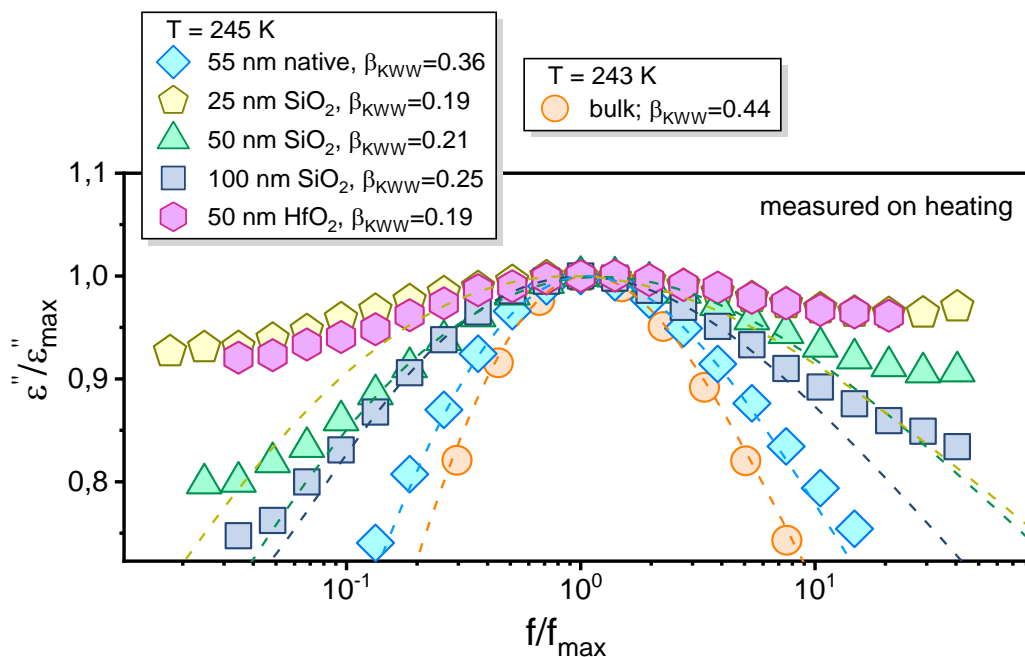
Odwrotne zachowanie obserwowano dla badanego polimeru umieszczonego w matrycy z pokryciem  $\text{HfO}_2$ . W trakcie procesu ogrzewania nie zaobserwowano różnic w porównaniu z materiałem litym. Natomiast, podczas procesu chłodzenia dynamika segmentalna układu ulega zmianie. Podobne efekty obserwowano również dla PMPS umieszczonego w matrycach AAO, których powierzchnia porów była zmodyfikowana z wykorzystaniem czynników silanizujących takich jak CITMS i APTMOS [A1] oraz gdy kontrolowano liczbę polarnych/niepolarnych grup funkcyjnych na powierzchni [A2]. W związku z tym warto zaznaczyć, że zmiany czasów relaksacji segmentalnej w układach ograniczonych przestrzennie mogą znacznie od siebie odbiegać w zależności od zastosowanego protokołu termicznego.

Dodatkowo na [Rysunku 8.18](#) przedstawiono temperaturową zależność czasów relaksacji segmentalnej PMPS umieszczonego w matrycach AAO z pokryciem  $\text{SiO}_2$  w funkcji rozmiaru porów. Wykazano, że wraz ze zmniejszaniem średnicy porów odejście  $\tau_\alpha(T)$  przesuwają się w kierunku wyższej temperatury. Oznacza to, iż w danej temperaturze, znajdującej się poniżej charakterystycznego przegięcia, szybszej skali czasowej związanej z ruchami segmentalnymi należy oczekiwać w porach o coraz mniejszej średnicy.



**Rysunek 8.18.** Temperaturowa zależność czasów relaksacji segmentalnej dla PMPS infiltrowanego do nanoporów z pokryciem  $\text{SiO}_2$  w zależności od średnicy użytych porów.

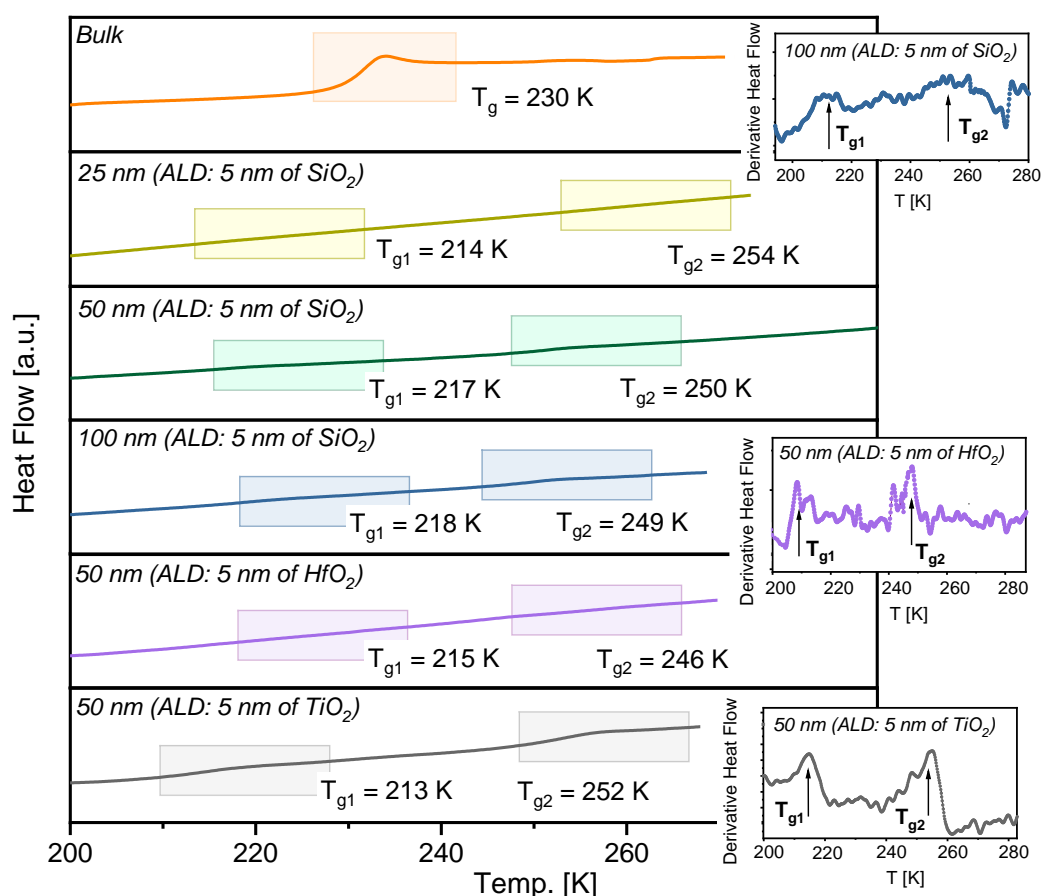
W kolejnym kroku niniejszej pracy podobnie zresztą jak odbyło się to wcześniej, przeanalizowano rozkład czasów  $\alpha$ -relaksacji. Otrzymane wyniki przedstawiono na [Rysunku 8.19](#). Jak można zauważyć dla układów ograniczonych przestrzennie, poszerzenie rozkładu czasu  $\alpha$ -relaksacji zwiększa się wraz ze zmniejszaniem średnicy porów. W przypadku tego typu układów jest to dość charakterystyczne zjawisko i oznacza, że dynamika segmentalna badanego układu staje się bardziej niejednorodna wraz z redukcją średnicy porów. Co ciekawe, jak wielokrotnie sugerowano w literaturze, poszerzenie dystrybucji czasów  $\alpha$ -relaksacji można częściowo lub całkowicie usunąć za pomocą metody silanizacji wewnętrznych ścian porów. Aczkolwiek w poprzednich pracach [A1], [A2] wykazano, iż zastosowane metody chemicznej modyfikacji powierzchni nie eliminuje charakterystycznego poszerzenia procesu  $\alpha$ -relaksacji. Jak pokazano na [Rysunku 8.19](#) poszerzenie rozkładu czasów  $\alpha$ -relaksacji zmienia się wraz z rodzajem zastosowanego pokrycia ALD, a także rozmiarem porów. Dla porów 50 nm z hydrofobowym pokryciem  $\text{HfO}_2$  kształt procesu  $\alpha$ -relaksacji jest szerszy w porównaniu z powierzchnią  $\text{SiO}_2$ , która wykazuje bardziej hydrofilowy charakter. Należy tutaj



**Rysunek 8.19.** Porównanie kształtu procesu  $\alpha$ -relaksacji dla PMPS infiltrowanego do natywnych i modyfikowanych z wykorzystaniem techniki ALD matryc nanoporowatych o różnych średnicach.

podkreślić, iż zastosowanie różnych protokołów termicznych nie wywołuje żadnego dodatkowego poszerzenia dystrybucji czasów relaksacji segmentalnej. W celu opisanego kształtu procesu  $\alpha$ -relaksacji posłużono się ponownie parametrem  $\beta_{KWW}$ . W porównaniu do materiału litego wszystkie wartości  $\beta_{KWW}$  uzyskane dla polimeru umieszczonego w matrycach z pokryciem ALD są dużo niższe. Co więcej, wraz ze zmniejszaniem wielkości porów wartość  $\beta_{KWW}$  również maleje, podczas gdy dla różnych protokołów termicznych nie ulega zmianie.

Aby uzupełnić badania dielektryczne, przeprowadzono komplementarne pomiary kalorymetryczne. Wyniki, jakie otrzymano dla PMPS umieszczonego w matrycach AAO z różnym pokryciem ALD przedstawiono na [Rysunku 8.20](#). Warto zaznaczyć, iż



**Rysunek 8.20.** Uzyskane termogramy dla materiału litego fenylo-metylo-polisiloksanu oraz umieszczonego w nanoporowatych matrycach AAO z różnymi pokryciami ALD.

Wstawka przedstawia temperaturową pochodną przepływu ciepła dla wybranych matryc z różnymi pokryciami ALD.

w przypadku niektórych termogramów DSC zjawisko podwójnego przejścia szklistego może być trudne do zaobserwowania. W związku z tym, dla wszystkich badanych układów dane kalorymetryczne przedstawiono także jako temperaturowe pochodne krzywych przepływu ciepła. We wstawce na [Rysunku 8.20](#) przedstawiono przykładowe zależności. Jak można, zauważyć zjawisko podwójnego przejścia szklistego jest teraz znacznie lepiej widoczne. Takie same rezultaty otrzymano również dla pozostałych badanych układów.

Przeprowadzone pomiary kalorymetryczne ujawniły, że PMPS umieszczony w nanoporowych matrycach AAO z różnymi pokryciami ALD, wykazuje dwa przejścia szkliste. Jak pokazano, na [Rysunku 8.20](#) wraz ze zmniejszeniem wielkości porów wartość  $T_{g1}$  nieznacznie maleje, natomiast  $T_{g2}$  wzrasta. Ponadto porównując, uzyskane wyniki możemy zaobserwować, iż zmiany w hydrofobowości/hydrofilowości powierzchni nie mają wyraźnego wpływu na wartości temperatury przejścia szklistego. Poprzez porównanie wyników badań kalorymetrycznych i dielektrycznych zauważono, że wartości temperatur przejścia szklistego  $T_{g2}$  i te odpowiadające odejściu  $\tau_\alpha(T)$  od zależności VFT znacznie się od siebie różnią.

W związku z powyższym, a także biorąc pod uwagę wyniki prac [A1], [A2], warto zadać pytanie, czy rzeczywiście obserwowane na termogramach DSC przejście szkliste w wyższych temperaturach związane jest z zeszkleniem molekuł w warstwie przyściankowej? W przypadku natywnych matryc AAO nie podlega to żadnej wątpliwości. Bowiem może wynikać z obecności na ich powierzchni grup hydroksylowych, które oddziałują poprzez wiązania wodorowe z materiałem umieszczonym w porach. Sytuacja jednak jest zupełnie inna dla matryc AAO, których powierzchnia została poddana chemicznej modyfikacji. W tym przypadku oczekuje się, że oddziaływanie przyściankowe będą dużo słabsze. W związku z powyższym, przejście szkliste związane z zeszkleniem molekuł w warstwie przyściankowej nie powinno być w ogóle obserwowane.

Co ciekawe okazuje się, że zjawisko podwójnego przejścia szklistego może zostać również zaobserwowane w przypadku układów wykazujących brak silnych oddziaływań z powierzchnią porów. Aby to potwierdzić w kolejnym kroku ponownie, dokonano obliczeń energii międzyfazowej. Wartości, jakie otrzymano wynosiły kolejno:  $\gamma_{SL} = 18,7$  mN/m dla PMPS umieszczonego w nanoporach AAO z pokryciem  $\text{SiO}_2$ ,

$\gamma_{SL} = 5,1$  mN/m dla warstwy  $\text{TiO}_2$  oraz  $\gamma_{SL} = 0,5$  mN/m dla warstwy  $\text{HfO}_2$ . Na podstawie otrzymanych wyników wykazano, iż PMPS umieszczony w nanoporach AAO z najbardziej hydrofobowym pokryciem  $\text{HfO}_2$  charakteryzuje się wyjątkowo niską energią międzyfazową. Z kolei dla pokrycia  $\text{SiO}_2$  wartość wyznaczonej energii międzyfazowej jest bardzo wysoka. Po pierwsze oznacza to, że ograniczony przestrzennie PMPS słabo oddziałuje ze ścianami porów pokrytymi warstwą  $\text{HfO}_2$ . Po drugie oddziaływania pomiędzy badanym polimerem a podłożem stają się silniejsze dla matryc, których powierzchnie pokrywa warstwa  $\text{SiO}_2$ . Pomimo tej obserwacji zjawisko podwójnego przejścia szklistego jest nadal widoczne na termogramach DSC zarówno w jednym jak i drugim przypadku. Mało tego, dogłębna analiza uzyskanych wyników pokazała, iż wartości temperatur przejścia szklistego warstwy przyściankowej i rdzeniowej praktycznie nie zależą od wartości energii międzyfazowej.

Metoda spektroskopii Ramana wykorzystana w ostatnim etapie pracy pozwoliła uzyskać dokładniejsze informacje na temat zmian konformacyjnych i strukturalnych spowodowanych ograniczeniem przestrzennym. Szczegółowa analiza zebranych widm Ramana wykazała, że samo ograniczenie przestrzenne powoduje: (a) załamanie symetrii w szkielecie siloksanowym oraz (b) zmiany w ustawieniu pierścieni benzenowych. Natomiast efekty związane z pokryciem takim czy innym tlenkiem (czy też czynnikiem silanizującym) nie wprowadzają żadnych znaczących zmian.

Podsumowując w tej części pracy zbadano dynamikę przejścia szklistego PMPS umieszczonego w matrycach nanoporowatych wykonanych z tlenku glinu z różnymi pokryciami ALD. Do badań wykorzystano matryce AAO z pokryciem tlenkiem hafnu  $\text{HfO}_2$ , tlenkiem krzemu  $\text{SiO}_2$  oraz tlenkiem tytanu  $\text{TiO}_2$ , charakteryzujące się różnymi właściwościami hydrofobowymi/hydrofilowymi. Na podstawie otrzymanych wyników pokazano, że modyfikacja warunków powierzchniowych silnie wpływa na oddziaływania międzyfazowe pomiędzy badanym polimerem a powierzchnią ograniczającą. Przeprowadzone badania dielektryczne wykazały, iż czas relaksacji segmentalnej PMPS umieszczonego w ograniczeniu przestrzennym zależy od hydrofobowego/hydrofilowego charakteru ścian porów oraz od zastosowanego protokołu termicznego. Z kolei uzyskane wyniki badań kalorymetrycznych wykazują zjawisko podwójnego przejścia szklistego, nawet przy braku silnych oddziaływań przyściankowych. Ponadto zaobserwowano, że charakter zastosowanego pokrycia ALD nie ma dużego wpływu na wartości temperatury przejścia szklistego warstwy przyściankowej i rdzeniowej. Z tego względu zmiany, jakie



zachodzą w dynamice przejścia szklanego badanego polimeru umieszczonego w ośrodku nanoporowatym, nie mogą być rozpatrywane tylko pod kątem analizy energii międzyfazowej polimer/podłoże.



## 9. PODSUMOWANIE

Niniejszą rozprawę doktorską stanowi zbiór trzech artykułów naukowych poświęconych badaniom wpływu modyfikacji powierzchni na dynamikę przejścia szklistego fenylo-metylo-polisiloksanu umieszczonego w matrycach nanoporowatych AAO. Zmian w chemii powierzchni dokonano na trzy sposoby. Pierwszy z nich polegał na zastosowaniu dwóch czynników silanizujących o różnych właściwościach: (3-aminopropyl)trimetoksylian (APTMO) oraz chlorotrimetylosilan (CITMS). W drugim powierchnia nanoporowatych matryc AAO została zmodyfikowana za pomocą wysoce polarnych jednostek kwasu fosforowego (III), które oddzielono od siebie niepolarnymi grupami trietoksylianowymi. Z kolei trzeci rodzaj modyfikacji powierzchni polegał na wykorzystaniu nanoporowatych matryc AAO z różnymi pokryciami ALD. Do powlekania membran zastosowano tlenek hafnu, tlenek tytanu oraz tlenek krzemu.

Badanie dynamiki przejścia szklistego PMPS umieszczonego w nanoporowatych matrycach AAO o zmodyfikowanej powierzchni przeprowadzono przy użyciu takich technik eksperymentalnych jak spektroskopia dielektryczna oraz różnicowa kalorymetria skaningowa. Ważnym punktem niniejszych badań było również scharakteryzowanie właściwości hydrofilowych/hydrofobowych wykorzystywanych matryc. W tym celu przeprowadzono pomiary kąta zwilżania.

Wykazano, iż w przypadku zastosowania czynników silanizujących CITMS oraz APTMO efekt ograniczenia przestrzennego może, zostać w pewnym stopniu usunięty co potwierdzają przeprowadzone badania dielektryczne. Oprócz tego po pewnym czasie PMPS umieszczony w matrycach nanoporowatych osiąga stan równowagi. Co ciekawe skala czasowa tego procesu nie zależy od wyboru sposobu modyfikacji powierzchni porów. Ponadto dynamika segmentalna badanego polimeru umieszczonego zarówno w natywnych jak i modyfikowanych matrycach AAO silnie zależy od zastosowanego protokołu termicznego. Z drugiej strony badania przeprowadzone za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej wykazały obecność dwóch przejść szklistych dla wszystkich badanych układów. Obserwacja ta sugeruje, iż zmiany powierzchni wprowadzone przez wykorzystanie tego sposobu silanizacji nie były wystarczająco silne, aby zahamować tworzenie warstwy przyściankowej.

Równie ciekawych wyników eksperymentalnych dostarczyły badania dotyczące wpływu polarności powierzchni na dynamikę przejścia szklistego umieszczonego w matrycach nanoporowatych z tlenku glinu. Pokazano, że sterując proporcją pomiędzy polarnymi jednostkami funkcjonalnymi a niepolarnymi grupami separującymi (od  $N=0$  do  $N=24$ ), możliwe jest kontrolowanie polarności powierzchni a tym samym również hydrofobowego charakteru ścianek porów. Wywołane w ten sposób zmiany znacząco wpłynęły na dynamikę badanego polimeru. Wykazano zmniejszenie gradientu ruchliwości molekularnej. Ponadto pokazano, iż wzrost liczby niepolarnych grup separujących ma istotny wpływ na wartości energii międzyfazowej badanego układu oraz wartość temperatury zeszklenia warstwy przyściankowej i rdzeniowej. Oprócz tego badania kalorymetryczne ujawniły, obecność dwóch przejść szklistych co wskazuje, że niniejsza modyfikacja warunków powierzchniowych także nie zapobiega powstawaniu warstwy przyściankowej. Aczkolwiek zaobserwowano, iż ten rodzaj chemicznej modyfikacji powierzchni zapobiega tworzeniu się dodatkowej warstwy pośredniej. Wraz ze wzrostem liczby niepolarnych grup separujących temperatury zeszklenia warstwy przyściankowej oraz rdzeniowej przesuwają się nieznacznie w kierunku wyższych temperatur. Przeprowadzone badania dowiodły również, że zmiany w polarności powierzchni wpływają na kinetykę równowagowania i mogą zostać wykorzystane do kontrolowania czasu powrotu badanego układu do stanu równowagi.

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej omówiono również wpływ modyfikacji powierzchni na dynamikę przejścia szklistego PMPS umieszczonego w matrycach nanoporowatych, których powierzchnia została zmodyfikowana poprzez zastosowanie techniki ALD. Do powlekania matryc AAO wykorzystano tlenek hafnu, tlenek tytanu oraz tlenek krzemu o grubości warstwy 5 nm. Każdy z wyżej wymienionych tlenków charakteryzuje się innymi właściwościami zwilżającymi, od bardziej hydrofobowych do hydrofilowych. Na podstawie obliczeń energii międzyfazowej pokazano, iż zastosowany rodzaj modyfikacji powierzchni znacząco wpływa na oddziaływania przyściankowe pomiędzy badanym polimerem a powierzchnią ograniczającą. Co więcej, przeprowadzone badania dielektryczne wykazały, że czas relaksacji segmentalnej silnie zależy od zastosowanego protokołu termicznego oraz hydrofobowego/hydrofilowego charakteru powierzchni. Ponadto obecność dwóch przejść szklistych na termogramach DSC wskazuje, iż tak jak w przypadku poprzednich modyfikacji powierzchni również pokrycia ALD nie zapobiegły tworzeniu się warstwy przyściankowej.

Interesujących wniosków dostarczyła analiza widm różnicowych oparta na badaniach z wykorzystaniem spektroskopii Ramana. Jak okazało się, zmiany konformacyjne i strukturalne wywołane ograniczeniem rozmiarowości związane są przede wszystkim ze zmianą długości wiązań i kątów między wiązaniami w szkieletcie siloksanowym oraz modyfikacją ustawienia pierścieni benzenowych względem łańcucha głównego lub względem siebie nawzajem. Co ciekawe, analiza różnicowa wskazała tylko na nieznaczne różnice w zależności od warstwy tlenków pokrywającej wewnętrzne ściany matryc nanoporowatych.

Reasumując, wszystkie badania przeprowadzone w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej dostarczają niezmiernie ciekawych, a zarazem intrygujących wyników. Jednym z najbardziej zastanawiających jest nieustanna obecność zjawiska podwójnego przejścia szklistego bez względu na rodzaj zastosowanej modyfikacji powierzchni. Już nieraz pokazano, że w zrozumieniu dynamiki przejścia szklistego polimerów kluczową rolę odgrywa siła oddziaływań przyściankowych występujących w układach ograniczonych przestrzennie. Aczkolwiek przeprowadzone badania dostarczają niezbitych dowodów na to, że występowanie podwójnego  $T_g$  dla układów o modyfikowanej powierzchni nie może zostać wyjaśnione wyłącznie za pomocą siły oddziaływań pomiędzy badaną substancją a powierzchnią ograniczającą. Otóż udowodniono, iż nawet przy braku silnych oddziaływań przyściankowych przejście szkliste związane z zeszkleniem molekuł w warstwie przyściankowej jest nadal zauważalne. Ponadto nie istnieje minimalna wartość energii międzyfazowej, poniżej której oddziaływania powierzchniowe są za słabe, aby wywołać zmiany w dynamice i obecność podwójnego przejścia szklistego. Tym samym najprawdopodobniej istnieje szereg innych zjawisk mogących wystąpić blisko powierzchni, które jak do tej pory nie były brane pod uwagę. Jeden z możliwych scenariuszy związany jest ze zmianami gęstości w pobliżu podłoża. Z tego punktu widzenia, w materiale ograniczonym przestrzennie możemy wyodrębnić obszary o wysokiej i niskiej gęstości z różnymi wartościami temperatur przejścia szklistego. Warto wspomnieć również o efekcie zakrzywienia powierzchni porów, których w niniejszych badaniach nie brano pod uwagę. W związku z powyższym obecność zjawiska podwójnego przejścia szklistego obserwowanego dla PMPS (ale także dla innych polimerów i cieczy formujących stan szklisty) umieszczonego w matrycach nanoporowatych pozostaje w dalszym ciągu nierozwiązana. Z pewnością dalsze badania powinny pomóc w wyjaśnieniu tego

intrygującego fenomenu dwóch przejść szklistych. Jest to niezmiernie ważne z punktu widzenia nanotechnologii, ponieważ zrozumienie, w jaki sposób właściwości powierzchni wpływają na zachowania polimerów w nanoskali może pomóc w zaprojektowaniu zupełnie nowych i innowacyjnych nanomateriałów, które w dzisiejszych czasach są niezwykle przydatne w elektronice czy medycynie.

Do najważniejszych osiągnięć naukowych niniejszej rozprawy doktorskiej należą:

1. Scharakteryzowanie, w jaki sposób różnego rodzaju modyfikacja powierzchni wpływa na dynamikę przejścia szklistego polimeru umieszczonego w matrycach nanoporowatych wykonanych z tlenku glinu;
2. Pokazanie, że chemiczna modyfikacja powierzchni przeciwdziała tworzeniu się dodatkowej frakcji pośredniej zlokalizowanej pomiędzy warstwą przyściankową a rdzeniową;
3. Zademonstrowanie, iż czas relaksacji segmentalnej polimeru ograniczonego przestrzennie może zostać „przywrócony” do tego charakterystycznego dla materiału litego w procesie równowagowania;
4. Wykazanie, iż bez względu na rodzaj modyfikacji powierzchni charakterystyczne dla układów ograniczonych przestrzennie poszerzenie dystrybucji czasów relaksacji segmentalnej nie jest możliwe do wyeliminowania;
5. Przedstawienie, iż nie wszystkie cechy związane z dynamiką przejścia szklistego polimerów i materiałów formujących stan szklisty można wytłumaczyć/przewidzieć w oparciu o siłę oddziaływań substancja-matryca.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] F. Petrie, Glass found in Egypt., *Trans. Newcom. Soc.* 5 (1924) 72–76.
- [2] S.C. Rasmussen, *How Glass Changed the World*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012.
- [3] R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, Wiley, 1998.
- [4] S.R. Elliott, *Physics of amorphous materials*, Longman Group Ltd., 1983.
- [5] W. Przygocki, A. Włochowicz, *Fizyka polimerów*, Polskie Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 2001.
- [6] H.S. Chen, D. Turnbull, Specific Heat and Heat of Crystallization of Amorphous Germanium, *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 4214.
- [7] M.D. Ediger, C.A. Angell, S.R. Nagel, Supercooled liquids and glasses, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 13200–13212.
- [8] F. Kremer, A. Schönhals, *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer Berlin Heidelberg, 2003.
- [9] R. Richert, Dynamics of Nanoconfined Supercooled Liquids, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 62 (2011) 65–84.
- [10] A.M.M. Jani, H. Yazid, A.S. Habiballah, A.H. Mahmud, D. Losic, *Soft and hard surface manipulation of nanoporous anodic aluminum oxide (AAO)*, Springer International Publishing, Switzerland, 2015.
- [11] S.-J. Xie, H.-J. Qian, Z.-Y. Lu, Hard and soft confinement effects on the glass transition of polymers confined to nanopores, *Polymer (Guildf.)* 56 (2015) 545–552.
- [12] C. Zhang, Y. Guo, R.D. Priestley, Glass Transition Temperature of Polymer Nanoparticles under Soft and Hard Confinement, *Macromolecules* 44 (2011) 4001–4006.
- [13] M. Arndt, R. Stannarius, W. Gorbatschow, F. Kremer, Dielectric investigations of the dynamic glass transition in nanopores, *Phys. Rev. E* 54 (1996) 5377–5390.

- [14] K. Adrjanowicz, K. Kolodziejczyk, W.K. Kipnusu, M. Tarnacka, E.U. Mapesa, E. Kaminska, S. Pawlus, K. Kaminski, M. Paluch, Decoupling between the Interfacial and Core Molecular Dynamics of Salol in 2D Confinement, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 14366–14374.
- [15] R. Richert, M. Yang, Surface Induced Glass Transition in a Confined Molecular Liquid, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 895–898.
- [16] E.C. Glor, G. V. Angrand, Z. Fakhraai, Exploring the broadening and the existence of two glass transitions due to competing interfacial effects in thin, supported polymer films, *J. Chem. Phys.* 146 (2017) 203330.
- [17] J.-Y.Y. Park, G.B. McKenna, Size and confinement effects on the glass transition behavior of polystyrene/ o -terphenyl polymer solutions, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 61 (2000) 6667–6676.
- [18] S. Napolitano, E. Glynos, N.B. Tito, Glass transition of polymers in bulk, confined geometries, and near interfaces, *Reports Prog. Phys.* 80 (2017) 036602.
- [19] C. Zhang, L. Li, X. Wang, G. Xue, Stabilization of Poly(methyl methacrylate) Nanofibers with Core–Shell Structures Confined in AAO Templates by the Balance between Geometric Curvature, Interfacial Interactions, and Cooling Rate, *Macromolecules.* 50 (2017) 1599–1609.
- [20] M. Tarnacka, M. Dulski, M. Geppert-Rybczyńska, A. Talik, E. Kamińska, K. Kamiński, M. Paluch, Variation in the Molecular Dynamics of DGEBA Confined within AAO Templates above and below the Glass-Transition Temperature, *J. Phys. Chem. C.* 122 (2018) 28033–28044.
- [21] C. Politidis, S. Alexandris, G. Sakellariou, M. Steinhart, G. Floudas, Dynamics of Entangled cis -1,4-Polyisoprene Confined to Nanoporous Alumina, *Macromolecules.* 52 (2019) 4185–4195.
- [22] F. Kremer, *Dynamics in Geometrical Confinement*, Springer, Cham, 2014.
- [23] S. Napolitano, M. Wübberhorst, The lifetime of the deviations from bulk behaviour in polymers confined at the nanoscale, *Nat. Commun.* 2 (2011) 260.
- [24] M. Jasiurkowska-Delaporte, W. Kossack, W.K. Kipnusu, J.R. Sangoro, C. Iacob, F. Kremer, Glassy dynamics of two poly(ethylene glycol) derivatives in the bulk



- and in nanometric confinement as reflected in its inter- and intra-molecular interactions, *J. Chem. Phys.* 149 (2018) 064501.
- [25] M. Tarnacka, E. Kaminska, K. Kaminski, C.M. Roland, M. Paluch, Interplay between Core and Interfacial Mobility and Its Impact on the Measured Glass Transition: Dielectric and Calorimetric Studies, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 7373–7380.
- [26] A. Minecka, E. Kaminska, M. Tarnacka, A. Talik, I. Grudzka-Flak, K. Wolnica, M. Dulski, K. Kaminski, M. Paluch, Conformational changes underlying variation in the structural dynamics of materials confined at the nanometric scale, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 30200–30208.
- [27] P. Gin, N. Jiang, C. Liang, T. Taniguchi, B. Akgun, S.K. Satija, M.K. Endoh, T. Koga, Revealed Architectures of Adsorbed Polymer Chains at Solid-Polymer Melt Interfaces, *Phys. Rev. E.* 109 (2012) 265501.
- [28] M. Tarnacka, M. Wojtyniak, A. Brzózka, A. Talik, B. Hachuła, E. Kamińska, G.D. Sulka, K. Kaminski, M. Paluch, Unique Behavior of Poly(propylene glycols) Confined within Alumina Templates Having a Nanostructured Interface, *Nano Lett.* 20 (2020) 5714–5719.
- [29] M. Alcoutlabi, G.B. McKenna, Effects of confinement on material behaviour at the nanometre size scale, *J. Phys. Condens. Matter.* 17 (2005) R461–R524.
- [30] F. Kremer, A. Huwe, A. Schönhals, S.A. Rózański, *Molecular Dynamics in Confining Space*, in: *Broadband Dielectr. Spectrosc.*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2003: pp. 171–224.
- [31] S. Alexandris, G. Sakellariou, M. Steinhart, G. Floudas, Dynamics of Unentangled cis -1,4-Polyisoprene Confined to Nanoporous Alumina, *Macromolecules.* 47 (2014) 3895–3900.
- [32] C.L. Jackson, G.B. McKenna, The glass transition of organic liquids confined to small pores, *J. Non. Cryst. Solids.* 131–133 (1991) 221–224.
- [33] A. Schönhals, H. Goering, C. Schick, B. Frick, R. Zorn, Glass transition of polymers confined to nanoporous glasses, *Colloid Polym. Sci.* 282 (2004) 882–891.

- [34] K. Shin, S. Obukhov, J.-T. Chen, J. Huh, Y. Hwang, S. Mok, P. Dobriyal, P. Thiyagarajan, T.P. Russell, Enhanced mobility of confined polymers, *Nat. Mater.* 6 (2007) 961–965.
- [35] M. Arndt, R. Stannarius, H. Groothues, E. Hempel, F. Kremer, Length Scale of Cooperativity in the Dynamic Glass Transition, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 2077–2080.
- [36] M. Tarnacka, O. Madejczyk, K. Kaminski, M. Paluch, Time and Temperature as Key Parameters Controlling Dynamics and Properties of Spatially Restricted Polymers, *Macromolecules.* 50 (2017) 5188–5193.
- [37] C.L. Jackson, G.B. McKenna, Vitrification and crystallization of organic liquids confined to nanoscale pores, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2128–2137.
- [38] K. Adrjanowicz, M. Paluch, Discharge of the Nanopore Confinement Effect on the Glass Transition Dynamics via Viscous Flow, *Phys. Rev. Lett.* 122 (2019) 176101.
- [39] M. Tarnacka, K. Kaminski, E.U. Mapesa, E. Kaminska, M. Paluch, Studies on the Temperature and Time Induced Variation in the Segmental and Chain Dynamics in Poly(propylene glycol) Confined at the Nanoscale, *Macromolecules.* 49 (2016) 6678–6686.
- [40] A. Sergei, F. Kremer, Metastable states of glassy dynamics, possibly mimicking confinement-effects in thin polymer films, *Macromol. Chem. Phys.* 209 (2008) 810–817.
- [41] C. Rotella, M. Wübbenhorst, S. Napolitano, Probing interfacial mobility profiles via the impact of nanoscopic confinement on the strength of the dynamic glass transition, *Soft Matter.* 7 (2011) 5260–5266.
- [42] D.K. Reid, M. Alves Freire, H. Yao, H.-J. Sue, J.L. Lutkenhaus, The Effect of Surface Chemistry on the Glass Transition of Polycarbonate Inside Cylindrical Nanopores, *ACS Macro Lett.* 4 (2015) 151–154.
- [43] W.K. Kipnusu, M. Elsayed, R. Krause-Rehberg, F. Kremer, Glassy dynamics of polymethylphenylsiloxane in one- and two-dimensional nanometric confinement - A comparison, *J. Chem. Phys.* 146 (2017) 203302.
- [44] W.K. Kipnusu, M.M. Elmahdy, M. Elsayed, R. Krause-Rehberg, F. Kremer,

- Counterbalance between Surface and Confinement Effects As Studied for Amino-Terminated Poly(propylene glycol) Constraint in Silica Nanopores, *Macromolecules*. 52 (2019) 1864–1873.
- [45] C. Gainaru, S. Schildmann, R. Böhmer, Surface and confinement effects on the dielectric relaxation of a monohydroxy alcohol, *J. Chem. Phys.* 135 (2011) 174510.
- [46] A.R. Brás, M. Dionísio, A. Schönhals, Confinement and Surface Effects on the Molecular Dynamics of a Nematic Mixture Investigated by Dielectric Relaxation Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*. 112 (2008) 8227–8235.
- [47] C. Iacob, J.R. Sangoro, P. Papadopoulos, T. Schubert, S. Naumov, R. Valiullin, J. Kärger, F. Kremer, Charge transport and diffusion of ionic liquids in nanoporous silica membranes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 13798–13803.
- [48] W.K. Kipnusu, W. Kossack, C. Iacob, M. Jasiurkowska, J. Rume Sangoro, F. Kremer, Molecular Order and Dynamics of Tris(2-ethylhexyl)phosphate Confined in Uni-Directional Nanopores, *Zeitschrift Für Phys. Chemie*. 226 (2012) 797–805.
- [49] F. Laeri, F. Schüth, U. Simon, M. Wark, *Host-Guest-Systems Based on Nanoporous Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, FRG, FRG, 2003.
- [50] Y. Sha, L. Li, X. Wang, Y. Wan, J. Yu, G. Xue, D. Zhou, Growth of Polymer Nanorods with Different Core–Shell Dynamics via Capillary Force in Nanopores, *Macromolecules*. 47 (2014) 8722–8728.
- [51] C. Iacob, J.R. Sangoro, W.K. Kipnusu, R. Valiullin, J. Kärger, F. Kremer, Enhanced charge transport in nano-confined ionic liquids, *Soft Matter*. 8 (2012) 289–293.
- [52] W.K. Kipnusu, M. Elsayed, W. Kossack, S. Pawlus, K. Adrjanowicz, M. Tress, E.U. Mapesa, R. Krause-Rehberg, K. Kaminski, F. Kremer, Confinement for More Space: A Larger Free Volume and Enhanced Glassy Dynamics of 2-Ethyl-1-hexanol in Nanopores, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 3708–3712.
- [53] A. Khassanov, H.-G. Steinrück, T. Schmaltz, A. Magerl, M. Halik, and M.H. Artoem Khassanov, Hans-Georg Steinrück, Thomas Schmaltz, Andreas Magerl, Structural Investigations of Self-Assembled Monolayers for Organic Electronics: Results from X-ray Reflectivity, *Acc. Chem. Res.* 48 (2015) 1901–1908.

- [54] J.W. Elam, D. Routkevitch, P.P. Mardilovich, S.M. George, Conformal coating on ultrahigh-aspect-ratio nanopores of anodic alumina by atomic layer deposition, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3507–3517.
- [55] P.C. Stair, C. Marshall, G. Xiong, H. Feng, M.J. Pellin, J.W. Elam, L. Curtiss, L. Iton, H. Kung, M. Kung, H.H. Wang, Novel, uniform nanostructured catalytic membranes, *Top. Catal.* 39 (2006) 181–186.
- [56] G. Xiong, J.W. Elam, H. Feng, C.Y. Han, H.-H. Wang, L.E. Iton, L.A. Curtiss, M.J. Pellin, M. Kung, H. Kung, P.C. Stair, Effect of Atomic Layer Deposition Coatings on the Surface Structure of Anodic Aluminum Oxide Membranes, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 14059–14063.
- [57] K. Chat, W. Tu, L. Laskowski, K. Adrjanowicz, Effect of Surface Modification on the Glass Transition Dynamics of Highly Polar Molecular Liquid S-Methoxy-PC Confined in Anodic Aluminum Oxide Nanopores, *J. Phys. Chem. C.* 123 (2019) 13365–13376.
- [58] K. Chat, W. Tu, A. Beena Unni, M. Geppert-Rybczyńska, K. Adrjanowicz, Study on the glass transition dynamics and crystallization kinetics of molecular liquid, dimethyl phthalate, confined in Anodized Aluminum Oxide (AAO) nanopores with Atomic Layer Deposition (ALD) coatings, *J. Mol. Liq.* 311 (2020) 113296.
- [59] W. Tu, K.L. Ngai, M. Paluch, K. Adrjanowicz, Dielectric Study on the Well-Resolved Sub-Rouse and JG  $\beta$ -Relaxations of Poly(methylphenylsiloxane) at Ambient and Elevated Pressures, *Macromolecules.* 53 (2020) 1706–1715.
- [60] S. Alexandris, P. Papadopoulos, G. Sakellariou, M. Steinhart, H.-J.J. Butt, G. Floudas, Interfacial Energy and Glass Temperature of Polymers Confined to Nanoporous Alumina, *Macromolecules.* 49 (2016) 7400–7414.
- [61] H. Kriegs, G. Meier, J. Gapinski, A. Patkowski, The effect of intramolecular relaxations on the damping of longitudinal and transverse phonons in polysiloxanes studied by Brillouin spectroscopy, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 014507.
- [62] D. Boese, B. Momper, G. Meier, F. Kremer, J.U. Hagenah, E.W. Fischer, Molecular Dynamics in Poly(methylphenylsiloxane) As Studied by Dielectric Relaxation Spectroscopy and Quasielastic Light Scattering, *Macromolecules.* 22

(1989) 4416–4421.

- [63] S.M. Sarge, G.W.H. Höhne, W. Hemminger, *Calorimetry: Fundamentals, Instrumentation and Applications*, Wiley-VCH, Verlag, 2014.
- [64] T. Young, *An Essay on the Cohesion of Fluids*, *Philos. Trans. R. Soc. London.* 95 (1805) 65–78.
- [65] R.S. Hebbar, A.M. Isloor, A.F. Ismail, *Contact Angle Measurements*, in: *Membr. Charact.*, Elsevier, 2017: pp. 219–255.
- [66] A. Talik, M. Tarnacka, M. Geppert-Rybczynska, A. Minecka, E. Kaminska, K. Kaminski, M. Paluch, *Impact of the Interfacial Energy and Density Fluctuations on the Shift of the Glass-Transition Temperature of Liquids Confined in Pores*, *J. Phys. Chem. C.* 123 (2019) 5549–5556.



## WYKAZ RYCIN I TABEL

<b>Rysunek 3.1.</b> Schematyczna ilustracja przedstawiająca różnice w uporządkowaniu materiału krystalicznego i amorficznego . . . . .	8
<b>Rysunek 3.2.</b> Schemat zależności objętości układu i jego entalpi od temperatury; $T_k$ - temperatura Kauzmana; $T_{g(1)}$ , $T_{g(2)}$ - temperatura przejść szklistych dla dwóch różnych szybkości chłodzenia; $T_m$ - temperatura topnienia . . . . .	10
<b>Rysunek 4.1.</b> Rodzaje i przykłady układów ograniczonych przestrzennie. . . . .	13
<b>Rysunek 4.2.</b> Schemat matrycy nanoporowatej z wyróżnioną warstwą przyściankową i rdzeniową . . . . .	14
<b>Rysunek 5.1.</b> Przykładowy schemat przebiegu procesu silanizacji . . . . .	17
<b>Rysunek 5.2.</b> Przykładowy schemat osadzania warstw atomowych. . . . .	20
<b>Rysunek 6.1.</b> Struktura chemiczna fenylo-metylo-polisiloksanu . . . . .	22
<b>Rysunek 6.2.</b> Schematyczna ilustracja przedstawiająca membranę nanoporowatą AAO . . . . .	22
<b>Rysunek 6.3.</b> Schematyczna ilustracja chemicznej modyfikacji powierzchni membran nanoporowatych AAO przy użyciu dwóch czynników silanizujących (a) APTMOS oraz (b) CITMS . . . . .	24
<b>Rysunek 6.4.</b> Schematyczna ilustracja chemicznej modyfikacji powierzchni membrany nanoporowatej AAO przy użyciu polarnych grup kwasu fosforowego (III) i niepolarnych grup trietoksysilanowych . . . . .	25
<b>Rysunek 6.5.</b> Schematyczna ilustracja przedstawiająca membranę nanoporowatą AAO, której powierzchnia została pokryta warstwą ALD . . . . .	25
<b>Rysunek 7.1.</b> Polarny dielektryk (a) bez zewnętrznego pola elektrycznego (b) po przyłożeniu zewnętrznego pola elektrycznego . . . . .	28

<b>Rysunek 7.2.</b> Czasowe zmiany polaryzacji dielektryka polarnego wywołane prostokątnym impulsem pola elektrycznego E . . . . .	29
<b>Rysunek 7.3.</b> Schematyczna ilustracja przedstawiająca (a) próbkę umieszczoną pomiędzy dwiema okładkami kondensatora (b) zasadę przeprowadzania pomiarów techniką BDS . . . . .	30
<b>Rysunek 7.4.</b> Schematyczna ilustracja przedstawiająca zasadę działania kalorymetru DSC . . . . .	32
<b>Rysunek 7.5.</b> Schemat przedstawiający przykładowy termogram dla substancji formującej stan szklisty zarejestrowany w trakcie ogrzewania . . . . .	33
<b>Rysunek 7.6.</b> Kąt zwilżania utworzony przez ciecz rozpluwającą się na powierzchni . . . . .	34
<b>Rysunek 7.7.</b> Wpływ kąta zwilżania na ocenę hydrofobowości/hydrofilowości substancji . . . . .	35
<b>Rysunek 8.1.</b> Widmo strat dielektrycznych dla PMPS . . . . .	40
<b>Rysunek 8.2.</b> Zarejestrowane podczas chłodzenia widma strat dielektrycznych PMPS umieszczonego w matrycy nanoporowatej (a) natywnej, (b) CITMS, (c) APTMOS; każda o średnicy porów 55 nm . . . . .	41
<b>Rysunek 8.3.</b> Temperaturowa zależność czasów relaksacji segmentalnej dla PMPS infiltrowanego do matryc natywnych (rozmiar porów 55 nm i 80 nm) oraz silanowanych (rozmiar porów 55 nm) w zależności od protokołu termicznego . . . . .	42
<b>Rysunek 8.4.</b> Porównanie kształtu relaksacji segmentalnej dla PMPS umieszczonego w matrycy nanoporowatej natywnej oraz o zmodyfikowanej powierzchni . . . . .	43
<b>Rysunek 8.5.</b> (a) Temperaturowa zależność czasów relaksacji segmentalnej dla PMPS infiltrowanego do matryc natywnych oraz silanowanych. Pomiar przeprowadzono podczas ogrzewania z temperatury $T=231$ K, w której próbka była równowagowana. (b) Porównanie kształtu relaksacji segmentalnej dla	



PMPS umieszczonego w nanoporowatej matrycy AAO z pokryciem CITMS w początkowym i końcowym etapie pomiaru . . . . .	44
<b>Rysunek 8.6.</b> Uzyskane termogramy dla materiału litego fenylo-metylo-polisiloksanu oraz infiltrowanego do natywnych i silanowanych matryc nanoporowatych (CITMS i APTMOS) o średnicy porów 55 nm . . . . .	45
<b>Rysunek 8.7.</b> Zależność kąta zwilżania w funkcji liczby niepolarnych jednostek separujących . . . . .	48
<b>Rysunek 8.8.</b> Widmo strat dielektrycznych PMPS umieszczonego w matrycy nanoporowatej AAO o rozmiarze porów 80 nm, której powierzchnie zmodyfikowano za pomocą 24 niepolarnych jednostek separujących (N=24) . .	49
<b>Rysunek 8.9.</b> (a) Temperaturowa zależność czasów relaksacji segmentalnej dla PMPS infiltrowanego do matryc AAO natywnych oraz silanowanych (liczba niepolarnych jednostek separujących wynosiła od N=0 do N=24) każda o średnicy porów 80 nm. (b) $\tau_\alpha(T)$ dla badanego polimeru umieszczonego w natywnych nanoporowatych matrycach AAO o średnicy 80 nm. Pomiar przeprowadzono dla dwóch różnych protokołów termicznych (wolne chłodzenie oraz wolne ogrzewanie z tempem $\sim 0.3$ K/min) . . . . .	50
<b>Rysunek 8.10.</b> Porównanie kształtu procesu $\alpha$ -relaksacji dla PMPS umieszczonego w natywnych i silanowanych matrycach AAO o średnicy porów 80 nm, w dwóch różnych temperaturach (a) powyżej oraz (b) poniżej charakterystycznego przegięcia $\tau_\alpha(T)$ . . . . .	51
<b>Rysunek 8.11.</b> Termogram DSC uzyskany dla PMPS umieszczonego w natywnych matrycach AAO o średnicy porów 80 nm . . . . .	52
<b>Rysunek 8.12.</b> (a) i (b) Termogramy DSC uzyskane dla PMPS umieszczonego w natywnych i silanowanych matrycach AAO o średnicy porów 80 nm z wyznaczonymi wartościami $T_g$ . . . . .	53
<b>Rysunek 8.13.</b> Czasy relaksacji segmentalnej wykreślone w funkcji odwrotności temperatury dla PMPS umieszczonego w natywnych i silanowanych (N=1 oraz N=24) matrycach AAO o rozmiarze porów 80 nm. Wyniki zebrano zarówno	

przed jak i po równowagowaniu układu przy $T_{ANN}=247$ K; badania prowadzono z wykorzystaniem dwóch różnych protokołów termicznych (skok w górę od 243 K i skok w dół od 293 K z tempem $\sim 10$ K/min) . . . . .	54
<b>Rysunek 8.14.</b> Stała czasowa procesu równowagowania w funkcji liczby niepolarnych jednostek separujących przyłączonych do powierzchni . . . . .	55
<b>Rysunek 8.15.</b> Zależność swobodnej energii międzyfazowej $\gamma_{SL}$ polimer – matryca w funkcji liczby niepolarnych jednostek separujących przyłączonych do powierzchni. Na podstawie pomiarów kąta zwilżania przeprowadzonych w temperaturze pokojowej . . . . .	56
<b>Rysunek 8.16.</b> Widma strat dielektrycznych PMPS umieszczonego w (a) matrycy nanoporowatej AAO o średnicy 100 nm z pokryciem $\text{SiO}_2$ (b) matrycy nanoporowatej AAO o średnicy 50 nm z pokryciem $\text{HfO}_2$ . . . . .	58
<b>Rysunek 8.17.</b> Temperaturowa zależność czasów relaksacji segmentalnej dla PMPS infiltrowanego do nanoporowatych matryc AAO z natywną i modyfikowaną z pomocą techniki ALD powierzchnią ścianek w zależności od zastosowanego protokołu termicznego (a) grzanie oraz (b) chłodzenie . . . . .	59
<b>Rysunek 8.18.</b> Temperaturowa zależność czasów relaksacji segmentalnej dla PMPS infiltrowanego do nanoporów z pokryciem $\text{SiO}_2$ w zależności od średnicy użytych porów . . . . .	60
<b>Rysunek 8.19.</b> Porównanie kształtu procesu $\alpha$ -relaksacji dla PMPS infiltrowanego do natywnych i modyfikowanych z wykorzystaniem techniki ALD matryc nanoporowatych o różnych średnicach . . . . .	61
<b>Rysunek 8.20.</b> Uzyskane termogramy dla materiału litego fenylo-metylo-polisiloksanu oraz umieszczonego w nanoporowatych matrycach AAO z różnymi pokryciami ALD. Wstawka przedstawia temperaturową pochodną przepływu ciepła dla wybranych matryc z różnymi pokryciami ALD . . . . .	62
<b>Tabela 1.</b> Wartości kątów zwilżania $\theta$ dla poszczególnych membran nanoporowatych AAO zmierzone dla wody . . . . .	37

## TREŚCI PUBLIKACJI WCHODZĄCYCH W SKŁAD ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

[A1]

**R. Winkler**, W. Tu, L. Laskowski, K. Adrjanowicz, *Effect of Surface Chemistry on the Glass-Transition Dynamics of Poly(phenyl methyl siloxane) Confined in Alumina Nanopores*, *Langmuir* 2020, 36, 26, 7553–7565 . . . . . 85

[A2]

**R. Winkler**, W. Tu, M. Dulski, L. Laskowski, K. Adrjanowicz, *Effect of the Surface Polarity, Through Employing Nonpolar Spacer Groups, on the Glass-Transition Dynamics of Poly(phenyl methylsiloxane) Confined in Alumina Nanopores*, *Macromolecules* 2021, 54, 23, 10951-10968 . . . . . 99

[A3]

**R. Winkler**, K. Chat, AB. Unni, M. Dulski, M. Laskowska, L. Laskowski, K. Adrjanowicz, *Glass Transition Dynamics of Poly(phenylmethylsiloxane) Confined within Alumina Nanopores with Different Atomic Layer Deposition (ALD) Coatings*, *Macromolecules* 2022, DOI: 10.1021/acs.macromol.2c00311, (praca przyjęta do druku) . . . . . 129



## Effect of Surface Chemistry on the Glass-Transition Dynamics of Poly(phenyl methyl siloxane) Confined in Alumina Nanopores

Roksana Winkler, Wenkang Tu, Lukasz Laskowski, and Karolina Adrjanowicz\*

Cite This: *Langmuir* 2020, 36, 7553–7565

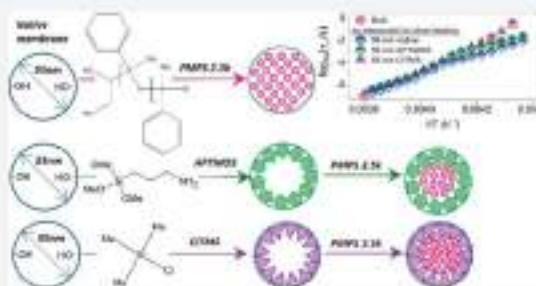
Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

**ABSTRACT:** Broadband dielectric spectroscopy (BDS) and differential scanning calorimetry (DSC) are combined to study the effect of changes in the surface chemistry on the segmental dynamics of glass-forming polymer, poly(methylphenylsiloxane) (PMPS), confined in anodized aluminum oxide (AAO) nanopores. Measurements were carried for native and silanized nanopores of the same pore sizes. Nanopore surfaces are modified with the use of two silanizing agents, chlorotrimethylsilane (CTMS) and (3-aminopropyl)trimethoxysilane (APTMS), of much different properties. The results of the dielectric studies have demonstrated that for the studied polymer located in 55 nm pores, changes in the surface chemistry and thermal treatment allows the confinement effect seen in temperature evolution of the segmental relaxation time,  $\tau_a(T)$  to be removed. The bulk-like evolution of the segmental relaxation time can also be restored upon long-time annealing. Interestingly, the time scale of such equilibration process was found to be independent of the surface conditions. The calorimetric measurements reveal the presence of two glass-transition events in DSC thermograms of all considered systems, implying that the changes in the interfacial interactions introduced by silanization are not strong enough to inhibit the formation of the interfacial layer. Although DSC traces confirmed the two-glass-transition scenario, there is no clear evidence that vitrification of the interfacial layer affects  $\tau_a(T)$  for nanopore-confined polymer.



### INTRODUCTION

When going down with the size of a soft matter to a nanometre size, its physical and chemical properties drastically change. For that reason, scientists are incessantly interested in obtaining novel nanomaterials with remarkable morphologies or structures that, in many cases, cannot be achieved by any other means at the macroscale. Such nanomaterials can find numerous promising applications in drug delivery systems, coatings, sensors, electronic devices, and many others.<sup>1–6</sup>

One of the very useful strategies allowing for the study of the properties of polymers and molecular liquids at the nanoscale level is by constraining them within solid interfaces of nanometre size in either one- (thin films), two- (nanochannels/cylindrical pores), or three-dimensions (suspended nanoparticles or droplets). Depending on the boundary conditions, one can also discriminate between soft and hard confinement. In the case of soft confinement, the investigated material is more viscous than the confining environment. Some examples are polymer nanoparticles prepared in aqueous suspensions or microemulsion droplets. On the other hand, in the case of hard confinement, the sample is located within the rigid porous matrix/nanochannels or supported on hard substrate (e.g., aluminum or silicon).<sup>7–9</sup>

Irrespective of the given geometry, it is generally established that the changes in the dynamics and glass

transition behavior under nanoscale confinement are controlled by two factors: decreasing length scale and the increasing importance of the surface effects. Studies on thin polymer films as well as molecular systems embedded within nanopores have demonstrated that the interplay between both factors might result in either decrease, increase, or no change on the glass-transition temperature compared with the bulk material.<sup>7,10–23</sup> In addition to that, theoretical and experimental results leave little doubt that the dynamics of confined material is strongly heterogeneous and subdivided into different fractions. In nanopore confinement, this includes a core fraction with enhanced mobility and a surface layer with dynamics slowed down by the interactions with the solid interface. In turn, in thin films, the presence of air/polymer interface can enhance the overall dynamics, while at the same time the polymer/substrate interface strongly retards it.<sup>16,17,23,24</sup> The manifestation of such two coexisting layers

Received: April 13, 2020  
Revised: June 2, 2020  
Published: June 9, 2020





with much distinct mobility is the double glass transition event, detected in the temperature region above and below the bulk  $T_g$ .<sup>25,26</sup> The one located above bulk  $T_g$  comes from the near-substrate dynamics, while that one below bulk  $T_g$  from the enhanced dynamics in the middle of the nanopore or either free-surface interface. The origin of the gradient of the mobility is related to frustration in the molecular packing arising from the interactions with the confining surface. For glass-forming liquids embedded within nanometer pores, it has been demonstrated that vitrification of the molecules at the interfacial layer introduces changes in the packing density (more free volume), which in turn is responsible for enhanced mobility and deviation of  $\tau_\alpha(T)$  from the bulk behavior at lower temperatures.<sup>27–31</sup> Perturbation of the density near the confining surface and interfacial interactions also plays an important role in understanding the thin film dynamics.<sup>32–34</sup>

The strength and the type of interactions that occur between the confined sample and constraining environment play a key role in determining various properties of such materials, including glass transition and crystallization behavior, so it can also lead to promising applications in nanotechnology. This is one of the main reasons for numerous studies aimed to modify the confining surface conditions.<sup>35–42</sup> One of the strategies that can be used to tune the interfacial effects involves chemical or physical modification of the pore walls. Silanization, which replaces the hydroxyl groups at the surface by various silane agents, is a common strategy employed to render the surface more hydrophobic. As a result of such substitution, the effects of confinement on the glass transition dynamics may be partially or even completely lost.<sup>19,21,31,43,44</sup>

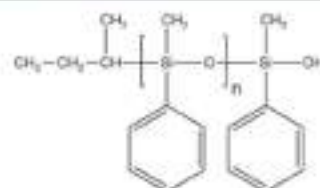
Such feature is typically related to the lack or either difficulty in forming the interfacial layer/or weaker interfacial interactions due to more hydrophobic surface of the pore walls. For example, Zhang et al. demonstrated that silanization of anodic aluminum oxide (AAO) nanopores with the use of hexamethyl disiloxane weakens interactions with confined material but still leads to the formation of the interfacial layer.<sup>45</sup> On the other hand, the coating of the nanopore walls with more hydrophobic trichloroperfluorooctylsilane introduces repulsive interactions and prevents the formation of the interfacial layer. As a result, only one glass transition event is detected.<sup>45,46</sup> Modification of the surface conditions can also be introduced using ODPA (octadecylphosphonic acid), which may affect the crystallization tendencies of a confined substance.<sup>37</sup> Likewise, changes in the crystallization were observed for syndiotactic polystyrene in anodized aluminum oxide when the nanopore surface was coated with an alkyl monolayer.<sup>34</sup> Another promising strategy for the modification of the physical and chemical properties of the nanoscale environment is atomic layer deposition (ALD) which enables covering of the solid substrate, such as thin films or either inner pore surface, with nanometer-thick layers of metals, oxides, or nitrides.<sup>47</sup>

In this work, we investigate the effect of changes in the surface chemistry on the glassy dynamics of polymethylphenylsiloxane (PMPS) confined in anodic aluminum oxide nanopores. To do that, we have employed dielectric spectroscopy and differential scanning calorimetry. The surface of the alumina nanopores was modified using chlorotrimethylsilane (CTMS) and (3-aminopropyl)trimethoxysilane (APTAMOS). The difference between both silanizing agents is that the former replaces the hydroxyl groups with trimethylsilane unit, while the latter with aminopropylsilane species. As reported in the literature, APTAMOS molecules can form cyclic structures

or 3-dimensional networks, making the surface morphology more complex. Such a network is relatively loose under ambient conditions but tightens with thermal processing. Thus, improving the stability of the polymer thin films.<sup>48</sup> Our interest in APTAMOS, as a silanizing agent for PMPS confined within AAO nanopores, also stems from its specific interfacial interactions. As reported in the literature, in some cases, APTAMOS is able to embrace the polymer chains within its complex network or even form the covalent bonding with some polymers, like polydimethylsiloxane.<sup>49,50</sup> Such complex surface characteristics were observed for silicon substrates with APTAMOS based coating that contains only two or three monolayers.<sup>49</sup> Our research focuses on the effect of changes in the surface conditions in 55 nm pores on the temperature evolution of the segmental relaxation time and its distribution, as well as the equilibration kinetics. The results show that the  $\tau_\alpha(T)$  characteristic for the bulk material is restored upon annealing with the time constant that does not depend on the specific surface conditions. We also demonstrate the presence of two glass-transition events in DSC thermograms of all considered systems, which means that the changes in the interactions between the polymer and silanized pore walls are not strong enough to inhibit in any case the formation of the interfacial layer.

## EXPERIMENTAL SECTION

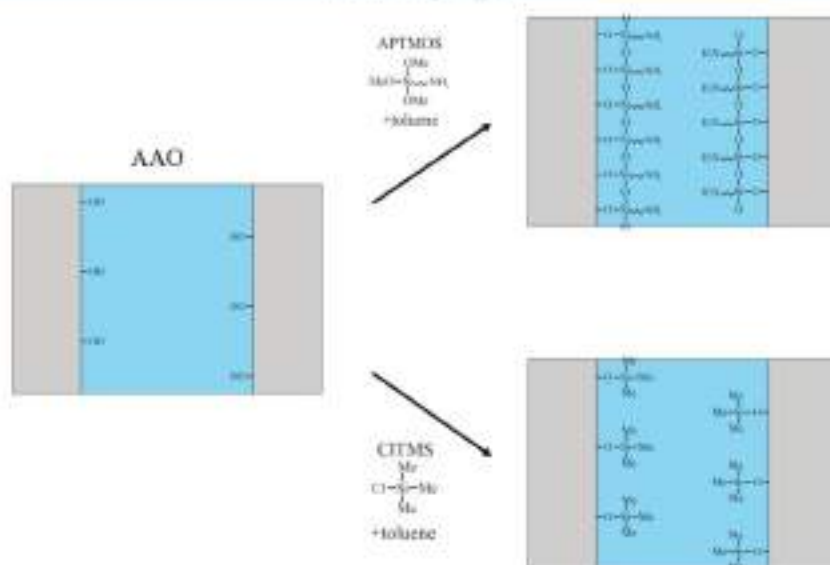
**Materials.** The tested polymer is poly(phenyl-methyl-siloxane) labeled in the text as PMPS 2.5k, with  $M_n = 1800$ , and polydispersity index (PDI) = 1.40. We demonstrate the molecular structure of PMPS in Figure 1. The sample was purchased from



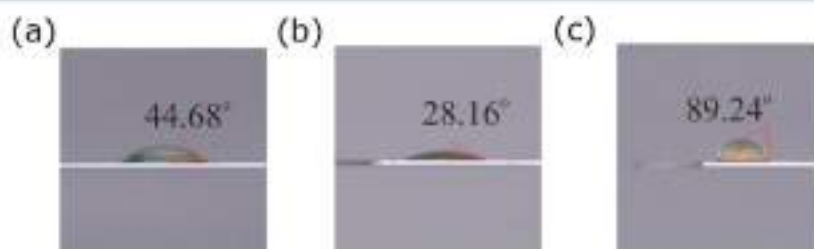
**Figure 1.** Chemical structure of poly(phenyl-methyl-siloxane) used in this study.

Polymer Source Inc. (Canada) as a clear, viscous, transparent liquid and used without further purification. The glass-transition temperature of bulk PMPS 2.5k determined from the broadband dielectric spectroscopy (BDS) is  $T_g = 250$  K ( $T_g = T$  at which  $\tau_\alpha = 1$  s). While from the differential scanning calorimetry (DSC) we get  $T_g = 230$  K. Numerous studies report  $T_g$  value for PMPS which increases with the molecular weight.<sup>51–54</sup> For  $M_n = 2\ 200$  and PDI 1.28, Alexandris et al. obtained  $T_g = 229$  (BDS) and 228 K (DSC),<sup>51</sup> which fairly agrees with our material.

**AAO Templates and Method of Infiltration.** Native AAO Nanopores. We have used commercially available anodized aluminum oxide membranes (Synkera) composed of uniform arrays of unidirectional and non-cross-linking nanopores (pore diameter of  $55 \pm 6$  nm, pore depth  $53 \pm 1$   $\mu\text{m}$ ). The diameter of the alumina membrane is  $13 \pm 0.2$  mm, and its porosity is 13%. In this study, we also use AAO membranes purchased from InRedox (pore diameter of  $80 \pm 9$  nm, pore depth  $100 \pm 5$   $\mu\text{m}$ ). The diameter of InRedox AAO membranes is  $13 \pm 0.1$  mm, and its porosity is 15%. Before filling, AAO membranes were dried at 473 K in a vacuum oven for 24 h to remove any volatile impurities from the nanochannels. In the next step, PMPS was placed on the top of the AAO membranes, and then the entire system was kept at  $T = 353$  K under vacuum for 2 days. This allows the liquid to flow inside the nanopores by capillary forces. The membranes were weighed before and after infiltration. We have



**Figure 2.** Schematic representation of the silanization procedure. Denoting: AAO, anodic alumina oxide; CITMS, chlorotrimethylsilane; APTMOS, (3-aminopropyl)trimethoxysilane; Me, methyl group.



**Figure 3.** Results of contact angle measurements of a water droplet deposited on the surface of AAO membranes with 55 nm pores (a) native and modified by using (b) (3-aminopropyl)trimethoxysilane (APTMOs) and (c) chlorotrimethylsilane (CITMS). Images were captured within 1 s after addition of the droplet.

assumed that the filling is completed once the mass of the membrane ceased to increase. Then, the surface of the membranes was dried using delicate dust-free tissues.

**Silanized AAO Membranes.** For silanization, we have used AAO membranes (Synkera) characterized by the same parameters as described above: diameter  $13 \pm 0.2$  mm, thickness:  $53 \pm 1$   $\mu\text{m}$ , pore size:  $55 \pm 6$  nm, pore density:  $6 \times 10^7$   $\text{cm}^{-2}$ , and porosity: 13%. Silanization of the AAO matrices was carried out under argon atmosphere using a vacuum line. The AAO matrices were silanized using two surface modifiers with the highest purity available: chlorotrimethylsilane (CITMS) and (3-aminopropyl)trimethoxysilane (APTMOs). These reagents were purchased from Sigma-Aldrich and used as supplied. Just before the silanization process, we have dried AAO matrices under vacuum in the temperature of 423 K for 24 h to remove any excess of water from the pores. Then, the completely dry matrices were immersed in the solution of CITMS or APTMOs in toluene (3% of volume), in the Teflon chamber of hydrothermal synthesis autoclave reactor. Subsequently, we have placed the dish containing the samples in a vacuum chamber and degassed under the pressure of 0.2 Pa for 1 min. Next, the pressure was gradually increased. This process assures complete filling of the AAO channels by the solution. Then, we have closed the dish in the autoclave and placed it into the thermal chamber for 24 h at the temperature of 343 K. After this, the samples were rinsed with toluene, immersed in the pure toluene again, and put into an ultrasonic bath for 1 h to remove any excess of the CITMS and APTMOs and to avoid polymerization.

We have repeated the procedure twice. Afterward, the samples were dried in a vacuum overnight. A very simple scheme demonstrating the silanization procedure is illustrated in Figure 2. The difference between APTMOs and CITMS is that the former was reported to form cyclic structures or 3-dimensional networks which might be anchored to the substrate, while the latter replaces only the hydroxyl groups with trimethylsilane units. The estimated value of the dipole moment for CITMS is 1.29 D, while for APTMOs it is 1.09 D. Before infiltration, silanized membranes were dried at 373 K in a vacuum oven for 7 h. Subsequent stages of filling the silanized nanopores were the same as for native AAO nanopores.

The porous aluminum oxide matrices are functionalized very precisely by individual molecules of aminopropyl silane. Practically, we should not mention this as a layer. However, even in the case of a very dense covering of the surface by aminopropyl silane molecules, their length is about 6 Å. Taking under consideration the diameter of alumina pores of 55 nm, the influence of the functionalization on the pores volume is negligible. As we do not know the grafting layer density, we assume the pore size and porosity as determined for the native membranes.

**Methods. Water Contact Angle.** The wettability of native and silanized membranes (same bath and pores size) was evaluated by contact angle (CA) measurements using a drop shape analysis instrument (JC2000D Contact Angle Tester) under ambient humidity and temperature. Figure 3 demonstrates the shapes of a water droplet on (a) a native AAO membrane surface and modified



with either (b) APTMOS or (c) CITMS. As can be seen, the hydrophilic character of AAO membranes (44.68°) can be significantly affected by the choice of the modifying agent. APTMOS treatment increase hydrophilicity of the nanopore surface, resulting in a decrease of the contact angle value (28.16°). On the other hand, the nanopore surface treated with CITMS becomes more hydrophobic. In this case, the water contact angle reaches almost ~90°. Thus, the change of the nanopore surface character from more hydrophilic to hydrophobic can be arranged in the following order APTMOS < native < CITMS. Increased adhesion of APTMOS coating relies on the specific structure of the molecule, which contains active -NH<sub>2</sub> terminal groups that interact with the surface hydroxyl groups and the hydrolyzed hydroxyl groups (from the methoxy group of the APTMOS molecules). In this way, APTMOS molecules form complex cyclic structures or the disordered polymerized 3d-network on the inorganic substrate.<sup>30</sup>

**Broadband Dielectric Spectroscopy (BDS).** Dielectric spectroscopy measurements for bulk and nanopore-confined PMPS were made with Novocontrol Alpha frequency analyzer. For bulk sample, we use standard plate-plate electrodes of 20 mm in diameter separated by a 50 μm Teflon spacer. Native and silanized alumina membranes AAO filled with the investigated polymer were placed between two round electrodes with a 10 mm diameter. Bulk and nanopore-confined samples were measured as a function of temperature in the frequency range from 10<sup>-1</sup> Hz to 10<sup>6</sup> Hz. The temperature was controlled with stability better than 0.1 K by the Qastro system. The complex dielectric permittivity  $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ , where  $\epsilon'$  is the real and  $\epsilon''$  is the imaginary part, were collected on (i) slow cooling with 0.2 K/min from 293 to 217 K and (ii) slow heating from 217 to 293 K with 0.2 K/min followed by 10 K/min cooling step. The time-dependent measurements were also carried out using Novocontrol Alpha Analyzer for a period of 35 h at  $T = 231$  K. Thermal protocol for such experiments involved fast cooling from the room temperature to a selected annealing temperature.

**Analysis of the Dielectric Permittivity for the Polymer Confined in Alumina Nanopores.** Herein, it should be noted that the nanopore-confined system under consideration is an inhomogeneous dielectric that includes tested polymer located inside the alumina matrix. Because the electric field runs along the nanopore channels, the entire heterogeneous dielectric response problem can be modeled using the equivalent circuit composed of the two capacitors connected in parallel. In such a case, the dielectric permittivity of a composite material (the raw data that we measure using impedance analyzer) is the sum of the dielectric permittivity of the individual components, confined polymer and alumina matrix, weighted by the respective volume fractions

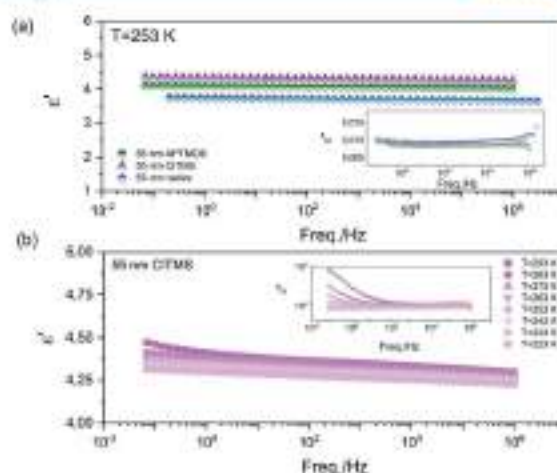
$$\epsilon_{\text{composite}} = \epsilon_{\text{polymer}}\varphi + (1 - \varphi)\epsilon_{\text{AAO}} \quad (1)$$

where  $\varphi$  is the porosity of the alumina membrane,  $\epsilon_{\text{AAO}}$  is the dielectric permittivity of the alumina membrane, and  $\epsilon_{\text{polymer}}$  is the dielectric permittivity of the confined polymer. Thus, for the real and imaginary parts one gets

$$\begin{aligned} \epsilon'_{\text{polymer}} &= \frac{\epsilon'_{\text{composite}} - \epsilon'_{\text{AAO}}(1 - \varphi)}{\varphi} \\ \epsilon''_{\text{polymer}} &= \epsilon''_{\text{composite}}/\varphi \end{aligned} \quad (2)$$

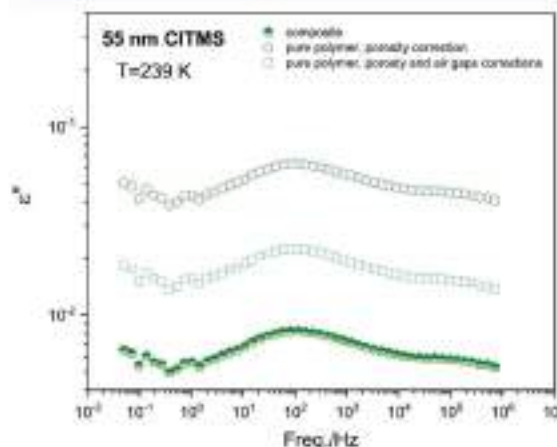
To characterize the dielectric permittivity of the matrix, we have measured the dielectric signal of the empty AAO membranes. The data presented in Figure 4a demonstrates that the self-ordered native and silanized AAO membranes with the pore diameters of 55 nm show frequency invariance of  $\epsilon'$  and can be considered as loss-free. In addition to that, the values of  $\epsilon'$  are almost temperature-independent, which is illustrated in Figure 4b for alumina templates silanized with CITMS.

Because empty membranes are filled with air ( $\epsilon'_{\text{air}} = 1$ ), finding the permittivity of the bare alumina matrix,  $\epsilon_{\text{AAO}}$ , will also employ eq 2. The porosity of AAO membranes with 55 nm pore sizes is 13%, which makes  $\varphi = 0.13$ . The obtained values are as follows  $\epsilon'_{\text{AAO}} = 4.1, 4.5,$



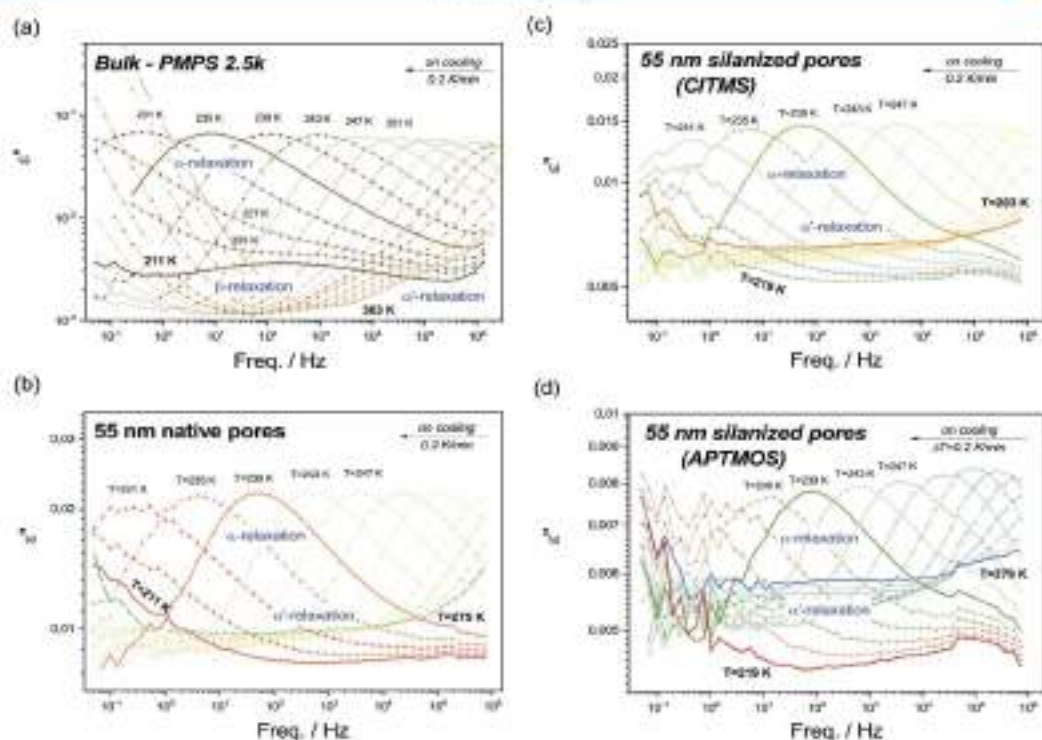
**Figure 4.** Real and imaginary (insets) parts of the complex dielectric permittivity for the empty (air-filled) AAO membranes (a) with peptide and silanized pore walls as measured at 253 K, (b) silanized using CITMS as recorded on cooling from 293 to 223 K. The self-ordered alumina membranes have the pore diameters of 55 nm and 13% porosity.

and 4.8 for native, APTMOS, and CITMS-treated alumina membranes. In the next step, the correction of the dielectric data for PMPS 2.5k confined in such nanoporous templates was carried out accordingly with eq 2. Figure 5 compares the pure polymer contribution with that of the polymer-matrix composite material. The representative dielectric curve for the tested polymer confined in 55 nm alumina nanopores with CITMS coating is only shifted toward higher values of  $\epsilon''$ , as it depends only on the porosity of the membrane. The position of the maximum and the breadth of the  $\alpha$ -loss peak remains the same. This is in line with the work by Alexandris



**Figure 5.** Dielectric loss spectrum for PMPS 2.5k embedded within AAO nanopores of 55 nm size with surface modified by CITMS (indicated as "composite"). Data were recorded on subsequent heating from 217 to 293 K with 0.2 K/min. The open hexagons are obtained by correcting the composite data by the porosity contribution (pure polymer, porosity correction). The open squares are obtained by including the correction for incomplete filling of the nanochannels with the polymer (up to 10%). All curves refer to 239 K.





**Figure 6.** Dielectric loss spectra for PMPS 2.5k recorded (a) in bulk and confined in 55 nm size alumina nanopores (b) native, and silanized with either (c) CITMS or (d) APTMS. The spectra for the polymer-matrix composite materials were measured upon cooling with the rate of 0.2 K/min.

and co-workers (see supporting materials therein) demonstrating that the only variable affected in such geometry is the absolute value of the dielectric permittivity.<sup>51</sup>

It should be noted that the scenario described above refers to the ideal situation when the nanopores are completely filled with the investigated sample. However, in many cases, especially due to high viscosity, the polymer substitution within AAO nanopores is greatly impeded. In such a case, it is impossible to avoid air-gaps inside the nanochannels, and additional corrections for some insulating blockage within the pore are needed. This can be done according to the procedure described in our recent paper.<sup>55</sup> However, assuming that the nanopores are filled with PMPS 2.5k, only up to 90%, we also expect no shift of the  $\alpha$ -peak and spectral broadening (see Figure 5, “pure polymer, porosity, and air gaps corrections”).

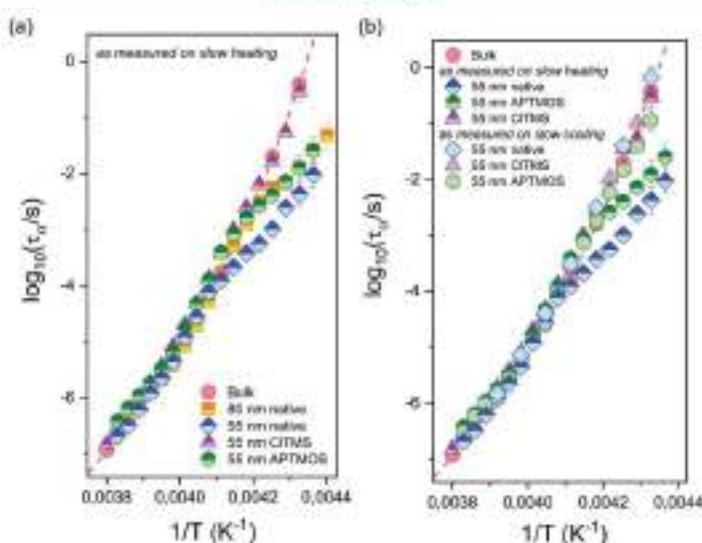
**Differential Scanning Calorimetry (DSC).** Calorimetric measurements were carried out by using a Mettler-Toledo DSC apparatus equipped with a liquid nitrogen cooling accessory and an HSS8 ceramic sensor (heat flux sensor with 120 thermocouples). Temperature and enthalpy calibrations were performed by using indium and zinc standards. Crucibles with prepared samples (bulk or either crushed alumina membranes containing confined PMPS) were sealed and cooled down to 183 K with the rate of either 0.3 or 10 K/min inside the DSC apparatus. Then, DSC thermograms were recorded on heating with a rate of 10 K/min in the temperature range from 183 to 293 K.  $T_g$  values were determined from heat flow data as the point corresponding to the midpoint inflection of the extrapolated onset and end of the transition curve.

## RESULTS AND DISCUSSION

We start our investigation by characterizing the glass-transition dynamics of bulk PMPS 2.5 k. For that, dielectric and calorimetric measurements were performed. The correspond-

ing dielectric loss spectra measured above and below the glass transition temperature are presented in Figure 6a. As can be seen, except for the dominant  $\alpha$ -relaxation associated with the glass-transition, the two other relaxation processes can be detected in the loss spectra of the tested polymer. The slower one, labeled here as the  $\alpha'$ -relaxation, appears at higher temperatures, and it is interpreted as the sub-Rouse mode. The faster one, seen at lower temperatures in the supercooled liquid and glassy state, is the  $\beta$ -relaxation. The properties of both processes found on the low- and high-frequency flanks of the segmental ( $\alpha$ ) relaxation of bulk PMPS are discussed elsewhere.<sup>54</sup>

In Figure 6b–d, we present the dielectric loss spectra of the composite materials measured at different temperatures for the polymer embedded within 55 nm native and silanized AAO nanopores. As can be seen, under confinement, we observe only  $\alpha$ - and  $\alpha'$ -relaxation process. The  $\alpha'$ -relaxation is very broad and hardly perceivable in the loss spectra of the confined system. In turn, the secondary  $\beta$ -relaxation process is no longer resolved as a pronounced loss peak in nanopores. For PMPS 27.7k ( $M_w$ ) confined in AAO nanopores, we have also reported the same feature.<sup>54</sup> Suppression of the  $\beta$ -relaxation under confinement was also seen in the literature, in vapor-deposited glasses or epoxy resins confined in alumina nanopores.<sup>57,58</sup> This effect can be connected to the changes in density or additional interactions with the host material which may affect the geometry and conformation of the molecules, as well as the variation in the angle of dipole moment librations, among others. In addition to that, the results depicted in Figure 6



**Figure 7.** (a) Relaxation map, which includes the evolution of the  $\alpha$ -relaxation time measured for bulk and samples confined in alumina nanopores with native (80 and 55 nm pores) and silane-coated walls (55 nm pores). The relaxation times in confinement were determined from the analysis of the dielectric spectra collected on heating with 0.2 K/min after fast cooling (with 10 K/min) from 293 to 217 K. Dashed lines represent the corresponding VFT and Arrhenius fits to the data. (b) The  $\omega(T)$  dependence for the tested polymer as obtained in 55 nm native, APTMOS- and CITMS-treated pores depending on the thermal protocol. The two considered protocols involve (i) slow cooling with 0.2 K/min from 293 to 217 K and (ii) slow heating from 217 to 293 K with 0.2 K/min followed by cooling step with 10 K/min. When error bars are not displayed, the standard error is smaller than the symbol size.

show that the intensity of the  $\alpha$ -process decreases at very low temperatures.

The dielectric spectra for bulk and confined samples were analyzed using Havriliak–Negami (HN) functions with a conductivity term<sup>50</sup>

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{[1 + (i\omega\tau_{HN})^a]^b} + \frac{\sigma_0}{i\omega\epsilon_0} \quad (3)$$

where  $\epsilon_\infty$  is the high frequency limit of the permittivity,  $\Delta\epsilon$  is the dielectric strength,  $a$  and  $b$  are the shape parameters,  $\sigma_0$  is the dc-conductivity,  $\tau_{HN}$  denotes the relaxation time, and  $\omega$  is the angular frequency ( $\omega = 2\pi f$ ). In HN function the characteristic time constant,  $\tau_{HN}$ , is related to the maximum of loss peak frequency  $f_{max}$  by the following relation<sup>60</sup>

$$f_{max} = \frac{1}{\tau_{HN}} \left[ \sin\left(\frac{a\pi}{2 + 2b}\right) \right]^{1/a} \left[ \sin\left(\frac{a\pi}{2 + 2b}\right) \right]^{-1/a} \quad (4)$$

The contribution of  $\alpha$ - and  $\alpha'$ -processes were single out from the fitting procedure, which has included superposition of 2 HN functions. From that, the relaxation times were obtained by calculating  $\tau_{max} = 1/(2\pi f_{max})$ . The temperature dependences of the  $\alpha$ -relaxation time obtained in this way are presented in Figure 7a,b. Due to very weak intensity and broad distribution of the  $\alpha'$ -loss peak in nanopores obtained dependences were excluded from further consideration.

Figure 7a demonstrates  $\tau_\alpha(T)$  for PMPS 2.5k in bulk and nanopores that were determined after heating with 0.2 K/min following cooling step with 10 K/min from 293 to 217 K. The segmental relaxation for bulk polymer exhibits Vogel–Fulcher–Tammann (VFT) behavior and be described using the following relation<sup>61–63</sup>

$$\tau_\alpha = \tau_\infty \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (5)$$

where  $\tau_\infty$  is limiting relaxation time at very high temperatures,  $T_0$  is “ideal” glass temperature often termed as Vogel temperature, while  $B$  is the activation parameter. The results show that the segmental process in nanopores follows bulk behavior at higher temperatures. As the temperature decrease,  $\tau_\alpha(T)$  starts to deviate from the bulk VFT dependence. The dynamics associated with the glass transition systematically speed up with the increasing degree of confinement, i.e., lowering the pore size (see results for PMPS 2.5k confined in 80 and 55 nm native pores). This is a typical feature reported for glass-forming substances in confined geometry.<sup>21,27,31,38,44,64–67</sup> However, the origin of such enhanced dynamics in nanopores, as compared to the bulk, is often interpreted in different ways. This includes, for example, approaching the length scale of cooperative dynamics,<sup>44</sup> dynamic exchange between the surface layer and free molecules,<sup>68</sup> frustration in the density,<sup>69,70</sup> or crossing a spinodal temperature.<sup>71</sup> By combining together dielectric relaxation and calorimetric studies, it has been demonstrated that the temperature at which vitrification of the interfacial layer takes place is signified by the departure of  $\tau_\alpha(T)$  from the bulk dependence.<sup>27,38,39</sup> For PMPS 2.5k confined in 80 and 55 nm native pores, such deviation is observed below 239 and 245 K, respectively. Thus, with decreasing the pore size, confinement effect seen in temperature evolution of the segmental relaxation is more pronounced.

Subsequently, we have repeated the same experiment using 55 nm pores in which their inner surface was silanized with CITMS and APTMOS. The results are also shown in Figure 7a. In contrast to the case of PMPS 2.5k confined in native

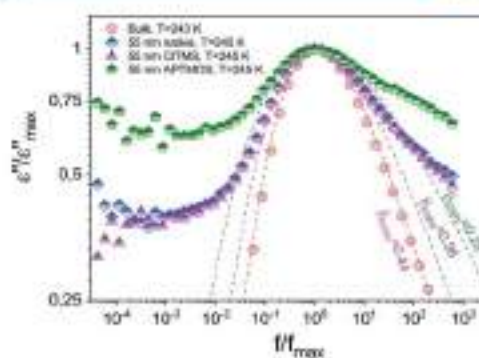


pores, the segmental process in CITMS-treated membranes is virtually unaffected by confinement and shows no systematic crossover of  $\tau_a(T)$ . On the other hand, in APTMOS-treated nanopores, the temperature dependence of the segmental relaxation is enhanced compared to that in bulk. However, the results are also different from those reported for native pore surfaces, as the departure from the bulk-like dynamics is now shifted toward lower temperatures. By comparing  $\tau_a(T)$  obtained for PMPS 2.5k confined within native and silanized pores, we conclude that in the case of pristine alumina templates, the change in the pore size from 55 to 80 nm produces virtually the same result as when modifying solely the inner surface of 55 nm pores with the use of APTMOS molecules. Our observation is in line with the literature data demonstrating that silanization of silica pore surfaces allows us to remove partially or even completely the confinement effect seen in temperature evolution of  $\alpha$ -relaxation time.<sup>75,76,79,84</sup>

Such a feature is typically related to the lack or either difficulty in forming the interfacial layer/or weaker interfacial interactions due to more hydrophobic surface of the pore walls.

Experimental evidence suggests that the glass-transition dynamics in nanopores depends on the thermal treatment.<sup>40,45,57,70–72</sup> The results demonstrated in Figure 7b show that segmental mobility for PMPS 2.5k confined in native and silanized nanopores relies on the thermal protocol. Except for the  $\tau_a(T)$  recorded upon heating with 0.2 K/min following cooling with 10 K/min from 293 to 217 K, we have also conducted dielectric relaxation measurements in a reverse direction, i.e., when decreasing temperature from 293 to 217 K with the rate of 0.2 K/min. As can be seen, on slow cooling  $\tau_a(T)$  in 55 nm pores approach the bulk behavior, irrespectively of the surface conditions. Thus, when provided enough time, confinement effect seen in temperature evolution of the segmental relaxation can be eliminated entirely. The importance of the cooling rate and nonequilibrium phenomena that occur when the interfacial layer is immobilized on the time scale of the viscous flow of the core fraction is also supported by combined dielectric relaxation and solvation dynamics studies.<sup>73,74</sup> We will explore this issue more in the following part of the paper.

Besides the enhanced dynamics, another meaningful change in the behavior of PMPS 2.5k confined in alumina nanopores involves broadening the distribution of the  $\alpha$ -relaxation time relative to the bulk (see Figure 8). Such spectral broadening is widely reported for the confined systems and indicates that in a spatially restricted environment, the heterogeneity of the relaxation dynamics increases.<sup>60,65,75–77</sup> The literature data show that the broadening of the  $\alpha$ -relaxation peak decreases or can be even eliminated by the silanization of the inner pore walls.<sup>79,87</sup> However, the results present in Figure 8 shows the opposite trend. The distribution of the  $\alpha$ -relaxation time in CITMS-treated nanopores is practically the same as for the pristine pore surface, while it is evident that the hydrophilicity of both membranes is much different. Stronger interactions between the surface of the pores and confined molecules are expected in the former case. In turn, in the presence of more hydrophilic APTMOS coating, the spectral broadening increases even more. To describe such broadening of the  $\alpha$ -loss peak more quantitatively, we use of the fractional exponent  $\beta_{KWW}$  from the Kohlrausch and Williams and Watts function<sup>78,79</sup>

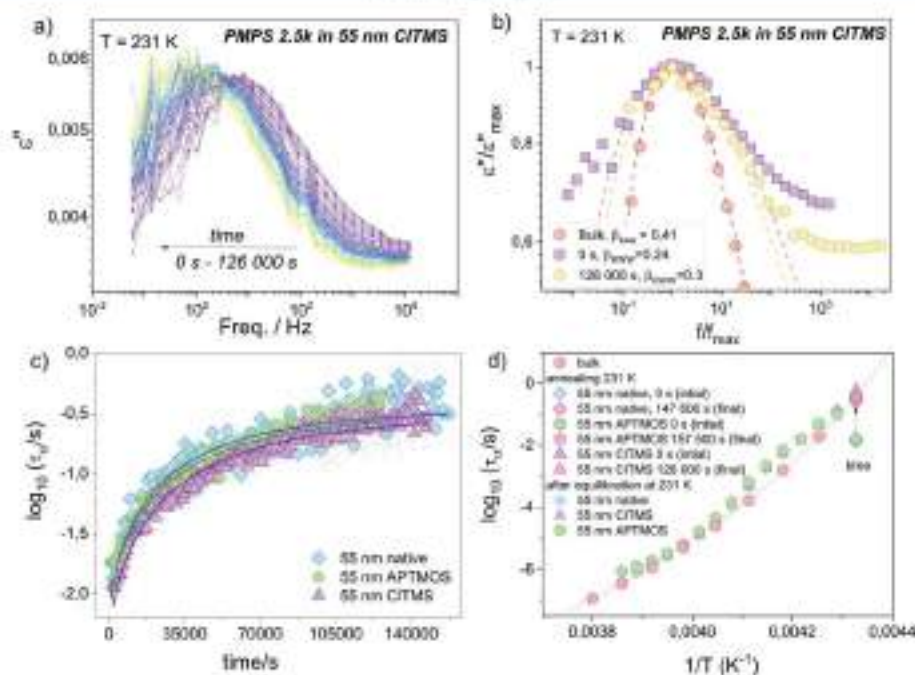


**Figure 8.** Comparison of the shape of  $\alpha$ -loss peak for PMPS 2.5k confined in 55 nm native and silanized pores. The bulk spectrum collected at  $T = 243$  K was used as a reference. For the studied polymer confined in 55 nm pores spectra were chosen to match approximately the same  $\tau_a$ . Dashed lines represent KWW fits to the data.

$$\psi(t) = A \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta_{KWW}}\right] \quad (6)$$

where  $\beta_{KWW}$  changes from 0 to 1. The value of  $\beta_{KWW}$  decreases with increasing the width of the relaxation spectrum. At 245 K, the stretching exponent for PMPS 2.5k confined in 55 nm native and CITMS-treated pores is 0.36, while for more hydrophilic APTMOS surface, we get 0.28. Obtained values are much lower, compared to the bulk polymer of approximately the same segmental relaxation time ( $\beta_{KWW} = 0.44$  at 243 K). As we suppose, the broadest distribution of the relaxation time observed for APTMOS functionalization might arise from the complex properties and specific interfacial interactions between the polymer and APTMOS molecules.<sup>45,69</sup> At this point, we also wish to remark that the distributions of the segmental relaxation time in 55 nm native and CITMS-treated pores are practically the same, while their  $\tau_a(T)$  does not necessarily show the same features. From that, it can be concluded that the changes in the interaction of the polymer segments with the confining surface might affect various aspects of the relaxation dynamics in entirely different ways.

As a next step, we have investigated the effect of changes in the surface chemistry on the out-of-equilibrium dynamics of nanopore-confined polymers. This is an important aspect as polymers often fail to equilibrate on the time scale of a typical processing experiment, and exhibits nonequilibrium behavior.<sup>80</sup> To do that, we have performed annealing experiments carried out for up to 35 h at 231 K, i.e., in the temperature region at which deviation from the bulk dynamics is expected. The samples were rapidly cooled from room temperature to selected annealing temperature and measured as a function of time employing the BDS technique. In Figure 9a, we have plotted changes in the dielectric loss spectra of the studied polymer confined to 55 nm silanized CITMS pores with time. The collected results demonstrate that upon annealing, the  $\alpha$ -relaxation peak shifts toward lower frequencies. This effect reflects the slowing down of segmental mobility with time. Additionally, in Figure 9b, we have compared the shapes of the  $\alpha$ -relaxation peak at the initial and final stages of the annealing experiment carried out at 231 K. Note that the distribution of the relaxation times slightly narrows with time, but does not



**Figure 9.** (a) Changes in the dielectric loss spectra for PMPS 2500 in 55 nm pores (silanized with the use of C/TMS) upon annealing at 231 K (b) Comparison of the shape of the normalized  $\alpha$ -loss peak at the initial and final states of the annealing process. Bulk spectra were used as a reference. (c) Evolution of the  $\alpha$ -relaxation with time at 231 K for the studied polymer embedded in 55 nm native and silanized nanopores. Solid lines represent fits of the experimental data to stretched exponential function. (d) Temperature dependence of segmental ( $\alpha$ -) relaxation time as measured on heating after equilibration of confined samples at 231 K. Arrows demonstrate changes in the  $\alpha$ -relaxation time that accompany the corresponding annealing experiment. When error bars are not displayed, the standard error is smaller than the symbol size.

reach that characteristic for the bulk polymer. Qualitatively, the same scenario was also observed for PMPS 2.5k confined in native and APTMOS functionalized membranes. However, at this point, it is essential to realize whether the changes in the surface conditions affect the equilibration kinetics, that is, the corresponding time constant and the final equilibrium state that the confined polymer can reach.

To study the effect of annealing on the segmental dynamics, we have analyzed time-dependent changes in the  $\alpha$ -relaxation time at 231 K, as presented in Figure 9c. The evolution of the  $\alpha$ -relaxation time upon annealing of confined PMPS 2.5k was parametrized using the stretched exponential function (eq 6) from which the annealing time constant,  $\tau_{ANNI}$  was obtained. The values of the fitting parameters are collected in Table 1. As can be seen, the characteristic equilibration constants are almost the same for PMPS 2.5k confined in native and silanized nanopores. Through observation, the starting point, in Table 1, and the following recovering behavior from

**Table 1.** Fitting Parameters from the Stretched Exponential Function Describing Equilibration Kinetics at 231 K for PMPS 2.5k Located in Alumina Templates with Pore Diameter of 55 nm

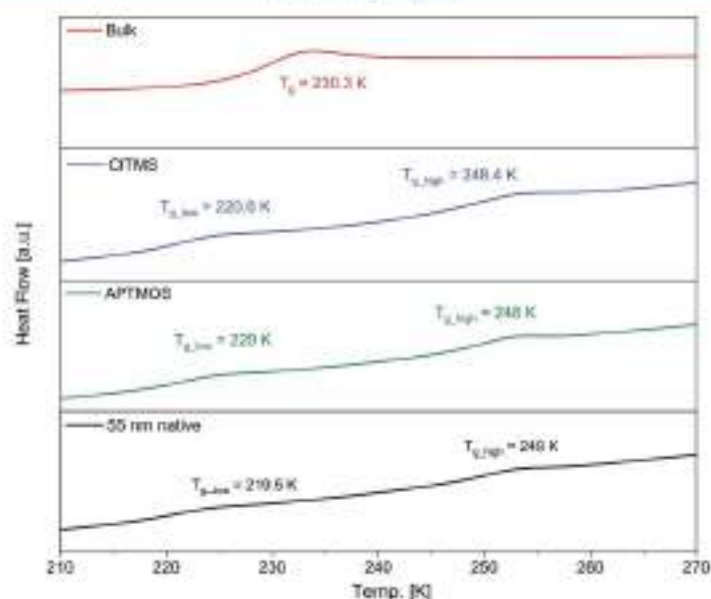
	$\log_{10}(\tau_{\alpha})$ initial ( $\pm 0.1$ )	$\log_{10}(\tau_{\alpha})$ final ( $\pm 0.1$ )	stretched exponent $\beta$	$\log_{10} \tau_{ANNI}$
native	-1.9	-0.5	$0.68 \pm 0.02$	$4.43 \pm 0.03$
APTMO5	-1.8	-0.4	$0.64 \pm 0.04$	$4.35 \pm 0.06$
C/TMS	-1.7	-0.5	$0.67 \pm 0.03$	$4.42 \pm 0.03$

nonequilibrium state to the bulk state, suggests that the mechanism which governs the equilibrium kinetics related to exceedingly slow viscous is practically independent of the surface chemical treatment.

By analyzing  $\tau_{\alpha}(T)$ , we also found that nanopore-confined polymer recovers its bulk  $\alpha$ -relaxation time characteristic for a given temperature, see Figure 9d. These results agree with the recent studies carried out in 2D confinement,<sup>57,70</sup> but the same effect was observed in polymer thin films.<sup>31–35</sup> Thus, the confinement effect seen in  $\tau_{\alpha}(T)$  can be eliminated with time. Upon such an equilibration process, it is expected that the polymer segments rearrange to attain more dense packing. By the same token, they lose the excess of the free volume being the source of the enhanced dynamics. Noteworthy, after subsequent heating of the equilibrated samples,  $\tau_{\alpha}$  are slightly higher than the corresponding bulk values (see Figure 9d).

In order to complement the results derived from the dielectric relaxation studies, we have also performed calorimetric measurements. The corresponding DSC thermograms recorded for PMPS 2.5k in bulk, and 55 nm native and silanized nanopores are presented in Figure 10. For bulk sample, it only appears one endothermic event related to the vitrification process ( $T_g = 230$  K). On the other hand, for PMPS 2.5k embedded in 55 nm native and silanized pores, the two glass-transition events are observed. The first one that occurs at lower temperatures corresponds to the glass transition of the molecules at the center of the pores. While the other process, located at higher temperatures, is associated with the vitrification of the interfacial layer. The presence of





**Figure 10.** Standard DSC thermograms recorded for PMPS 2500 at bulk and located in AAO nanopores with the native and silanized surfaces. Calorimetric data were recorded on heating with a rate of 10 K/min following cooling with 0.3 K/min.

**Table 2.** Vitrification Temperatures of the Interfacial and Core Layers for PMPS 2.5k in Bulk and Confined in AAO Nanopores<sup>a</sup>

	BDS		DSC	
	heating with 0.3 K/min following cooling with 10 K/min	cooling with 0.3 K/min	heating with 10 K/min following cooling with 0.3 K/min	heating with 10 K/min following cooling with 10 K/min
55 nm pores	$T_{\text{core}} (\pm 2 \text{ K})$	$T_{\text{core}} (\text{K})$	$T_{\text{g,core}}^{\text{heating}} (\pm 2.5 \text{ K})$	$T_{\text{g,core}}^{\text{cooling}} (\pm 2.5 \text{ K})$
native	245		219	249
APTMS	239		220	248
CITMS			221	248

<sup>a</sup>Data were estimated based on dielectric (BDS) and calorimetric (DSC) measurements.

two glass-transition events in DSC thermograms of molecular systems and polymers confined in nanoporous alumina has been reported many times in the literature as the evidence for the two-layer model.<sup>24,27,40,45,57,71,72,85</sup> On the other hand, one may expect not to see two  $T_g$ 's in silanized nanopores. The interfacial interactions in such cases are expected to be much weaker compared to native alumina surface, and the concentration of surface hydroxyl groups, responsible for the hydrogen bonding with confined molecules, will also be greatly reduced.

To further explore this issue, we have investigated the cooling rate dependence of the DSC traces and compare obtained results with the dielectric data. We have performed DSC scans using two different cooling rates: 0.3 and 10 K/min followed by heating with 10 K/min. The results collected in Table 2 indicate that slower cooling rates shift the glass transition temperature of the core fraction toward higher temperature irrespectively of the particular surface conditions. As slow cooling is an equivalent of the annealing process, we can imagine that the polymer chains have enough time to locally rearrange and form a more densely packed structure with an increased value of  $T_g$ . From the calorimetric results, we

also found that the changes in the surface chemistry practically does not affect the values of both  $T_g$ 's.

The presence of the two-glass transition events in DSC thermograms of PMPS 2.5k confined in native and silanized nanopores is quite the opposite to the results of the dielectric studies. As noted before, a characteristic kink in  $\epsilon''(T)$  is often ascribed to the vitrification temperature of the interfacial layer. Thus, the bulk-like behavior seen in the temperature evolution of the segmental relaxation time for PMPS 2.5k embedded within 55 nm CITMS-treated pores might indicate that silanization impedes stable interfacial layer. On the other hand, we had also observed that the segmental dynamics in 55 nm alumina templates show bulk-like features when slowly cooled or annealed below the crossover temperature. This would imply that the evolution of the  $\alpha$ -relaxation time for the nanoconfined polymer is, in some way, insensitive to immobilization of interfacial layer at  $T_{g, \text{tip}}$ . Discrepancies between the glass-transition behavior observed in the dielectric and calorimetric studies might probably arise from the decoupling between molecular mobility and glass transition. As reported in the literature, at large confinement length scales,  $T_g$  and  $\tau_{\alpha}$  are not equivocally related and could be profoundly decoupled. In such a case, dynamic glass transition temper-

ature determined from the  $\tau_\alpha(T)$  may not necessarily match with that obtained from the conventional DSC.<sup>57–59</sup> The most striking indications decoupling between vitrification kinetics and the  $\alpha$ -relaxation were reported for the ultrathin polymer films with markedly depressed  $T_g$  that exhibit the dominant bulk-like dynamics.

Lastly, to gain some insight into changes in the content of the interfacial layer, in particular dependence on the cooling rate and surface conditions, we have estimated its thickness using the heat capacity changes in the two- $T_g$ 's region<sup>28</sup>

$$\xi = \frac{d}{2} \left[ 1 - \left( \frac{\Delta C_{p,low}}{C_{p,low} + C_{p,high}} \right)^{1/2} \right] \quad (7)$$

where  $d$  is the pore diameter. The results of the calculations are summarized in Table 3 and serve as the evidence that the

**Table 3. Thickness of the Interfacial Layer for PMPS Confined within 55 nm Pores of Pristine and Silanized Walls**

thickness of the interfacial layer in 55 nm pores	heating with 10 K/min following cooling with 0.5 K/min	heating with 10 K/min following cooling with 10 K/min
native	8 nm	10.4 nm
APTMS	7.6 nm	10.7 nm
CITMS	7.5 nm	7.2 nm

changes in the interactions between nanopore walls and the confined polymer introduced by silanization are, in any case, not strong enough to prevent the formation of the interfacial layer. We also found that the interfacial layer gradually thickens with the decrease of cooling rate for native and APTMS-functionalized nanopores. On the other hand, for PMPS 2.5k located in CITMS-treated alumina templates, the growth of the interfacial layer is practically independent of the cooling rate. This would mean that there is no exchange process between the polymer chains located in the center of the pores and the interfacial region.

## CONCLUSIONS

In this work, by employing dielectric spectroscopy and differential scanning calorimetry, we have investigated the influence of surface modification on the segmental dynamics of PMPS 2.5k confined in nanoporous alumina templates. For that, we have used two quite different silanizing agents, CITMS and APTMS. The former, more hydrophobic, replaces the hydroxyl groups attached to the pore walls with trimethylsilane units. While the latter one was expected to form more complex cyclic structures or three-dimensional networks, as reported for thin films prepared on silicon substrates. However, based on collected data, we instead exclude this situation for the ATMOS-based coating of the alumina pore walls. The results of the dielectric studies reveal that for the studied polymer located in 55 nm pristine and silanized nanopores, the  $\tau_\alpha(T)$  shows a strong dependence on the thermal treatment. The bulk-like evolution of the segmental relaxation time can be restored upon decreasing the cooling rate or long-time annealing. Interestingly, the time scale of such an equilibration process was found to be independent of the particular surface chemistry. In contrast to temperature evolution of the segmental relaxation time, the confinement effect seen in broadening the  $\alpha$ -loss peak is not eliminated by chemical

modification, the surface of the pore, nor prolonged annealing experiments.

In contrast to dielectric relaxation studies, the results of the calorimetric measurements reveal the presence of two glass-transition events in DSC thermograms of all considered systems, meaning that the changes in the interfacial interactions introduced by both silanizing agents are not strong enough to inhibit the formation of the interfacial layer. Although the two-glass-transition scenario was confined by DSC traces, there is no clear evidence that the immobilization of the interfacial layer at  $T_{g,high}$  has any impact on the  $\tau_\alpha(T)$  in confined geometry.

It should be noted that the silanization is, in general, much less effective in terms of hydrophobic functionalization than ODPAs-treatment of AAO. In this regard, the distinct quality of the pore-wall functionalization may also explain the partially contradicting results found for the glassy dynamics reported here. Just as reported by Sentker et al.<sup>60</sup> in the case of the molecular anchoring and the phase behavior of the liquid crystals in ODPAs-treated AAO nanopores. Specifically, the chemical pore-surface grafting with silanes never produces edge-on anchoring of the discotic liquid crystals. On the other hand, more robust and homogeneous hydrophobic surfaces obtained by the phosphonic functionalization enforces such edge-on anchoring in AAO nanopores. Some experiments using surface-sensitive X-ray diffraction show that in a planar silica surface<sup>61,62</sup> and silica nanopores<sup>63</sup> the silanization treatment works better on the hydroxylated silica surface. In opposite, on planar aluminum oxide surfaces, the phosphonic acid linking gives more ordered self-assembled monolayers than silanization treatment.<sup>62,64</sup> Our results might contribute to a better understanding of the glass-transition dynamics of nanopore confined polymers, especially showing that the behavior of nanopore-confined systems is strongly affected by the thermal treatment, surface chemistry or interfacial interactions. Knowing the effect these factors will help to design polymer nanomaterials with controlled physical properties and stability required for a number of applications.

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

Karolina Adrjanowicz – Institute of Physics, University of Silesia, 41-500 Chorzów, Poland; Silesian Center for Education and Interdisciplinary Research (SMCEBI), 41-500 Chorzów, Poland; [orcid.org/0000-0003-0212-5010](https://orcid.org/0000-0003-0212-5010); Email: [kadrjanow@us.edu.pl](mailto:kadrjanow@us.edu.pl)

### Authors

Roksana Winkler – Institute of Physics, University of Silesia, 41-500 Chorzów, Poland; Silesian Center for Education and Interdisciplinary Research (SMCEBI), 41-500 Chorzów, Poland; [orcid.org/0000-0001-8713-4308](https://orcid.org/0000-0001-8713-4308)

Wenkang Tu – Institute of Physics, University of Silesia, 41-500 Chorzów, Poland; Silesian Center for Education and Interdisciplinary Research (SMCEBI), 41-500 Chorzów, Poland; [orcid.org/0000-0001-8895-4666](https://orcid.org/0000-0001-8895-4666)

Lukasz Laskowski – Institute of Nuclear Physics, Polish Academy of Sciences, 31-342 Kraków, Poland

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/10.1021/acs.langmuir.0c01194>

### Notes

The authors declare no competing financial interest.



## ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge financial assistance from the National Science Centre (Poland) within Project OPUS 14 No. UMO-2017/27/B/ST3/00402.

## REFERENCES

- (1) Azzaroni, O.; Lau, K. H. A. Layer-by-Layer Assemblies in Nanoporous Templates: Nano-Organized Design and Applications of Soft Nanotechnology. *Soft Matter* **2011**, *7* (19), 8709–8724.
- (2) García-Gutiérrez, M. C.; Linares, A.; Hernández, J. J.; Rueda, D. R.; Esquerro, T. A.; Peos, P.; Davies, R. J. Confinement-Induced One-Dimensional Ferroelectric Polymer Arrays. *Nano Lett.* **2010**, *10* (4), 1472–1476.
- (3) Wang, Y.; Zhao, Q.; Han, N.; Bai, L.; Li, J.; Liu, J.; Cho, E.; Ha, L.; Zhang, Q.; Jiang, T.; et al. Mesoporous Silica Nanoparticles in Drug Delivery and Biomedical Applications. *Nanomaterials* **2015**, *11* (2), 313–327.
- (4) Gitis, A.; Yameen, B.; Lazzara, T. D.; Steinhart, M.; Duran, H.; Knoll, W. Polycyanurate Nanorod Arrays for Optical-Waveguide-Based Biosensing. *Nano Lett.* **2010**, *10* (6), 2173–2177.
- (5) Ghosh, S.; Kouame, N. A.; Ramos, L.; Remita, S.; Dazzi, A.; Denket-Besseau, A.; Beaunier, P.; Goubard, F.; Aubert, P.-H.; Remita, H.; et al. Conducting Polymer Nanostructures for Photocatalysis under Visible Light. *Nat. Mater.* **2015**, *14* (5), 505–511.
- (6) Cho, J.; Hong, J.; Char, K.; Caruso, F. Nanoporous Block Copolymer Micelle/Micelle Multilayer Films with Dual Optical Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (30), 9935–9942.
- (7) Richert, R. Dynamics of Nanoconfined Supercooled Liquids. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2011**, *62* (1), 65–84.
- (8) Jani, A. M. M.; Yazid, H.; Habibullah, A. S.; Mahmud, A. H.; Lotic, D. *Soft and Hard Surface Manipulation of Nanoporous Anodic Aluminum Oxide (AAO)*; Springer International Publishing: Switzerland, 2015; Vol. 219.
- (9) Zhang, C.; Guo, Y.; Priesley, R. D. Glass Transition Temperature of Polymer Nanoparticles under Soft and Hard Confinement. *Macromolecules* **2011**, *44* (10), 4001–4006.
- (10) Jackson, C. L.; McKenna, G. B. Vitrification and Crystallization of Organic Liquids Confined to Nanoscale Pores. *Chem. Mater.* **1996**, *8* (8), 2128–2137.
- (11) Baumchen, O.; McGraw, J. D.; Forrest, J. A.; Dalnoki-Veress, K. Reduced Glass Transition Temperatures in Thin Polymer Films: Surface Effect or Artifact? *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109* (5), 055701.
- (12) Alba-Simionesco, C.; Dosseh, G.; Dumont, E.; Prick, B.; Geß, B.; Morineau, D.; Teboul, V.; Xia, Y. Confinement of Molecular Liquids: Consequences on Thermo-dynamic, Static and Dynamical Properties of Benzene and Toluene. *Eur. Phys. J. E: Soft Matter Biol. Phys.* **2003**, *12* (1), 19–28.
- (13) Morineau, D.; Xia, Y.; Alba-Simionesco, C. Finite-Size and Surface Effects on the Glass Transition of Liquid Toluene Confined in Cylindrical Mesopores. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117* (19), 8966–8972.
- (14) Zhang, J.; Liu, G.; Jonas, J. Effects of Confinement on the Glass Transition Temperature of Molecular Liquids. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96* (8), 3478–3480.
- (15) Alkoutabi, M. M. G. B. M.; McKenna, G. B. Effects of Confinement on Material Behaviour at the Nanometre Size Scale. *J. Phys.: Condens. Matter* **2005**, *17* (15), R461–R524.
- (16) Tsui, O. K. C.; Russell, T. P.; Hawker, C. J. Effect of Interfacial Interactions on the Glass Transition of Polymer Thin Films. *Macromolecules* **2001**, *34* (16), 5535–5539.
- (17) Freyer, D. S.; Petes, R. D.; Kim, E. J.; Tomaszewski, J. E.; de Pablo, J. J.; Nealey, P. F.; White, C. C.; Wu, W. Dependence of the Glass Transition Temperature of Polymer Films on Interfacial Energy and Thickness. *Macromolecules* **2001**, *34* (16), 5627–5634.
- (18) Gainara, C.; Schildmann, S.; Böhmer, R. Surface and Confinement Effects on the Dielectric Relaxation of a Monohydroxy Alcohol. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135* (17), 174510.
- (19) Kipnusu, W. K.; Elmahdy, M. M.; Elsayed, M.; Krause-Rehberg, R.; Kremer, F. Counterbalance between Surface and Confinement Effects As Studied for Amino-Terminated Poly(Propylene Glycol) Constrained in Silica Nanopores. *Macromolecules* **2019**, *52* (4), 1864–1873.
- (20) Beas, A. R.; Dionisio, M.; Schonhals, A. Confinement and Surface Effects on the Molecular Dynamics of a Nematic Mixture Investigated by Dielectric Relaxation Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (28), 8227–8235.
- (21) Kremer, F.; Hurw, A.; Schönhals, A.; Růzański, S. A.; Růzański, A. S. *Molecular Dynamics in Confining Space*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, 2011.
- (22) DeMaggio, G. B.; Frieme, W. E.; Gidley, D. W.; Zhu, M.; Hristov, H. A.; Yee, A. F. Interface and Surface Effects on the Glass Transition in Thin Polystyrene Films. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78* (8), 1524–1527.
- (23) Keddie, J. L.; Jones, R. A. L.; Cory, R. A. Interface and Surface Effects on the Glass-Transition Temperature in Thin Polymer Films. *Faraday Discuss.* **1994**, *98*, 219.
- (24) Fakhraai, Z.; Forrest, J. A. Measuring the Surface Dynamics of Glassy Polymers. *Science (Washington, DC, U. S.)* **2008**, *319* (5863), 600–604.
- (25) Glor, E. C.; Angrand, G. V.; Fakhraai, Z. Exploring the Broadening and the Existence of Two Glass Transitions Due to Competing Interfacial Effects in Thin, Supported Polymer Films. *J. Chem. Phys.* **2017**, *146* (20), 203330.
- (26) Park, J.-Y. Y.; McKenna, G. B. Size and Confinement Effects on the Glass Transition Behavior of Polystyrene/*o*-Terphenyl Polymer Solutions. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2000**, *61* (10), 6667–6676.
- (27) Adrjanowicz, K.; Kolodziejczyk, K.; Kipnusu, W. K.; Tarnacka, M.; Mapeša, E. U.; Kaminska, E.; Pawłus, S.; Kaminski, K.; Paluch, M. Decoupling between the Interfacial and Core Molecular Dynamics of Salol in 2D Confinement. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (25), 14366–14374.
- (28) Adrjanowicz, K.; Kaminski, K.; Tarnacka, M.; Sklarz, G.; Paluch, M. Predicting Nanoscale Dynamics of a Glass-Forming Liquid from Its Macroscopic Bulk Behavior and Vice Versa. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8* (3), 696–702.
- (29) Merino, E. G.; Neves, P. D.; Fonseca, I. M.; Danêde, F.; Idrissi, A.; Dias, C. J.; Dionisio, M.; Correia, N. T. Detection of Two Glass Transitions on Triton X-100 under Confinement. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (41), 21516–21528.
- (30) Tarnacka, M.; Kaminska, E.; Kaminski, K.; Roland, C. M.; Paluch, M. Interplay between Core and Interfacial Mobility and Its Impact on the Measured Glass Transition: Dielectric and Calorimetric Studies. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (13), 7373–7380.
- (31) Kipnusu, W. K.; Elsayed, M.; Krause-Rehberg, R.; Kremer, F. Glassy Dynamics of Poly(methylphenylsioxane) in One- and Two-Dimensional Nanometric Confinement—A Comparison. *J. Chem. Phys.* **2017**, *146* (20), 203302.
- (32) Napolitano, S.; Rotella, C.; Wübbershorst, M. Can Thickness and Interfacial Interactions Univocally Determine the Behavior of Polymers Confined at the Nanoscale? *ACS Macro Lett.* **2012**, *1* (10), 1189–1193.
- (33) Napolitano, S.; Capponi, S.; Vanroy, B. Glassy Dynamics of Soft Matter under 1D Confinement: How Irreversible Adsorption Affects Molecular Packing, Mobility Gradients and Orientational Polarization in Thin Films. *Eur. Phys. J. E: Soft Matter Biol. Phys.* **2013**, *36* (6), 61.
- (34) Napolitano, S.; Glynn, E.; Tito, N. B. Glass Transition of Polymers in Bulk, Confined Geometries, and near Interfaces. *Rep. Prog. Phys.* **2017**, *80* (3), 036602.
- (35) Iacob, C.; Sangoro, J. R.; Papadopoulos, P.; Schubert, T.; Naumov, S.; Vallulín, R.; Kärger, J.; Kremer, F. Charge Transport and Diffusion of Ionic Liquids in Nanoporous Silica Membranes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (41), 13798–13803.
- (36) Li, M.; Wu, H.; Huang, Y.; Su, Z. Effects of Temperature and Template Surface on Crystallization of Syndiotactic Polystyrene in Cylindrical Nanopores. *Macromolecules* **2012**, *45* (12), 5196–5200.



- (37) Suzuki, Y.; Duran, H.; Akram, W.; Steinhart, M.; Floudas, G.; Burt, H. J. Multiple Nucleation Events and Local Dynamics of Poly( $\epsilon$ -Caprolactone) (PCL) Confined to Nanoporous Alumina. *Soft Matter* **2013**, *9* (38), 9189.
- (38) Kipnusi, W. K.; Elsayed, M.; Kossack, W.; Pawlus, S.; Adrjanowicz, K.; Tress, M.; Mapesa, E. U.; Krause-Rehberg, R.; Kamiński, K.; Kremer, F. Confinement for More Space: A Larger Free Volume and Enhanced Glassy Dynamics of 2-Ethyl-1-Hexanol in Nanopores. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (14), 3708–3712.
- (39) Reid, D. K.; Alves Freire, M.; Yoo, H.; Sue, H.-J.; Lutkenhans, J. L. The Effect of Surface Chemistry on the Glass Transition of Polycarbonate Inside Cylindrical Nanopores. *ACS Macro Lett.* **2015**, *4* (2), 151–154.
- (40) Zhang, C.; Li, L.; Wang, X.; Xue, G. Stabilization of Poly(Methyl Methacrylate) Nanofibers with Core-Shell Structures Confined in AAO Templates by the Balance between Geometric Curvature, Interfacial Interactions, and Cooling Rate. *Macromolecules* **2017**, *50* (4), 1599–1609.
- (41) Chat, K.; Tu, W.; Laskowski, L.; Adrjanowicz, K. Effect of Surface Modification on the Glass Transition Dynamics of Highly Polar Molecular Liquid *S*-Methoxy-PC Confined in Anodic Aluminum Oxide Nanopores. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (21), 13365–13376.
- (42) Jacob, C.; Runt, J. Charge Transport of Polyester Ether Ionomers in Unidirectional Silica Nanopores. *ACS Macro Lett.* **2016**, *5* (4), 476–480.
- (43) Schönhalz, A.; Goering, H.; Schick, C.; Frick, B.; Zorn, R. Polymers in Nanoconfinement: What Can Be Learned from Relaxation and Scattering Experiments? *J. Non-Cryst. Solids* **2005**, *351* (33–36), 2668–2677.
- (44) Arndt, M.; Stannarius, R.; Grotthaus, H.; Hempel, E.; Kremer, F. Length Scale of Cooperativity in the Dynamic Glass Transition. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79* (11), 2077–2080.
- (45) Zhang, C.; Sha, Y.; Zhang, Y.; Cai, T.; Li, L.; Zhou, D.; Wang, X.; Xue, G. Nanostructures and Dynamics of Isochorically Confined Amorphous Drug Mediated by Cooling Rate, Interfacial, and Intermolecular Interactions. *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121* (47), 10704–10716.
- (46) Sha, Y.; Li, L.; Wang, X.; Wan, Y.; Yu, J.; Xue, G.; Zhou, D. Growth of Polymer Nanorods with Different Core-Shell Dynamics via Capillary Force in Nanopores. *Macromolecules* **2014**, *47* (24), 8722–8728.
- (47) Loebe, D.; Santos, A. *Nanoporous Alumina Fabrication, Structure, Properties and Applications*; Springer International Publishing: Switzerland, 2015.
- (48) Choi, S.-H.; Cai, Y.; Newby, B.-M. Z. Stability Enhancement of Polystyrene Thin Films on Aminopropyltriethoxysilane Ultrathin Layer Modified Surfaces. In *Silicas and Other Coupling Agents*; Mittal, K. L., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2007; Vol. 4, pp 179–197.
- (49) Sankara, V.; Park, D.-K.; Hwang, H.; Chantirwan, R.; Soper, S. A.; Cho, Y.-K. Simple Room Temperature Bonding of Thermoplastics and Poly(Dimethylsiloxane). *Lab Chip* **2011**, *11* (5), 962–965.
- (50) Alexandris, S.; Papadopoulos, P.; Sakellariou, G.; Steinhart, M.; Burt, H. J.; Floudas, G. Interfacial Energy and Glass Temperature of Polymers Confined to Nanoporous Alumina. *Macromolecules* **2016**, *49* (19), 7400–7414.
- (51) Krings, H.; Meier, G.; Gapinski, J.; Patkowski, A. The Effect of Intramolecular Relaxations on the Damping of Longitudinal and Transverse Phonons in Polysiloxanes Studied by Brillouin Spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128* (1), 014507.
- (52) Paluch, M.; Casalini, R.; Patkowski, A.; Pakula, T.; Roland, C. M. Effect of Volume Changes on Segmental Relaxation in Siloxane Polymers. *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **2003**, *68* (3), 5.
- (53) Boass, D.; Mumpster, B.; Meier, G.; Kremer, F.; Hagenbach, J. U.; Fischer, E. W. Molecular Dynamics in Poly(Methylphenylsiloxane) As Studied by Dielectric Relaxation Spectroscopy and Quasielastic Light Scattering. *Macromolecules* **1989**, *22* (12), 4416–4421.
- (54) Adrjanowicz, K.; Winkler, R.; Chat, K.; Duarte, D. M.; Tu, W.; Unni, A. B.; Paluch, M.; Ngai, K. L. Study of Increasing Pressure and Nanopore Confinement Effect on the Segmental, Chain, and Secondary Dynamics of Poly(Methylphenylsiloxane). *Macromolecules* **2019**, *52* (10), 3763–3774.
- (55) Tu, W.; Richert, R.; Adrjanowicz, K. Dynamics of Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids under Confinement. I. Analysis of Dielectric Permittivity. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124* (9), 5389–5394.
- (56) Tu, W.; Ngai, K. L.; Paluch, M.; Adrjanowicz, K. Dielectric Study on the Well-Resolved Sub-Rouse and JG  $\beta$ -Relaxations of Poly(Methylphenylsiloxane) at Ambient and Elevated Pressures. *Macromolecules* **2020**, *53* (5), 1706–1713.
- (57) Tarnacka, M.; Dulski, M.; Geppert-Rybczyńska, M.; Talik, A.; Kamińska, E.; Kamiński, K.; Paluch, M. Variation in the Molecular Dynamics of DGEBA Confined within AAO Templates above and below the Glass-Transition Temperature. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (49), 28033–28044.
- (58) Yu, H. B.; Tylinki, M.; Giuseppe-Elie, A.; Ediger, M. D.; Richert, R. Suppression of  $\beta$  Relaxation in Vapor-Deposited Ultrastable Glasses. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115* (18), 185501.
- (59) Havriliak, S.; Negami, S. A Complex Plane Representation of Dielectric and Mechanical Relaxation Processes in Some Polymers. *Polymer* **1967**, *8* (C), 161–210.
- (60) Kremer, F.; Schönhalz, A.; Vukov, A. A.; Prokhorov, A. S.; Kremer, F.; Schönhalz, A. *Broadband Dielectric Spectroscopy*; Kremer, F., Schönhalz, A., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, 2003; Vol. 46.
- (61) Vogel, H. The Law of the Relation between the Viscosity of Liquids and the Temperature. *Phys. Zeitschrift* **1921**, *22*, 645–646.
- (62) Fulcher, G. S. Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **1925**, *8*, 339–355.
- (63) Tammann, G.; Heise, W. Die Abhängigkeit Der Viskosität von Der Temperatur Bei Unterfühlten Flüssigkeiten. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1926**, *156* (1), 245–257.
- (64) Wübberhorst, M.; Simoni, N.; Napolitano, S. Deviations from Bulk Glass Transition Dynamics of Small Molecule Glass Formers: Some Scenarios in Relation to the Dimensionality of the Confining Geometry. In *Dynamics in Geometrical Confinement, Advances in Dielectrics* **2014**, 247–277.
- (65) Brás, A. R.; Fonseca, I. M.; Dionísio, M.; Schönhalz, A.; Affouard, F.; Correia, N. T. Influence of Nanoscale Confinement on the Molecular Mobility of Ibuprofen. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (25), 13857–13868.
- (66) Wagner, H.; Richert, R. Dielectric Relaxation of the Electric Field in Poly(Vinyl Acetate): A Time Domain Study in the Range 10<sup>-3</sup>–10<sup>6</sup> S. *Polymer* **1997**, *38* (2), 255–261.
- (67) Arndt, M.; Stannarius, R.; Gorbatschow, W.; Kremer, F. Dielectric Investigations of the Dynamic Glass Transition in Nanopores. *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **1996**, *54* (5), 5377–5390.
- (68) Stannarius, R.; Kremer, F.; Arndt, M. Dynamic Exchange Effects in Broadband Dielectric Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75* (25), 4698–4701.
- (69) Adrjanowicz, K.; Kamiński, K.; Koperwas, K.; Paluch, M. Negative Pressure Verification of the Isochorically Confined Liquid in Nanopores. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115* (26), 265702.
- (70) Adrjanowicz, K.; Paluch, M. Discharge of the Nanopore Confinement Effect on the Glass Transition Dynamics via Viscous Flow. *Phys. Rev. Lett.* **2019**, *122* (17), 176101.
- (71) Politidis, C.; Alexandris, S.; Sakellariou, G.; Steinhart, M.; Floudas, G. Dynamics of Entangled Cis-1,4-Polyisoprene Confined to Nanoporous Alumina. *Macromolecules* **2019**, *52*, 4185–4195.
- (72) Li, L.; Zhou, D.; Huang, D.; Xue, G. Double Glass Transition Temperatures of Poly(Methyl Methacrylate) Confined in Alumina Nanotube Templates. *Macromolecules* **2014**, *47* (1), 297–303.
- (73) Yan, X.; Streck, C.; Richert, R. Structural Relaxation of Glass-Formers Confined to Sol-Gel-Type Porous Glasses. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **1996**, *100* (9), 1392–1395.



- (74) Richert, R.; Yang, M. Surface Induced Glass Transition in a Confined Molecular Liquid. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (4), 895–898.
- (75) Pisto, P.; Dainouki-Diamanti, D.; Apekis, L.; Christodoulides, C. The Glass Transition in Confined Liquids. *J. Phys.: Condens. Matter* **1994**, *6* (21), L325–L328.
- (76) Kremer, F.; Husse, A.; Amdt, M.; Behrens, P.; Schwieger, W. How Many Molecules Form a Liquid? *J. Phys.: Condens. Matter* **1999**, *11* (10A), A175–A188.
- (77) Mel'nichenko, Y. B.; Schüller, J.; Richert, R.; Ewen, B.; Loong, C.-K. Dynamics of Hydrogen-bonded Liquids Confined to Mesopores: A Dielectric and Neutron Spectroscopy Study. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103* (6), 2016–2024.
- (78) Williams, G.; Watts, D. C. Non-Symmetrical Dielectric Relaxation Behaviour Arising from a Simple Empirical Decay Function. *Trans. Faraday Soc.* **1970**, *66* (0), 80–85.
- (79) Kohlrausch, R. Theorie Des Elektrischen Rückstandes in Der Leidener Flasche. *Ann. Phys.* **1854**, *167* (1), 56–82.
- (80) Chandran, S.; Baschnagel, J.; Cangialosi, D.; Fukao, K.; Glynn, E.; Janssen, L. M. C.; Müller, M.; Muthukumar, M.; Steiner, U.; Xu, J.; et al. Processing Pathways Decide Polymer Properties at the Molecular Level. *Macromolecules* **2019**, *52* (19), 7146–7156.
- (81) Panagopoulou, A.; Napolitano, S. Irreversible Adsorption Governs the Equilibration of Thin Polymer Films. *Phys. Rev. Lett.* **2017**, *119* (9), 097801.
- (82) Perez-De-Eulate, N. G.; Sferazza, M.; Cangialosi, D.; Napolitano, S. Irreversible Adsorption Erases the Free Surface Effect on the T<sub>g</sub> of Supported Films of Poly(4-Tert-Butylstyrene). *ACS Macro Lett.* **2017**, *6* (4), 354–358.
- (83) Napolitano, S.; Wübberhöst, M. The Lifetime of the Deviations from Bulk Behaviour in Polymers Confined at the Nanoscale. *Nat. Commun.* **2011**, *2* (1), 260.
- (84) Napolitano, S.; Rotella, C.; Wübberhöst, M. Can Thickness and Interfacial Interactions Univocally Determine the Behavior of Polymers Confined at the Nanoscale? *ACS Macro Lett.* **2012**, *1* (10), 1189–1193.
- (85) Napolitano, S.; Sferazza, M. How Irreversible Adsorption Affects Interfacial Properties of Polymers. *Adv. Colloid Interface Sci.*; Elsevier B.V.: Amsterdam, 2017; pp 172–177.
- (86) Tarnacka, M.; Madejczyk, O.; Kaminski, K.; Paluch, M. Time and Temperature as Key Parameters Controlling Dynamics and Properties of Spatially Restricted Polymers. *Macromolecules* **2017**, *50* (13), 5188–5193.
- (87) Munnier, X.; Cangialosi, D. Thermodynamic Ultra-stability of a Polymer Glass Confined at the Micrometer Length Scale. *Phys. Rev. Lett.* **2018**, *121* (13), 137801.
- (88) Cangialosi, D.; Alegria, A.; Colmenero, J. Effect of Nanostructure on the Thermal Glass Transition and Physical Aging in Polymer Materials. *Prog. Polym. Sci.* **2016**, *54–55*, 128–147.
- (89) Priestley, R. D.; Cangialosi, D.; Napolitano, S. On the Equivalence between the Thermodynamic and Dynamic Measurements of the Glass Transition in Confined Polymers. *J. Non-Cryst. Solids* **2015**, *407*, 288–295.
- (90) Sentker, K.; Yildirim, A.; Lippmann, M.; Zantop, A. W.; Bertram, F.; Hofmann, T.; Seeck, O. H.; Kityk, A. V.; Mazza, M. G.; Schönhals, A.; et al. Self-Assembly of Liquid Crystals in Nanoporous Solids for Adaptive Photonic Metamaterials. *Nanoscale* **2019**, *11* (48), 23304–23317.
- (91) Steinrück, H.-G.; Magerl, A.; Deutsch, M.; Ocko, B. M. Pseudorotational Epitaxy of Self-Assembled Octadecyltrichlorosilane Monolayers on Sapphire (0001). *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *113* (15), 156101.
- (92) Khassanov, A.; Steinrück, H.-G.; Schmalix, T.; Magerl, A.; Halik, M. Structural Investigations of Self-Assembled Monolayers for Organic Electronics: Results from X-Ray Reflectivity. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (7), 1901–1908.
- (93) Sentker, K.; Zantop, A. W.; Lippmann, M.; Hofmann, T.; Seeck, O. H.; Kityk, A. V.; Yildirim, A.; Schönhals, A.; Mazza, M. G.; Huber, P. Quantized Self-Assembly of Discotic Rings in a Liquid Crystal Confined in Nanopores. *Phys. Rev. Lett.* **2018**, *120* (6), 067801.
- (94) Klauk, H.; Zschieschang, U.; Pfaffm, J.; Halik, M. Ultralow-Power Organic Complementary Circuits. *Nature* **2007**, *445* (7129), 745–748.



## Effect of the Surface Polarity, Through Employing Nonpolar Spacer Groups, on the Glass-Transition Dynamics of Poly(phenyl methylsiloxane) Confined in Alumina Nanopores

Roksana Winkler,\* Wenkang Tu, Mateusz Dulski, Lukasz Laskowski, and Karolina Adrjanowicz\*

Cite This: *Macromolecules* 2021, 54, 10951–10968

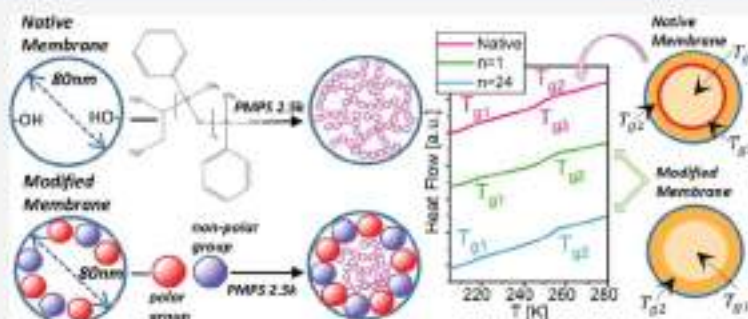
Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information



**ABSTRACT:** Broadband dielectric spectroscopy and differential scanning calorimetry were used to study the effect of changes in the surface conditions on the segmental dynamics of poly(phenylmethylsiloxane) confined in alumina nanopores. Functionalization was done using highly polar propyl phosphoric units separated by the assumed concentration of triethoxysilane groups (from  $N = 0$  to  $N = 24$ ). By adjusting the proportion between polar units and nonpolar spacers, it was possible to control the surface polarity. Modification of the surface conditions does not inhibit the formation of the adsorbed layer, as revealed by the presence of two  $T_g$ 's in calorimetric results. However, changes in the surface polarity will prevent the growth of the additional interlayer in between the core volume and the interfacial layer. Finally, we also found that the changes in the surface polarity affect the equilibration kinetics and can be used to control the time scale of the structural recovery toward the equilibrium state.

### INTRODUCTION

Understanding polymers' behavior at the nanoscale level is a subject of continuous research due to the numerous applications of polymer materials in microelectronic devices, solar cells, smart coatings, nanocomposites, and many others.<sup>1–3</sup> The interest in nanoscale phenomena is because when the size available for the polymer chain mobility approaches that of finite length, its dynamic and static properties can drastically change compared to what we usually term a "bulk". In turn, confinement is a unique state when the intrinsic properties of the polymer material depend on the sample thickness or imposed geometrical constraints.

In nanoscale confinement, a material's characteristic properties are dominated by the finite size effect and interactions with the interfaces or confining surfaces.<sup>4–11</sup> In thin polymer films supported by a solid substrate, the finite size effect affects the relaxation dynamics, the glass-transition temperature, the physical aging behavior of the glassy polymer, or the chain conformation.<sup>12–18</sup> Likewise, by infiltrating the polymer sample inside cylindrical nanopores, its static and dynamic properties may also change. For example, when lowering the

pore size, the glass-transition temperature can decrease or remain unchanged compared to the bulk value.<sup>9,10,17–19</sup> In addition, the  $\alpha$ -relaxation process, associated with segmental mobility, broadens and its strength decreases.<sup>4–6</sup>

On the other side, the surface effects also have an enormous impact on the polymer's dynamics.<sup>9,21–28</sup> Strong attractive interactions can lead to the adsorption of the polymer segments on the surface by forming hydrogen bonds. This produces a gradient in dynamics across the film or nanopores, resulting in more than one glass-transition event in a confined geometry. The fraction of the polymer chains anchored to the solid substrate has reduced mobility compared to the bulk polymer. Conversely, those located away from the supported surfaces are weakly or entirely not affected by confinement.

Received: October 14, 2021  
 Revised: October 26, 2021  
 Published: November 29, 2021





Strong interactions at the polymer–substrate interface results also in the local density distribution that vanishes when moving away from the confining surface. In turn, at the free surface, the polymer chains reveal enhanced mobility orders of magnitude faster than the bulk dynamics.

It is often claimed that glass-transition dynamics in the confined state is the outcome of the counterbalance between finite size and surface effects.<sup>6,21,29,30</sup> In addition, in some cases, with the reduction of the thickness, the influence of the finite size effect can be overpowered by the substrate interaction. For this reason, understanding how the surface conditions affect the behavior of polymers and glass-forming systems at the nanoscale is an active research topic.<sup>9,20,22,31–35</sup>

However, the picture of the nanoscale-confinement phenomena seen only as the interplay between the finite size and surface effects is not complete. In recent years, the growing number of experimental evidence points out that the soft matter confined at the nanoscale level is trapped in an out-of-equilibrium state. In such conditions, it can reside for a very long time.<sup>34</sup> The effects seen in confined geometry depend on the thermal history or the processing conditions.<sup>35–40</sup> When provided enough time, confined material can reach the equilibrium configuration and therefore reduce or even eliminate some of the striking features seen only in constrained geometry.<sup>28,34–36,41–43</sup> In thin films, upon prolonged annealing, the conformation of the polymer chains located close to the substrate is changing due to increased irreversible adsorption.<sup>42,43–48</sup> Prolonged annealing can slow down initially faster dynamics as observed in thin films of poly(methylmethacrylate) and poly(vinyl acetate).<sup>42</sup> Plus, it can restore some of the bulk sample's properties, such as  $T_g$  and dielectric strength.<sup>41,43–48</sup> Likewise, in nanopore confinement, one can observe out-of-equilibrium phenomena.<sup>16–29</sup> One of them is the ability to recover by the system some of the bulk properties, such as the temperature evolution of the  $\alpha$ -relaxation time.<sup>35,36</sup> Upon annealing, the polymer chain packing density changes and slows down the segmental dynamics.<sup>35,36</sup>

One of the strategies that can be used to alter the surface effects originating from the interaction of the polymer with the pore walls is the chemical substitution of the surface-anchored hydroxyl groups by various organosilanes. Numerous experimental studies demonstrate that the change in the surface chemistry due to silanization affects the structure of the interfacial and core layers,<sup>22</sup> the glass-transition temperature,<sup>20</sup> and increases the hydrophobicity of the surface.<sup>9,21,23,31,33</sup> Moreover, due to silanization, the effect of confinement may be partially or completely removed,<sup>33,49–51</sup> or either become more pronounced when the pore diameter is reduced accordingly.<sup>50,51</sup> The efficiency of the silanization procedure depends on the silanizing agent that is used. For example, alkylsilanes are more effective in changing the glass-transition behavior as compared to fluorosilanes.<sup>50</sup> However, the surface modification strategies do not involve only silanization; there are other methods, for example, the use of ODP (octadecylphosphonic acid), which may affect the crystallization and local dynamics of nanopore-confined poly( $\epsilon$ -caprolactone),<sup>52</sup> as well as control the phase behavior of liquid-crystalline materials.<sup>53</sup> Apart from that an atomic-layer-deposition technique can be utilized to fine-tune the surface properties of the confined nanomaterials.<sup>31</sup>

Depending on the silanization procedure, which is used to modify the surface of the nanopores, the formation of the

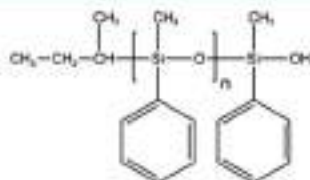
adsorbed layer, as well as the segmental mobility, might be quite different. This we have demonstrated recently for poly(phenylmethylsiloxane) confined in alumina membranes with surface modification using two different silanization agents, chlorotrimethylsilane (CITMS) and (3-aminopropyl)-trimethoxysilane (APTMS).<sup>23</sup> CITMS was responsible for replacing the native hydroxyl groups with trimethylsilane units, while APTMS provides aminopropylsilane species at the pore surface. Such a distinct change turned out to have a significant impact on the temperature evolution of the segmental relaxation time and the breadth of the relaxation function. Nevertheless, both silanization agents do not inhibit the formation of the interfacial layer, as the two glass-transition events were still detected on DSC thermograms of the confined polymer.

When it comes to aluminum oxide surfaces, silanization is less effective in creating homogeneous nonpolar (hydrophobic) surfaces than in the case of hydroxylated silica surfaces. In turn, the use of phosphonic acid on alumina surfaces gives more ordered self-assembled monolayers.<sup>53</sup> For this reason, in this work, we have modified the surface of cylindrical alumina nanopores using highly polar phosphonic acid units that were separated using the assumed concentration of nonpolar spacer units. The pore diameter remains fixed, 80 nm. The use of spacer groups allowed for the compatible distribution of the polar functional units.<sup>54</sup> Because the spacer units were nonpolar, adjusting the proportions between the polar functional units and nonpolar spacers has enabled us to precisely control the polarity of the surface. With the use of such functionalized alumina nanopores, we have aimed to investigate the segmental dynamics of the studied polymer, poly(phenylmethylsiloxane), denoted PMPS 2.5k. The choice of the tested material was as followed. At first, from the previous study, we know that the glass-transition dynamics of PMPS 2.5k is very sensitive to small frustration in density, and therefore also confinement effects. Second, by comparing with the previous results focused on CITMS- and APTMS-treated nanopores, we can evaluate the influence of the different strategies used to modify the chemistry of the pore walls on the glass-transition dynamics in a confined space. Introducing hydrophobic conditions at the surface turned out to affect various aspects of the confined polymer dynamics. This includes, for example, preventing the formation of the third molecular layer, "interlayer", located in between the adsorbed layer and core volume. Functionalization of the pore surface with the alternate use of polar/nonpolar units also affects the equilibration kinetics and can be used to tune the time scale of the structural recovery. Surprisingly, irrespective of the surface conditions or thermal treatment protocol, we were still able to detect two glass-transition events in calorimetric response of the confined polymer. They are typically attributed to chain mobility close to the pore walls and center of the pores. The values of both  $T_g$ 's shift slightly toward higher temperatures with increasing the surface polarity and after annealing. Nevertheless, they are still present. Results of the dielectric relaxation and differential scanning calorimetry (DSC) studies demonstrate that taming the surface conditions could help to get a better understanding and control over the behavior of confined polymer materials in nonequilibrium states.

## EXPERIMENTAL SECTION

**Materials.** The tested polymer is poly(phenylmethylsiloxane) labeled in the text PMPS 2.5k, with  $M_n = 1\ 800$ , and polydispersity

index (PDI) = 1.40. We show the chemical structure of PMPS in Figure 1. The sample was purchased from Polymer Source Inc.



**Figure 1.** Chemical structure of poly(phenylmethylsiloxane) used in this study.

(Canada) as a clear, viscous, transparent liquid and used without further purification. The glass-transition temperature of bulk PMPS 2.5k determined from the dielectric spectroscopy (DS) measurements is  $T_g = 230$  K ( $T_g = T$  at which  $\tau_a = 1$  s), while that from the DSC, we get  $T_g = 230.3$  K.<sup>28,30</sup> Numerous studies report the  $T_g$  value for bulk PMPS to increase with the molecular weight.<sup>34–37</sup> For  $M_w = 2$  200 and PDI 1.28, Alexandris et al. obtained  $T_g = 229$  K (DS) and  $T_g = 228$  K (DSC).<sup>34</sup>

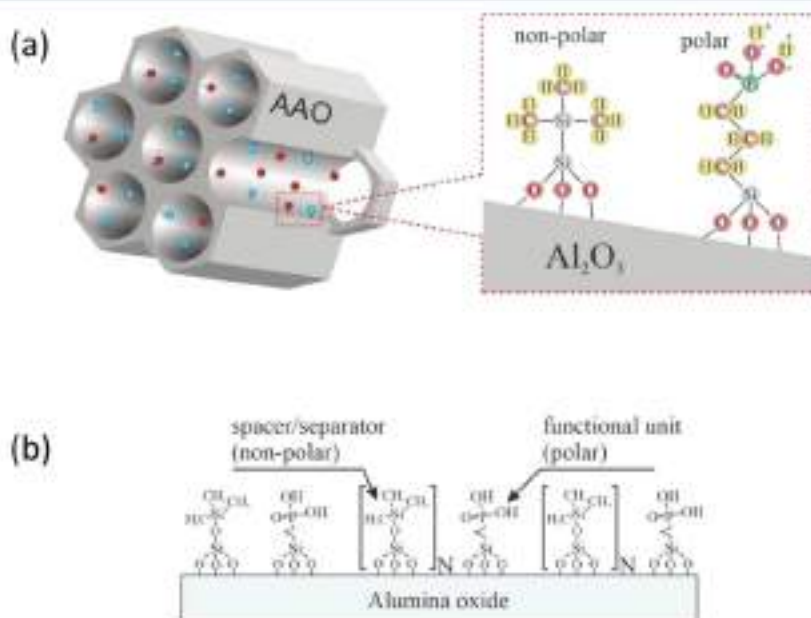
**AAO Templates and Method of Infiltration.** *Native AAO Nanopores.* We have used commercially available anodized aluminum oxide membranes (pore diameter of  $80 \pm 6$  nm, pore depth  $100 \pm 1$   $\mu$ m) purchased from InRedox. The membranes are composed of uniform hexagonal pore arrays aligned perpendicular to the surface of the material and penetrating its entire thickness. The pore channels are aligned parallel to each other. The diameter of the alumina membrane is  $13 \pm 0.2$  mm. The porosity of anodized alumina oxide (AAO) membranes is 13%. Before filling, AAO membranes were dried at 433 K in a vacuum oven for 24 h to remove any volatile impurities from the nanochannels. In the next step, PMPS was placed on the top of the AAO membranes, and then the entire system was kept at  $T = 313$  K under vacuum for 2 weeks. This allows the liquid to flow inside the nanopores by capillary forces. The membranes were weighed before and after infiltration. We have assumed that the filling

is completed once the mass of the membrane ceases to increase with time. Then, the surface of the membranes was dried using delicate dust-free tissues. Typically, the polymer mass inside 80 nm AAO membranes varies within 2.1–2.5 mg.

**Chemical Modification of the Pore Surface.** For pore surface modification, we have used AAO membranes (InRedox) characterized by the same parameters as described above. We have prepared the functionalized porous AAO matrices containing highly polar propyl phosphonic acid units with an assumed concentration at the surface. The use of spacer groups allowed to tune the distribution of the polar functional units.<sup>31</sup> Taking into consideration that the spacer units are nonpolar, we can control the polarity of the surface by adjusting the proportions between the polar functional units and nonpolar spacers. The visual presentation of the material and the idea of using spacer units can be seen in Figure 2.

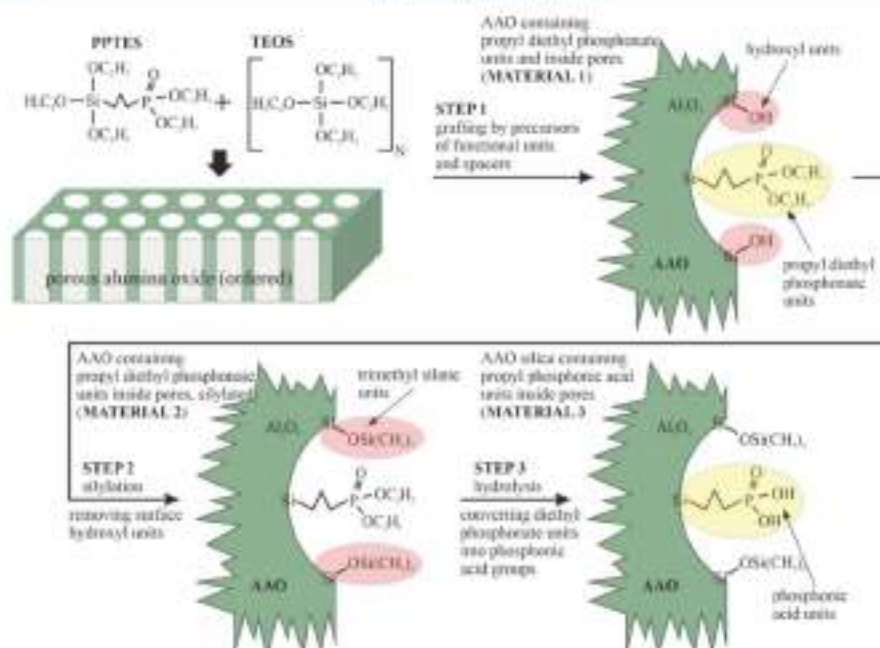
We have prepared a few samples for the investigation, containing various proportions between the polar and nonpolar units, so the various polarity of the surface. We assumed that these would be the representative samples, containing 0, 1, 3, 6, 12, and 24 nonpolar spacers per single polar phosphonic acid unit. Samples were named AAO-PO(OH)<sub>2</sub>-NX, where X denoted the number of spacers per individual polar unit. Functionalization of the AAO matrices was carried out under an argon atmosphere using a vacuum line. Solvents were dried out and distilled just before the use. Reagents with the highest available purity were used for reactions. Chlorotrimethylsilane (CTMS), bromotrimethylsilane (BrTMS), and tetraethylorthosilicate (TEOS) were purchased from Sigma-Aldrich and used as supplied. Phosphonatepropyltriethoxysilane, hereafter called PPTES, was purchased from Syntal Chemicals. The schematic presentation of the functionalization procedure can be seen in Figure 3.

Before the functionalization process, we have dried AAO matrices under vacuum at a temperature of 150 °C for 24 h to remove any excess water from the pores. Such prepared matrices underwent the procedure of grafting by precursors of the polar functional units and precursors of the nonpolar spacer units (STEP 1). Here, we have defined the assumed surface polarity but setting the molar proportions between dopants: TEOS and PPTES. To do this, measured amounts

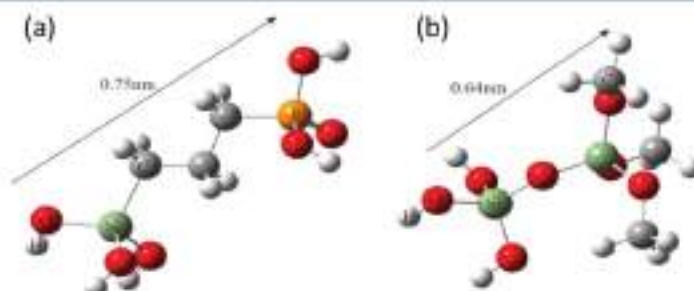


**Figure 2.** Visualization of the AAO templates (a) and concept of tuning surface polarity using nonpolar spacer units. (b) Number of N determines the molar proportion between polar (phosphonic acid) and nonpolar (trimethylsilyl) units and the total polarity of the surface.





**Figure 3.** Visualization of the functionalization procedure for porous alumina oxide matrices using phosphonic acid units separated by trimethyl silane.



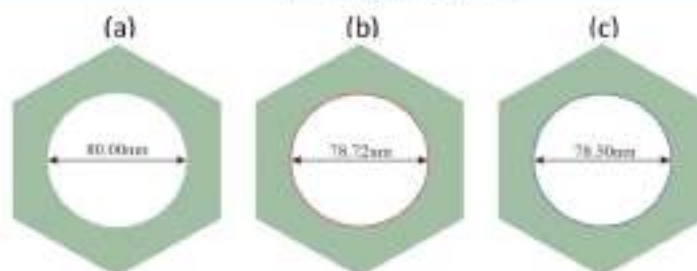
**Figure 4.** Geometrically optimized models of the functional units  $((-O)-Si-(CH_2)_3-PO(OH)_2)-(a)$  and spacer groups  $((-O)-Si-O-Si(O-CH_3)_3)-(b)$  with the diagonal line which marks the total lengths.

of TEOS and PPTES were mixed in toluene (4% solution) for 2 h under argon. We have prepared five solutions, which contained various concentrations of the TEOS and PPTES: 0:1 (total functionalization, with no spacers), 1:1; 3:1; 6:1; 12:1, and 24:1 (final samples: AAO- $PO(OH)_2$ -N0, AAO- $PO(OH)_2$ -N1, AAO- $PO(OH)_2$ -N3, AAO- $PO(OH)_2$ -N6, AAO- $PO(OH)_2$ -N12, and AAO- $PO(OH)_2$ -N24). Completely dried AAO matrices were inserted into open teflon par-autoclaves, and the grafting solutions were immediately poured. Samples were degassed under a vacuum to ensure the total filling of the pores by the solution. Next, autoclaves were closed and kept untouched for 24 h at a temperature of 80 °C. After this time, the samples were rinsed with toluene, immersed in the pure toluene again, and put into an ultrasonic bath for 1 h to remove any excess of the doping solution and avoid its polymerization. We have repeated the procedure twice for toluene and once for dichloromethane. Afterward, the samples were dried in a vacuum overnight inside open teflon autoclaves, ready for the subsequent processing. The obtained AAO matrices contain esters of phosphonic acid and surface hydroxyl units in assumed proportions. In STEP 2, hydroxyl units were transferred into nonpolar triethoxy units by silylation. This was achieved by treating the pre-functionalized AAO

matrices with a solution of chlorotrimethylsilane in toluene (2% of volume). The procedure was the same as in the previous step. Also, here we have carried out the reaction in closed teflon-par autoclaves at a temperature of 80 °C for 24 h. We have washed the samples in the same way as previously. We have applied a selective two-step process to hydrolyze (STEP 3) the phosphonic acid diethyl ester groups into phosphonic acid. This was done by treating the samples with a solution of bromotrimethylsilane in toluene (4% of volume) in the same way as in the previous steps. After washing and drying samples, they were immersed in a mixture of methanol and deionized water (1:1 of volume) to complete the conversion. The resulting samples containing phosphonic acid units separated by triethoxysilane groups in assumed proportions were dried under vacuum and stored in a protective atmosphere of argon. The detailed characterization of the modified alumina surfaces and verification of each synthesis step can be found in the Supporting Information.

## METHODS

**Water Contact Angle.** In order to characterize the surface properties of the modified alumina substrates, we have measured the water contact angle (WCA) using a drop shape analysis instrument



**Figure 5.** Visualization of the influence of functionalization on the narrowing of the pore channels with a diameter of 80 nm. The borderline cases were considered: nonfunctionalized AAO matrix (a) AAO matrix functionalized exclusively with spacer units (spacer units layer was red marked—(b)) and AAO matrix functionalized exclusively with functional units (functional units layer was blue marked—(c)).

(JC2000D contact angle tester) under ambient humidity and temperature. We have applied the sessile drop technique for the measurement of static contact angle. We have used 5  $\mu\text{L}$  of deionized water in each drop. The contact angle was measured immediately after dropping  $\text{H}_2\text{O}$ . For all samples, we have checked the variation in the contact angle with time by taking an additional measurement after 30 s from the dropping. There was no significant difference in the case of the reference material (pure, unfunctionalized AAO matrix). For functionalized alumina, the contact angle was constant in time.

**Geometry of the Nanopores.** To check the geometry of the functional units and spacer groups, we have prepared their numerical models and optimized them geometrically. Theoretical calculations were carried out in the gas phase using the density functional theory calculations<sup>61</sup> available in the Gaussian 09 software package.<sup>62</sup> The geometry of the modeled molecules was first optimized using the Becke's hybrid exchange and correlated three-parameter<sup>63</sup> with the Lee–Yang–Parr correlation functional (B3LYP),<sup>64</sup> and the split-valence basis sets 3-21G. Next, the optimized structures were used as input files for further optimization and the vibrational harmonic calculations using the MOLPRO Basis Query def-TZVP,<sup>65</sup> as a reasonably accurate basis set within a reasonable computational time. As a result of the geometry optimization, we had obtained a few conformers for each molecule. The final configurations of the models were selected based on the conformational analysis. Conformers with the lowest energy had been chosen as the correct ones.

The numerical simulations allow for the estimation of the lengths of the functional and spacer units, thus estimating their impact on the pores' volume. The structures of the optimized molecules, and their sizes are shown in Figure 4. As can be seen, the lengths of the spacer units and functional groups are significantly lower than the diameter of the pores (80 nm). Thus, in our opinion, their impact on the pores' volume can be negligible.

The channel interior is covered with functional units and separator groups with variable proportions. One can consider some narrowing of the diameter of the pores as a result of such functionalization. The approximated length of the functional unit is 0.75 nm, while the spacer group has 0.64 nm (see: Figure 4). Considering that the diameter of the pores is 80 nm, the narrowing resulting from the functionalization is negligible. Moreover, the difference in the diameter of the functional and spacer units is only 0.11 nm, and the influence of the proportions between the spacers and functionalities cannot be seen practically. Figure 5 visualizes this situation. As can be seen, the narrowing of the pores is much lower than the error in measuring the pore sizes after the synthesis of the AAO matrix and the variation in the diameter of the channels. Likewise, the radius of gyration for the studied polymer (PMPS of  $M_n = 1800$ ) is less than 1.5 nm ( $\sim 1.43$  nm), meaning that it is much smaller than the diameter of the considered nanopores (80 nm). Therefore,  $2R_g/D$  is 0.0356.<sup>66</sup>

**Dielectric Spectroscopy.** DS measurements for bulk and nanopore-confined PMPS were made with a Novocontrol Alpha frequency analyzer. For the bulk sample, we have used standard plate–plate electrodes of 20 mm in diameter separated by a 50  $\mu\text{m}$

teflon spacer. Native and surface-modified alumina nanopores filled with the investigated polymer were placed between two round electrodes with a diameter of 10 mm. Bulk and nanopore-confined samples were measured as a function of temperature in the frequency range from  $10^{-2}$  to  $10^4$  Hz. The temperature was controlled with stability better than 0.1 K by a quatro system. The complex dielectric permittivity  $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ , where  $\epsilon'$  is the real and  $\epsilon''$  is the imaginary part, were collected on (i) slow cooling with 0.2 K/min from 293 to 219 K and (a) slow heating from 219 to 293 K with 0.2 K/min followed by fast quench (10 K/min). The time-dependent measurements were also carried out using a Novocontrol Alpha analyzer for up to 20 h at different temperatures. Thermal protocol for such experiments involved quenches from the room temperature to an intermediate temperature or either directly to a selected annealing temperature.

Because the nanopore-confined material reveals strongly non-equilibrium behavior, the polymer samples have experienced exactly the same thermal treatment and time-interval protocols. The dielectric measurements were performed immediately after weighting and cleaning the surface of the nanoporous templates. Recently, Tu and co-workers have dwelled on that subject more carefully and demonstrate that the intensity of the dielectric loss curve for *cis*-1,4-polyisoprenes in AAO templates changes after complete imbibition. Interestingly, it can even completely reverse the trend due to increasing adsorption. As a result, the dielectric loss curves start to decrease in intensity with time.<sup>67,68</sup>

**Analysis of the Dielectric Permittivity for the Polymer Confined in Alumina Nanopores.** Herein, it should be noted that the nanopore-confined system under consideration is an inhomogeneous dielectric that includes the tested polymer located inside the alumina matrix. Because the electric field runs along the nanopore channels, the entire heterogeneous dielectric response problem can be modeled using the equivalent circuit composed of the two capacitors connected in parallel. In such a case, the dielectric permittivity of a composite material (the raw data that we measure using an impedance analyzer) is the sum of the dielectric permittivity of the individual components—confined polymer and alumina matrix—weighted by the respective volume fractions<sup>69</sup>

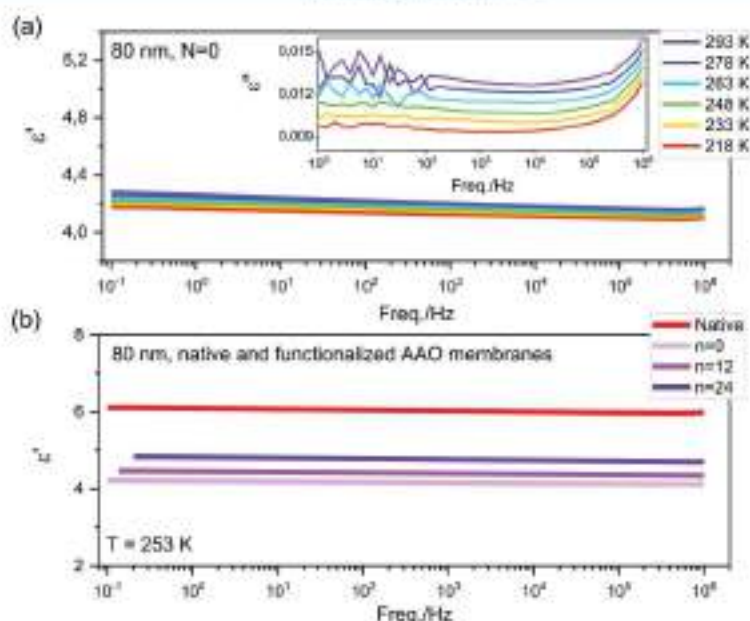
$$\epsilon_{\text{composite}} = \epsilon_{\text{polymer}}\varphi + (1 - \varphi)\epsilon_{\text{AAO}} \quad (1)$$

where  $\varphi$  is the porosity of the alumina membrane,  $\epsilon_{\text{AAO}}$  is the dielectric permittivity of the alumina membrane, and  $\epsilon_{\text{polymer}}$  is the dielectric permittivity of the confined polymer. Thus, for the real and imaginary parts, we get

$$\begin{aligned} \epsilon'_{\text{polymer}} &= \frac{\epsilon'_{\text{composite}} - \epsilon_{\text{AAO}}(1 - \varphi)}{\varphi} \\ \epsilon''_{\text{polymer}} &= \epsilon''_{\text{composite}}/\varphi \end{aligned} \quad (2)$$

To characterize the dielectric permittivity of the matrix, we have measured the dielectric signal of the empty AAO membranes. The data presented in Figure 6a show that the values of  $\epsilon'$  are almost





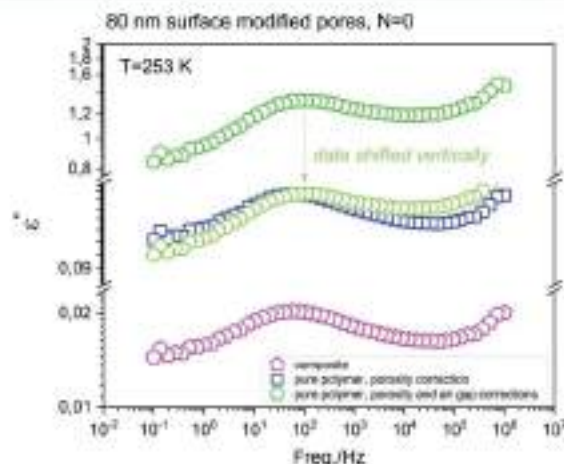
**Figure 6.** (a) Real and imaginary (inset) parts of the complex dielectric permittivity for the empty (air-filled) functionalized AAO membrane with  $N = 0$  recorded on cooling from 293 to 218 K. The diameter of the nanopores is 80 nm. (b) Real part of the complex dielectric permittivity for the empty (air-filled) AAO membranes with pristine and chemically modified surface of the pore walls (from  $N = 0$  to  $N = 24$ ) as measured at 253 K.

temperature-independent for the functionalized alumina templates with  $N = 0$  and can be considered loss-free (inset). In addition to that, native and modified AAO membranes with a pore diameter of 80 nm show frequency invariance of  $\epsilon'$ , as demonstrated in Figure 6b. The differences in the nature of the surface chemistry at the pore walls are reflected in the values of  $\epsilon'$ . For native nanopores—rich with OH groups at the surface—the dielectric response of the empty membrane is higher compared to phosphonic acid-functionalized nanopores. Because empty membranes are filled with air ( $\epsilon'_{\text{air}} = 1$ ), finding the permittivity of the bare alumina matrix,  $\epsilon'_{\text{AAO}}$  will also employ eq 2. The porosity of AAO membranes with 80 nm pore sizes is 13%, which makes  $\phi = 0.13$ . In the next step, the correction of the dielectric data for PMPS 2.5k confined in such nanoporous templates was carried out accordingly with eq 2.

Figure 7 compares the pure polymer contribution with that of the polymer–matrix composite material. The representative dielectric loss curve for the tested polymer confined in native alumina nanopores is shifted toward higher values of  $\epsilon''$ , as it depends only on the porosity of the membrane. The position of the maximum and the breadth of the  $\alpha$ -loss peak remains the same. This is in line with the work by Alexandris and co-workers (see the Supporting Information therein), who also demonstrated that the only variable, which will be affected in such geometry is the absolute value of the dielectric permittivity.<sup>18</sup>

It should be noted that the scenario described above refers to the ideal situation when the nanopores are 100% filled with the investigated sample. However, in many cases, mainly due to high viscosity, the polymer imbibition within AAO nanopores is significantly impeded. In such a case, it is impossible to avoid air gaps inside the nanochannels, and additional corrections for some insulating blockage within the pore are needed. This can be done according to the procedure described in our recent paper.<sup>50</sup> If we assume that the nanopores are filled with PMPS 2.5k only up to 90%, we can also expect no shift of the  $\alpha$ -peak, and spectral broadening (see Figure 7, “pure polymer, porosity, and air gap corrections”).

**Differential Scanning Calorimetry.** Calorimetric measurements were carried out using a Mettler Toledo DSC apparatus equipped with a liquid nitrogen cooling accessory and an HSS8 ceramic sensor (heat flux sensor with 120 thermocouples). Temperature and



**Figure 7.** Dielectric loss spectrum for PMPS 2.5k embedded within AAO nanopores of 80 nm size with surface modified by phosphonic acid ( $N = 0$ ), labeled as “composite”. Data were recorded on subsequent cooling from 293 to 219 K with 0.3 K/min. The open blue squares are obtained by correcting the composite data by the porosity contribution (pure polymer and porosity correction). The green open circles are brought by including the correction for incomplete filling of the nanochannels with the polymer (up to 10%). All curves refer to 253 K.

enthalpy calibrations were performed by using indium and zinc standards. Crucibles with the prepared samples (bulk or either crushed alumina membranes containing confined PMPS) were sealed and cooled down to 183 K with the rate of either 0.5, 5, or 10 K/min inside a DSC apparatus. Then, DSC thermograms were recorded on heating with a rate of 10 K/min in the temperature range from 183 to 313 K.  $T_g$  values were determined from heat flow data as the point



corresponding to the midpoint inflection of the extrapolated onset and end of the transition curve. The time-dependent measurements were also carried out using the same DSC system. Thermal protocol for such experiments involved:

1. Quench from  $T = 313$  to  $T = 235$  K.
2. Heating to  $T = 313$  K upon which the DSC thermograms were collected.
3. Cooling to  $T = 247$  K.
4. Waiting at 247 K for 10 h.

After annealing at 235 K, the sample was heated up to  $T = 313$  K. Upon that heating run, we have recorded the DSC thermogram for the confined material. After annealing at 247 K, the sample was cooled down again to  $T = 183$  K and then heated up while measuring heat flow changes continuously until it reaches  $T = 313$  K. The heating and cooling rates were kept constant, 10 K/min.

## RESULTS AND DISCUSSION

We start by demonstrating the difference in the surface properties after the functionalization of the alumina nanopores using highly polar propyl phosphoric acid units and the assumed number of nonpolar trimethoxysilane separators. All silanization steps were carefully described in the previous section. It should be noted that after such treatment, the surface properties of the alumina matrices are expected to change significantly. Therefore, the contact angle was measured. The literature data show that the pure AAO matrix shows hydrophilic properties.<sup>70,71</sup> In our results, the obtained value of the WCA for the native AAO nanopores is approximately 35°. This value decreases to 28° after 30 s after the dropping, possibly due to water getting inside the nanopores (see Figure 8). Interestingly, we have not observed

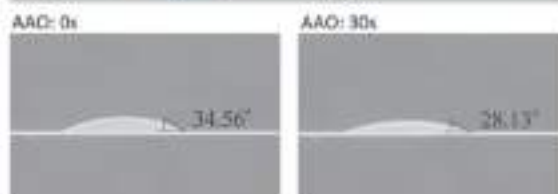


Figure 8. Results of contact-angle measurements for the reference sample: native AAO matrix.

this effect for functionalized samples. In this case, the contact angle remains unchanged in time. This proves that

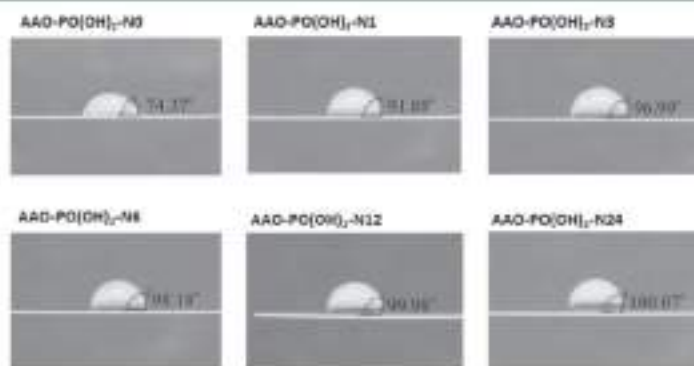


Figure 9. Results of contact-angle measurements for AAO nanoporous templates containing various concentrations of the polar phosphonic acid groups at the surface.

functionalization increases hydrophobicity in such a way that water is not able to penetrate pores in alumina oxide.

As we can see in Figure 9, most of the samples show a hydrophobic character (contact angle of above 90°), except for the sample of AAO-PO(OH)<sub>2</sub>-N0. However, this sample does not possess hydrophobic spacers but a relatively high concentration of dipolar phosphoric acid groups. The strongest hydrophobicity is observed for the sample AAO-PO(OH)<sub>2</sub>-N24, according to our assumptions. In this case, we have 24 nonpolar spacer units per single polar phosphonic acid group. This material has the lowest dipolar character of the surface. With lowering the number of spacers per polar functional unit, we also observe increasing hydrophobicity of the surface. For the samples of AAO-PO(OH)<sub>2</sub>-N12, AAO-PO(OH)<sub>2</sub>-N6, and AAO-PO(OH)<sub>2</sub>-N3, this increase is relatively low but constant. Much more significant changes are observed for the sample containing equimolar proportions of polar and nonpolar units [AAO-PO(OH)<sub>2</sub>-N1], and the aforementioned sample of AAO-PO(OH)<sub>2</sub>-N0. The dependency of the contact angle on the number of the spacer groups is shown in Figure 10. Based on these results, we conclude that

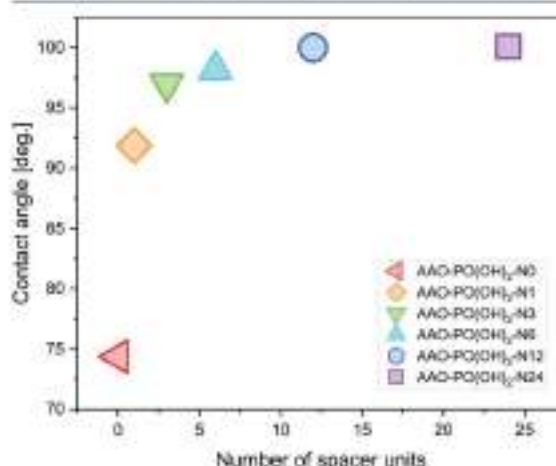
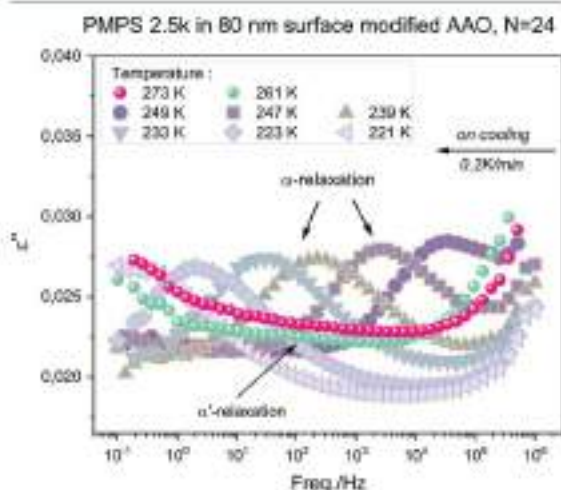


Figure 10. Dependency of the contact angle as a function of the number of the nonpolar spacer groups.

with increasing  $N$ , the alumina nanopore properties are more hydrophobic. In the Supporting Information, we also provide measurements of WCA for the functionalized nonporous flat alumina surfaces and demonstrate that this trend is very similar.

Experimental evidence demonstrates that the hydrophobic and hydrophilic properties of the confining surfaces might significantly influence the glass-transition dynamics.<sup>5,30,57,71</sup> Therefore, in the next step, we have investigated changes in the segmental dynamics of the confined polymer induced by changing the surface polarity. From the previous work,<sup>29,55</sup> we know that in the dielectric spectra of bulk PMPS 2.5k one can detect three relaxation processes of different molecular origins:  $\alpha'$ ,  $\alpha$ , and  $\beta$ -relaxations. The former one is identified as the sub-Rouse mode, the second one is due to segmental mobility, and the latter one represents more local motions, though it is strongly coupled to the structural relaxation.

Figure 11 presents the dielectric loss spectra for the studied polymer confined within 80 nm-functionalized AAO nano-



**Figure 11.** Dielectric loss spectra of PMPS 2.5k located in 80 nm AAO nanopores with functionalized pore walls ( $N = 24$ ) as measured at different temperatures. The spectra shown are for the polymer-matrix composite material and were collected upon cooling with a rate of 0.2 K/min. Collected dielectric loss spectra were parameterized using the Havriliak–Negami (HN) function given as shown in ref.<sup>71</sup>

pores measured at different temperatures, as indicated. In nanopore confinement, we found the two relaxation processes,  $\alpha'$  and  $\alpha$ . The slower one,  $\alpha'$ -relaxation, is very broad and hardly noticeable due to its low intensity. Interestingly, when confined in AAO nanopores, the secondary  $\beta$ -relaxation is no longer observed. A similar finding we also reported for PMPS with higher molecular weight—27.7k ( $M_w$ )—confined in native AAO nanopores.<sup>60</sup> The lack of the  $\beta$ -relaxation under confinement was also seen in vapor-deposited glasses and epoxy resins constrained in alumina nanopores.<sup>16,72</sup> Such an effect might originate from the density variation or interactions with the constraining surface, which influences the geometry or induces conformational changes. As a consequence, the dipole moment libration of the molecule is affected too.

$$\epsilon''(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{[1 + (i\omega\tau_{HN})^2]^2} + \frac{\sigma_0}{i\omega\epsilon_0} \quad (3)$$

where  $\epsilon_{\infty}$  is the high-frequency limit of the permittivity,  $\Delta\epsilon$  is the dielectric strength,  $a$  and  $b$  are the shape parameters,  $\sigma_0$  is the dc conductivity,  $\tau_{HN}$  denotes the relaxation time, and  $\omega$  is the angular frequency ( $\omega = 2\pi f$ ). Using HN fitting parameters, the maximum of loss peak frequency  $f_{max}$  can be calculated from the following relation<sup>74</sup>

$$f_{max} = \frac{1}{\tau_{HN}} \left[ \sin\left(\frac{a\pi}{2 + 2b}\right) \right]^{1/a} \left[ \sin\left(\frac{ab\pi}{2 + 2b}\right) \right]^{-1/a} \quad (4)$$

The analysis of the collected dielectric loss spectra for  $\alpha$ - and  $\alpha'$ -processes performed from the fitting procedure has included the superposition of 2 HN functions. Finally, the relaxation times were obtained by calculating  $\tau_{max} = 1/(2\pi f_{max})$ . Because the intensity of the  $\alpha'$ -peak in alumina nanopores is very low and the distribution of the relaxation time is very broad, the obtained  $\tau_{\alpha'}(T)$  dependences were eliminated from subsequent consideration. We have only focused on the segmental dynamics of the studied polymer embedded within nanoporous templates with native and functionalized pore surfaces.

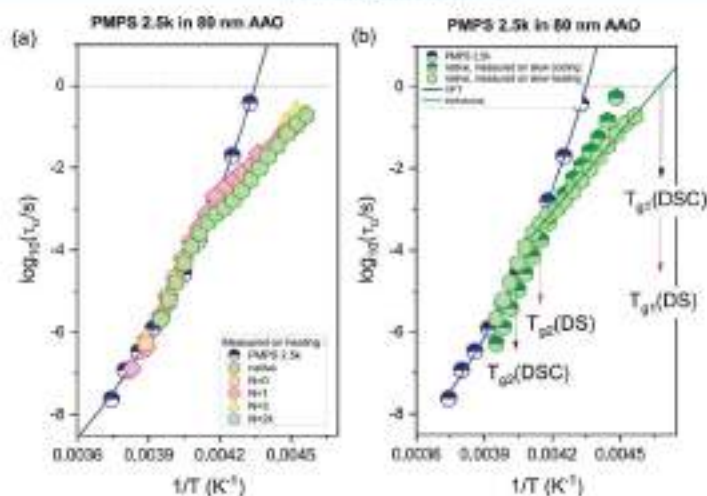
Figure 12a presents the temperature dependences of the  $\alpha$ -relaxation time for PMPS 2.5k in the bulk and confined within AAO nanopores. The results were obtained upon heating with 0.2 K/min followed by rapid cooling with 10 K/min from 293 to 219 K. The segmental process for the bulk polymer exhibits Vogel–Fulcher–Tammann (VFT) behavior, therefore, can be approximated using the succeeding equation<sup>73–77</sup>

$$\tau_{\alpha} = \tau_{\infty} \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (5)$$

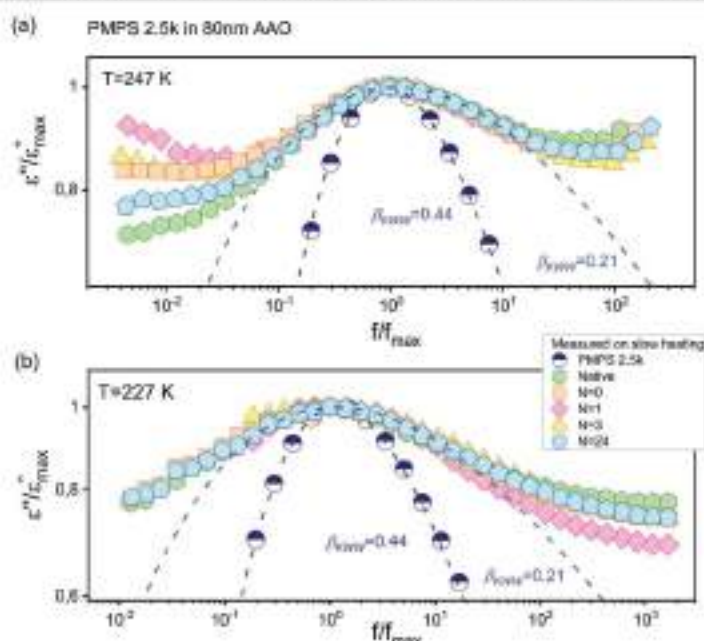
where  $\tau_{\infty}$  is the limiting relaxation time at very high temperatures,  $B$  is the activation parameter, while  $T_0$  is the “ideal” glass temperature, often termed as a Vogel temperature. The results show that the segmental relaxation in phosphonic acid-functionalized nanopores with a varying number of nonpolar spacer groups attached to the pore walls follows bulk behavior at higher temperatures. However, as the temperature is decreased, we can observe some deviation from the bulk VFT dependence. These results coincide with our previous work on PMPS 2.5k confined in 55 nm size native and silanized AAO templates<sup>29</sup> as well as numerous literature works reported for other glass-forming substances in confined geometry.<sup>17,40,78–81</sup> Faster dynamics in nanopores compared to the bulk sample can be related, for example, with frustration in the density,<sup>24,35,79</sup> dynamic exchange between the surface layer and free molecules,<sup>82</sup> approaching the length scale of cooperative dynamics,<sup>83</sup> or crossing a spinodal temperature.<sup>84</sup>

In the next step, we have examined the effect of the different thermal protocols on the  $\tau_{\alpha}(T)$  for the investigated polymer embedded within 80 nm treated and untreated AAO. In this case, the segmental relaxation times were measured upon (i) slow cooling from the room temperature with a rate of  $\sim 0.2$  K/min as well (ii) upon slow heating from the glassy state, which was followed by cooling with 10 K/min to low temperatures. The representative results for PMPS 2.5k in 80 nm native alumina pores are shown in Figure 12b. As can be seen, depending on the protocol  $\tau_{\alpha}(T)$  evolves in a slightly different way. This indicates that the segmental relaxation of the studied polymer is in an out-of-equilibrium state. Notably, the same effect was also seen in nanoporous templates with varying surface polarity. In the temperature region, where the





**Figure 12.** (a) Temperature dependence of the segmental relaxation times for PMPS 2.5k confined to 80 nm in diameter native and functionalized AAO nanopores with a varying number of nonpolar spacers per single polar phosphonic acid unit (from  $N = 0$  to  $N = 24$ ). The temperature dependence of the segmental relaxation time for the bulk polymer is shown as a reference. The data were measured on slow heating from lower temperatures; (b)  $\tau_{\alpha}(T)$  for the tested polymer located in native alumina nanopores measured by following two different thermal protocols. Data were obtained either on cooling from higher temperatures or on heating from lower temperatures (followed by quench). The blue line is the VFT fit, while the green line represents Arrhenius fit to data. The  $T_g$  values for DSC and DS are also shown for reference.



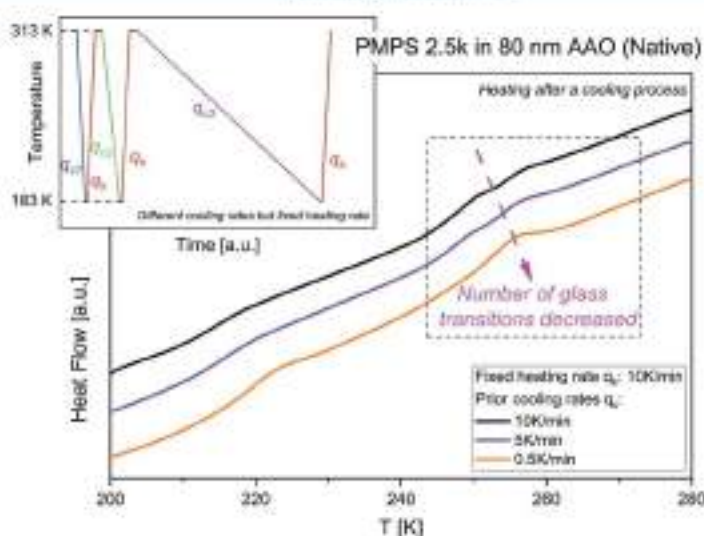
**Figure 13.** Comparison of the shape of the  $\alpha$ -relaxation for PMPS 2.5k confined to native and surface-modified AAO nanopores with 80 nm pore sizes as measured on slow heating from the glassy state at two different temperatures, that is, (a) above and (b) below a characteristic kink in the  $\tau_{\alpha}(T)$ . Bulk spectra are given as a reference.

obtained dependences do not follow the VFT behavior anymore, we have approximated the evolution of  $\tau_{\alpha}$  using an Arrhenius equation<sup>50</sup>

$$\log \tau = \tau_{\infty} \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (6)$$

where  $\Delta E$  is the activation energy and  $\tau_{\infty}$  is a pre-exponential factor.

At this point, it is worth noting that the temperature at which the  $\alpha$ -relaxation time starts to deviate from the bulk dependence (we labeled it in Figure 12b as  $T_{g2}$ ) is often related to vitrification of the interfacial layer, that is, the fraction of molecules with retarded mobility due to interactions with the



**Figure 14.** Standard DSC traces recorded for PMPS 2.5k located in 80 nm native AAO nanopores. The protocol of the measurement is shown in the inset. Samples were first cooled to 183 K and subsequently heated with a rate of 10 K/min.

pore walls.<sup>19</sup> Such a conclusion has been drawn by combining the results of the dielectric relaxation and calorimetric studies for some glass-forming systems confined in nanoporous alumina templates.<sup>61,78</sup> On the other hand, by extrapolating  $\tau_{\alpha}(T)$  recorded at lower temperatures to 1 s, the glass-transition temperature of the remaining polymer chains in the core volume can be estimated. From that we get,  $T_{g1}(DS) = 213.5$  K and  $T_{g2}(DS) = 241$  K. By comparing the obtained results with that extracted from the calorimetric studies (shown in the farther part of this paper), we found a very good agreement between  $T_{g1}(DS)$  and  $T_{g1}(DSC)$ , which reflect vitrification within the core volume. However, a marked discrepancy was observed at higher temperatures, where the interfacial layer is expected to vitrify. We suppose that this might be related to the enormous sensitivity of the PMPS segmental dynamics to density frustration, which can be induced, for example, by changing even very slightly the thermal protocol.

We conclude this part by noting that for untreated alumina nanopores, the change in the segmental relaxation time is virtually the same as when we precisely control the polarity of the surface by adjusting the proportions between the polar functional units and nonpolar spacers. This is a very surprising result, especially that for PMPS 2.5k confined within 55 nm alumina templates with surface modified using either hydrophilic APTMOS or either more hydrophobic CITMS, we could see a clear difference. In that case, the polymer dynamics confined within AAO membranes with the surface modified using APTMOS (contact angle value  $28.16^{\circ}$ ) was faster compared to the bulk. While for the surfaces treated with CITMS (the WCA  $\sim 90^{\circ}$ ), we have not seen any deviation of  $\tau_{\alpha}(T)$  from the bulk behavior.<sup>28</sup> Conversely, the confinement effect was clearly seen on DSC thermograms as the two distinct glass-transition events located above and below the vitrification temperatures of the bulk polymer were detected.

Apart from the analysis of the segmental relaxation times, it is also essential to compare the distribution of the  $\alpha$ -relaxation time for native and phosphonic acid-functionalized nanopores with respect to the bulk polymer. We provide such comparison

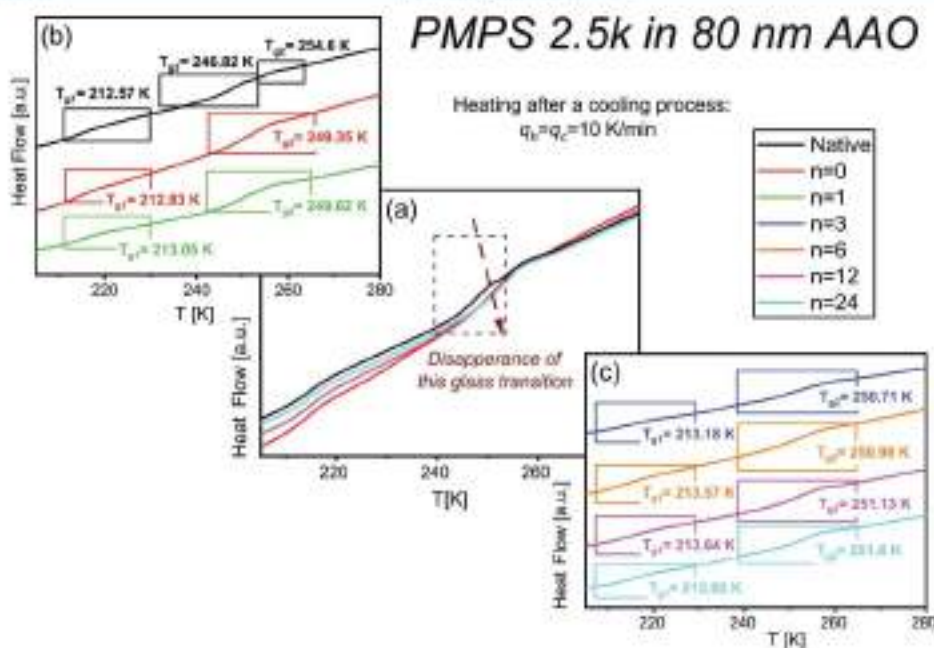
in Figure 13a,b. For the confined systems, the observed spectral broadening is widely reported in the literature. In addition, it indicates that the segmental relaxation becomes more heterogeneous in a spatially restricted environment.<sup>17,74,86–88</sup> As reported in the literature, by the silanization of the inner pore walls, the broadening of the  $\alpha$ -relaxation peak in confinement might be even thoroughly eliminated.<sup>17,21</sup> However, the results presented in Figure 13a,b show no virtual difference in the breadth of the  $\alpha$ -relaxation peak for PMPS 2.5k confined within treated and untreated nanoporous templates, neither at high nor at lower temperatures. The distribution of the  $\alpha$ -relaxation time for all nanopore-confined samples is practically the same. It is evident that nanopore confinement itself is responsible for significantly broadening the relaxation time distribution. A particular surface condition plays here almost no role.

To describe more quantitatively the shape of the  $\alpha$ -loss peak, we use the fractional exponent  $\beta_{KWW}$  from the Kohlrausch and Williams and Watts function<sup>89,91</sup>

$$\psi(t) = A \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau} \right)^{\beta_{KWW}} \right] \quad (7)$$

where  $\beta_{KWW}$  varies from 0 to 1. It should be noted that the value of  $\beta_{KWW}$  decreases with increasing the width of the relaxation spectrum. The value of the stretching exponent obtained for PMPS 2.5k was confined in 80 nm alumina nanopores with varying surface polarity as measured at two different temperatures located above and below a characteristic kink in the  $\tau_{\alpha}(T)$  dependence is 0.21, while for the bulk polymer, we get 0.44. By comparing the obtained values, we found a pronounced broadening of the  $\alpha$ -loss peak in confined geometry, which—as mentioned before—is a typical sign of increasing heterogeneous relaxation dynamics in the presence of geometrical nanoconstraints. On the other hand, the change in the surface conditions from  $N = 0$  to  $N = 24$  practically does not affect the distribution of the  $\alpha$ -relaxation times. At this point, we would like to recall our previous study on PMPS 2.5k confined within alumina templates with the surface of the





**Figure 15.** Standard DSC thermograms were recorded for PMPS 2.5k confined in AAO nanopores with the native and modified surfaces. Calorimetric data were recorded on heating with a rate of 10 K/min; after the previous cooling with 10 K/min. Panels (b,c) represent DSC curves in more detail, indicating the different  $T_g$  values for each case.

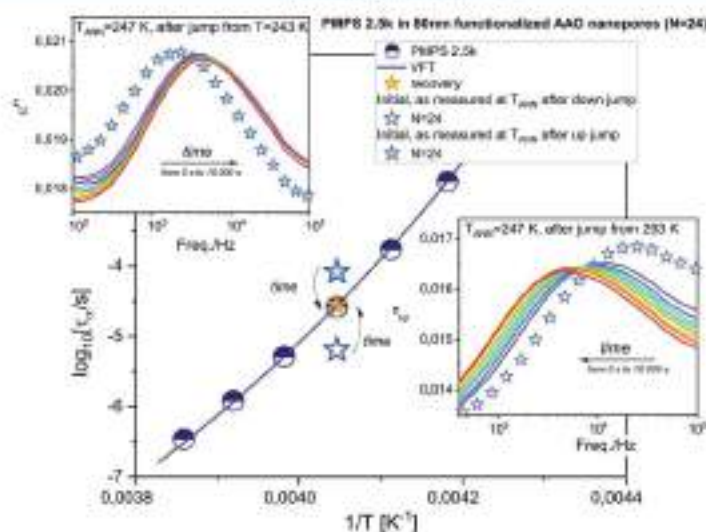
pores modified using different silanizing agents, CITMS and APTMOS. The stretching exponents obtained for the CITMS-treated pores was 0.36, while for a more hydrophilic APTMOS surface, we get 0.28.<sup>28</sup> Both values are larger compared to those reported in the present work. Based on that finding, we suppose that the breadth of the relaxation function, at least to some extent, senses changes in the chemical nature of the surface. However, the differences in the surface conditions induced by controlling the proportions between the polar functional units and nonpolar spaces do not make here any additional changes.

To confirm and verify the results derived from the dielectric measurements, we have also performed DSC for PMPS 2.5k confined in native and surface-modified nanopores. For this purpose, we have performed DSC scans using three different cooling rates: 10, 5, and 0.5 K/min, followed by heating with 10 K/min. The results collected in Figure 14 indicate that the number of glass-transition events for the native AAO nanopores decreases with decreasing the cooling rate. With the fastest cooling rate used in this study, that is, 10 K/min, we were able to observe three glass-transition events, while the intermediate and ultraslow cooling rates generate only two  $T_g$ 's. This type of observation was reported for the first time by Li and co-workers for poly(methyl methacrylate) confined in alumina nanopores.<sup>91</sup> The origin of such a phenomenon was related to strong interfacial interactions between the polymer chains and the pore walls that can propagate into the center of the pore. As a result, an additional layer—so-called an interlayer—is formed. The interlayer is situated in between the core volume and adsorbed layer. Such a gradient in mobility results in three glass-transition events:  $T_{g1}$  (for the core volume),  $T_{g2}$  (for the interfacial), and  $T_{g3}$  (for the interlayer). The formation of each layer is a strongly

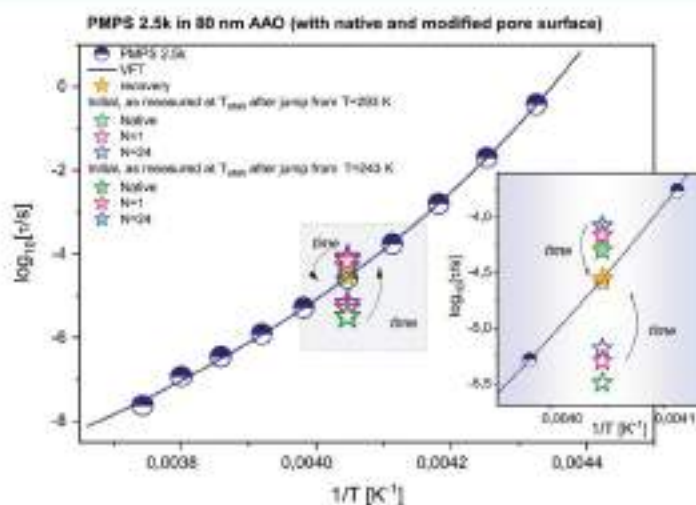
nonequilibrium process; therefore, their thicknesses can change with time or the cooling rate in a different way.

Interestingly, as can be seen in Figure 15a–c, in DSC thermograms of the studied polymer confined in alumina nanopores with the modified surface polarity, we have not observed the presence of three  $T_g$ 's. In contrast to native AAO nanopores, only two endothermic processes were detected in such cases. When changing the number of the nonpolar space units from  $N = 0$  to  $N = 24$ , a small but systematic increase of  $T_{g1}$  and  $T_{g2}$  values is observed. Compared to native AAO nanopores,  $T_g$  values corresponding to the core volume are always slightly higher in silanized nanopores, while for the interfacial layer, they are lower. Herein, it is worth recalling our previous study on PMPS 2.5k confined in AAO nanopores with pore walls modified using CITMS and APTMOS. In that case, we have also observed the presence of two glass-transition temperatures reflecting interfacial and core dynamics, while no calorimetric signatures of the interlayer formation. As we suppose, silanization of the surface walls cannot inhibit the formation of the adsorbed layer with frustrated dynamics. However, it effectively weakens the spread of the gradient in dynamics toward the center part of the pores.

Recent studies on polymer thin films and nanopore confinement highlight the important role of nonequilibrium phenomena in determining the behavior of confined glass-forming systems at the nanometer length scale.<sup>31,35,36,46,55,56,92</sup> In the presence of spatial restrictions comparable in size with the coil dimensions, the polymer chains cannot approach an equilibrium conformation within the time typically allowed for processing or stabilization of a new condition. As a result of the frustration in the density, deviations in segmental mobility is observed in a confined space. Nevertheless, when provided enough time, out-of-equilibrium chains can partially or



**Figure 16.** (main) Segmental relaxation times plotted vs the temperature for bulk PMPS 2.5k and confined to 80 nm surface-modified AAO nanopores (polar/nonpolar spacers,  $N = 24$ ). The results were collected before ("initial") and after ("recovery") annealing at  $T_{ANN} = 247$  K; previously, the samples experience two different thermal treatment protocols (up jump from 243 K and down jumps from 293 K). The solid line represents the fitting of the bulk data to the VFT equation. The upper and lower insets present changes in the  $\alpha$ -loss peak position for the confined polymer at  $T_{ANN}$ .



**Figure 17.** (main) Segmental relaxation times plotted vs the temperature for the bulk PMPS 2.5k and confined to 80 nm AAO nanopores with native and modified surfaces (polar/nonpolar spacers,  $N = 1$  and  $N = 24$ ). The results were collected before ("initial") and after ("recovery") annealing at  $T_{ANN} = 247$  K; previously, the samples experience two different thermal treatment protocols (up jump from 293 K and down jumps from 293 K). The solid line represents the fitting of the bulk data to the VFT equation. Inset shows a close-up view of the data.

completely relax and approach an equilibrium configuration characteristic for a given state condition. This causes changes in the properties of the confined polymer with time.

Therefore, for the completeness of the present study, we wish to focus on nonequilibrium phenomena taking place in nanopore-confined geometry, and the role of surface chemistry in recovering the bulk-like behavior with time. For that purpose, we have carried out time-dependent dielectric and calorimetric measurements in the selected temperature conditions located just a few Kelvins below  $T_{g2}$  for a period of up to 20 h. Thermal protocol for such experiments involved

quenches from the room temperature to a designated annealing temperature with or without an intermediate temperature jump. In the lower inset of Figure 16, we show representative time evolution of the dielectric loss spectra for the PMPS 2.5k confined in 80 nm AAO nanopores with 24 nonpolar group spacers at the surface after a jump in temperature from 293 K to  $T_{ANN} = 247$  K. The shift of the  $\alpha$ -loss peak toward lower frequencies with time indicates slowing down of the segmental dynamics. After waiting for a subsequent time at  $T_{ANN} = 247$  K, the  $\alpha$ -relaxation peak ceases to shift. Eventually, the confined polymer reaches the



**Table 1.** Fitting Parameters from the Stretched Exponential Function Describing the Equilibration Kinetics of PMPS 2.5k Located in Native and Surface-Modified Alumina Templates with a Pore Diameter of 80 nm

parameters		sample					native
		$N = 1$	$N = 3$	$N = 6$	$N = 12$	$N = 24$	
$T = 247$ K after jump from $T = 293$ K	$a$	-0.82	-0.92	-0.84	-0.74	-0.70	-0.91
	$b$	-4.48	-4.37	-4.49	-4.54	-4.48	-4.59
	$n$	1.49	1.26	1.12	1.16	1.10	1.19
	$\log_{10}\tau_{ANN}$	3.04	3.17	3.21	3.24	3.29	3.21
$T = 247$ K after jump from $T = 243$ K	$a$	0.34	0.40	0.39	0.39	0.40	0.34
	$b$	-4.51	-4.46	-4.45	-4.50	-4.48	-4.65
	$n$	0.69	0.64	0.51	0.46	0.50	0.63
	$\log_{10}\tau_{ANN}$	2.57	2.45	2.39	2.23	2.01	2.40

relaxation time corresponding to the bulk sample (within 3–4 h of annealing). This recovery phenomenon we can follow by analyzing changes of the  $\tau_\alpha$  as a function of time. For clarity, in the main panel of Figure 16, we present the initial and final values of  $\tau_\alpha$  (noted as “down jump”). The same equilibration behavior was also seen in other cases. For both native and surface-modified nanopores, at a selected annealing temperature  $T_{ANN} = 247$  K, it was possible to recover a  $\tau_\alpha$  characteristic for a bulk polymer, as shown in Figure 17. By looking closely at the initial values of the  $\alpha$ -relaxation times measured at  $T_{ANN} = 247$  K (inset in Figure 17), we found that for the samples that experience the same thermal protocol, the fastest dynamics is seen in native nanopores, while the slowest one in functionalized pores with the greater number of nonpolar spacer groups  $N = 24$  (i.e., the most hydrophobic ones).

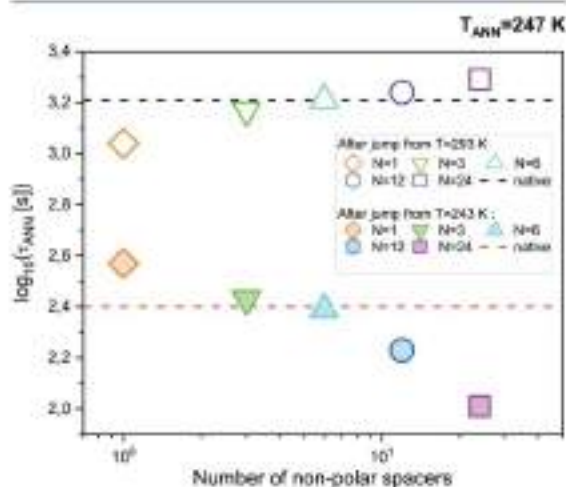
To analyze the equilibration kinetics in confined geometry, the evolution of the  $\alpha$ -relaxation time upon annealing was described using a stretched exponential function given as

$$\tau_\alpha = a \exp(-t/\tau_{ANN})^b + b \quad (8)$$

where  $\tau_{ANN}$  is a characteristic annealing time. The fitting parameters for confined polymer samples are collected in Table 1. The results indicate that for the down jump (from 293 to 247 K), the equilibration time increases with increasing the number of nonpolar group spacers attached to the pore surface.

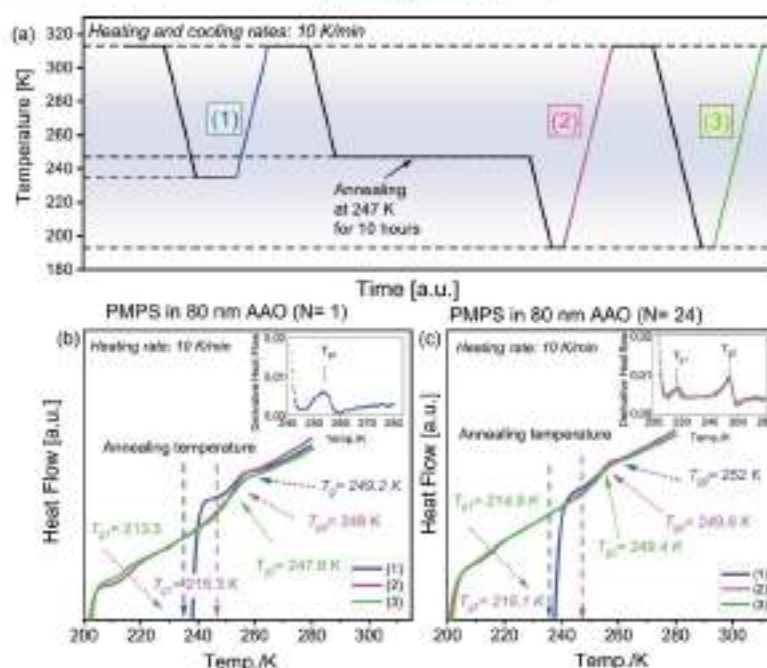
Apart from doing a down jump from the equilibrium state of faster dynamics (293 K) to the nonequilibrium state of slower dynamics (247 K), we have also carried out time-dependent measurements at the selected annealing temperatures  $T_{ANN} = 247$  K in the up-jump conditions. To do that, the tested samples were first cooled down from room temperature to a pre-initial annealing temperature,  $T_{ANN} SK = 243$  K. At this temperature, the sample was allowed to completely recover so that the  $\tau_\alpha$  approach the value characteristic for a bulk polymer at a given temperature. Only after that, an up jump in temperature was performed from 243 to 247 K. The upper inset in Figure 16 demonstrates the corresponding changes in the dielectric loss spectra recorded for PMPS 2.5k confined in silanized nanopores ( $N = 24$ ) upon the equilibration process at  $T_{ANN}$  for such cases. In contrast to the down-jump conditions, the segmental mobility is reduced compared to the bulk, but it progressively increases with time. The peak maximum shifts toward higher frequencies and eventually reaches the same relaxation time as for the bulk (it takes  $\sim 2$  h). Although the depths of the up and down jumps are not the same ( $\Delta T$  for down > up), we can still extract some interesting information regarding equilibration phenomena in a nanopore confine-

ment. A close study of the inset in Figure 17 reveals that the initial values of the  $\alpha$ -relaxation times, measured at  $T_{ANN} = 247$  K immediately after an up jump, follow a completely different trend than that seen for down-jump conditions. Initially, the segmental mobility of the confined PMPS is the slowest in AAO nanopores with  $N = 24$  nonpolar spacer groups per single polar unit, while it is the fastest in native nanopores. The analysis of the equilibration kinetics with the use of the stretched exponential function also reveals a very interesting finding. Namely, with increasing the number of nonpolar spacer groups at the pore surface, the confined polymer recovers toward equilibrium faster. Table 1 lists the parameters obtained from the analysis of the  $\tau_\alpha(t)$  with the use of a stretched exponent. For better visualization, in Figure 18, we

**Figure 18.** Dependence of the annealing time for the different ratio values between polar and nonpolar units used for surface modification of AAO nanopores. Dashed lines represent annealing time constants for native nanopores.

also summarize the behavior of the characteristic annealing times as a function of the ratio between the polar and nonpolar units. In the case of up jumps, the hydrophobic surface conditions facilitate recovery in confinement, while for the down jumps—they are not favorable. From that, we presume that by changing precisely the surface polarity, it is possible to control the time of the structural recovery toward the equilibrium state.

In line with the dielectric measurements, we have also performed annealing experiments using DSC. The two tested



**Figure 19.** (a) DSC protocol used for PMPS 2.5k in 80 nm AAO templates with the varying pore surface polarity,  $N = 1$  and  $N = 24$ . Curves (1) were recorded on the heating from  $T = 235$  to  $T = 313$  K, after annealing at  $T = 235$  K; curves (2) were collected on the heating from  $T = 183$  to  $T = 313$  K after prior annealing at  $T = 247$  K for 10 h; curves (3) refer to the measurements on the heating from  $T = 183$  to  $T = 313$  K without any prior annealing. Panels (b,c) show DSC thermograms (and heat flow derivatives) indicating different  $T_g$  values for  $N = 1$  and  $N = 24$ , respectively. DSC data were recorded on heating with a rate of 10 K/min, following cooling with 10 K/min.

samples were PMPS 2.5k confined in AAO nanopores with modified surface polarity,  $N = 1$  and  $N = 24$ . Figure 19a illustrates the detailed steps of the experimental procedure. Politidis et al. reported that without crossing the low  $T_{g1}$ , the higher  $T_{g2}$  does not appear on DSC scans for *cis*-1,4-polyisoprene confined in AAO nanopores.<sup>54</sup> Keeping that in mind, we first aim to test if  $T_{g2}$  can be detected on DSC traces of the studied confined systems when  $T_{g1}$  is not crossed. The annealing temperature  $T = 235$  K matches these requirement conditions. Therefore, after cooling from 313 to 235 K ( $T_{g1} < T < T_{g2}$ ), the samples were isothermally annealed for 2 h. Then, the heating scan was performed from 235 to 313 K (without cooling to lower temperatures). The results, as shown in Figure 19b,c (blue lines), demonstrate the presence of  $T_{g2}$  in calorimetric data, though we have not cooled down the sample to lower temperatures, that is, below  $T_{g1}$ . From that, we see that the appearance of  $T_{g2}$  is not conditional concerning crossing  $T_{g1}$ . Interestingly, the same conclusion was also made for PMPS with a higher molecular weight (21.7k) confined within 100 nm AAO nanopores. The results of the calorimetric studies, which are presented in the Supporting Information, demonstrate that the presence of high  $T_{g2}$  does not depend on the molecular weight, in contrast to *cis*-1,4 PI studied by Floudas and co-workers.<sup>26</sup> In the next run, isothermal annealing was performed at  $T_{ANN} = 247$  K for 10 h. After a given annealing time, the sample was cooled down to 183 K and then measured upon subsequent heating (i.e., upon crossing the temperature region at which  $T_{g1}$  is observed). Lastly, the sample was cooled to 183 K with 10 K/min and reheated at the same rate, while omitting the annealing step.

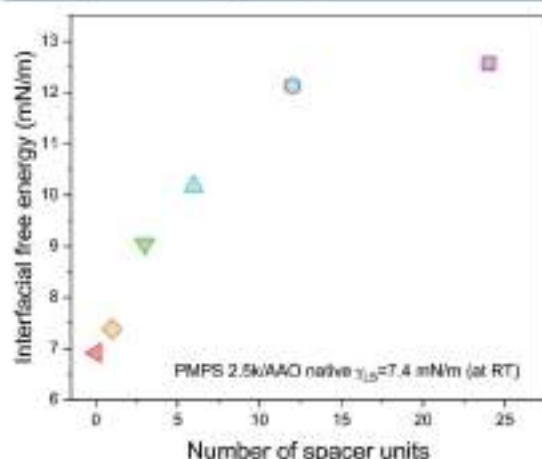
Figure 19b,c shows the obtained results for the tested polymer confined in AAO nanopores with the two limiting surface polarity conditions,  $N = 1$  and  $N = 24$ , respectively. The first important information extracted from the thermograms is that prolonged annealing carried out at 247 K does not clear out completely the confinement effects on heating. More specifically, even if the equilibrium state is regained in the previous step, subsequent cooling of the sample to lower temperatures drives it out of the equilibrium again. The equilibration phenomenon is, however, seen in the values of  $T_{g1}$  and  $T_{g2}$ . After prolonged annealing at 247 K,  $T_{g1}$  shifts toward higher temperatures, while  $T_{g2}$  toward lower temperatures, when compared to the freshly prepared (not-annealed) samples.

It is still not entirely clear why the two  $T_g$  scenarios are sometimes seen for the nanopore-confined samples. We have detected it in all of the cases, though the inner surface of the pores was modified via different strategies, including changes in the polarity and hydrophobicity/hydrophilicity. This suggests that the presence of  $T_{g2}$  does not depend strongly on the surface chemistry. The modification of the surface conditions aims to affect the specific interactions of the polymer with the confining walls causing  $T_{g2}$  to disappear. However, the presence of two  $T_g$ 's has also been seen even in the absence of strong interactions for other systems.<sup>55</sup> One of the possibilities, noted by Wang et al., is to link high and low  $T_g$ 's seen in nanopore confinement with a variation in the density, which for the regions close to the smooth pores induce denser packing, while for the regions away from the pores results in consistently lower density areas.<sup>55</sup> Such an



explanation would explain the disappearance of two  $T_g$  scenarios for rough pore walls.<sup>34</sup> What the current study shows is that the particular surface chemistry can either promote or hinder the equilibration phenomena that bring back the nanoconfined system to the time scale of the bulk material.

It should be noted that except for the particular changes in the surface conditions, like that induced by controlling the number of nonpolar spacer groups attached to the nanopore walls, the interfacial energy is expected to play a significant role in controlling segmental dynamics of the polymer under nanopore confinement. This was demonstrated for polymer materials by Alexandris et al.<sup>36</sup> as well as for the low-molecular compounds by Talik et al.<sup>25</sup> Typically, with increasing the interfacial energy between the polymer and the alumina surface, the glass-transition temperature of the core fraction is decreased compared to the bulk material. On the other hand, as interfacial energy increases, the glass-transition temperature of the interfacial layer was found to increase. By knowing that this is a general trend observed for numerous polymers and molecular systems in confined geometry, we have determined the surface and interface properties of PMPS 2.5k and alumina substrates (native and modified). The details of such calculation can be found in the Supporting Information. The results presented in Figure 20, demonstrate that with



**Figure 20.** Dependency of the interfacial free energy  $\gamma_{sl}$  for PMPS 2.5k/alumina substrates as a function of the number of the nonpolar spacer groups attached to the surface. Based on contact-angle measurements performed at room temperature.

increasing the number of nonpolar spacers at the alumina surface (from  $N = 0$  to  $N = 24$ ), the interfacial energy between PMPS and the considered confining substrates increases, from  $\sim 7.4$  to  $12.5$  mN/m. This suggests stronger interactions of the polymer with the substrate with increasing number of nonpolar spacer units attached to the alumina surface. In contrast to that, when changing the number of the nonpolar spacer units from  $N = 0$  to  $N = 24$ , the differences in the values of the glass-transition temperatures recorded for core and interfacial fractions are only within few Kelvins (DSC data shown in Figure 15). Both systematically increase, but still the observed differences are very subtle. By combining these two findings, we can conjecture that, for the series of the investigated PMPS samples confined in AAO templates with modulated surface

polarity, the changes in the interfacial energy do not produce well-pronounced differences in  $T_g$  values for the core and interfacial layers. However, it does not mean that the interfacial energy between PMPS and alumina templates with either native or modified pore walls is insignificant. As a matter of fact, it should have a substantial effect on the confined polymer dynamics. We can expect that by taking into account a large downward shift of the glass-transition temperature in confined geometry, that is,  $\Delta T_g = T_{g,core} - T_{g,inter}$  which for the tested polymer is approx. within  $(-16)$  to  $(-18)$  K. Based on the literature data, the estimated value of the interfacial energy for PMPS with similar  $M_n \sim 2200$  g/mol confined in native AAO templates is  $7.4$  mN/m.<sup>36</sup> In contrast, almost no shift in  $T_g$  is observed for glycerol with extremely low interfacial energy,  $\gamma_{sl} = 1.5$  mN/m.<sup>37</sup>

## CONCLUSIONS

In this work, by employing DS and DSC, we have investigated the influence of the changes in surface polarity on the segmental dynamics of PMPS 2.5k confined in nanoporous alumina templates with  $80$  nm pore diameter. To control the surface conditions, we have functionalized AAO membranes using highly polar propyl phosphoric units separated by the assumed concentration on nonpolar triethoxysilane groups. By adjusting the proportions between polar functional units and nonpolar spacers (from  $N = 0$  to  $N = 24$ ), it was possible to control the polarity of the surface and, therefore, also the hydrophobic character of the pore walls. Induced in this way, changes in the surface conditions turned out to affect various aspects of the confined polymer dynamics. The most significant ones include reducing the gradient in mobility that propagates from polymer chains strongly bound to the pore walls into the center of the pores. Chemical modification of the surface prevents the formation of the interlayer located between the interfacial layer and the core volume. The interlayer is seen as an additional glass-transition event on DSC thermograms of the nanopore-confined polymer. Calorimetric results also indicate that in none of the studied samples, the modification of the surface conditions inhibits the formation of the adsorbed layer. Therefore, upon cooling, we a deviation of  $\tau_{\alpha}(T)$  from the bulk behavior is observed. With increasing the number of nonpolar spacer groups attached to the pore walls, the glass-transition temperatures assigned to the adsorbed layer and core volume progressively shift toward higher temperatures. As these changes are very subtle (only within a few Kelvins), they cannot be seen clearly in  $\tau_{\alpha}(T)$  for the confined polymer. Because in the temperature region located below the glass-transition temperature of the interfacial layer, the confined polymer is in an out-of-equilibrium state, we were able to study the structural recovery. The bulk-like evolution of the segmental relaxation time can be restored by prolonged annealing. Interestingly, we found that the changes in the surface polarity affect the equilibration kinetics and can be used to control the time of the structural recovery toward the equilibrium state. In the case of the functionalized nanopores with increasing the number of nonpolar spacer units per single polar group, the recovery from the confinement effect is favored for up-jump conditions, while retarded when doing down temperature jumps. This study also shows that the breadth of the relaxation function is an important parameter that can sense differences in the surface conditions. In confined geometry, we typically observe a pronounced broadening of the  $\alpha$ -less peak that can be itself affected just by

changing the functionalization strategy. In this picture, our result sheds new light on the role of the surface conditions on the glass-transition dynamics of the nanopore-confined polymers, specifically, knowing that the behavior of nanopore-confined systems are strongly affected by various factors, such as thermal treatment, surface chemistry, or interfacial interactions. Understanding their individual role and complex interrelation will help design polymer nanomaterials with controlled physical properties and stability required for many applications.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.macromol.1c02145>.

Results of calorimetric studies for PMPS 21k, water contact-angle measurements made on flat nonporous alumina, characterization of the obtained samples and verification of each step of the surface modification strategy, and calculation of the surface and interfacial properties of PMPS 2.5k and flat alumina substrates (native and modified) (PDF)

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Authors

Roksana Winkler – Institute of Physics, University of Silesia, Chorzow 41-500, Poland; Silesian Center for Education and Interdisciplinary Research (SMCEBI), Chorzow 41-500, Poland; [orcid.org/0000-0001-8713-4308](https://orcid.org/0000-0001-8713-4308); Email: [r.winkler@us.edu.pl](mailto:r.winkler@us.edu.pl)

Karolina Adrjanowicz – Institute of Physics, University of Silesia, Chorzow 41-500, Poland; Silesian Center for Education and Interdisciplinary Research (SMCEBI), Chorzow 41-500, Poland; [orcid.org/0000-0003-0212-5010](https://orcid.org/0000-0003-0212-5010); Email: [kadrjan@us.edu.pl](mailto:kadrjan@us.edu.pl)

### Authors

Wenkang Tu – Institute of Physics, University of Silesia, Chorzow 41-500, Poland; Silesian Center for Education and Interdisciplinary Research (SMCEBI), Chorzow 41-500, Poland; [orcid.org/0000-0001-8895-4666](https://orcid.org/0000-0001-8895-4666)

Mateusz Duński – Silesian Center for Education and Interdisciplinary Research (SMCEBI), Chorzow 41-500, Poland; Institute of Materials Engineering, University of Silesia, Chorzow 41-500, Poland; [orcid.org/0000-0001-8686-1853](https://orcid.org/0000-0001-8686-1853)

Lukasz Laskowski – Institute of Nuclear Physics Polish Academy of Sciences, Krakow 31-342, Poland

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.macromol.1c02145>

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by the resources of the National Science Centre [grant-no: 2017/27/B/ST3/00402 (K.A.) and 2017/26/E/ST5/00162 (L.L.)].

## ■ REFERENCES

(1) Garcia-Gutierrez, M.-C.; Linares, A.; Hernández, J. J.; Rueda, D. R.; Equerra, T. A.; Posa, P.; Davies, R. J. Confinement-Induced One-

Dimensional Ferroelectric Polymer Arrays. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1472–1476.

(2) Ghosh, S.; Kowale, N. A.; Ramos, L.; Remita, S.; Dazzi, A.; Deniset-Besseau, A.; Beaudier, P.; Goubard, P.; Aubert, P.-H.; Remita, H. Conducting Polymer Nanostructures for Photocatalysis under Visible Light. *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 505–511.

(3) Cho, J.; Hong, J.; Char, K.; Caruso, F. Nanoporous Block Copolymer Micelle/Micelle Multilayer Films with Dual Optical Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9935–9942.

(4) Nejati, S.; Lau, K. K. S. Pore Filling of Nanostructured Electrodes in Dye Sensitized Solar Cells by Initiated Chemical Vapor Deposition. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 419–423.

(5) Yang, X.; Loos, J.; Veenstra, S. C.; Verbees, W. J. H.; Wienk, M. M.; Kroon, J. M.; Michels, M. A. J.; Janssen, R. A. J. Nanoscale Morphology of High-Performance Polymer Solar Cells. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 579–583.

(6) Richert, R. Dynamics of Nanoconfined Supercooled Liquids. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2011**, *62*, 65–84.

(7) Alcoufabi, M.; McKenna, G. B. Effects of Confinement on Material Behaviour at the Nanometre Size Scale. *J. Phys.: Condens. Matter* **2005**, *17*, R461–R534.

(8) Jackson, C. L.; McKenna, G. B. Vitrification and Crystallization of Organic Liquids Confined to Nanoscale Pores. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2128–2137.

(9) Kremer, F. *Dynamics in Geometrical Confinement*; Springer: Cham, 2014.

(10) Park, J.-Y.; McKenna, G. B. Size and Confinement Effects on the Glass Transition Behavior of Polystyrene/ *o*-Terphenyl Polymer Solutions. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2000**, *61*, 6667–6676.

(11) Kremer, F.; Huwe, A.; Schönhals, A.; Różański, S. A. Molecular Dynamics in Confining Space. In *Broadband Dielectric Spectroscopy*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2003; pp 171–224. DOI: 10.1007/978-3-642-56120-7\_6

(12) Frank, B.; Gast, A. P.; Russell, T. P.; Bremer, H. R.; Hawker, C. Polymer Mobility in Thin Films. *Macromolecules* **1996**, *29*, 6531–6534.

(13) Ediger, M. D.; Forrest, J. A. Dynamics near Free Surfaces and the Glass Transition in Thin Polymer Films: A View to the Future. *Macromolecules* **2014**, *47*, 471–478.

(14) Reiter, G. Dewetting as a Probe of Polymer Mobility in Thin Films. *Macromolecules* **1994**, *27*, 3046–3052.

(15) Li, Y.; Wei, D.; Han, C. C.; Liao, Q. Dynamics of Polymer Melts Confined by Smooth Walls: Crossover from Nonentangled Region to Entangled Region. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 204907.

(16) Keddie, J. L.; Jones, R. A. L.; Cory, R. A. Size-Dependent Depression of the Glass Transition Temperature in Polymer Films. *Eur. Phys. Lett.* **1994**, *27*, 59–64.

(17) Arndt, M.; Stannarius, R.; Gorbatschow, W.; Kremer, F. Dielectric Investigations of the Dynamic Glass Transition in Nanopores. *Phys. Rev. E* **1996**, *54*, 5377–5390.

(18) Zhang, J.; Liu, G.; Jonas, J. Effects of Confinement on the Glass Transition Temperature of Molecular Liquids. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3478–3480.

(19) Li, L.; Zhou, D.; Huang, D.; Xue, G. Double Glass Transition Temperatures of Poly(Methyl Methacrylate) Confined in Alumina Nanotube Templates. *Macromolecules* **2014**, *47*, 297–303.

(20) Reid, D. K.; Alves Freire, M.; Yao, H.; Sue, H.-J.; Lutkenhaus, J. L. The Effect of Surface Chemistry on the Glass Transition of Polycarbonate Inside Cylindrical Nanopores. *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 151–154.

(21) Kiprusu, W. K.; Elmahdy, M. M.; Elsayed, M.; Krause-Rehberg, R.; Kremer, F. Counterbalance between Surface and Confinement Effects As Studied for Amino-Terminated Poly(Propylene Glycol) Confined in Silica Nanopores. *Macromolecules* **2019**, *52*, 1864–1873.

(22) Zhang, C.; Li, L.; Wang, X.; Xue, G. Stabilization of Poly(Methyl Methacrylate) Nanofibers with Core-Shell Structures Confined in AAO Templates by the Balance between Geometric



Curvature, Interfacial Interactions, and Cooling Rate. *Macromolecules* **2017**, *50*, 1599–1609.

(23) Jacob, C.; Runt, J. Charge Transport of Polyester Ether Ionomers in Unidirectional Silica Nanopores. *ACS Macro Lett.* **2016**, *5*, 476–480.

(24) Kipnusa, W. K.; Elsayed, M.; Kossack, W.; Pawlus, S.; Adjanowicz, K.; Trezza, M.; Mapesa, E. U.; Krause-Rehberg, R.; Kaminski, K.; Kremer, F. Confinement for More Space: A Larger Free Volume and Enhanced Glassy Dynamics of 2-Ethyl-1-Hexanol in Nanopores. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3708–3712.

(25) Talik, A.; Tarnacka, M.; Geppert-Rybczyńska, M.; Mincek, A.; Kamińska, E.; Kaminski, K.; Paluch, M. Impact of the Interfacial Energy and Density Fluctuations on the Shift of the Glass-Transition Temperature of Liquids Confined in Pores. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 5549–5556.

(26) Schönhals, A.; Goering, H.; Schick, C.; Frick, B.; Zorn, R. Glass Transition of Polymers Confined to Nanoporous Glasses. *Colloid Polym. Sci.* **2004**, *282*, 882–891.

(27) Kipnusa, W. K.; Elsayed, M.; Krause-Rehberg, R.; Kremer, F. Glassy Dynamics of Polymethylphenylsiloxane in One- and Two-Dimensional Nanometric Confinement—A Comparison. *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 203302.

(28) Winkler, R.; Tu, W.; Laskowski, L.; Adjanowicz, K. Effect of Surface Chemistry on the Glass-Transition Dynamics of Poly(Phenyl Methyl Siloxane) Confined in Alumina Nanopores. *Langmuir* **2020**, *36*, 7553–7565.

(29) Gainaru, C.; Schildmann, S.; Böhmer, R. Surface and Confinement Effects on the Dielectric Relaxation of a Monohydroxy Alcohol. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 174510.

(30) Bris, A. R.; Dionisio, M.; Schönhals, A. Confinement and Surface Effects on the Molecular Dynamics of a Nematic Mixture Investigated by Dielectric Relaxation Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 8227–8235.

(31) Chat, K.; Tu, W.; Laskowski, L.; Adjanowicz, K. Effect of Surface Modification on the Glass Transition Dynamics of Highly Polar Molecular Liquid *S*-Methoxy-PC Confined in Anodic Aluminum Oxide Nanopores. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 13365–13376.

(32) Jacob, C.; Sangoro, J. R.; Papadopoulos, P.; Schubert, T.; Nazarov, S.; Valullin, R.; Kärger, J.; Kremer, F. Charge Transport and Diffusion of Ionic Liquids in Nanoporous Silica Membranes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 13798–13803.

(33) Li, M.; Wu, H.; Huang, Y.; Su, Z. Effects of Temperature and Template Surface on Crystallization of Syndiotactic Polystyrene in Cylindrical Nanopores. *Macromolecules* **2012**, *45*, 5196–5200.

(34) Napolitano, S. *Non-Equilibrium Phenomena in Confined Soft Matter: Irreversible Adsorption, Physical Aging and Glass Transition at the Nanoscale*; Springer, 2015.

(35) Adjanowicz, K.; Paluch, M. Discharge of the Nanopore Confinement Effect on the Glass Transition Dynamics via Viscous Flow. *Phys. Rev. Lett.* **2019**, *122*, 176101.

(36) Tarnacka, M.; Dulski, M.; Geppert-Rybczyńska, M.; Talik, A.; Kamińska, E.; Kaminski, K.; Paluch, M. Variation in the Molecular Dynamics of DGEBA Confined within AAO Templates above and below the Glass-Transition Temperature. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 28033–28044.

(37) Tarnacka, M.; Kaminski, K.; Mapesa, E. U.; Kamińska, E.; Paluch, M. Studies on the Temperature and Time Induced Variation in the Segmental and Chain Dynamics in Poly(Propylene Glycol) Confined at the Nanoscale. *Macromolecules* **2016**, *49*, 6678–6686.

(38) Tarnacka, M.; Madejczyk, O.; Kaminski, K.; Paluch, M. Time and Temperature as Key Parameters Controlling Dynamics and Properties of Spatially Restricted Polymers. *Macromolecules* **2017**, *50*, 5188–5193.

(39) Tarnacka, M.; Kamińska, E.; Kaminski, K.; Roland, C. M.; Paluch, M. Interplay between Core and Interfacial Mobility and Its Impact on the Measured Glass Transition: Dielectric and Calorimetric Studies. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 7373–7380.

(40) Adjanowicz, K.; Kaminski, K.; Tarnacka, M.; Soklarz, G.; Paluch, M. Predicting Nanoscale Dynamics of a Glass-Forming Liquid from Its Macroscopic Bulk Behavior and Vice Versa. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 696–702.

(41) Rotella, C.; Napolitano, S.; Vandendriessche, S.; Valev, V. K.; Verbeeck, T.; Larkowska, M.; Kucharski, S.; Wübberhorst, M. Adsorption Kinetics of Ultrathin Polymer Films in the Melt Probed by Dielectric Spectroscopy and Second-Harmonic Generation. *Langmuir* **2011**, *27*, 13533–13538.

(42) Serghel, A.; Kremer, F. Metastable States of Glassy Dynamics, Possibly Mimicking Confinement-Effects in Thin Polymer Films. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 810–817.

(43) Rotella, C.; Wübberhorst, M.; Napolitano, S. Probing Interfacial Mobility Profiles via the Impact of Nanoscopic Confinement on the Strength of the Dynamic Glass Transition. *Soft Matter* **2011**, *7*, 5260–5266.

(44) Napolitano, S.; Sferazza, M. How Irreversible Adsorption Affects Interfacial Properties of Polymers. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2017**, *247*, 172–177. Elsevier B.V. September

(45) Napolitano, S.; Rotella, C.; Wübberhorst, M. Can Thickness and Interfacial Interactions Unvocally Determine the Behavior of Polymers Confined at the Nanoscale? *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 1189–1193.

(46) Perez-de-Eulate, N. G.; Sferazza, M.; Cangialosi, D.; Napolitano, S. Irreversible Adsorption Erases the Free Surface Effect on the  $T_g$  of Supported Films of Poly(4-Tert-Butylstyrene). *ACS Macro Lett.* **2017**, *6*, 354–358.

(47) Napolitano, S.; Capponi, S.; Vanroy, B. Glassy Dynamics of Soft Matter under 1D Confinement: How Irreversible Adsorption Affects Molecular Packing, Mobility Gradients and Orientational Polarization in Thin Films. *Eur. Phys. J. E* **2013**, *36*, 61.

(48) Napolitano, S.; Wübberhorst, M. The Lifetime of the Deviations from Bulk Behaviour in Polymers Confined at the Nanoscale. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 260.

(49) Laerl, F.; Schüth, F.; Simon, U.; Wark, M. *Host-Guest-Systems Based on Nanoporous Crystals*; Laerl, F., Schüth, F., Simon, U., Wark, M., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, FRG, FRG, 2003.

(50) Jacob, C.; Sangoro, J. R.; Kipnusa, W. K.; Valullin, R.; Kärger, J.; Kremer, F. Enhanced Charge Transport in Nano-Confined Ionic Liquids. *Soft Matter* **2012**, *8*, 289–293.

(51) Kipnusa, W. K.; Kossack, W.; Jacob, C.; Jasurkowska, M.; Rame Sangoro, J.; Kremer, F. Molecular Order and Dynamics of Tris(2-Ethylhexyl)Phosphate Confined in Uni-Directional Nanopores. *Z. für Phys. Chem.* **2012**, *226*, 797–805.

(52) Suzuki, Y.; Duran, H.; Akram, W.; Steinhart, M.; Floudas, G.; Butt, H.-J. Multiple Nucleation Events and Local Dynamics of Poly( $\epsilon$ -Caprolactone) (PCL) Confined to Nanoporous Alumina. *Soft Matter* **2013**, *9*, 9189.

(53) Khasanov, A.; Steinrück, H.-G.; Schmalz, T.; Magerl, A.; Halik, M.; Khasanov, A.; Steinrück, H.-G.; Schmalz, T.; Magerl, A.; Halik, M. Structural Investigations of Self-Assembled Monolayers for Organic Electronics: Results from X-ray Reflectivity. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1901–1908.

(54) Laskowska, M.; Oyama, M.; Kityk, I.; Marszałek, M.; Dulski, M.; Laskowski, L. Surface Functionalization by Silver-Containing Molecules with Controlled Distribution of Functionalities. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *481*, 433–436.

(55) Tu, W.; Ngai, K. L.; Paluch, M.; Adjanowicz, K. Dielectric Study on the Well-Resolved Sub-Rouse and JG  $\beta$ -Relaxations of Poly(Methylphenylsiloxane) at Ambient and Elevated Pressures. *Macromolecules* **2020**, *53*, 1706–1715.

(56) Alexandris, S.; Papadopoulos, P.; Sakellariou, G.; Steinhart, M.; Butt, H.-J.; Floudas, G. Interfacial Energy and Glass Temperature of Polymers Confined to Nanoporous Alumina. *Macromolecules* **2016**, *49*, 7400–7414.

(57) Kriegs, H.; Meier, G.; Gapinski, J.; Patkowski, A. The Effect of Intramolecular Relaxations on the Damping of Longitudinal and Transverse Phonons in Polysiloxanes Studied by Brillouin Spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 014507.

- (58) Paluch, M.; Casalini, R.; Patkowski, A.; Pakula, T.; Roland, C. M. Effect of Volume Changes on Segmental Relaxation in Siloxane Polymers. *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **2003**, *68*, 5.
- (59) Boese, D.; Momper, B.; Meier, G.; Kremer, F.; Hagenah, J. U.; Fischer, E. W. Molecular Dynamics in Poly(Methylphenylsiloxane) As Studied by Dielectric Relaxation Spectroscopy and Quasielastic Light Scattering. *Macromolecules* **1989**, *22*, 4416–4421.
- (60) Adrjanowicz, K.; Winkler, R.; Chat, K.; Duarte, D. M.; Tu, W.; Umi, A. B.; Paluch, M.; Ngai, K. L. Study of Increasing Pressure and Nanopore Confinement Effect on the Segmental, Chain, and Secondary Dynamics of Poly(Methylphenylsiloxane). *Macromolecules* **2019**, *52*, 3763–3774.
- (61) Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. von R.; Pople, J. A. *AB INITIO Molecular Orbital Theory*; Wiley, 1986.
- (62) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; et al. Gaussian 09; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2009.
- (63) Becke, A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- (64) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- (65) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- (66) Ma, H.-z.; Sun, T.-t.; Ye, G.-x. Mean-Square Radius of Gyration and Dipole Moment of Poly(Methylphenylsiloxane) Chains. *Chin. J. Polym. Sci.* **2008**, *26*, 741.
- (67) Tu, C.-H.; Zhou, J.; Butt, H.-J.; Floudas, G. Adsorption Kinetics of Cis-1,4-Polyisoprene in Nanopores by In Situ Nanodielectric Spectroscopy. *Macromolecules* **2021**, *54*, 6267–6274.
- (68) Tu, C.-H.; Zhou, J.; Doi, M.; Butt, H.-J.; Floudas, G. Interfacial Interactions During In Situ Polymer Imbibition in Nanopores. *Phys. Rev. Lett.* **2020**, *125*, 127802.
- (69) Tu, W.; Richert, R.; Adrjanowicz, K. Dynamics of Pyrocladimium-Based Ionic Liquids under Confinement. I. Analysis of Dielectric Permittivity. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 5389–5394.
- (70) Zheng, Y.; Miao, J.; Zhang, F.; Cai, C.; Koh, A.; Simmons, T. J.; Mousa, S. A.; Linhardt, R. J. Surface Modification of a Polyethylene Film for Anticoagulant and Antimicrobial Catheter. *Road. Funct. Polym.* **2016**, *100*, 142–150.
- (71) Tarnacka, M.; Geppert-Rybczyńska, M.; Dulski, M.; Grelka, J.; Jurkiewicz, K.; Grzybowska, K.; Kamiński, K.; Paluch, M.; Geppert-Rybczyńska, M.; Dulski, M.; et al. Local Structure and Molecular Dynamics of Highly Polar Propylene Carbonate Derivative Infiltrated within Alumina and Silica Porous Templates. *J. Chem. Phys.* **2021**, *154*, 064701.
- (72) Yu, H. B.; Tylini, M.; Giuseppe-Elie, A.; Edger, M. D.; Richert, R. Suppression of  $\beta$  Relaxation in Vapor-Deposited Ultrastable Glasses. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115*, 185501.
- (73) Havriliak, S.; Negami, S. A Complex Plane Representation of Dielectric and Mechanical Relaxation Processes in Some Polymers. *Polymer* **1967**, *8*, 161–210.
- (74) Kremer, F.; Schönhal, A. *Broadband Dielectric Spectroscopy*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2003.
- (75) Vogel, H. The Law of the Relation between the Viscosity of Liquids and the Temperature. *Phys. Zeitschrift* **1921**, *22*, 645–646.
- (76) Fulcher, G. S. Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **1925**, *8*, 339–355.
- (77) Tammann, G.; Hesse, W. Die Abhängigkeit Der Viscosität von Der Temperatur Bei Unterkühlten Flüssigkeiten. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, *156*, 245–257.
- (78) Adrjanowicz, K.; Kołodziejczyk, K.; Kipmasu, W. K.; Tarnacka, M.; Mapeša, E. U.; Kamińska, E.; Pawlus, S.; Kamiński, K.; Paluch, M. Decoupling between the Interfacial and Core Molecular Dynamics of Salol in 2D Confinement. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 14366–14374.
- (79) Adrjanowicz, K.; Kamiński, K.; Koperwas, R.; Paluch, M. Negative Pressure Vitrification of the Isochorically Confined Liquid in Nanopores. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115*, 265702.
- (80) Sokłars, G.; Adrjanowicz, K.; Tarnacka, M.; Pionteck, J.; Paluch, M. Confinement-Induced Changes in the Glassy Dynamics and Crystallization Behavior of Supercooled Fenofibrate. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 1384–1395.
- (81) Napolitano, S.; Glynn, E.; Tito, N. B. Glass Transition of Polymers in Bulk, Confined Geometries, and near Interfaces. *Rep. Prog. Phys.* **2017**, *80*, 036602.
- (82) Stannarius, R.; Kremer, F.; Arndt, M. Dynamic Exchange Effects in Broadband Dielectric Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 4698–4701.
- (83) Arndt, M.; Stannarius, R.; Grootjues, H.; Hempel, E.; Kremer, F. Length Scale of Cooperativity in the Dynamic Glass Transition. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 2077–2080.
- (84) Politidis, C.; Alexandris, S.; Sakellariou, G.; Steinhart, M.; Floudas, G. Dynamics of Entangled Cis-1,4-Polyisoprene Confined to Nanoporous Alumina. *Macromolecules* **2019**, *52*, 4185–4195.
- (85) Arrhenius, S. Über Die Reaktionsgeschwindigkeit Bei Der Inversion von Rohrzucker Durch Säuren. *Z. für Phys. Chem.* **1889**, *4U*, 226–248.
- (86) Pissis, P.; Daoukaki-Diamanti, D.; Apekis, L.; Christodoulides, C. The Glass Transition in Confined Liquids. *J. Phys.: Condens. Matter* **1994**, *6*, L325–L328.
- (87) Kremer, F.; Husse, A.; Arndt, M.; Behrens, P.; Schwieger, W. How Many Molecules Form a Liquid? *J. Phys.: Condens. Matter* **1999**, *11*, A175–A188.
- (88) Mel'nicenko, Y. B.; Schüller, J.; Richert, R.; Ewen, B.; Loong, C.-K. Dynamics of Hydrogen-bonded Liquids Confined to Mesopores: A Dielectric and Neutron Spectroscopy Study. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 2016–2024.
- (89) Williams, G.; Watts, D. C. Non-Symmetrical Dielectric Relaxation Behaviour Arising from a Simple Empirical Decay Function. *Trans. Faraday Soc.* **1970**, *66*, 80–85.
- (90) Kohlrausch, R. Theorie Des Elektrischen Rückstandes in Der Leidener Flasche. *Ann. Phys. Chem.* **1854**, *167*, 56–82.
- (91) Li, L.; Chen, J.; Deng, W.; Zhang, C.; Sha, Y.; Cheng, Z.; Xue, G.; Zhou, D. Glass Transitions of Poly(Methyl Methacrylate) Confined in Nanopores: Conversion of Three- and Two-Layer Models. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 5047–5054.
- (92) Pasagopolou, A.; Napolitano, S. Irreversible Adsorption Governs the Equilibration of Thin Polymer Films. *Phys. Rev. Lett.* **2017**, *119*, 097801.
- (93) Wang, H.; Kearns, K. L.; Zhang, A.; Arabi Shamsbadi, A.; Jin, Y.; Bond, A.; Hurney, S. M.; Morillo, C.; Fakhraei, Z.; Arabi Shamsbadi, A.; et al. Effect of Nanopore Geometry in the Conformation and Vibrational Dynamics of a Highly Confined Molecular Glass. *Nano Lett.* **2021**, *21*, 1778–1784.
- (94) Tarnacka, M.; Wojtyński, M.; Beróška, A.; Talik, A.; Hachula, B.; Kamińska, E.; Sulka, G. D.; Kamiński, K.; Paluch, M.; Beróška, A.; Talik, A.; Hachula, B.; Kamińska, E.; Sulka, G. D.; Kamiński, K.; Paluch, M. Unique Behavior of Poly(propylene Glycols) Confined within Alumina Templates Having a Nanostructured Interface. *Nano Lett.* **2020**, *20*, 5714–5719.



## Supporting Information

The effect of the surface polarity, through the employ of the nonpolar spacer groups, on the glass-transition dynamics of poly(phenylmethylsiloxane) confined in alumina nanopores

*Roksana Winkler<sup>1,2</sup>, Wenkang Tu<sup>1,2</sup>, Mateusz Dulski<sup>3</sup>, Lukasz Laskowski<sup>4</sup>, Karolina Adrjanowicz<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Institute of Physics, University of Silesia, 75 Pulku Piechoty 1, 41-500 Chorzow, Poland

<sup>2</sup> Silesian Center for Education and Interdisciplinary Research (SMCEBI), 75 Pulku Piechoty 1, 41-500 Chorzow, Poland

<sup>3</sup> Institute of Materials Engineering, University of Silesia, 75 Pulku Piechoty 1a, 41-500 Chorzow, Poland

<sup>4</sup> Institute of Nuclear Physics Polish Academy of Sciences, 31-342, Krakow, Poland

Corresponding authors: [rwinker@us.edu.pl](mailto:rwinker@us.edu.pl), [kadrjano@us.edu.pl](mailto:kadrjano@us.edu.pl)

## 1. Verification of the individual syntheses stages by means of infrared spectroscopy

To verify the correctness of individual stages of the syntheses, we carried out infrared spectroscopy on the representative sample.

Fourier transformation infrared (FTIR) measurements were performed using a Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR spectrometer equipped with a standard source and a DTGS Peltier-cooled detector. The spectra of silica thin films were collected in the 4000–650  $\text{cm}^{-1}$  range using a VeeMAX III with ATR accessory at 65-degree incidence angle and a Ge flat plate crystal. All spectra were accumulated with 16  $\text{cm}^{-1}$  spectral resolution and saved in 200 scans. Water vapor and carbon dioxide were subtracted from each spectrum, and baseline correction and peak fitting were done using the GRAMS software package.

After each step of the synthesis, samples were dried and measured. For the research, we used the representative sample containing a single spacer per single functional unit. In this case, we were able to estimate correctly the variation in hydroxyl units and  $\text{CH}_x$  units during samples processing. The IR spectrum can be seen in Figure S1.

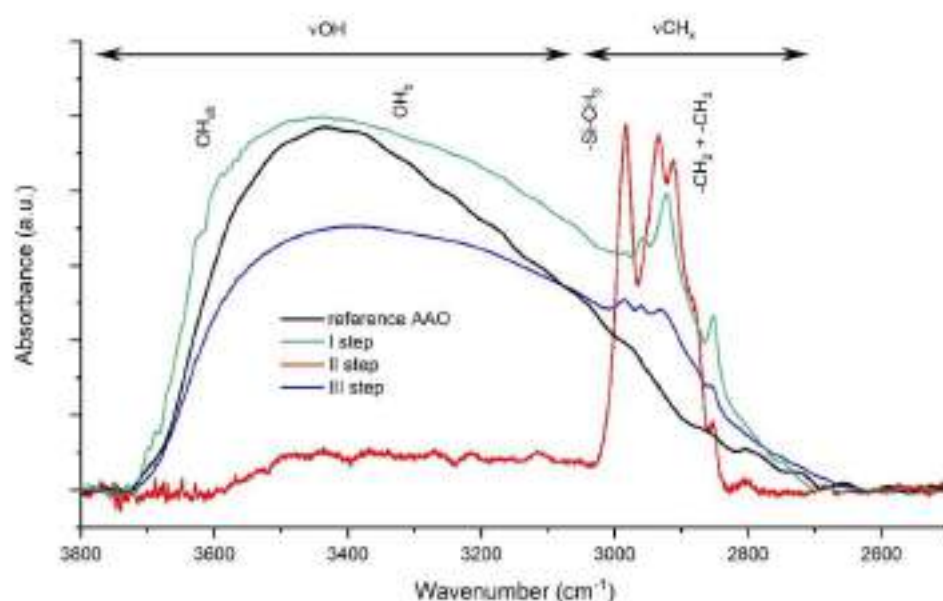


Figure S1. Infrared analysis of the reference sample (unmodified AAO matrix) and functionalized one on individual stages of functionalization AAO pores. For the analysis, the representative sample containing one spacer unit per single functional group was used. Data presented in the 3800 - 2500 $\text{cm}^{-1}$ .

The infrared spectrum of the reference AAO membrane is composed of broad and asymmetric shape bands originated from the hydroxyl groups. The character of this band is strictly associated with the high dynamicity of hydroxyl groups with the changeable donor-acceptor (OH...OH) distance involved in the formation of the H-bonds.

As a result of functionalization, the character of the band arrangement in this region has been changed. After the grafting procedure (I stage), the intensity of the hydroxyl-related band slightly increases due to the introduction of a more significant number of OH groups to the system as a result of hydrolyzed silanol groups attaching (precursors of spacer units). This slight increasing in the OH vibrations intensity can indicate, that some of the silanol groups were attached by a single or double O-Si bound. The full width at half maximum (FWHM) of the hydroxyl band increases concerning the reference pointing to the Si-OH units. Finally, propyl diethyl phosphonate activated new kinds of vibrations related to the symmetric and asymmetric stretching CH<sub>x</sub> (x=2,3) modes.

The silylation applied on the II stage practically vanishes the hydroxyl group and in consequence, the infrared spectrum of such membrane is a confirmation of the effectiveness of the functionalization. As extra proof, the increase of the intensity of the CH<sub>x</sub> bands and the appearance of extra bands about 3000cm<sup>-1</sup> was observed on the spectrum. These results confirm the appearance of the trimethylsilyl units inside the pores.

Finally, converting the diethyl phosphonate units into the phosphonic acid groups corresponds to the appearance of the hydroxyl-related bands and lowering the intensity of the CH<sub>x</sub> bands. The intensity of the OH bands observed for the AAO membrane after the III stages turned out to be slightly lower than the reference AAO membrane, while its FWHM indicates, similar to previously, the random distribution of the donor-acceptor bond distances. However, both information confirms the successfulness of the membrane functionalization.

## 2. Verification of the synthesis's efficiency

In order to confirm the assumed number of functional units in the samples, we carried out indirect evidence based on the electrochemical techniques. The technique that is likely to detect even trace amounts of the metal ions in such samples is differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV). To do this, we synthesized slightly modified samples. The first difference lay in the matrix: we used the material with no removed aluminum substrate. By applying reversed potential, we obtained direct connections pores interior to the aluminum electrode. It was necessary for carrying out the electrochemical measurements. Another difference depended on the additional stage of the synthesis: activation of the phosphoric acid groups by copper ions, playing a role of a marker, being available to detect by DPASV. We prepared the samples with the same concentration of spacer units as for the primary materials. This procedure of functionalization was depicted in [Figure S2](#).



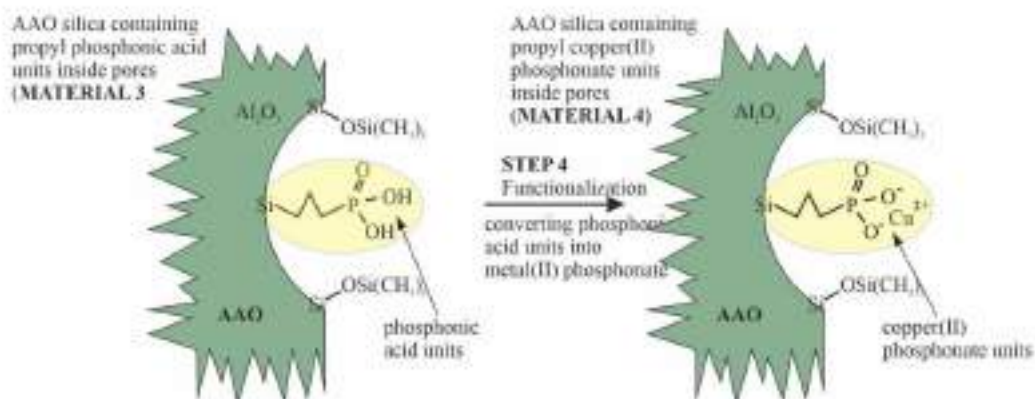


Figure S2. Schema of functionalization AAO matrices containing phosphonic acid groups by copper ions.

The first three steps were unchanged. To carry out functionalization, we soaked the AAO matrices containing various proportions spacer units to phosphonic acid groups in the solution of 0.1 g of  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  in 50 ml of tetrahydrofuran (THF). We carried out the reaction in closed Teflon-parr autoclaves at the temperature of  $80^\circ\text{C}$  for 24 hours. The resulting samples were washed with THF several times in order to remove any excess copper salt. Afterward, samples were dried in a vacuum overnight. The samples' nomenclature was similar to those non-functionalized by copper: AAO- $\text{POO}_2\text{Cu-NX}$ , where X is a relative number of spacer units per single functional group.

We have also prepared the reference sample: functionalized non-porous aluminum oxide. In this case, we assumed no spacer in order to have as many functional units as possible at the flat surface. The synthesis procedure was the same as for the porous matrix, and the sample was named AO- $\text{POO}_2\text{Cu-N0}$ .

The differential pulse anodic stripping voltammetry can get quasi-quantitative results since the surface area under the DPASV peak is proportional to the number of detected charge carriers. In this case, we would be able to compare the relative number of copper ions in the samples. Assuming that each phosphoric acid unit would contain exactly one copper ion for the correct synthesis, the number of phosphoric units would be equal to the number of detected copper cations. A similar procedure was presented in our earlier work [Applied Surface Science 481 (2019) 433–436].

The differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) was carried out using potentiostat/galvanostat SP150 (Biologic) at room temperature in the three-electrode configuration. The working electrode was the prepared sample. As the counter electrode, we used a platinum plate, while the reference electrode was standard Ag/AgCl. DPASV measurements were carried out in 0.1M  $\text{NaNO}_3$  electrolyte solution. For synthesis and electrochemical experiments, we used custom fabricated Teflon cell, allowing for the application of the substrate at the bottom.

The DPASV spectra of the investigated samples are shown in Figure S3.



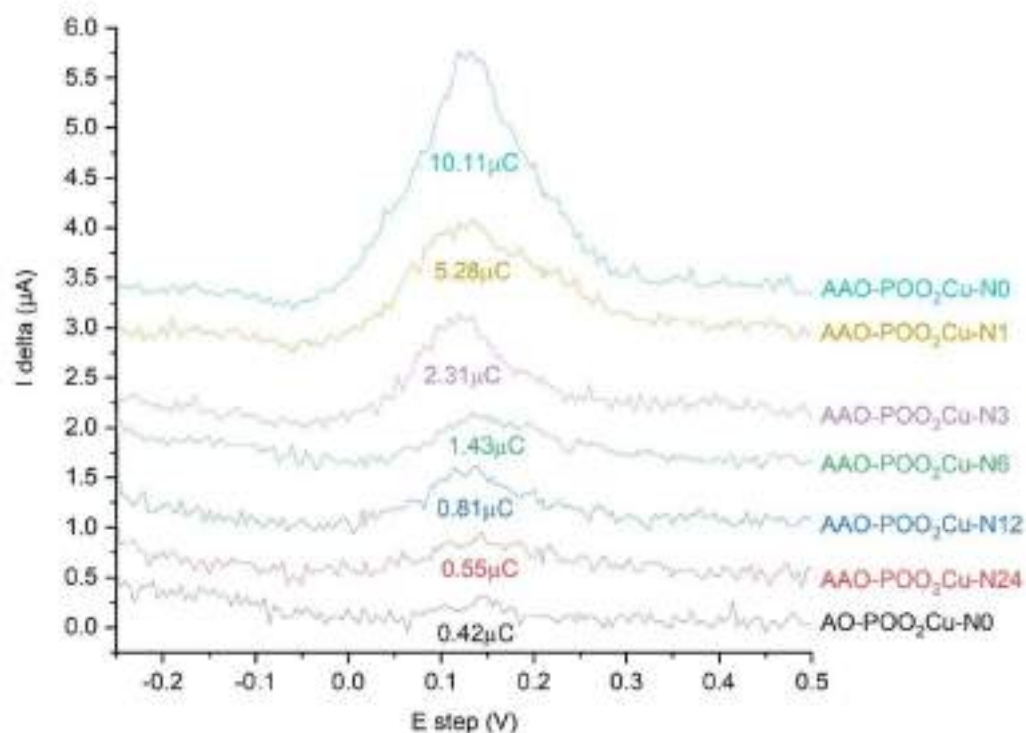


Figure S3. Differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) curves recorded after 1 min electrolysis at  $-0.25$  V in  $0.1$  M  $\text{NaNO}_3$  electrolyte solution using AAO samples containing various contents of copper ions anchored via propyl-phosphonate units. Conditions of the experiment: pulse height of  $2.5$  mV, pulse width of  $100$  ms, step height of  $5$  mV, and step time of  $500$ ms.

Considering that this peak is absent for the non-activated sample, these results confirm the presence of increasing contents of copper-containing groups in the matrices. What is more, we can see significantly larger peaks for the porous samples than in the case of functionalized flat alumina (AO- $\text{POO}_2\text{Cu-N0}$ ). Since we deal with a much more developed surface area for the porous samples, this proves that the interior of the pores is functionalized. Looking closer at the variation of peak areas versus the functionalization level, one can be certain about the syntheses' success. The highest area under the DPASV can be observed for the AAO- $\text{POO}_2\text{Cu-N0}$  sample, according to expectation. Such a sample possess the highest assumed number of phosphoric acid units. Almost twice the lower peak area can be seen for the AAO- $\text{POO}_2\text{Cu-N1}$  material. Indeed, such a matrix possess a twice lower assumed number of copper-containing groups. Four times lower peak is assigned for the  $\text{POO}_2\text{Cu-N3}$  sample, again, according to synthesis assumption. A similar trend can be observed for the remaining samples. Of course, lower concentrations of the copper-containing units (higher concentrations of spacer groups) can be connected with relatively high error. However, the trend seems to be evident. This proves

indirectly that we can obtain assumed proportions between polar phosphoric acid groups and nonpolar trimethyl silyl molecules.

### 3. Water contact angle of the functionalized bulk aluminum oxide

We carried out the measurements of water contact angle also for functionalized non-porous alumina samples. As a basic material, we used 0.5mm commercially available alumina plates (Merk Ltd., Germany). The functionalization procedure was the same as for the porous matrix. The samples' nomenclature was similar to those porous: AO-PO(OH)<sub>2</sub>-NX, where X is a relative number of spacer units per single functional group. Also, in this case, we measured static contact angle using a 5µl drop of DI water. Results of the measurements can be seen in Figure S4.

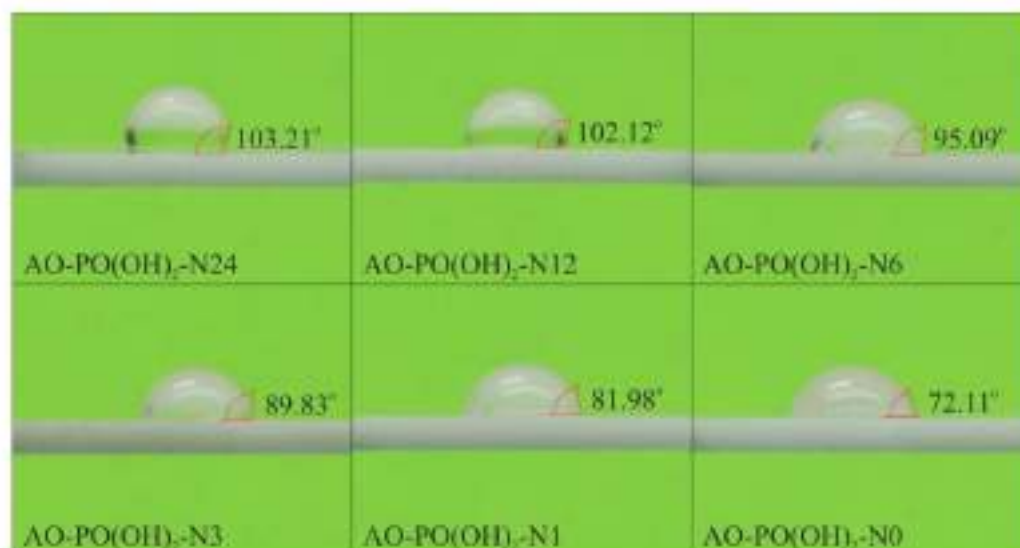


Figure S4. The results of contact angle measurements for the bulk alumina containing various concentrations of the polar phosphonic acid groups at the surface.

It can be easily noted that the trend of WCA variation is very similar to those measured for modified AAO matrices. We presented WCA plotted versus the functionalization rate in Figure S5.

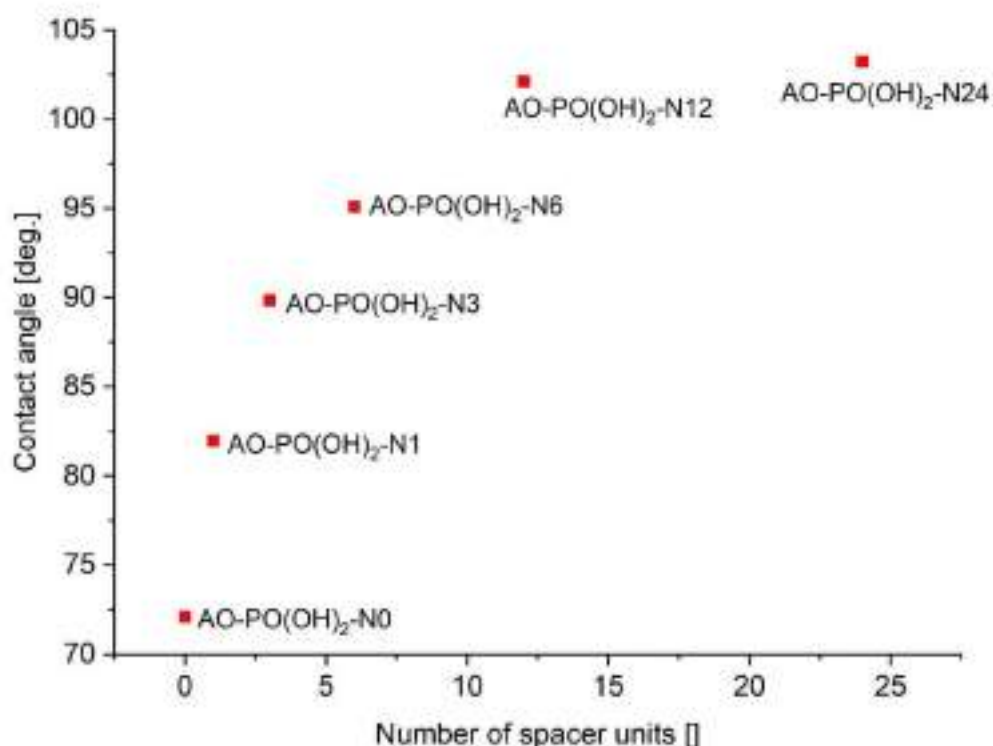


Figure S5. The dependency of the contact angle on the number of spacer groups.

In this case, however, the initial jump of the contact angle is less significant as for the case of porous matrices. It can be explained by the lack of porosity and less developed specific surface area: in the case of AAO matrices, the number of surface hydroxyl units was much lower. Thus, variation in this number was less significant.

The WCA for the unmodified bulk alumina was higher than for the unmodified porous matrices. The comparison of both materials can be seen in [Figure S6](#).

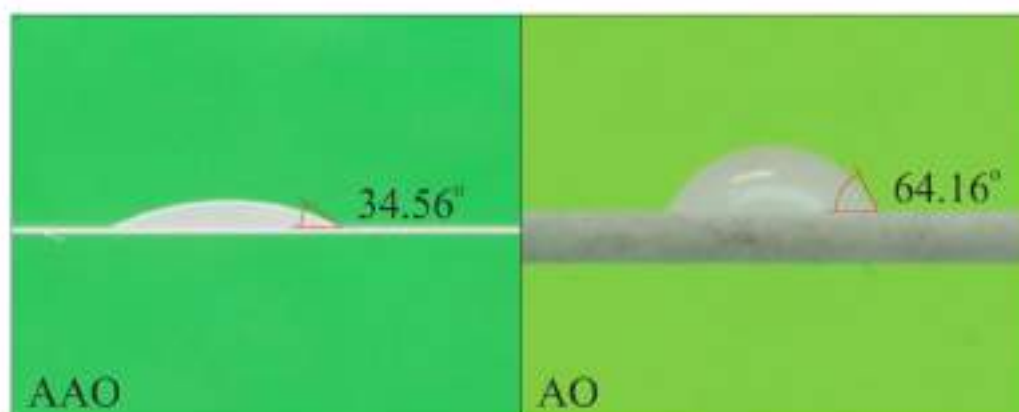


Figure S6. The juxtaposition of the water contact angle for unmodified material: porous alumina oxide (AAO-left) and bulk alumina oxide (AO-right).

An important observation was that for the case of bulk alumina oxide, the value of WCA does not change in time.

Summing up, the comparison of the results of measuring static contact angle for porous and bulk alumina shows that the trends in the variation of WCA plotted versus functionalization rate are very similar. Thus, measurements of WCA for porous samples can be used as a tool for the characterization of the surface properties.

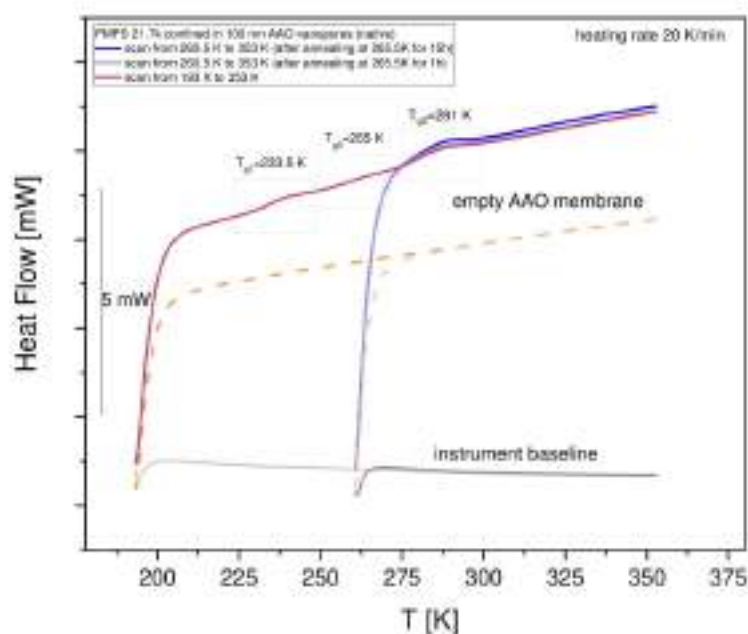
#### 4. Discussion on the effect of thermal treatment in DSC curves and the presence of 2 T<sub>g</sub>'s

Recent studies on the absorption kinetics of cis-1,4 PI demonstrate that the molecular weight have a strong impact on the adsorption kinetics as anticipated by scaling theory [1]). For that reason, we have made an additional set of experiments, but for PMPS with higher molecular weight ( $M_n=21.7k$ ) confined within 100 nm AAO native nanopores. Same as demonstrated in the main paper for PMPS 2.5k, the idea was to check whether high  $T_{g2}$  is also seen when we do not cross lower  $T_{g1}$  region. The annealing temperature was set  $T_{ANN}=260.5$  K, which is again  $T_{g1}<T_{ANN}<T_{g2}$ . The annealing time was 15 hours. Afterward, the heating scan was performed from 260.5K to 353 K (without cooling to lower temperatures). The obtained results are shown in Figure S7. As can be seen, the presence of  $T_{g2}$  is still detected in DSC thermograms. So, in contrast to confined cis-1,4PI, it is not conditional at all. In Figure S7 we also show the DSC curves for the empty 80 nm AAO nanopores that experience the same thermal protocol as that filled with the studied polymer. As can be seen, there are no additional thermal events detected in this case. Additionally, we also add an instrument baseline. It is not clear yet why for the studied polymer we observe the presence of high  $T_g$ , while it is not seen for the other material like cis-1,4 PI studied by Floudas and co-workers. One of the possible ideas might be related with the differences in the sensitivity of the segmental dynamics to density frustration so possibly also confinement effects (for example as reflected by  $dT_g/dp=178$  K/GPa cis-1,4 PI,



while 280 K/GPa for PMPS 2.5k).

In comparing cis-1,4 PI with PMPS with respect to crossing the lower  $T_g$  in the DSC curves two parameters should also be provided (a) The ratio  $2Rg/D$  for the two cases and (b) the interfacial energies (e.g., PI/AAO vs PMPS/AAO). The degree of confinement  $2Rg/D$  considered for 1,4 cis PI in [2] is **0.05** (100k in 400 nm pores) and **0.22** (50k in 65 nm pores). In case of PMPS:  $2Rg/D \sim 0.035$  (2.5k in 80 nm pores) and 0.09 (21.7k in 100 nm pores). These values indicate for relatively weak confinement. According to the literature [3], the interfacial energy for PI/AAO is  $-9.5$  mN/m ( $M_n=800$  g/mol), while for PMPS/AAO  $7.4$  mN/m ( $M_n=2200$  g/mol).



**Figure S7.** DSC thermograms recorded for PMPS 21.7k confined to 100 nm pores as measured on heating with 20 K/min. The sample was previously annealed at  $T=260.5$  K for either 1 or 15 hours. The DSC response from empty membrane and instrument baselines are also shown. Samples were either quenched with the rate of 20 K/min to 153 K and measured after that, or heated up to 353 K without going to lower temperatures.

## 5. Surface and Interface Properties of PMPS 2.5k and modified alumina

The solid surface energies of native and modified alumina substrates as well as the surface free energy of the investigated polymer - PMPS 2.5k - were calculated according Owens-Wendt method[4] using contact angles values ( $\theta$ ) for the two test liquids, water and glycerol. The contact angle values on polymer and alumina substrates were measured using the sessile droplet method using ultrapure solvents at room temperature. It should be noted that



diiodomethane and toluene cannot be applied in this case because of complete spreading on the alumina surface. According to this procedure, the total surface free energy  $\gamma$  is a sum of dispersive and non-dispersive components,  $\gamma^d$  and  $\gamma^{nd}$ , where the latter one comes from non-dispersion intermolecular interactions such as hydrogen bonds or base-acid interactions

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^{nd} \quad (S1)$$

So, for the liquid (here polymer), the surface energy is given as

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^{nd} \quad (S2)$$

while for the solid substrate (here flat alumina)

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^{nd} \quad (S3)$$

The general relationship between contact angle,  $\theta$ , solid surface energy,  $\gamma_S$ , the surface energy of the liquid,  $\gamma_L$ , and interfacial energy,  $\gamma_{LS}$ , is defined by Young's equation

$$\gamma_{LS} = \gamma_S - \gamma_L \cos\theta \quad (S4)$$

Knowing that the work of adhesion is

$$W_a = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_{LS} \quad (S5)$$

and

$$W_a = 2 \left( \sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^{nd} \cdot \gamma_L^{nd}} \right) \quad (S6)$$

The dispersive and non-dispersive components of the solid surface free energy can be calculated according to the following equation

$$\gamma_L (1 + \cos\theta) = 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2} + 2(\gamma_S^{nd} \cdot \gamma_L^{nd})^{1/2} \quad (S7)$$

which gives

$$\gamma_S^d = \left( \frac{\gamma_{Lg}(\cos\theta_g + 1) - \gamma_{Lw}(\cos\theta_w + 1) \sqrt{\frac{\gamma_{Lg}^{nd}}{\gamma_{Lw}^{nd}}}}{2 \left( \sqrt{\gamma_{Lg}^d} - \sqrt{\frac{\gamma_{Lg}^{nd} \gamma_{Lw}^d}{\gamma_{Lw}^{nd}}} \right)} \right)^2 \quad (S8)$$

$$\gamma_S^{nd} = \left( \frac{\gamma_{Lw}(\cos\theta_w + 1) - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_{Lw}^d}}{2\sqrt{\gamma_{Lw}^{nd}}} \right)^2 \quad (S9)$$

Where  $\theta_g$  and  $\theta_w$  are glycerol and water contact angles,  $\gamma_{Lw}^d$ , and  $\gamma_{Lw}^{nd}$  are the dispersive and non-dispersive components of the water surface energy, while  $\gamma_{Lg}^d$  and  $\gamma_{Lg}^{nd}$  are the same components for glycerol. The dispersive and non-dispersive components of the surface energy for water ( $\gamma_{Lg}^d = 21.8 \frac{mN}{m}$  and  $\gamma_{Lg}^{nd} = 51 \frac{mN}{m}$ ) and glycerol ( $\gamma_{Lg}^d = 37 \frac{mN}{m}$  and  $\gamma_{Lg}^{nd} = 26.4 \frac{mN}{m}$ ), so as the values of surface tension for glycerol  $\gamma_{Lg} = 63.4 \frac{mN}{m}$  and water  $\gamma_{Lw} = 72.8 \frac{mN}{m}$  were taken from the literature.[5,6]

Based on dispersive and non-dispersive components of water and glycerol, the total surface free energy of solid substrate (native and modified alumina) was determined. Following the same procedure, we also get  $\gamma_L^{nd}$  and  $\gamma_L^d$  values. Then, using Eq. S2, the overall surface free energy of the polymer was estimated. The results of calculations and contact angles are summarized in Table S1. The value of  $\gamma_S = 36,85 \frac{mN}{m}$  obtained for flat alumina surface (native) agree very well with the literature data ( $36,3 \frac{mN}{m}$ ).

Likewise, the value of  $\gamma_L = 31,48 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$  determined for PMPS 2.5k in this study matches with that reported by Alexandris et al. for PMPS of similar molecular weight  $M_w=2819$  g/mol (30,3 mN/m). [3]

The interfacial energy for PMPS 2.5k/modified alumina substrates was estimated from Young's contact angle (Eq. S4), as well as using harmonic mean equation[7]

$$\gamma_{SL} = \gamma_L + \gamma_S - 4 \left( \frac{\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} \right) - 4 \left( \frac{\gamma_S^{nd} \gamma_L^{nd}}{\gamma_S^{nd} + \gamma_L^{nd}} \right) \quad (\text{S10})$$

Where  $\gamma_L$  and  $\gamma_S$  are the surface free energy of PMPS 2.5k and alumina substrates (native or either modified), respectively. We found that the value of  $\gamma_{SL} = 7,4 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$  determined for PMPS 2.5k and native alumina at room temperature agree very well with that reported by Alexandris et al. ( $= 7,4 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$ ). The results collected in Table S1 demonstrates that interfacial free energy values deduced from Eq. S10 are slightly higher compared to that determined from Young's equation. Nevertheless, in both cases, we see a trend of increasing  $\gamma_{SL}$  values with increasing the number of non-polar spacers attached to the alumina surface. This suggests, that with increasing the number of non-polar spacers at the alumina surface, the confined polymer interacts more strongly with the substrate.

Table S1. Surface and interface properties of PMPS 2.5k and alumina substrates (native and modified) at room temperature

	Contact angle (°)		Solid surface free energy (mN/m)			Polymer surface free energy (mN/m)			Interfacial free energy (mN/m)	
	Glycerol $\theta_g$	Water $\theta_w$	$\gamma_S^d$	$\gamma_S^{nd}$	$\gamma_S$	$\gamma_L^d$	$\gamma_L^{nd}$	$\gamma_L$	$\gamma_{SL}$ (Eq.S4)	$\gamma_{SL}$ (Eq.S10)
<b>PMPS 2.5k</b>	66,98	79,43	-	-	-	23,15	8,33	31,48	-	-
<b>Native alumina</b>	62,21	64,99	11,46	25,39	36,85	-	-	-	7,41	12,58
<b>N=0</b>	69,81	72,1	9,53	21,57	31,10	-	-	-	6,91	11,54
<b>N=1</b>	80,51	81,98	6,76	16,87	23,63	-	-	-	7,38	11,86
<b>N=3</b>	89,31	89,83	4,56	13,81	18,37	-	-	-	9,03	13,82
<b>N=6</b>	94,92	95,09	3,53	11,67	15,20	-	-	-	10,16	14,99
<b>N=12</b>	102,41	102,12	2,38	9,11	11,49	-	-	-	12,13	16,94
<b>N=24</b>	103,63	103,21	2,19	8,79	10,98	-	-	-	12,56	17,36

#### References

- [1] C.-H. Tu, J. Zhou, H.-J. Butt, G. Floudas, Adsorption Kinetics of *cis*-1,4-Polyisoprene in Nanopores by *In Situ* Nanodielectric Spectroscopy, *Macromolecules*. 54 (2021). <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c00821>.

- [2] C. Politidis, S. Alexandris, G. Sakellariou, M. Steinhart, G. Floudas, Dynamics of Entangled cis-1,4-Polyisoprene Confined to Nanoporous Alumina, *Macromolecules*. 52 (2019) 4185–4195. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b00523>.
- [3] S. Alexandris, P. Papadopoulos, G. Sakellariou, M. Steinhart, H.-J.J. Butt, G. Floudas, Interfacial Energy and Glass Temperature of Polymers Confined to Nanoporous Alumina, *Macromolecules*, 49 (2016) 7400–7414. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01484>.
- [4] D.K. Owens, R.C. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers, *Journal of Applied Polymer Science*. 13 (1969). <https://doi.org/10.1002/app.1969.070130815>.
- [5] F.M. Fowkes, Attractive Forces at Interfaces, *Industrial and Engineering Chemistry* . 56 (1964) 40–52. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.
- [6] Schrader Malcolm E., Loeb George L, eds., *Modern Approaches to Wettability*, Springer US, 1992. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1176-6>.
- [7] Souheng Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, Taylor & Francis Group, 1982.

## Glass Transition Dynamics of Poly(phenylmethylsiloxane) Confined within Alumina Nanopores with Different Atomic Layer Deposition (ALD) Coatings

Roksana Winkler,\* Katarzyna Chat, Aparna Beena Unni, Mateusz Dulski, Magdalena Laskowska, Lukasz Laskowski, and Karolina Adrjanowicz\*

Cite This: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.2c00311>

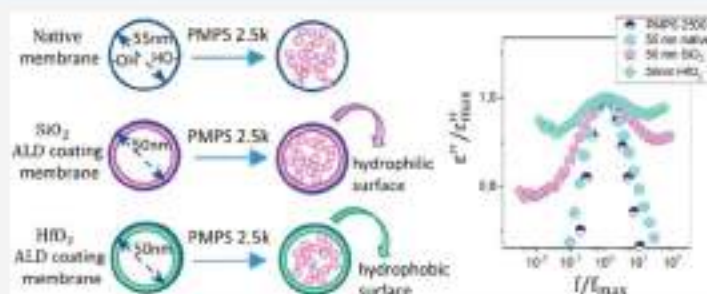
Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information



**ABSTRACT:** Dielectric spectroscopy (DS) and differential scanning calorimetry (DSC) were employed to study the effect of changes in the surface conditions on the segmental dynamics of poly(phenylmethylsiloxane) confined in alumina nanopores (AAO). The inner surface of the pores was modified by using the atomic layer deposition technique. Coated membranes include 5 nm thick layers of hafnium oxide, titanium oxide, and silicon oxide, exhibiting different wetting properties. Modification of the surface conditions dramatically affects the interfacial interactions between the polymer and confining surface. The interfacial energy calculations indicate a decrease of  $\gamma_{SL}$  value from 18.7 mN/m in  $\text{SiO}_2$ -coated to 0.5 mN/m in  $\text{HfO}_2$ -coated nanopores. The results of the dielectric relaxation study demonstrate that the segmental relaxation time of confined PMPS 2.5k depends on the thermal treatment protocol and the hydrophilic/hydrophobic character of the pore walls. From calorimetric measurements, we found that the two glass transition events are still observed, even in the absence of strong interfacial interactions. Values of both  $T_g$ s do not depend strongly on the chemical nature of the surface. In this way, changes in the glass-transition behavior of the tested polymer confined in ALD-coated nanopores cannot be rationalized in terms of the polymer/substrate interfacial energy. Eliminating strongly adhered surfaces does not eliminate the puzzling two- $T_g$ s effect seen in cylindrical nanopores.

### INTRODUCTION

In nanotechnology, it is essential to understand the changes that take place with the polymer materials under geometrical confinement. Modification of the polymer's physical and chemical properties at the nanoscale level results in them being successfully used in numerous fields of modern technology.<sup>1–7</sup> Apart from that it, has been demonstrated that nanoconfinement has an enormous impact on the glass transition dynamics.<sup>8,9</sup>

The glass transition dynamics of the polymer materials subjected to nanometric confinement is—in many cases—notably different from the bulk. It has been recognized that this behavior depends on several factors, which include the finite size effect, interfacial interactions,<sup>10</sup> conformational changes,<sup>11–14</sup> free volume,<sup>15,16</sup> negative pressure effects,<sup>17,18</sup> and surface properties (including the impact of the roughness,<sup>19</sup> silanization,<sup>20</sup> or polarity<sup>21</sup>). Thus, lowering the pore

diameter or modifying the surface interactions typically changes the glass transition temperature value.<sup>22–24</sup> In addition, the thermal history of the sample also influences the glass transition dynamics.<sup>25–28</sup> For example, it can broaden the shape of the segmental relaxation and decrease its dielectric strength.<sup>9,24,25</sup> Apart from that, the properties of the confined material can change due to interactions with the constraining environment.<sup>8,25–28</sup>

Another important aspect of polymer dynamics in confined space is the nonequilibrium effect. The literature data indicate

Received: February 11, 2022

Revised: March 13, 2022



that soft matter under nanoconfinement can remain in this state for a very long time.<sup>59</sup> On the other hand, it was also observed that the long-time annealing experiment could remove the confinement effect, and the polymer dynamics can recover some of its bulk features.<sup>33,30,39–42</sup> For example, in thin polymer films, prolonged annealing slows down the dynamics<sup>42</sup> and affects the conformation of the polymer chains placed near the substrate due to irreversible adsorption.<sup>10,16,40,41,43–45</sup> The out-of-equilibrium behavior is also seen for glass-forming materials confined in nanopores (2D confinement).<sup>11,50–52</sup> Numerous studies indicate that upon annealing the polymer chain packing density changes, slowing down the segmental dynamics; therefore, the confined material can recover—at least partially—its bulk properties.<sup>30,33</sup> However, the enormous impact on the glass transition dynamics in the confined state is also due to the surface interactions.<sup>9,20,28,40–52</sup> In short, the outcome polymer dynamics in nanoscale confinement is considered as the outcome of the balance between finite size and surface effects.<sup>8,52–54</sup>

The surface effect arises from the interactions between guest molecules and the hard-confining walls of the nanopores. Generally, this effect in native nanopores, which has a hydrophilic profile, leads to a two-layer scenario. We differentiate the interfacial layer, where the molecular mobility closer to the pore walls is slowed down,<sup>55</sup> and the core fraction of the molecules with enhanced mobility.<sup>6,54–58</sup> The primary mechanism of the interactions between the sample and the pore walls is hydrogen bonding, which can be removed by the chemical substitution of the hydroxyl groups anchored to the surface via the silanization process. Previous investigations show that the glass transition temperature<sup>40</sup> and the hydrophilic character of the inner pore walls<sup>9,40,50,58,60</sup> change when replacing the hydroxyl groups at the surface by using various silane agents.<sup>60</sup> Furthermore, the formation of the core–shell structure in surface-modified nanopores seems to depend on the cooling rate.<sup>40</sup> Some previous reports suggest that silanization can partially or entirely eliminate the enhanced glass transition dynamics under confinement.<sup>40–64</sup> On the other hand, decreasing the pore diameter makes this effect more noticeable.<sup>61,63</sup>

Changes in the glass transition dynamics caused by silanization depend on the silane agent. Some silane agents are more effective in creating homogeneous hydrophobic surfaces on alumina surfaces than others. This, in turn, might have a significant impact on the temperature evolution of the segmental relaxation time. These findings were discussed in our previous work, where we used alumina membranes coated with chlorotrimethylsilane (CTMS) and (3-aminopropyl)trimethoxysilane (APTMS).<sup>20</sup> As a matter of fact, more precise control over surface conditions is when using a phosphonic acid functionalization. This strategy can involve, for example, the separation of highly polar phosphoric units by a controlled number of nonpolar spacers. Interestingly, our data indicate that in such a case precise control over surface polarity might prevent the formation of the interlayer between the adsorbed layer and core volume observed in native alumina nanopores.<sup>21</sup>

Apart from that, atomic layer deposition might shed new light on the role of surface conditions in determining the glass transition dynamics in nanopore confinement. ALD is a modern thin film growth technique that allows controlling pore wall composition and the pore diameter.<sup>65,66</sup> ALD coating of

AAO nanopores provides a compositionally uniform surface and modifies the hydroxyl groups present on the surface. More specifically,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layers remove isolated hydroxyl groups and keep only hydrogen-bonded hydroxyl groups. Therefore, ALD alumina coatings are free of defects.<sup>67</sup> Chat et al. have shown that for the molecular liquid dimethyl phthalate, confined in alumina nanopores with different ALD coatings, changes in the hydrophilicity/hydrophobicity of the surface do not affect significantly the molecular dynamics and the value of glass transition temperatures for both interfacial and core layers as compared to the native nanopores.<sup>68</sup> On the other hand, modification of the hydrophilic–hydrophobic character of the pores can be used to control the crystallization tendency. In contrast, for the strongly polar molecular liquid *S*-Methoxy-PC, confined within alumina nanopores with a hafnium oxide coating, it has been demonstrated that the molecular movements slow down.<sup>69</sup> In both cases, it was observed that when the surface was more hydrophobic, the  $\alpha$ -relaxation peak broadened.

In this work, we report the effect of changes in the surface condition on the glass transition dynamics of poly(phenylmethylsiloxane) (PMPS) confined within cylindrical ALD-coated alumina nanopores. For this purpose, we have performed dielectric spectroscopy and differential scanning calorimetry. We chose a 5 nm thick oxide coating of hafnium oxide ( $\text{HfO}_2$ ), titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ), and silicon oxide ( $\text{SiO}_2$ ). They show different surface properties, from hydrophobic to more hydrophilic. Furthermore, they are suitable components for nanotechnology applications. PMPS was chosen for this study because even a minimal frustration in the packing density significantly affects its glass transition dynamics in confined space. In line with the previous study results,<sup>20,21</sup> we show that changes in the surface character do not erase the confinement effect. Therefore, two glass-transition events are still detected in DSC thermograms. This is an astonishing finding, especially by taking into account the exceptionally low value of the interfacial energy between PMPS and  $\text{HfO}_2$  ( $\gamma_{\text{SL}} \sim 0.5$  mN/m). In turn, the analysis of Raman spectra (shown in the Supporting Information) suggests that the observed structural modifications within PMPS 2.5k chain come primarily from the confinement effect. Changes in the surface condition result only in the higher structural modifications within siloxane- and aromatic-related bands. There are no other noticeable differences. The results of this study, together with the previous one, keep the question open on whether the presence of two glass transition events seen in cylindrical nanopores is indeed related to the interactions of the confined sample with the rigid walls or some other phenomena taking place close to the surface.

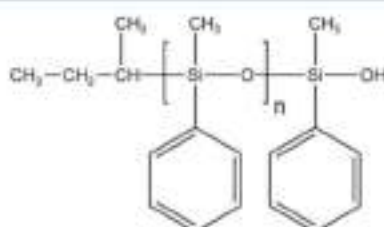
What this study brings new, compared to the previous work, is also that the inner surface of the pores is modified by the chemical deposition of (hard) inorganic layers onto it. In contrast, the typical modification of the nanopore surface conditions involves silanization (soft-organic coatings). It should also be highlighted that the methodology of the present work assumes keeping the same tested polymer, cylindrical pore geometry, and its size. This idea has a more in-depth meaning because the only variable parameter is the surface properties of nanoporous material, while typically, different glass-forming materials are embedded within the native nanoporous alumina templates. As will be demonstrated in the further part of this paper, this has allowed us to evaluate changes in the polymer/substrate interfacial energy and its role



in determining segmental dynamics in confined space from a completely different point of view. Apart from that, the results show that the ALD technique is a very effective strategy to tune the polymer–substrate interactions in confined space in an extensive range. By knowing how the polymer material behaves in the presence of various surface coatings, either organic or inorganic, we can facilitate our knowledge on nanoscale phenomena to modulate different properties of soft matter systems and further development.

## EXPERIMENTAL SECTION

**Materials.** Poly(phenylmethylsiloxane), labeled in the text as PMPS 2.5k, was purchased from Polymer Source Inc. (Canada). The molecular weight of the tested material is  $M_n = 1800$ , and its polydispersity index (PDI) = 1.4. The chemical structure of PMPS can be found in Figure 1. The number of monomer subunits does not



**Figure 1.** Chemical structure of poly(phenylmethylsiloxane), used in this study.

exceed 20, so it can also be considered more formally as an oligomer. The sample was provided as a clear, viscous, transparent liquid and used without further purification. Usually,  $T_g$  determined from dielectric relaxation studies is defined as a temperature at which segmental relaxation time  $\tau_a = 100$  s. However, to be consistent with the previous literature data, we have defined the glass transition temperature of PMPS by using  $\tau_a = 1$  s. The value of  $T_g$  determined from the dielectric measurements (DS) of bulk PMPS 2.5k is  $T_g = 230$  K.<sup>24,25</sup> In turn, based on differential scanning calorimetry (DSC) data, the reported value of  $T_g = 230.3$  K.<sup>26,27</sup> As typically observed for polymer materials, the value of glass transition temperature for PMPS increases with the molecular weight.<sup>71–73</sup> Alexandris et al. studied PMPS with  $M_n = 2200$  and PDI 1.28 and found  $T_g = 229$  K (DS) and  $T_g = 228$  K (DSC),<sup>73</sup> which are in good agreement with our results.

**AAO Nanopores with ALD Coatings.** We have used anodized aluminum oxide (AAO) membranes with different ALD coatings (pore diameter of 25, 50, and 100 nm, pore depth 50  $\mu\text{m}$ ) that were fabricated by Inredox (USA). The membranes are composed of uniform arrays of unidirectional and non-cross-linking nanopores. More details about the ALD technology applied to AAO nanopores can be found on the supplier's website. The diameter of alumina membranes with different ALD coatings is 10 mm, and its thickness is 50  $\mu\text{m}$ . We have used membranes with 5 nm thick layers of the following oxides:  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , and  $\text{TiO}_2$ . In this way, the actual pore diameter should be reduced from 25, 50, and 100 nm to respectively 15, 40, and 90 nm. The declared porosity of nanopores used in this study varies within 20–24% and the pore density  $10^8$ – $10^{10}$   $\text{cm}^{-2}$ . Independently, we have performed  $\text{N}_2$  adsorption/desorption analysis to confirm the quality of supplied membranes. SEM images were also taken to identify the surface morphology. These results can be found in the Supporting Information.

Before infiltration, the membranes were dried at 353 K in a vacuum oven for 8 h to remove all volatile impurities from the nanochannels. We have not increased above this temperature because  $\text{HfO}_2$  might convert to another crystalline phase at high temperatures, while  $\text{TiO}_2$  is not stable upon prolonged annealing at temperatures close to 500  $^\circ\text{C}$ .<sup>67</sup> Before and after infiltration, all the membranes were weighed. Then, the PMPS 2.5k were placed on the top of the AAO membranes,

and the entire system was kept at  $T = 308$  K under vacuum for 2 weeks. This allows the capillary flow. The filling was completed when the mass of the membrane ceased to increase. In the end, the membranes were dried by using delicate dust-free tissues. The degree of membrane filling was estimated by using two approaches that employ either membrane porosity or pore density. The details can be found in the Supporting Information. Typically, the polymer mass inside 50 nm AAO nanopores with various ALD coatings varies from 0.7 mg (for  $\text{HfO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  layers) to 1.1 mg (for  $\text{SiO}_2$  layers). Thus, the determined percentage of filling was more than 90%.

**Methods. Contact Angle Goniometry.** The sessile drop technique using a JC2000D contact angle tester under ambient humidity and temperature was employed to measure the contact angle. Ultrapure water, formamide, DMSO, ethylene glycol, and glycerol were used as test liquids. The contact angle was measured immediately after dropping and next with the interval of 5 s to check the evolution of CA. We did not observe any significant changes; thus, the first measurement was taken under consideration. We have used 5  $\mu\text{L}$  of solvent in each drop. The average value was obtained as the average of several independent measurements.

**Dielectric Spectroscopy (DS).** Dielectric spectroscopy measurements for bulk and nanopore-confined PMPS were made with a Novocontrol Alpha frequency analyzer. For the bulk sample, we use a standard plate–plate electrode of 20 mm in diameter separated by a 50  $\mu\text{m}$  Teflon spacer. A Teflon spacer was used to maintain fixed gap between the electrodes. The ALD-coated alumina membranes filled with the investigated polymer were placed between two round stainless steel electrodes with a diameter of 10 mm. Bulk and alumina membranes with ALD coatings were measured as a function of temperature in the frequency range from  $10^{-1}$  to  $10^6$  Hz. The Quatro system controls the temperature with stability better than 0.1 K. The complex dielectric permittivity  $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ , where  $\epsilon'$  is the real and  $\epsilon''$  is the imaginary part, was recorded on (i) slow cooling with a rate of 0.2 K/min from 293 to 219 K and (ii) slow heating from 219 to 293 K with  $-0.2$  K/min after quenching ( $-10$ – $-13$  K/min) in the glassy state. We use two different thermal protocols to verify the effect of thermal protocol on the confined polymer dynamics. For this reason we use either very slow cooling from room temperature or rapid quenching before measurements on subsequent heating.

It should be remembered that the dielectric data measured in this way show a nontrivial combination of two mixing signals coming from confined PMPS 2.5k and porous alumina. Thus, before any analysis is performed, correction of the raw data is needed. The problem of heterogeneous dielectric systems, such as alumina nanopores filled with the studied polymer, can be considered as a system of two capacitors connected parallelly in an electric circuit. In such a way, the permittivities of the components—after being weighted by the respective volume fractions—are additive. However, the additional air-gap contribution must be considered when the nanopores are not entirely filled with the polymer. In this case, the system can be modeled as series capacitances. This has been demonstrated recently for alumina confined ionic liquid samples.<sup>76,77</sup> Experimentally, in the dielectric spectra, the air-gaps (electrode blocking), if large enough, may be responsible for the presence of the additional low-frequency relaxation and deviate the  $\alpha$ -relaxation to higher frequencies.<sup>76,79</sup> However, this is not the case in this study. As demonstrated in the Supporting Information, the correction, which includes the contribution coming from the matrix and incomplete pores filling/air gaps ( $\sim 10\%$ ) with the tested polymer, modifies only the intensity of the dielectric permittivity while not the position of the segmental relaxation or either its shape. In the previous study, we have also ended up with the same finding.<sup>24,25</sup> Nevertheless, one should bear in mind that such correction is mandatory before evaluating the conductivity behavior of ionic liquids in nanopore confinement or when the air-gap contribution is more dominant.

**Differential Scanning Calorimetry (DSC).** A Mettler-Toledo DSC apparatus was used to perform calorimetric measurements. This system has a liquid nitrogen cooling accessory and an HSS8 ceramic sensor (heat flux sensor with 120 thermocouples). Indium and zinc standards are used for temperature and enthalpy calibrations.

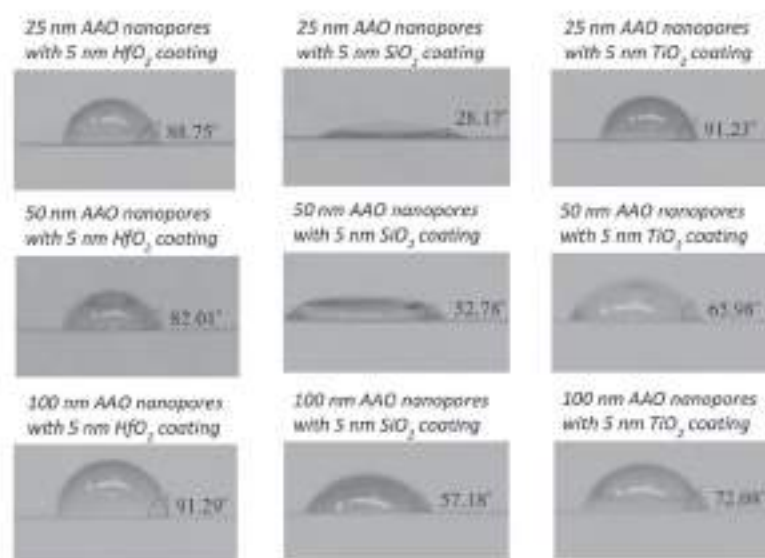


Figure 2. Contact angle measurements for the AAO nanopores with different sizes and ALD coatings measured for water as a test liquid.

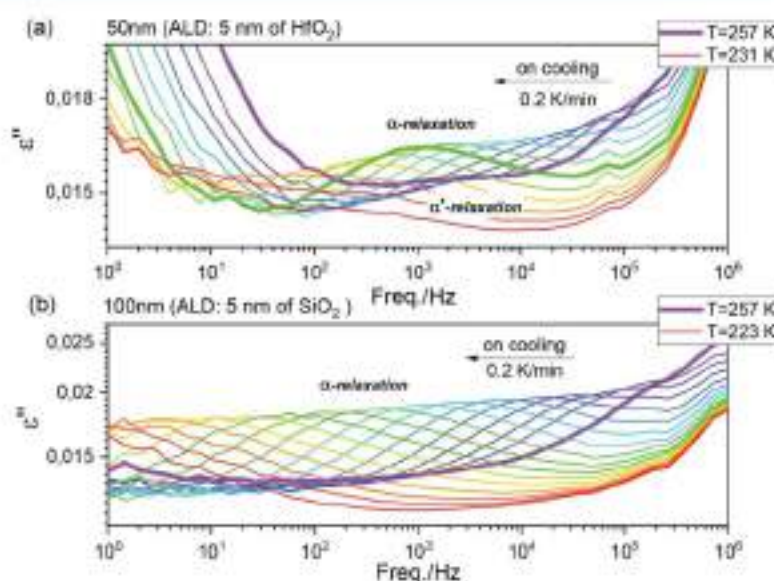


Figure 3. Dielectric loss spectra of PMPS 2.5k recorded in (a) 50 nm alumina nanopores with 5 nm  $\text{HfO}_2$  coating and (b) 100 nm alumina nanopores with 5 nm  $\text{SiO}_2$  coating. The spectra for the polymer–matrix composite materials were measured upon cooling with a rate of 0.2 K/min.

Crucibles with prepared samples (bulk or crushed alumina membranes containing confined PMPS) were sealed and cooled to 183 K with a 2 K/min rate inside the DSC machine. Then, calorimetric data were recorded on heating with a rate of 10 K/min in the temperature range from 183 to 293 K. From heat flow data,  $T_g$  was defined as the temperature corresponding to the midpoint inflection the extrapolated transition curve at the onset and end.

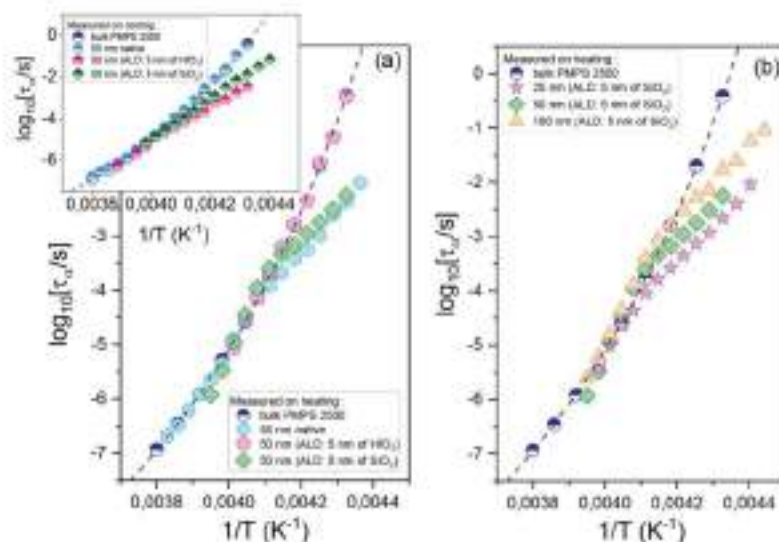
## RESULTS AND DISCUSSION

We start our investigation by demonstrating the contact angle results for AAO nanopores with different ALD coatings and pore sizes. In this way, the nanoporous templates were characterized by their hydrophilic/hydrophobic character. We

want to note that the inner surface of the walls for each of the membranes was covered by a 5 nm thick ALD coating of either  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , and  $\text{TiO}_2$ ; consequently, the actual pore diameter is reduced by 10 nm. The contact angle results measured for water as a test liquid are presented in Figure 2. Herein, it should be noted that the surface has hydrophilic properties when the value of the contact angle is lower than  $90^\circ$ . The surface becomes hydrophobic with the increasing contact angle (above  $90^\circ$ ). The literature data demonstrate that the native nanopores exhibit hydrophilic properties.<sup>20,28</sup>

In our case, the nanopores with  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  have a more hydrophilic surface (especially  $\text{SiO}_2$ ), unlike the  $\text{HfO}_2$





**Figure 4.** (a) Comparison of the temperature evolution of the segmental relaxation time for PMPS 2.5k confined to AAO nanopores with native (pore sizes 55 nm) and ALD-coated (actual pore size 40 nm) walls. The data were measured by using two different thermal protocols. The main panel show  $\alpha$ -relaxation times recorded on slow heating prior to the sample was quenched from the room temperature to the temperature region deep in the glassy state. The inset shows the temperature dependence of the  $\alpha$ -relaxation time measured on cooling from the room temperature with the rate of  $\sim 0.5$  K/min. (b) Evolution of the segmental relaxation time for PMPS 2.5k confined to AAO membranes with  $\text{SiO}_2$  ALD coating as a function of different pore sizes. Data were measured on heating. The blue line represents the fitted VFT function to the bulk data. The results for the bulk polymer were shown as a reference.

membranes, which are rather hydrophobic. Former experimental work confirms the hydrophilic nature of silicon<sup>52</sup> and titanium oxides<sup>52,53</sup> and the hydrophobic properties of hafnium oxide coatings.<sup>54–56</sup> In our previous study, functionalization was prepared by adjusting the proportion between highly polar phosphoric units and nonpolar spacers. In such a case, we have discovered that the hydrophobic properties of the surface increase with increasing the number of nonpolar units per single polar group.<sup>21</sup> Furthermore, literature data suggest that the glass transition dynamics under nanoconfinement might depend on the hydrophilicity/hydrophobicity of the inner pore walls.<sup>3,20,49,53,60</sup>

A dielectric relaxation study was performed to investigate the glass-transition dynamics of PMPS 2.5k in confined geometry. From our previous study of PMPS 2.5k, we know that for the bulk material in the dielectric loss spectra we can distinguish  $\alpha'$ -,  $\alpha$ -, and  $\beta$ -relaxation processes.<sup>71</sup> The  $\alpha$ -relaxation is due to segmental mobility, while the  $\beta$ -relaxation process describes more local motions, strongly linked to the structural relaxation. On the other hand,  $\alpha'$ -relaxation is due to the sub-Rouse mode. Figure 3a presents representative raw dielectric loss spectra for the studied polymer embedded within 50 nm pore with  $\text{HfO}_2$  coating, while Figure 3b shows the 100 nm pore with  $\text{SiO}_2$  coating, as measured at different temperatures. Unfortunately for  $\text{TiO}_2$ -coated nanopores, it was impossible to observe any relaxation process in BDS because  $\text{TiO}_2$  behaves like a semiconductor with high electron mobility. The considerable conductivity of the system covers the relaxations processes, while  $\text{SiO}_2$  and  $\text{HfO}_2$  are insulator materials where the electron mobility is lower.<sup>67</sup> The dielectric spectra of (i) unfilled membranes with different ALD coatings and (ii) PMPS 2.5k confined within 25 and 50 nm membranes can be found in the Supporting Information.

We have observed the prominent  $\alpha$ -relaxation process. Its intensity decreases at lower temperatures for all nanopore-confined samples with different ALD coatings. The  $\alpha'$ -relaxation process was also detected. Nevertheless, we have excluded it from further consideration due to very weak intensity compared to segmental relaxation. By comparison of the dielectric loss spectra for PMPS 2.5k confined in nanopores with various surface modifications, it is noticeable that the secondary  $\beta$ -relaxation process disappears. The same feature was already detected for PMPS 27.7k determined in AAO nanopores.<sup>74</sup> The suppression of the  $\beta$ -relaxation under confinement can be connected with the interactions between host and guest system and the changes in density. Each of these factors may affect the geometry and conformation of the molecules and the variation in the angle of dipole moment vibrations.

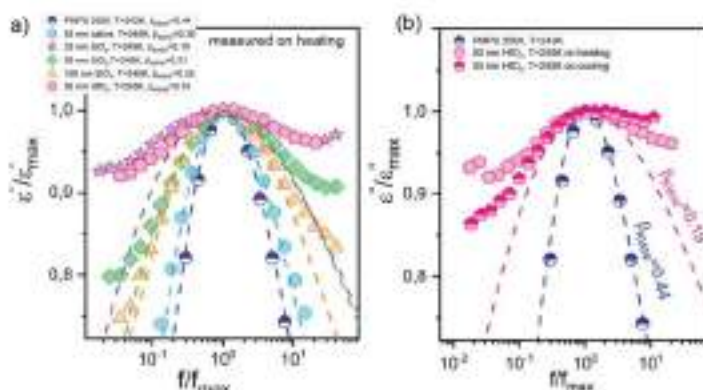
The dielectric loss spectra were analyzed by using the Havriliak–Negami (HN) function<sup>68</sup>

$$\epsilon''(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{[1 + (i\omega\tau_{\text{HN}})^a]^b} + \frac{\sigma_0}{i\omega\epsilon_0} \quad (1)$$

where  $\Delta\epsilon$  is the dielectric strength,  $\epsilon_\infty$  is the high-frequency limit of the permittivity,  $a$  and  $b$  are the shape parameters,  $\sigma_0$  is the dc conductivity,  $\tau_{\text{HN}}$  denotes the relaxation time, and  $\omega$  is the angular frequency ( $\omega = 2\pi f$ ). In HN function, the characteristic time constant,  $\tau_{\text{HN}}$ , is related to the maximum of loss peak frequency  $f_{\text{max}}$  by the following relation:<sup>69</sup>

$$f_{\text{max}} = \frac{1}{\tau_{\text{HN}}} \left[ \sin\left(\frac{a\pi}{2 + 2b}\right) \right]^{1/a} \left[ \sin\left(\frac{a\pi}{2 + 2b}\right) \right]^{-1/a} \quad (2)$$

The collected dielectric loss spectra were analyzed for the  $\alpha$ -process by using the standard fitting procedure. By calculating  $\tau_{\text{max}} = 1/(2\pi f_{\text{max}})$ , we determined the relaxation times. In this



**Figure 5.** Comparison of the shape of the  $\alpha$ -relaxation peak for PMPS 2.5k confined to AAO nanopores: (a) with native and ALD-modified pore surface and for different diameters of the nanopores; (b) with  $\text{HfO}_2$  ALD coating as measured using two different thermal protocols. The bulk spectrum collected at  $T = 243$  K was used as a reference. Dashed lines are fits to the KWW function.

way, we obtained the temperature dependences of the  $\alpha$ -relaxation time for PMPS 2.5k confined in AAO nanopores with different ALD coatings and different pore sizes which are presented in Figures 4a and 4b, respectively.

As can be seen, the segmental process for bulk polymer exhibits Vogel–Fulcher–Tammann (VFT) behavior, which can be approximated applying the following equation<sup>30–32</sup>

$$\tau_\alpha = \tau_\infty \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (3)$$

where  $\tau_\infty$  is the high-temperature limit of the relaxation time,  $B$  is the activation parameter, and  $T_0$  is the “ideal” glass temperature, often called the Vogel temperature. As can be seen, at higher temperatures, the nanopores with different ALD coating follow bulk dependence. Then, with decreasing the temperature, the characteristic deviation in  $\tau_\alpha(T)$  appears. This observation agrees with our previous results for PMPS 2.5k confined in AAO nanopores with chemically modified surfaces.<sup>30,31</sup> Similar behavior was also reported for many other glass-forming substances under nanoconfinement.<sup>18,30,56–58,93,94</sup> Such deviation of the  $\tau_\alpha(T)$  from the bulk is often related to the presence of two fractions of molecules, i.e., the interfacial and core layers. In each layer, the molecules have different mobility. In the interfacial layer, the molecules strongly interacting with the walls of the pores are characterized by slower mobility, while in the core, the mobility of molecules is faster.<sup>37,57</sup> Therefore, the interfacial mobility vitrifies at higher temperature, while the molecules in the core at slower. In many cases, it is impossible to observe the dynamics associated with the interfacial layer on dielectric loss spectra. Nevertheless, by combining dielectric and calorimetric results, it was demonstrated that the temperature at which a characteristic kink in  $\tau_\alpha(T)$  dependence is observed corresponds to the vitrification of the interfacial layer.<sup>59</sup> However, the enhanced dynamics of molecules confined in AAO nanopores compared to the bulk sample were attempted to explain differently, for example, crossing a spinodal temperature,<sup>60</sup> dynamic exchange between the surface layer and free molecules,<sup>67</sup> frustration in the density,<sup>18,33,47</sup> or approaching the length scale of cooperative dynamics.<sup>25</sup>

Numerous experimental research suggests that the thermal protocol impacts the glass-transition dynamics in nanopores.<sup>30,33,46,65,98,99</sup> With this knowledge, the experiments

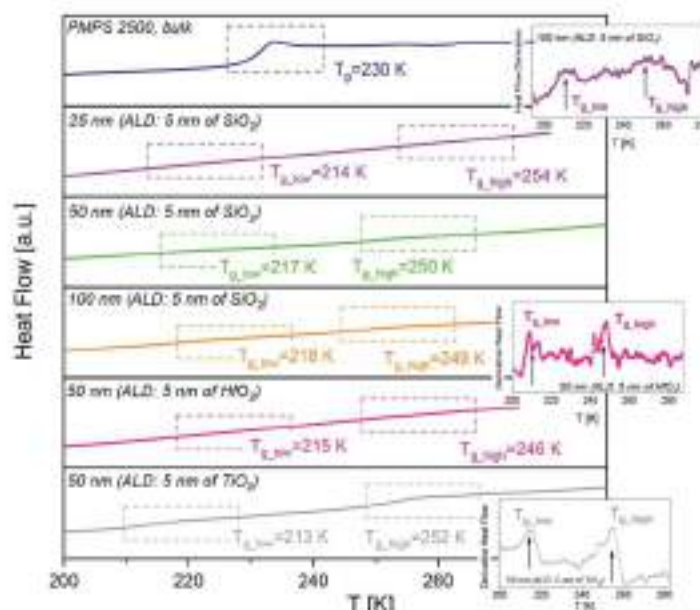
were executed by using two different thermal protocols. The dielectric results were obtained upon slow cooling from the room temperature with the rate of 0.2 K/min and slow heating from the glassy state with 0.2 K/min following cooling with 10 K/min to low temperatures. The measured temperature dependences of the segmental relaxation time for the studied polymer are presented in the inset of Figure 4a. As can be seen, on cooling, for PMPS 2.5k confined in 55 nm native nanopores, the segmental relaxation time shows the bulk behavior. At the same time, on heating (even in the same temperature range), the characteristic deviation is observed.

On the contrary, the opposite behavior is observed for the studied polymer confined in 50 nm pores with  $\text{HfO}_2$  coating. The sample shows no systematic crossover in  $\tau_\alpha(T)$  on heating, while on cooling, the segmental dynamics suddenly deviate from the bulk. We have also seen similar effects for PMPS confined within alumina nanopores with the chemically modified surfaces using silane agents (CITMS and APTMOS) and varying amounts of polar and nonpolar groups attached to the surface.<sup>30,31</sup> Thus, it should be remembered that the segmental relaxation time in confinement might evolve differently, depending on the thermal treatment. Such a feature comes from the confined polymer being in an out-of-equilibrium state. Depending on the time provided, it can restore partially or even completely its bulk segmental relaxation time at a given temperature. The results of our previous investigation demonstrate clearly that the surface chemistry/polarity might control such an equilibration process.<sup>21</sup>

Chat et al. have demonstrated that the glass-transition dynamics do not change with the thermal treatment for dimethyl phthalate confined in 50 nm pores with 5 nm  $\text{HfO}_2$  coating.<sup>60</sup> However, for the S-Methoxy-PC confined in AAO nanopores with the same type of ALD coatings, they did not observe a significant deviation of the temperature dependence of the  $\alpha$ -relaxation process from bulk behavior.<sup>69</sup> As concluded, such a difference might be explained due to the different sensitivity of both glass-forming systems to pressure effects/density frustration.

Subsequently, we have also investigated changes in the segmental dynamics of the confined polymer as a function of pore diameter. For that purpose, we have varied with the pore size while keeping the same ALD coating, which was  $\text{SiO}_2$ . The





**Figure 6.** DSC thermograms for PMPS 2.5k in the bulk state and embedded within AAO nanopores with different ALD coatings. DSC scans were recorded on heating at 10 K/min following cooling with 2 K/min. The insets show the temperature derivatives of the heat flow signals for selected samples.

corresponding results are shown in Figure 4b. As can be seen, with decreasing the pore diameter, the deviation from bulk behavior shifts toward higher temperature. So at a given temperature, located below a characteristic kink, the segmental dynamics is enhanced with reducing the pore size. This is a characteristic feature for glass-forming substances under nanoconfinement, reported already in numerous studies.<sup>25,36,47,48,57,58,100–103</sup>

As already noted, it turns out that by combining dielectric relaxation and calorimetric studies, the characteristic deviation of  $\tau_{\alpha}(T)$  from the bulk dependence seen in alumina nanopores can be ascribed to vitrification of the molecules in the interfacial layer.<sup>11,59,91</sup>

In the next step, we have investigated the distribution of the  $\alpha$ -relaxation time for the PMPS 2.5k confined in cylindrical alumina nanopores with different coating; see results presented in Figure 5a,b. As can be seen, the  $\alpha$ -loss peak becomes broader in nanopore confinement. This feature is evident with decreasing the pore diameter. Such spectral broadening is characteristic of geometrically constrained systems and signifies that the dipolar environment becomes more and more heterogeneous.<sup>57,73,88,90,104–109</sup> Some of the literature reports indicate that silanization of the inner pore walls should completely remove the broadening of the  $\alpha$ -relaxation peak in nanopore confinement.<sup>52,57</sup> However, in our previous work, we have observed the opposite trend for PMPS 2.5k confined in AAO nanopores with the surface conditions modified by using different silane agents, CITMS and APTMOS. The confinement effect seen as broadening the  $\alpha$ -loss peak was not eliminated by chemical modification. In contrast, it becomes even more pronounced. We have assumed that for APTMOS-treated nanopores, it may be due to the complex properties and specific interfacial interactions between the polymer and APTMOS molecules. For CITMS and the native pores, we observed that their segmental relaxation time distribution was practically the same. Likewise, the broadening distribution of

the segmental relaxation time was not eliminated in AAO nanopores with varying surface polarity.<sup>23</sup> As a matter of fact, the distribution of the  $\alpha$ -relaxation times was practically not affected by changes in the surface conditions. Altogether, it was concluded that the changes in the surface chemistry might impact various aspects of the relaxation dynamics in absolutely different ways.<sup>21</sup>

As shown in Figure 5a, the broadening of the  $\alpha$ -relaxation changes with the type of ALD coating and the pore size. For 50 nm pores with hydrophobic HfO<sub>2</sub> surfaces, the shape of the  $\alpha$ -relaxation peak is broader compared to SiO<sub>2</sub> coatings, which have a more hydrophilic character. This observation shows that a more heterogeneous nature of the relaxation dynamics is expected in pores with hydrophobic surfaces. The same feature was also observed for dimethyl phthalate confined in 50 nm pores with 5 nm HfO<sub>2</sub> coating<sup>68</sup> and for S-Methoxy-PC confined in 25 nm pores with 5 nm HfO<sub>2</sub> coating.<sup>100</sup> Apart from that, it should be noted that the different thermal protocols that we use to collect the dielectric spectra do not affect further changes in the shape of the  $\alpha$ -loss peak, as demonstrated in Figure 5b.

We have used the Kohlrausch–Williams–Watts (KWW) stretched exponential to describe the shape of the  $\alpha$ -relaxation<sup>110,111</sup>

$$\phi(t) = A \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau} \right)^{\beta_{KWW}} \right] \quad (4)$$

where  $\tau_{\alpha}$  is the relaxation time and  $t$  is time. The value of  $\beta_{KWW}$  varies between 0 and 1. It decreases as the relaxation spectrum broadens. The values obtained for the nanopore-confined polymer are much lower than for the bulk polymer. Such broadening of the  $\alpha$ -relaxation in nanopores is a characteristic feature of many glass-forming systems under geometrical confinement. It is often related to the increase of



heterogeneous relaxation dynamics. Furthermore, with decreasing pore size, the  $\beta_{KWW}$  value also decreases while it remains unchanged for the different thermal protocols. By comparing the results from the previous study of PMPS 2.5k confined within alumina nanopores with modified surface conditions, we found that the values of the stretching exponents reported when using CITMS and APTMOS agents are larger than that obtained in AAO templates with controlled surface polarity and ALD coated reported in the present work. For CITMS-coated pores, we get 0.36, while for the more hydrophilic APTMOS surface, 0.28. In the case of surface polarity changes induced by controlling the separation between polar and nonpolar units, the distribution of the  $\alpha$ -relaxation times was practically not affected. All the samples have  $\beta_{KWW} \sim 0.21$ . On the basis of that finding, we conclude that the breadth of the relaxation function detects to some extent changes in the surface conditions. Our present results also support that finding. We observe apparent differences in the distribution of the relaxation times for PMPS confined within 50 nm AAO templates with  $\text{HfO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  coatings. As will be demonstrated in the following part of this paper, we also found surprisingly low polymer–substrate interfacial energy values in the former system; in contrast, for the latter, the polymer–substrate interfacial energy is very high.

To complement dielectric relaxation studies, we have also performed calorimetric measurements. The collected results for PMPS 2.5k in bulk and confined AAO nanopores with the different ALD coatings are presented in Figure 6. In some thermograms recorded for the confined polymer, the step characteristic for the  $T_g$  value can be difficult to perceive. For this reason, to confirm the presence of both glass transition events, we have also calculated the temperature derivatives of the heat flow curves, as demonstrated in the inset of Figure 6. Now, it is clearer that the two intense peaks correspond to two glass transition events. The same procedure was repeated for other samples. In all confined samples, two glass-transition temperatures were evident.

The collected DSC results indicate that we can distinguish only one endothermic event resulting from the vitrification process ( $T_g = 230$  K). On the other hand, two glass transition events are detected for PMPS 2.5k confined in alumina nanopores with different ALD coatings. The first glass transition event, seen at lower temperatures,  $T_{g,low}$  is typically assigned with the glass transition of the molecules in the center of the pores. In contrast, the glass transition seen at higher temperatures,  $T_{g,high}$ , might be related to the vitrification of the interfacial layer. Such terminology is often recalled as a two-layer model and was already reported in the literature.<sup>24,31,37,46,58,65,69</sup> The values of  $T_{g,high}$  and  $T_{g,low}$  were determined to be the approximate midpoints of the temperature range over which the glass transition events occur. The accuracy of  $T_g$  determination varies within  $\pm 3$  K. As illustrated in Figure 6, with decreasing the pore size  $T_{g,low}$  values slightly decrease, while  $T_{g,high}$  values increase. For example, a similar trend was reported in van der Waals-bonded molecular liquids confined to alumina nanopores.<sup>112</sup> Furthermore, by comparing the values of  $T_{g,high}$  and  $T_{g,low}$  for PMPS 2.5k embedded within alumina nanopores with different ALD coatings, we can see changes in the hydrophobicity/hydrophilicity of the surface do not have a definite impact on  $T_g$  values.

We can find that they barely coincide by comparing values corresponding to a characteristic crossover temperature in  $\tau_\alpha(T)$  dependence and  $T_{g,high}$ . However, does it explicitly

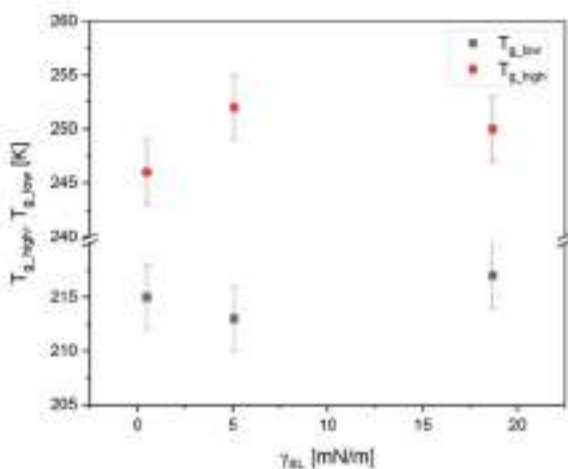
mean that changes in  $\tau_\alpha(T)$  are due to vitrification of the interfacial layer? Or, in other words, how certain is that  $T_{g,high}$  seen in DSC results comes from the vitrification of the interfacial layer? As already noted, numerous experimental results reported in the literature confirmed this kind of behavior for different glass-forming substances under confinement.<sup>22,56,58,65,99,108,117</sup> Many of them, indeed, associate the presence of  $T_{g,high}$  with the interfacial layer. This essentially should not raise any doubts when considering native alumina nanopores full of hydrogen-bonded surface OH groups, so capable of forming hydrogen bonding with the confined material.

When it comes to chemically modified pore walls, the interfacial interactions are expected to be either weakened or strengthened, depending on the surface modification strategy. Changes in the dynamics of the interfacial layer induced in this way should be immediately reflected in changes of high  $T_g$  value. In principle, in the absence of interfacial interactions,  $T_{g,high}$  should not be observed. Herein, it should be noted that in our previous works the two-glass transition event was also revealed upon calorimetric measurement of nanopore-confined PMPS 2.5k, irrespective of the chemical modification strategy used.<sup>20,21</sup>

However, the presence of both  $T_g$  can also be detected in the case of a complete lack of strong H-bonding and surface interactions. To demonstrate that, we have calculated interfacial energy, which provides information about the strength of the interactions between the polymer and constrained solid surface. The details of the calculation procedure can be found in the Supporting Information. The results lead to the following values:  $\gamma_{SL} = 18.7$  mN/m for PMPS 2.5k confined in AAO nanopores with  $\text{SiO}_2$  coating,  $\gamma_{SL} = 5.1$  mN/m for  $\text{TiO}_2$  coating, and  $\gamma_{SL} = 0.5$  for  $\text{HfO}_2$  coating (values calculated by using water and formamide as pair test liquids). As can be seen, PMPS 2.5k confined to AAO nanopores with the most hydrophobic  $\text{HfO}_2$  coating is characterized by extremely low interfacial energy, while for the  $\text{SiO}_2$ -coated system, the interfacial energy is considerable. This indicates that nanopore confined PMPS 2.5k weakly wets and interacts with  $\text{HfO}_2$ -coated pore walls, while in the presence of  $\text{SiO}_2$  coatings, the polymer/solid substrate interactions are stronger. Despite that, we still observe two glass-transition events in DSC thermograms in both cases. In the literature, the change in  $T_g$  under confinement was discussed in the context of interfacial energy.<sup>51,75</sup> Namely, a trend for a decreasing glass temperature relative to the bulk with increasing interfacial energy was observed. While it is a valuable general finding reported for numerous glass-forming liquids and polymers, it does not apply when it comes to a detailed analysis of a single system confined within a nanoporous matrix of different surface properties. In Figure 7, we plot on the same graph  $T_{g,high}$ ,  $T_{g,low}$  and  $\gamma_{SL}$  gathered for the investigated samples. As can be seen, the values of high and low glass transition temperatures practically do not depend on the interfacial energy value. Compared with the bulk polymer, a downward shift of  $T_g$  will be practically the same,  $\Delta T \sim 15 \pm 2$  K.

Another point should be noted here. Talik and co-workers reported glycerol confined within alumina nanopores with no confinement effect. The presence of only one glass-transition temperature, corresponding to the bulk value, was related to the very low interfacial energy  $\gamma_{SL} = 1.5$  mN/m of this system.<sup>51</sup> It was also suggested that good wettability and strong





**Figure 7.** Interfacial energy for PMPS 2.5k confined within 50 nm AAO nanopores with different ALD coatings plotted as a function of high and low glass-transition temperatures determined from the calorimetric measurements.

interactions with the substrate are the two most important parameters responsible for the formation of a stable interfacial layer. This is again not valid in our case, raising an open question on whether a high  $T_g$  value is indeed related to the presence of the so-called “interfacial” layer.

Recently, Wang and co-workers<sup>134</sup> discussed the relation between conformational changes induced in confinement and  $T_g$ . Although the system under investigation has minimal interfacial interactions, the authors have reported dramatic changes in  $T_g$  behavior depending on whether concave or convex geometry was used. This feature was related to molecular conformation changes controlled by the molecular packing of the molecules. To get new information about conformational and structural changes induced in confinement, we have also performed a Raman spectroscopy study for the tested polymer confined in AAO templates with different ALD coatings. The detailed analysis of collected Raman spectra can be found in the Supporting Information. The most important outcome from this study is that nanometric confinement results in two main features: symmetry breaking within the siloxane backbone and alterations in the benzene ring alignment. The particular changes in the surface chemistry can be only responsible for slightly higher structural modifications within siloxane- and aromatic-related bands.

To sum up, in all of the methods that have been employed to modify the surface of alumina nanopores, we still observe two  $T_g$ s in DSC spectra of confined PMPS 2.5k. This is a very intriguing finding. In view of the calculated interfacial energy values, we cannot explain it by considering changes in the strength of guest–host interactions. Even in the absence of strong interfacial interactions, high  $T_g$  is detected. There is no threshold in  $\gamma_{SL}$  below which the surface interactions are too weak to induce confinement effect and double glass-transition phenomenon. This points out that some other phenomena might probably occur close to the surface, not considered so far. One possible scenario is related to density variation close to the substrate, as suggested by Wang and co-workers.<sup>134</sup> In this view, in confined material, we can distinguish high- and low-density regions with different  $T_g$ s. In the *N,N'*-bis(3-methylphenyl)-*N,N'*-diphenylbenzidine (TPD) case, studied

by Wang et al., the pore curvature promotes itself various molecular packing. However, this is not the case for PMPS 2.5k because, in all of the cases, the pore geometry was the same. Thus, the presence of two  $T_g$ s in nanoporous confinement remains unclear. It is generally agreed that understanding how soft matter systems behave close to the solid interfaces is essential to the design of nanometric size interfaces with controlled physical properties and further applications of such systems. This study shows that not all of the features related to glass-transition dynamics of nanopore-confined polymers can be explained by the strength of interfacial interactions. Therefore, a more rigorous and complete understanding of two  $T_g$ s in confinement requires further experiments and additional simulations, especially considerable insight into the density distribution and structure is greatly needed.

## CONCLUSIONS

In this work, by employing dielectric spectroscopy and differential scanning calorimetry, we have investigated how modification of the surface conditions affects the glass transition dynamics of PMPS 2.5k confined in nanoporous alumina templates. The inner surface of the pores was modified by using the atomic layer deposited technique. Each AAO membrane was covered by 5 nm thick ALD coating of either hafnium oxide (HfO<sub>2</sub>), silicon oxide (SiO<sub>2</sub>), and titanium oxide (TiO<sub>2</sub>). On the basis of contact angle measurements, we have confirmed that HfO<sub>2</sub> coating is responsible for the most hydrophobic surface properties, while SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> result in a more hydrophilic character of the pore walls. In line with this, the polymer/substrate interfacial energy was extremely low in the case of HfO<sub>2</sub> coatings (0.5 mN/m) and remarkably strong for SiO<sub>2</sub> coating (18.7 mN/m). Therefore, just by changing the ALD coating, we tuned for the same polymer material the interfacial interactions from exceptionally strong to exceptionally weak.

The results of the dielectric studies reveal that for the studied polymer confined in ALD-coated nanopores the  $\alpha$ -relaxation time exhibits a strong dependence on the thermal treatment protocol. As a result, in some cases, it was possible to see either enhanced or bulk-like evolution of  $\tau_\alpha(T)$ . The distribution of the  $\alpha$ -relaxation time indicates that the broadening of the  $\alpha$  loss peak is more pronounced when we decrease the pore diameter and when the surface has more hydrophobic properties. We note that the broadening of the segmental relaxation peak, which is characteristic for the nanopore-confined systems, is not eliminated by changing the surface chemistry. For all considered systems, the DSC thermograms have revealed the presence of two glass transition events. This observation indicates that irrespective of the surface character, we cannot remove the confinement effect or double glass transition event seen in alumina nanopores. The strength of the interfacial interactions does not relate to changes in  $T_g$  behavior of confined PMPS 2.5k. From that it remains an open question on whether by changing the surface characteristics we prevent in any way formation of an interfacial layer between the confined polymer and confining walls or the presence of two glass transition temperatures in calorimetric response of nanopore-confined material is related to some other phenomenon taking place close to the pore surface, such as frustration in the density.

While the strength of the interfacial interactions under geometric confinement was proven many times to play a

critical role in understanding the polymers' dynamics at the nanoscale level, this study provides evidence that it failed to explain the double glass transition phenomenon for the tested polymer material embedded within cylindrical nanopores with different surface coating. Our study was designed to show that strong interfacial interactions are not needed to see high  $T_g$ . With this, it is evident that there should be some other important factors not taken so far into account. Thus, the presence of double glass-transition event in cylindrical pores remains even more unclear. Further studies, hopefully with the aid of computer simulations, should focus on elucidating the problem encountered for confined PMPS 2.5k. Understanding how the surface properties affect polymer behavior at the nanoscale level should help develop polymer surfaces with controlled physical properties for versatile applications.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### ● Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.macromol.2c00311>.

Nitrogen adsorption/desorption isotherms measurements, scanning electron microscope results, analysis of the dielectric permittivity for the empty membranes with the correction of the dielectric data for the confined polymer, calculation of the interfacial energy between the investigated polymer and ALD-coated alumina, and a Raman spectroscopy study of conformation and structural changes induced in nanopore confinement (PDF)

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Authors

Roksana Winkler – Institute of Physics, University of Silesia, 41-500 Chorzow, Poland; Silesian Center for Education and Interdisciplinary Research (SMCEBI), 41-500 Chorzow, Poland; [orcid.org/0000-0001-8713-4308](https://orcid.org/0000-0001-8713-4308); Email: [rwinkler@us.edu.pl](mailto:rwinkler@us.edu.pl)

Karolina Adrjanowicz – Institute of Physics, University of Silesia, 41-500 Chorzow, Poland; Silesian Center for Education and Interdisciplinary Research (SMCEBI), 41-500 Chorzow, Poland; [orcid.org/0000-0003-0212-5010](https://orcid.org/0000-0003-0212-5010); Email: [kadrjano@us.edu.pl](mailto:kadrjano@us.edu.pl)

### Authors

Katarzyna Chat – Institute of Physics, University of Silesia, 41-500 Chorzow, Poland; Silesian Center for Education and Interdisciplinary Research (SMCEBI), 41-500 Chorzow, Poland; [orcid.org/0000-0002-6972-2859](https://orcid.org/0000-0002-6972-2859)

Aparna Beena Unni – Institute of Physics, University of Silesia, 41-500 Chorzow, Poland; Silesian Center for Education and Interdisciplinary Research (SMCEBI), 41-500 Chorzow, Poland; [orcid.org/0000-0001-5073-4537](https://orcid.org/0000-0001-5073-4537)

Mateusz Dulski – Institute of Materials Engineering, University of Silesia in Katowice, 40-007 Katowice, Poland; [orcid.org/0000-0001-8686-1853](https://orcid.org/0000-0001-8686-1853)

Magdalena Laskowska – Institute of Nuclear Physics, Polish Academy of Sciences, 31-342 Krakow, Poland

Lukasz Laskowski – Institute of Nuclear Physics, Polish Academy of Sciences, 31-342 Krakow, Poland

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.macromol.2c00311>

## Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the resources of the National Science Centre [Grant 2017/27/B/ST3/00402 (K.A.) and Grant 2017/26/E/ST5/00162 (L.L.)].

## ■ REFERENCES

- (1) Gitsas, A.; Yameen, B.; Lazzara, T. D.; Steinhart, M.; Duran, H.; Knoll, W. Polycyanurate Nanorod Arrays for Optical-Waveguide-Based Biosensing. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2173–2177.
- (2) Garcia-Gutiérrez, M.-C.; Linares, A.; Hernández, J. J.; Rueda, D. R.; Ezquerro, T. A.; Poza, P.; Davies, R. J. Confinement-Induced One-Dimensional Ferroelectric Polymer Arrays. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1472–1476.
- (3) Liu, K. H. A.; Tan, L.-S.; Tamada, K.; Sander, M. S.; Knoll, W. Highly Sensitive Detection of Processes Occurring Inside Nanoporous Anodic Alumina Templates: A Waveguide Optical Study. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10812–10818.
- (4) Kabashin, A. V.; Evans, P.; Pastkovsky, S.; Hendren, W.; Wurtz, G. A.; Atkinson, R.; Pollard, R.; Podolskiy, V. A.; Zayats, A. V. Plasmonic Nanorod Metamaterials for Biosensing. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 867–871.
- (5) Grimm, S.; Giesa, R.; Sklarek, K.; Langner, A.; Gösele, U.; Schmidt, H.-W.; Steinhart, M. Nondestructive Replication of Self-Ordered Nanoporous Alumina Membranes via Cross-Linked Polycrylate Nanofiber Arrays. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1954–1959.
- (6) Li, W. J.; Laurencin, C. T.; Caterson, E. J.; Tuan, R. S.; Ko, F. K. Electrospun Nanofibrous Structure: A Novel Scaffold for Tissue Engineering. *J. Biomed. Mater. Res.* **2002**, *60*, 613–621.
- (7) Matthews, J. A.; Wnek, G. E.; Simpson, D. G.; Bowlin, G. L. Electrospinning of Collagen Nanofibers. *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 232–238.
- (8) Richert, R. Dynamics of Nanocconfined Supercooled Liquids. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2011**, *62*, 65–84.
- (9) Kremer, F. *Dynamics in Geometrical Confinement*; Springer: Cham, 2016.
- (10) Napolitano, S.; Wübberhorst, M. The Lifetime of the Deviations from Bulk Behaviour in Polymers Confined at the Nanoscale. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 260.
- (11) Tarnacka, M.; Kamińska, E.; Kamiński, K.; Roland, C. M.; Paluch, M. Interplay between Core and Interfacial Mobility and Its Impact on the Measured Glass Transition: Dielectric and Calorimetric Studies. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 7373–7380.
- (12) Gin, P.; Jiang, N.; Liang, C.; Taniguchi, T.; Algor, B.; Satiya, S. K.; Endoh, M. K.; Koga, T. Revealed Architectures of Adsorbed Polymer Chains at Solid-Polymer Melt Interfaces. *Phys. Rev. E* **2012**, *108*, 265501.
- (13) Minecka, A.; Kamińska, E.; Tarnacka, M.; Talik, A.; Grudka-Flak, I.; Woźnica, K.; Dulski, M.; Kamiński, K.; Paluch, M. Conformational Changes Underlying Variation in the Structural Dynamics of Materials Confined at the Nanometric Scale. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 30200–30208.
- (14) Jasurkowska-Delaporte, M.; Kossack, W.; Kipnusu, W. K.; Sangoro, J. R.; Jacob, C.; Kremer, F. Glassy Dynamics of Two Poly(Ethylene Glycol) Derivatives in the Bulk and in Nanometric Confinement as Reflected in Its Inter- and Intra-Molecular Interactions. *J. Chem. Phys.* **2018**, *149*, 064501.
- (15) White, R. P.; Lipson, J. E. G. Connecting Pressure-Dependent Dynamics to Dynamics under Confinement: The Cooperative Free Volume Model Applied to Poly(4-Chlorostyrene) Bulk and Thin Films. *Macromolecules* **2018**, *51*, 7924–7941.
- (16) Napolitano, S.; Rotella, C.; Wübberhorst, M. Can Thickness and Interfacial Interactions Univocally Determine the Behavior of Polymers Confined at the Nanoscale? *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 1189–1193.



- (17) Tarnacka, M.; Kipnusu, W. K.; Kaminska, E.; Pawlus, S.; Kaminski, K.; Paluch, M. The Peculiar Behavior of the Molecular Dynamics of a Glass-Forming Liquid Confined in Native Porous Materials - the Role of Negative Pressure. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 23709–23714.
- (18) Adrjanowicz, K.; Kaminski, K.; Koperska, K.; Paluch, M. Negative Pressure Vitrification of the Isochorically Confined Liquid in Nanopores. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115*, 265702.
- (19) Tarnacka, M.; Wojtyński, M.; Bezóška, A.; Talik, A.; Hachula, B.; Kamińska, E.; Sulka, G. D.; Kaminski, K.; Paluch, M. Unique Behavior of Poly(propylene Glycols) Confined within Alumina Templates Having a Nanostructured Interface. *Nano Lett.* **2020**, *20*, 5714–5719.
- (20) Winkler, R.; Tu, W.; Laskowski, L.; Adrjanowicz, K. Effect of Surface Chemistry on the Glass-Transition Dynamics of Poly(Phenyl Methyl Siloxane) Confined in Alumina Nanopores. *Langmuir* **2020**, *36*, 7553–7565.
- (21) Winkler, R.; Tu, W.; Dulski, M.; Laskowski, L.; Adrjanowicz, K. Effect of the Surface Polarity, Through Employing Nonpolar Spacer Groups, on the Glass-Transition Dynamics of Poly(Phenyl Methylsiloxane) Confined in Alumina Nanopores. *Macromolecules* **2021**, *54*, 10951–10968.
- (22) Jackson, C. L.; McKenna, G. B. The Glass Transition of Organic Liquids Confined to Small Pores. *J. Non-Cryst. Solids* **1991**, *131–133*, 221–224.
- (23) Moirzeau, D.; Xia, Y.; Alba-Simionesco, C. Finite-Size and Surface Effects on the Glass Transition of Liquid Toluene Confined in Cylindrical Mesopores. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 8966–8972.
- (24) Blaszczyk-Lerak, L.; Hernández, M.; Mijangos, C. One Dimensional PMMA Nanofibers from AAO Templates. Evidence of Confinement Effects by Dielectric and Raman Analysis. *Macromolecules* **2013**, *46*, 4995–5002.
- (25) Arndt, M.; Stannarius, R.; Grootjens, H.; Hempel, E.; Kremer, F. Length Scale of Cooperativity in the Dynamic Glass Transition. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 2077–2080.
- (26) Alexandris, S.; Sakellariou, G.; Steinhart, M.; Foudas, G. Dynamics of Unentangled Cis-1,4-Polyisoprene Confined to Nanoporous Alumina. *Macromolecules* **2014**, *47*, 3895–3900.
- (27) Zhang, J.; Liu, G.; Jonas, J. Effects of Confinement on the Glass Transition Temperature of Molecular Liquids. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3478–3480.
- (28) Schönhals, A.; Goertig, H.; Schick, C.; Frick, B.; Zorn, R. Glass Transition of Polymers Confined to Nanoporous Glasses. *Colloid & Polymer Science* **2004**, *282*, 882–891.
- (29) Shin, K.; Obukhov, S.; Chen, J.-T.; Huh, J.; Hwang, Y.; Mok, S.; Dobryal, P.; Thiagarajan, P.; Russell, T. P. Enhanced Mobility of Confined Polymers. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 961–965.
- (30) Tarnacka, M.; Dulski, M.; Geppert-Rybczyńska, M.; Talik, A.; Kamińska, E.; Kaminski, K.; Paluch, M. Variation in the Molecular Dynamics of DGEBA Confined within AAO Templates above and below the Glass-Transition Temperature. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 28033–28044.
- (31) Tarnacka, M.; Madejczyk, O.; Kaminski, K.; Paluch, M. Time and Temperature as Key Parameters Controlling Dynamics and Properties of Spatially Restricted Polymers. *Macromolecules* **2017**, *50*, 5188–5193.
- (32) Tarnacka, M.; Kaminski, K.; Mąpasa, E. U.; Kamińska, E.; Paluch, M. Studies on the Temperature and Time Induced Variation in the Segmental and Chain Dynamics in Poly(propylene Glycol) Confined at the Nanoscale. *Macromolecules* **2016**, *49*, 6678–6686.
- (33) Adrjanowicz, K.; Paluch, M. Discharge of the Nanopore Confinement Effect on the Glass Transition Dynamics via Viscous Flow. *Phys. Rev. Lett.* **2019**, *122*, 176101.
- (34) Jackson, C. L.; McKenna, G. B. Vitrification and Crystallization of Organic Liquids Confined to Nanoscale Pores. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2128–2137.
- (35) Alcoutab, M.; McKenna, G. B. Effects of Confinement on Material Behaviour at the Nanometre Size Scale. *J. Phys.: Condens. Matter* **2005**, *17*, R461–R524.
- (36) Kremer, F.; Huwe, A.; Schönhals, A.; Rózański, S. A. Molecular Dynamics in Confining Space. In *Broadband Dielectric Spectroscopy*; Springer: Berlin, 2003; pp 171–224.
- (37) Park, J.-Y. Y.; McKenna, G. B. Size and Confinement Effects on the Glass Transition Behavior of Polystyrene/*o*-Terphenyl Polymer Solutions. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2000**, *61*, 6667–6676.
- (38) Kremer, F.; Schönhals, A.; Volkov, A. A.; Prokhorov, A. S.; Kremer, F.; Schönhals, A. In *Broadband Dielectric Spectroscopy*; Kremer, F., Schönhals, A., Eds.; Springer: Berlin, 2003; Vol. 46.
- (39) Napolitano, S. *Non-Equilibrium Phenomena in Confined Soft Matter: Irreversible Adsorption, Physical Aging and Glass Transition at the Nanoscale*; Springer: 2015.
- (40) Rotella, C.; Napolitano, S.; Vandendriessche, S.; Valev, V. K.; Verbiest, T.; Larkowska, M.; Kocharski, S.; Wübberhorst, M. Adsorption Kinetics of Ultrathin Polymer Films in the Melt Probed by Dielectric Spectroscopy and Second-Harmonic Generation. *Langmuir* **2011**, *27*, 13533–13538.
- (41) Rotella, C.; Wübberhorst, M.; Napolitano, S. Probing Interfacial Mobility Profiles via the Impact of Nanoscopic Confinement on the Strength of the Dynamic Glass Transition. *Soft Matter* **2011**, *7*, 5260–5266.
- (42) Serghes, A.; Kremer, F. Metastable States of Glassy Dynamics, Possibly Mimicking Confinement-Effects in Thin Polymer Films. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 810–817.
- (43) Napolitano, S.; Capponi, S.; Vannoy, B. Glassy Dynamics of Soft Matter under 1D Confinement: How Irreversible Adsorption Affects Molecular Packing, Mobility Gradients and Orientational Polarization in Thin Films. *Eur. Phys. J. E* **2013**, *36*, 61.
- (44) Perez-de-Eulate, N. G.; Sferazza, M.; Cangialosi, D.; Napolitano, S. Irreversible Adsorption Erases the Free Surface Effect on the Tg of Supported Films of Poly(4-Tert-Butylstyrene). *ACS Macro Lett* **2017**, *6*, 354–358.
- (45) Napolitano, S.; Sferazza, M. How Irreversible Adsorption Affects Interfacial Properties of Polymers. In *Advances in Colloid Interface Science*; Elsevier B.V.: 2017; pp 172–177.
- (46) Zhang, C.; Li, L.; Wang, X.; Xue, G. Stabilization of Poly(methyl methacrylate) Nanofibers with Core-Shell Structures Confined in AAO Templates by the Balance between Geometric Curvature, Interfacial Interactions, and Cooling Rate. *Macromolecules* **2017**, *50*, 1599–1609.
- (47) Kipnusu, W. K.; Elsayed, M.; Kossack, W.; Pawlus, S.; Adrjanowicz, K.; Truss, M.; Mąpasa, E. U.; Krause-Rehberg, R.; Kaminski, K.; Kremer, F. Confinement for More Space: A Larger Free Volume and Enhanced Glassy Dynamics of 2-Ethyl-1-Hexanol in Nanopores. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3708–3712.
- (48) Kipnusu, W. K.; Elsayed, M.; Krause-Rehberg, R.; Kremer, F. Glassy Dynamics of Polymethylphenylsiloxane in One- and Two-Dimensional Nanometric Confinement - A Comparison. *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 203302.
- (49) Reid, D. K.; Alves Freire, M.; Yao, H.; Sue, H.-J.; Lutkenhaus, J. L. The Effect of Surface Chemistry on the Glass Transition of Polycarbonate Inside Cylindrical Nanopores. *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 151–154.
- (50) Jacob, C.; Runt, J. Charge Transport of Polyester Ether Ionomers in Unidirectional Silica Nanopores. *ACS Macro Lett.* **2016**, *5*, 476–480.
- (51) Talik, A.; Tarnacka, M.; Geppert-Rybczyńska, M.; Minecka, A.; Kamińska, E.; Kaminski, K.; Paluch, M. Impact of the Interfacial Energy and Density Fluctuations on the Shift of the Glass-Transition Temperature of Liquids Confined in Pores. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 5549–5556.
- (52) Kipnusu, W. K.; Elmahdy, M. M.; Elsayed, M.; Krause-Rehberg, R.; Kremer, F. Counterbalance between Surface and Confinement Effects As Studied for Amino-Terminated Poly(propylene Glycol) Constraint in Silica Nanopores. *Macromolecules* **2019**, *52*, 1864–1873.
- (53) Brás, A. R.; Dionísio, M.; Schönhals, A. Confinement and Surface Effects on the Molecular Dynamics of a Nematic Mixture



- Investigated by Dielectric Relaxation Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 8227–8235.
- (54) Gainaru, C.; Schildmann, S.; Bohmer, R. Surface and Confinement Effects on the Dielectric Relaxation of a Monohydroxy Alcohol. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 174510.
- (55) Richert, R.; Yang, M. Surface Induced Glass Transition in a Confined Molecular Liquid. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 895–898.
- (56) Seklarz, G.; Adrjanowicz, K.; Tarnacka, M.; Pionteck, J.; Paluch, M. Confinement-Induced Changes in the Glassy Dynamics and Crystallization Behavior of Supercooled Fenofibrate. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 1384–1395.
- (57) Arndt, M.; Stannarius, R.; Gorbatschow, W.; Kremer, F. Dielectric Investigations of the Dynamic Glass Transition in Nanopores. *Phys. Rev. E* **1996**, *54*, 5377–5390.
- (58) Adrjanowicz, K.; Kolodziejczyk, K.; Kipnusa, W. K.; Tarnacka, M.; Mapeza, E. U.; Kaminska, E.; Pawlus, S.; Kaminski, K.; Paluch, M. Decoupling between the Interfacial and Core Molecular Dynamics of Salol in 2D Confinement. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 14366–14374.
- (59) Li, M.; Wu, H.; Huang, Y.; Su, Z. Effects of Temperature and Template Surface on Crystallization of Syndiotactic Polystyrene in Cylindrical Nanopores. *Macromolecules* **2012**, *45*, 5196–5200.
- (60) Jacob, C.; Sangoro, J. R.; Papadopoulos, P.; Schubert, T.; Naumov, S.; Valullin, R.; Karger, J.; Kremer, F. Charge Transport and Diffusion of Ionic Liquids in Nanoporous Silica Membranes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 13798–13803.
- (61) Kipnusa, W. K.; Kossack, W.; Jacob, C.; Jasurkowska, M.; Rume Sangoro, J.; Kremer, F. Molecular Order and Dynamics of Tris(2-Ethylhexyl)Phosphate Confined in Uni-Directional Nanopores. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2012**, *226*, 797–805.
- (62) Laeri, F.; Schüth, F.; Simon, U.; Wark, M. In *Heat-Guest-Systems Based on Nanoporous Crystals*; Laeri, F., Schüth, F., Simon, U., Wark, M., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- (63) Jacob, C.; Sangoro, J. R.; Kipnusa, W. K.; Valullin, R.; Karger, J.; Kremer, F. Enhanced Charge Transport in Nano-Confined Ionic Liquids. *Soft Matter* **2012**, *8*, 289–293.
- (64) Sha, Y.; Li, L.; Wang, X.; Wan, Y.; Yu, J.; Xue, G.; Zhou, D. Growth of Polymer Nanorods with Different Core-Shell Dynamics via Capillary Force in Nanopores. *Macromolecules* **2014**, *47*, 8722–8728.
- (65) Elam, J. W.; Rountkevitch, D.; Mardilovich, P. P.; George, S. M. Conformal Coating on Ultrahigh-Aspect-Ratio Nanopores of Anodic Alumina by Atomic Layer Deposition. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3507–3517.
- (66) Stair, P. C.; Marshall, C.; Xiong, G.; Feng, H.; Pellin, M. J.; Elam, J. W.; Curtiss, L. A.; Iton, L.; Kang, H.; Kung, M.; et al. Novel, Uniform Nanostructured Catalytic Membranes. *Top. Catal.* **2006**, *39*, 181–186.
- (67) Xiong, G.; Elam, J. W.; Feng, H.; Han, C. Y.; Wang, H.-H.; Iton, L. E.; Curtiss, L. A.; Pellin, M. J.; Kung, M.; Kung, H.; et al. Effect of Atomic Layer Deposition Coatings on the Surface Structure of Anodic Aluminum Oxide Membranes. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14059–14063.
- (68) Chat, K.; Tu, W.; Beena Unni, A.; Geppert-Rybczyńska, M.; Adrjanowicz, K. Study on the Glass Transition Dynamics and Crystallization Kinetics of Molecular Liquid, Dimethyl Phthalate, Confined in Anodized Aluminum Oxide (AAO) Nanopores with Atomic Layer Deposition (ALD) Coatings. *J. Mat. Liq.* **2020**, *311*, 113296.
- (69) Chat, K.; Tu, W.; Laskowski, L.; Adrjanowicz, K. Effect of Surface Modification on the Glass Transition Dynamics of Highly Polar Molecular Liquid S-Methoxy-PC Confined in Anodic Aluminum Oxide Nanopores. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 13365–13376.
- (70) Tu, W.; Ngai, K. L.; Paluch, M.; Adrjanowicz, K. Dielectric Study on the Well-Resolved Sub-Rouse and JG  $\beta$ -Relaxations of Poly(Methylphenylsiloxane) at Ambient and Elevated Pressures. *Macromolecules* **2020**, *53*, 1706–1715.
- (71) Krieger, H.; Meier, G.; Gapinski, J.; Patkowski, A. The Effect of Intramolecular Relaxations on the Damping of Longitudinal and Transverse Phonons in Polysiloxanes Studied by Brillouin Spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 014507.
- (72) Paluch, M.; Casalini, R.; Patkowski, A.; Pakula, T.; Roland, C. M. Effect of Volume Changes on Segmental Relaxation in Siloxane Polymers. *Phys. Rev. E* **2003**, *68*, 5.
- (73) Boese, D.; Momper, B.; Meier, G.; Kremer, F.; Hagenah, J. U.; Fischer, E. W. Molecular Dynamics in Poly(Methylphenylsiloxane) As Studied by Dielectric Relaxation Spectroscopy and Quasielastic Light Scattering. *Macromolecules* **1989**, *22*, 4416–4421.
- (74) Adrjanowicz, K.; Winkler, R.; Chat, K.; Duarte, D. M.; Tu, W.; Unni, A. B.; Paluch, M.; Ngai, K. L. Study of Increasing Pressure and Nanopore Confinement Effect on the Segmental, Chain, and Secondary Dynamics of Poly(Methylphenylsiloxane). *Macromolecules* **2019**, *52*, 3763–3774.
- (75) Alexandris, S.; Papadopoulos, P.; Sakellariou, G.; Steinhart, M.; Butt, H.-J. J.; Floudas, G. Interfacial Energy and Glass Temperature of Polymers Confined to Nanoporous Alumina. *Macromolecules* **2016**, *49*, 7400–7414.
- (76) Tu, W.; Jurkiewicz, K.; Adrjanowicz, K. Confinement of Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids [C<sub>n</sub>MPyr]<sup>+</sup>[Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> with Long Cationic Alkyl Side Chains (n = 10 and 16) to Nanoscale Pores: Dielectric and Calorimetric Studies. *J. Mat. Liq.* **2021**, *324*, 115115.
- (77) Tu, W.; Chat, K.; Seklarz, G.; Laskowski, L.; Gryzbowska, K.; Paluch, M.; Richert, R.; Adrjanowicz, K. Dynamics of Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids under Confinement. II. The Effects of Pore Size, Inner Surface, and Cationic Alkyl Chain Length. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 5395–5408.
- (78) Richert, R. Comment on “Hidden Slow Dynamics in Water. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 249801.
- (79) Paluch, M.; Pawlus, S.; Kaminski, K. Comment on “Slow Debye-Type Peak Observed in the Dielectric Response of Polyalkohols” [*J. Chem. Phys.* **132**, 044504 (2010)]. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 037101.
- (80) Tarnacka, M.; Geppert-Rybczyńska, M.; Dulski, M.; Grelka, J.; Jurkiewicz, K.; Gryzbowska, K.; Kaminski, K.; Paluch, M. Local Structure and Molecular Dynamics of Highly Polar Propylene Carbonate Derivative Infiltrated within Alumina and Silica Porous Templates. *J. Chem. Phys.* **2021**, *154*, 064701.
- (81) Williams, R.; Goodman, A. M. Wetting of Thin Layers of SiO<sub>2</sub> by Water. *Appl. Phys. Lett.* **1974**, *25*, 531–532.
- (82) Mills, A.; Crow, M. A Study of Factors That Change the Wettability of Titania Films. *International Journal of Photoenergy* **2008**, *2008*, 1–6.
- (83) Santos, F. de P.; Campos, E. de; Costa, M.; Melo, F. C. L.; Honda, R. Y.; Mota, R. P. Superficial Modifications in TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics. *Mater. Res.* **2003**, *6*, 353–357.
- (84) Jain, R. K.; Gautam, Y. K.; Dave, V.; Chawla, A. K.; Chandra, R. A Study on Structural, Optical and Hydrophobic Properties of Oblique Angle Sputter Deposited HfO<sub>2</sub> Films. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *283*, 332–338.
- (85) Zenkin, S.; Belosludtsev, A.; Kos, Š.; Čerstvý, R.; Havtar, S.; Netrevalová, M. Thickness Dependent Wetting Properties and Surface Free Energy of HfO<sub>2</sub> Thin Films. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *108*, 231602.
- (86) Zenkin, S.; Kos, Š.; Musil, J. Hydrophobicity of Thin Films of Compounds of Low-Electronegativity Metals. *J. Am. Ceram. Soc.* **2014**, *97*, 2713–2717.
- (87) Chen, X.; Mao, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891–2959.
- (88) Havriliak, S.; Negami, S. A Complex Plane Representation of Dielectric and Mechanical Relaxation Processes in Some Polymers. *Polymer* **1967**, *8*, 161–210.
- (89) Kremer, F.; Schönhal, A. *Broadband Dielectric Spectroscopy*; Springer: Berlin, 2003.
- (90) Vogel, H. The Law of the Relation between the Viscosity of Liquids and the Temperature. *Phys. Z.* **1921**, *22*, 645–646.
- (91) Fulcher, G. S. Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **1925**, *8*, 339–355.



- (92) Tammann, G.; Hesse, W. Die Abhängigkeit Der Viscosität von Der Temperatur Die Unterkühlten Flüssigkeiten. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1926**, *156*, 245–257.
- (93) Adrjanowicz, K.; Kamiński, K.; Tarnacka, M.; Seklarz, G.; Paluch, M. Predicting Nanoscale Dynamics of a Glass-Forming Liquid from Its Macroscopic Bulk Behavior and Vice Versa. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 696–702.
- (94) Napolitano, S.; Glynos, E.; Tito, N. B. Glass Transition of Polymers in Bulk, Confined Geometries, and near Interfaces. *Rep. Prog. Phys.* **2017**, *80*, 036602.
- (95) Adrjanowicz, K.; Kolodziejczyk, K.; Kipruso, W. K.; Tarnacka, M.; Mapeša, E. U.; Kamińska, E.; Pawlus, S.; Kamiński, K.; Paluch, M. Decoupling between the Interfacial and Core Molecular Dynamics of Salol in 2D Confinement. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 14366–14374.
- (96) Politidis, C.; Alexandris, S.; Sakellariou, G.; Steinhart, M.; Floudas, G. Dynamics of Entangled Cis-1,4-Polyisoprene Confined to Nanoporous Alumina. *Macromolecules* **2019**, *52*, 4185–4195.
- (97) Stannarius, R.; Kremer, F.; Arndt, M. Dynamic Exchange Effects in Broadband Dielectric Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 4698–4701.
- (98) Zhang, C.; Sha, Y.; Zhang, Y.; Cai, T.; Li, L.; Zhou, D.; Wang, X.; Xue, G. Nanostructures and Dynamics of Isochorically Confined Amorphous Drug Mediated by Cooling Rate, Interfacial, and Intermolecular Interactions. *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121*, 10704–10716.
- (99) Li, L.; Zhou, D.; Huang, D.; Xue, G. Double Glass Transition Temperatures of Poly(Methyl Methacrylate) Confined in Alumina Nanotube Templates. *Macromolecules* **2014**, *47*, 297–303.
- (100) Wübberhorst, M.; Simone, N.; Napolitano, S. Deviations from Bulk Glass Transition Dynamics of Small Molecule Glass Formers: Some Scenarios in Relation to the Dimensionality of the Confining Geometry. *Dynamics in Geometrical Confinement, Advances in Dielectrics* **2014**, 247–277.
- (101) Mijangos, C.; Martínez, G.; Millán, J.-I. Dependence of Glass-transition Temperature  $T_g$  on Tacticity of Poly(Vinyl Chloride). A Preliminary Study by Differential Scanning Calorimetry. *Makromol. Chem.* **1988**, *189*, 567–572.
- (102) Brás, A. R.; Fonseca, I. M.; Dionísio, M.; Schönhals, A.; Affouard, F.; Correia, N. T. Influence of Nanoscale Confinement on the Molecular Mobility of Ibuprofen. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 13857–13868.
- (103) Wagner, H.; Richert, R. Dielectric Relaxation of the Electric Field in Poly(Vinyl Acetate): A Time Domain Study in the Range 10–3–106 s. *Polymer* **1997**, *38*, 255–261.
- (104) Huwe, A.; Kremer, F.; Behrens, P.; Schwieger, W. Dielectric Investigations of the Dynamic Glass Transition in Nanopores; Molecular Dynamics in Confining Space: From the Single Molecule to the Liquid State. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 2338.
- (105) Schüller, J.; Mel'Nichenko, Y. B.; Richert, R.; Fischer, E. W. Dielectric Studies of the Glass Transition in Porous Media. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 2224–2227.
- (106) Mel'Nichenko, Ya. B.; Schüller, J.; Richert, R.; Ewen, B.; Loong, C.-K. Dynamics of Hydrogen-bonded Liquids Confined to Mesopores: A Dielectric and Neutron Spectroscopy Study. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 2016–2024.
- (107) Pissis, P.; Kyritsis, A.; Dazoukaki, D.; Barot, G.; Pelster, R.; Nimitz, G. Dielectric Studies of Glass Transition in Confined Propylene Glycol. *J. Phys.: Condens. Matter* **1998**, *10*, 6205–6227.
- (108) Pissis, P.; Dazoukaki-Dimantzi, D.; Aprekis, L.; Christodoulides, C. The Glass Transition in Confined Liquids. *J. Phys.: Condens. Matter* **1994**, *6*, L325–L328.
- (109) Kremer, F.; Huwe, A.; Arndt, M.; Behrens, P.; Schwieger, W. How Many Molecules Form a Liquid? *J. Phys.: Condens. Matter* **1999**, *11*, A175–A188.
- (110) Kohlrausch, R. Nachtrag Über Die Elastische Nachwirkung Beim Cocoon Und Glasfäden. *Pogg. Ann. Phys. (III)* **1847**, *12*, 393–399.
- (111) Williams, G.; Watts, D. C. Non-Symmetrical Dielectric Relaxation Behaviour Arising from a Simple Empirical Decay Function. *Trans. Faraday Soc.* **1970**, *66*, 80–85.
- (112) Adrjanowicz, K.; Kamiński, K.; Tarnacka, M.; Seklarz, G.; Paluch, M. Predicting Nanoscale Dynamics of a Glass-Forming Liquid from Its Macroscopic Bulk Behavior and Vice Versa. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 696–702.
- (113) Le Qjellec, C.; Douche, G.; Audonnet, F.; Brodie-Linder, N.; Alba-Simionesco, C.; Häussler, W.; Frick, B. Influence of Surface Interactions on the Dynamics of the Glass Former Ortho-Terphenyl Confined in Nanoporous Silica. *European Physical Journal: Special Topics* **2007**, *141*, 11–18.
- (114) Wang, H.; Kearns, K. L.; Zhang, A.; Shamsabadi, A. A.; Jin, Y.; Bond, A.; Humeby, S. M.; Monllo, C.; Fakhraai, Z. Effect of Nanopore Geometry in the Conformation and Vibrational Dynamics of a Highly Confined Molecular Glass. *Nano Lett.* **2021**, *21*, 1778–1784.



## Supporting Information

Glass transition dynamics of poly(phenyl-methyl-siloxane) confined within alumina nanopores with different Atomic Layer Deposition (ALD) coatings

*Roksana Winkler<sup>\*1,2</sup> Katarzyna Chat<sup>1,2</sup>, Aparna Beena Unni,<sup>1,2</sup> Mateusz Dulski,<sup>3</sup> Magdalena Laskowska,<sup>4</sup> Lukasz Laskowski,<sup>4</sup> Karolina Adrjanowicz<sup>\*1,2</sup>*

<sup>1</sup> Institute of Physics, University of Silesia, 75 Pulkw Piechoty 1, 41-500 Chorzow, Poland

<sup>2</sup> Silesian Center for Education and Interdisciplinary Research (SMCEBI), 75 Pulkw Piechoty 1, 41-500 Chorzow, Poland

<sup>3</sup> Institute of Materials Engineering, University of Silesia in Katowice, Poland

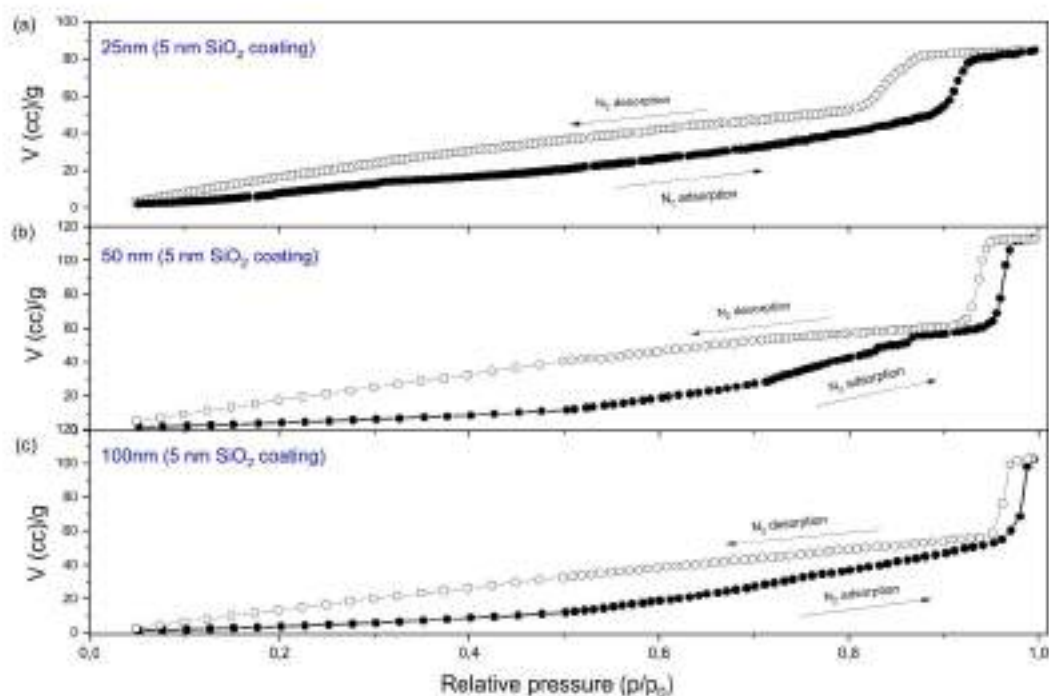
<sup>4</sup> Institute of Nuclear Physics, Polish Academy of Sciences, 31-342, Krakow, Poland

### 1. N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms

The nitrogen sorption isotherms were measured at 77 K using an Autosorb-iQ-MP-AG-AG analyzer equipped with an MP station with the triple transducers (1, 10, and 1000 torr). Samples were degassed at 110 °C. The mass of each sample was approximately 10 mg. Representative experimental nitrogen adsorption/desorption isotherms for AAO nanoporous templates with 5 nm SiO<sub>2</sub> coating (deposited by ALD) are shown in [Figure S1](#). Similar experiments were also performed for the empty HfO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> coated membranes. All the samples show pronounced hysteresis loops characteristic to type H1 in the IUPAC classification.<sup>8(1)</sup> Typically, it is associated with capillary condensation and evaporation within mesoporous materials with cylindrical pores. The sharp increase in the slope levels off at high values of the relative pressure  $p/p_0$ , meaning that the pores are completely filled with the adsorbate in the liquid phase. Monolayer formation cannot be clearly identified on nitrogen adsorption-desorption isotherms, while at medium pressures, multilayer adsorption is evident. As we suppose, deviation from the ideal isotherm hysteresis picture seen at low pressures might arise from the presence of ALD coatings at the inner surface of the pore walls, which affects adsorbent-adsorbate interactions. Another reason can be inhomogeneity in geometries of the pores or deviations in the morphology of the surface.

In the next step, the obtained adsorption/desorption isotherms were used to evaluate the structure of the studied material. For the surface area analysis, we applied Brunauer-Emmett-Teller (BET) method (multipoint), while pores distribution was assessed according to Barrett-Joyner-Halenda Method (BJH). The representative curves showing pore size distribution for AAO nanopores with SiO<sub>2</sub> coatings are shown in [Figure S2](#). The BET surface areas were juxtaposed in [Table S1](#). The pores volume and diameter calculated from the BJH model can be seen in [Table S2](#). Data analysis was assessed by means of ASiQwin (Quantachrome). There is a rather good agreement between the pore sizes declared by the producer and the values obtained from the desorption branch of nitrogen isotherm using the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) model. The distribution of pore sizes for the investigated nanoporous membranes shows a relatively narrow distribution suggesting that porous structure is fairly uniform. The results collected in [Tables S1](#) and [S2](#) indicate that the surface properties of AAO templates derived from BJH/BET analysis might strongly depend on the type of ALD coating.

It should be noted here that the pore size distribution analysis based on the low-temperature nitrogen adsorption/desorption method is applicable only for micro (sizes below 2 nm) and mesopores (sizes from 2 nm to 50 nm). When the pores widths exceed about 50 nm, this method might not give a reliable surface characteristic of the macropores materials. This limitation comes from the fact that when increasing the pore sizes, the hysteresis loop, as seen in [Figure S1](#), shifts towards higher relative pressure values. Thus, it becomes more and more problematic to measure relative pressure values of around 0,980-0,990 with high precision. This range of relative pressure values contains critical information about pore sizes of approximately 100 nm and above.<sup>S[2,3]</sup> For macroscopic pores, the opposite pore sizes are far from each other. The nitrogen molecules adsorption mechanism on the pore walls cannot be distinguished from open surface adsorption. As a result, the macropores analysis might no longer be entirely accurate. Another limitation of Kelvin equation-based methods, such as BJH, is that they can significantly underestimate the size of mesopores with a very narrow pore size distribution. Such underestimation might exceed even 20-30%.<sup>S[4]</sup> This could be a possible reason why BJH pore diameters listed in [Table S2](#) are slightly lower than those declared by the producer.



**Figure S1.** Nitrogen adsorption-desorption isotherms for alumina nanopores with SiO<sub>2</sub> coating.



Table S1. The BET surface areas of the investigated samples.

AAO pore diameter [nm] *	25	50	100	25	50	100	25	50	100
ALD coating	HfO <sub>2</sub>			SiO <sub>2</sub>			TiO <sub>2</sub>		
ALD layer thickness [nm]	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Assumed pore diameter [nm] **	15	40	90	15	40	90	15	40	90
BET Surface area [m <sup>2</sup> /g]	8,5	3,53	-	20,0	10,4	-	13,7	8,6	-
Correlation coefficient r	0,998	0,994	-	0,996	0,997	-	0,997	0,995	-

\* AAO pore diameter: diameter of AAO nanopores before ALD (declared by supplier)

\*\* Assumed pore diameter: diameter of AAO nanopores after ALD (declared by supplier)

AAO pore diameter [nm] *	25	50	100	25	50	100	25	50	100
ALD coating	HfO <sub>2</sub>			SiO <sub>2</sub>			TiO <sub>2</sub>		
ALD layer thickness [nm]	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Assumed pore diameter [nm] **	15	40	90	15	40	90	15	40	90
Total Pore Volume [cc/g]	0,055	0,062	-	0,131	0,175	-	0,052	0,135	-
BJH Surface area [m <sup>2</sup> /g]	6,3	2,5	-	23,81	12,6	-	13,4	6,8	-

BJH Pore diameter [nm]	10,6	36,3	-	12,3	33,5	-	11,7	38,6	-
------------------------	------	------	---	------	------	---	------	------	---

Table S2. The BJH parameters of the investigated samples.

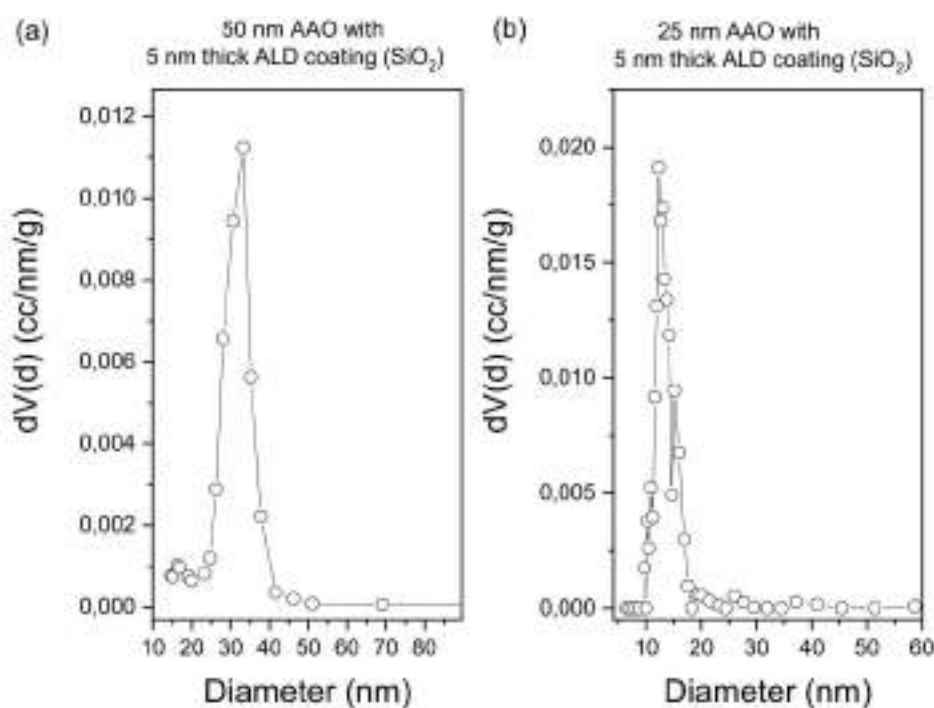


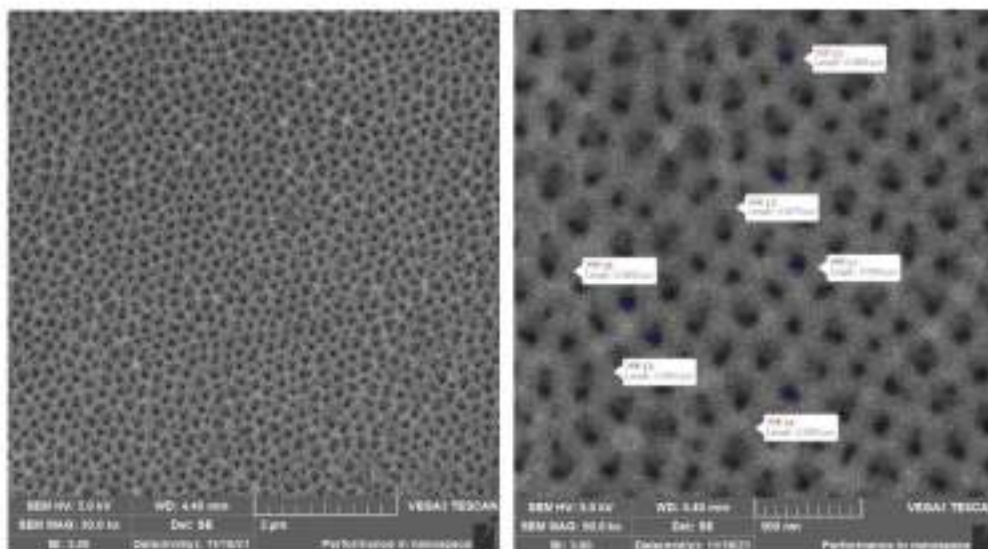
Figure S2. The curves of the pore diameter distribution according to the BJH equation of AAO nanopores with 5 nm thick SiO<sub>2</sub> coating.

## 2. Scanning electron microscope (SEM)

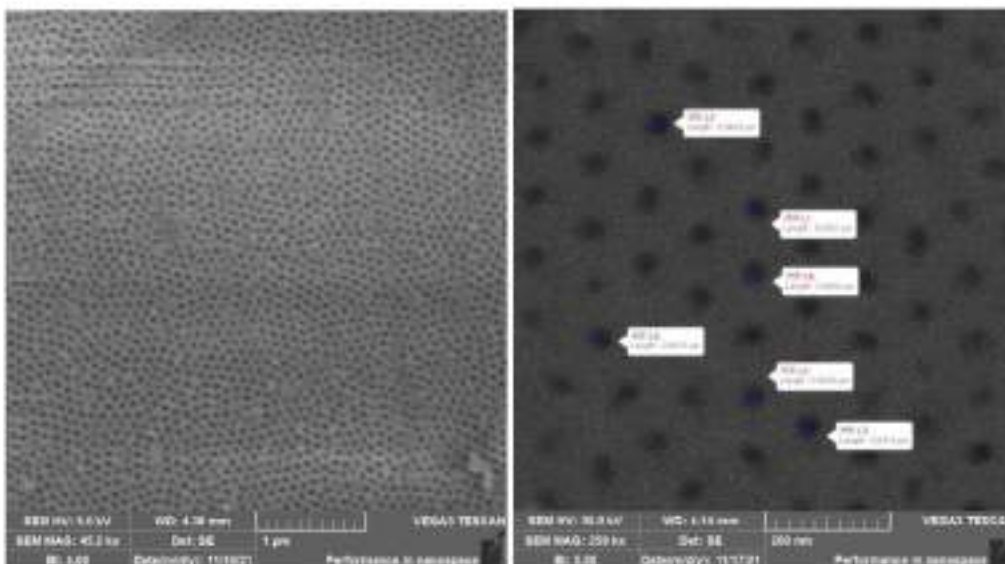
Additionally, SEM experiments were performed to characterize the morphology of AAO membranes with various ALD coatings. SEM was carried out using Tescan Vega 3SEM microscope at lower accelerating voltages (5 kV). As shown in Figure S3, SEM imaging confirms the nanoporous structure of the templates and homogeneous pore size distribution. Using SEM

images, the porosity of the membranes was additionally verified using the following relation,  $\%porosity = 3.628\left(\frac{r}{D}\right)^2 \cdot 100\%$ , where  $D$  is the average separation distance between pores, while  $r$  is the pore diameter. Obtained results vary within  $20 \pm 4\%$ , which agrees with the characteristics declared by the supplier.

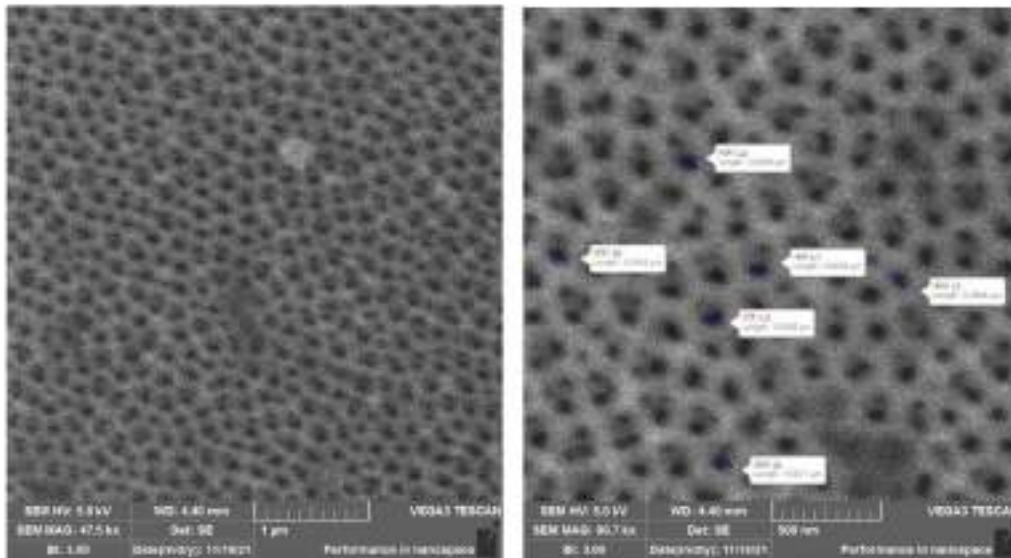
(a) 100 nm AAO with HfO<sub>2</sub> coating (thickness: 5 nm)



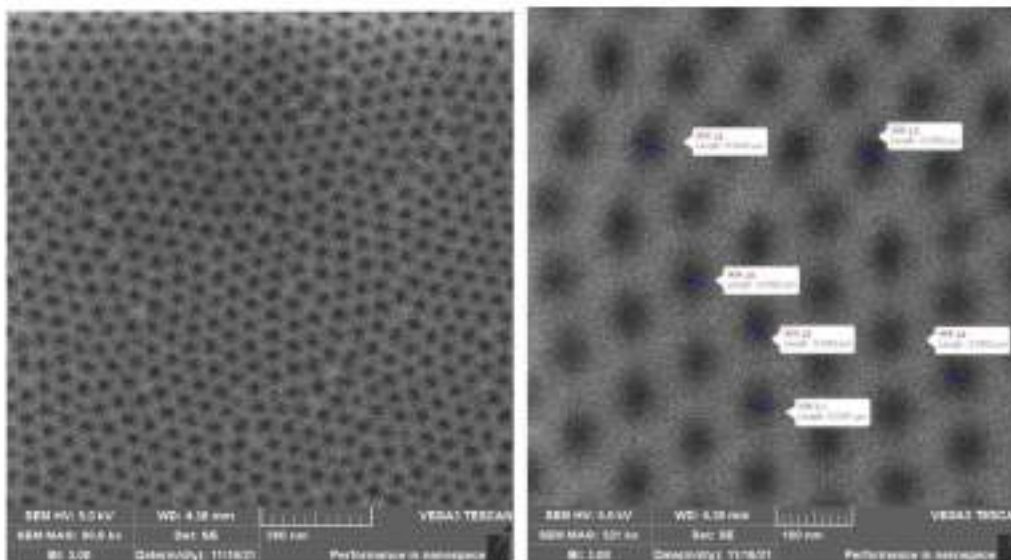
(b) 50 nm AAO with HfO<sub>2</sub> coating (thickness: 5 nm)



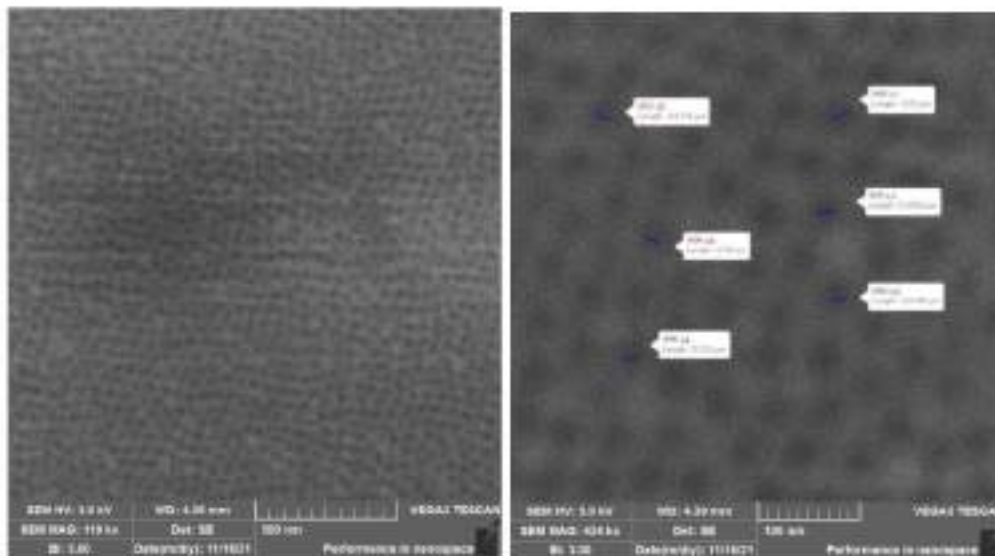
(c) 100 nm AAO with SiO<sub>2</sub> coating (thickness: 5 nm)



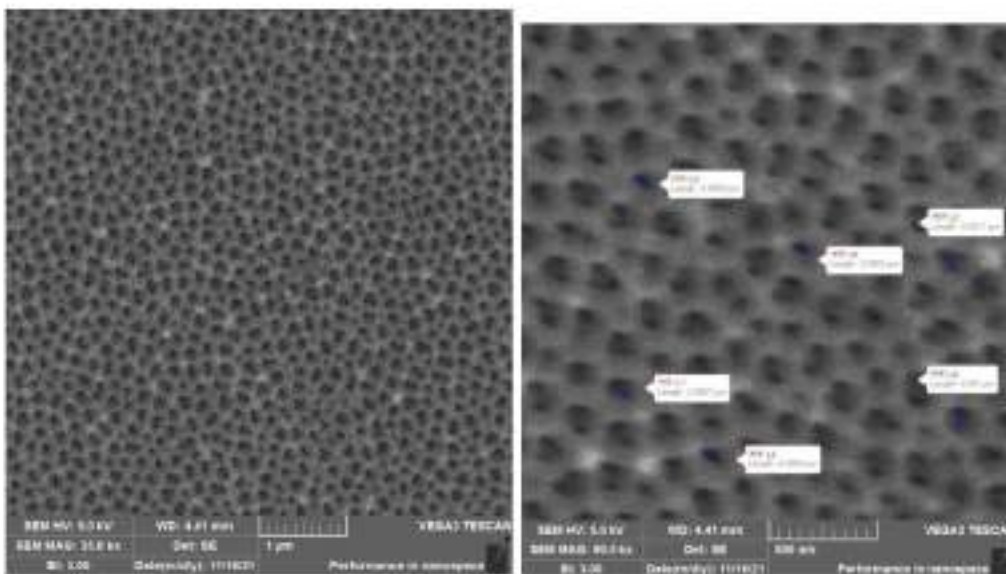
(d) 50 nm AAO with SiO<sub>2</sub> coating (thickness: 5 nm)



(e) 25 nm AAO with SiO<sub>2</sub> coating (thickness: 5 nm)

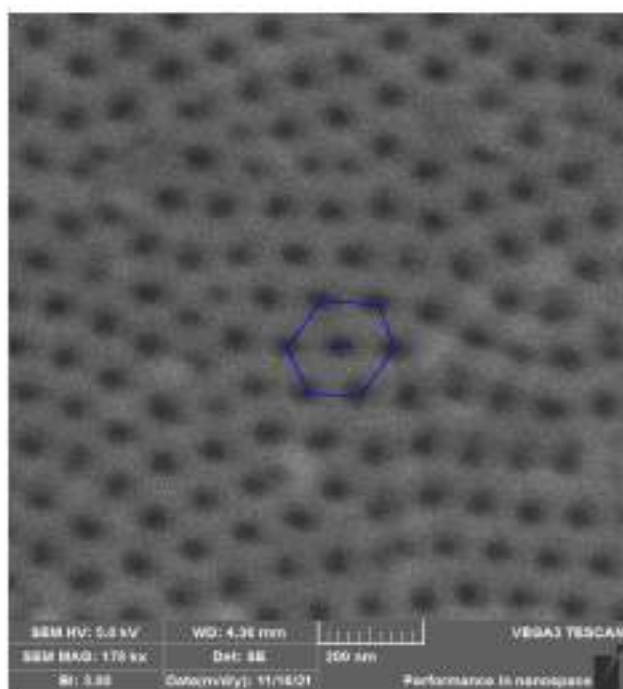
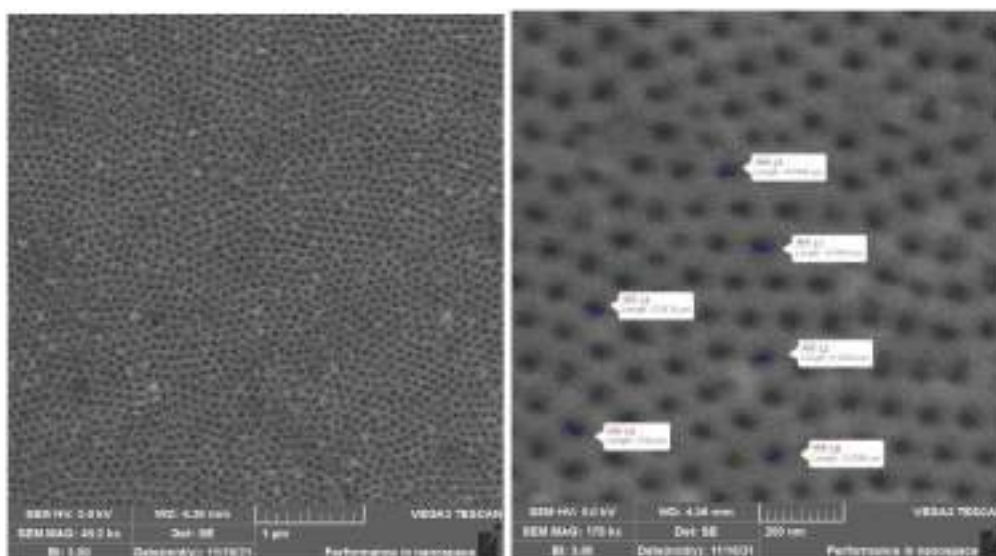


(f) 100 nm AAO with TiO<sub>2</sub> coating (thickness: 5 nm)

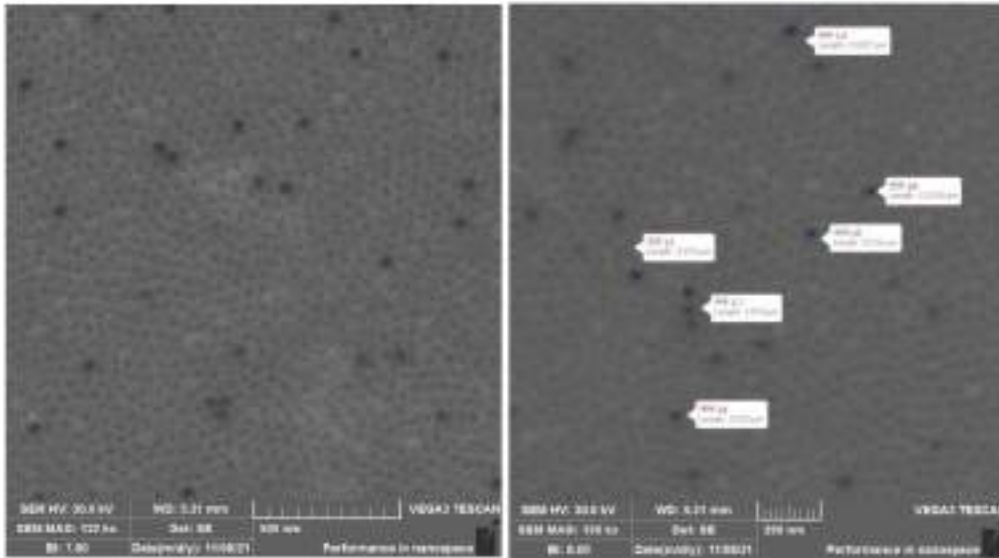


(g) 50 nm AAO with TiO<sub>2</sub> coating (thickness: 5 nm)





h) 25 nm AAO with TiO<sub>2</sub> coating (thickness: 5 nm)



**Figure S3.** Scanning electron microscope (SEM) images of ALD coated AAO membranes with various pore diameters.

### 3. Analysis of the dielectric permittivity for the empty membranes. Correction of the dielectric data for the confined polymer.

When studying the dielectric response of nanopore-confined materials, one should remember that it is actually an inhomogeneous dielectric system, which includes not only the tested polymer but also the alumina template. Such a system can be modeled by an equivalent circuit composed of two capacitors connected in parallel. In such a case, the total dielectric permittivity can be treated as the sum of the two contributions coming from the alumina nanopores and whatever material located inside the nanopores, weighted by corresponding volume fractions.

$$\epsilon_{composite} = \epsilon_{por}\varphi + (1 - \varphi)\epsilon_{mat} \quad (S1)$$

where  $\varphi$  and  $\epsilon_{mat}$  are respectively the porosity of the membrane and its dielectric permittivity,  $\epsilon_{por}$  is the dielectric permittivity of the whatever material located inside the nanopores. From that, the real and imaginary parts are given as follows:

$$\epsilon'_{por} = \frac{\epsilon'_{composite} - \epsilon_{mat}(1 - \varphi)}{\varphi}$$

$$\epsilon''_{por} = \epsilon''_{composite}/\varphi \quad (S2)$$

In Figures S4-6 we show dielectric permittivity data for unfilled AAO nanopores with different ALD coatings. These data were collected after drying the membranes at 333 K for ~ 12 hours in a vacuum oven (to remove any remaining volatile impurities from the nanochannels). As can be seen, for SiO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub> coatings, we can assume that  $\epsilon'$  is almost frequency independent and practically free of dielectric loss. Within the temperature range of interest, it also weakly changes with temperature. On the other hand, for TiO<sub>2</sub> coating, the dielectric signal is much stronger, rising sharply with lowering the frequency. In this case, the contribution coming from the membrane itself might be much higher than that of the polymer material. Thus, the dielectric response of PMPS 2.5k in TiO<sub>2</sub> coated nanopores was not evaluated in this work.

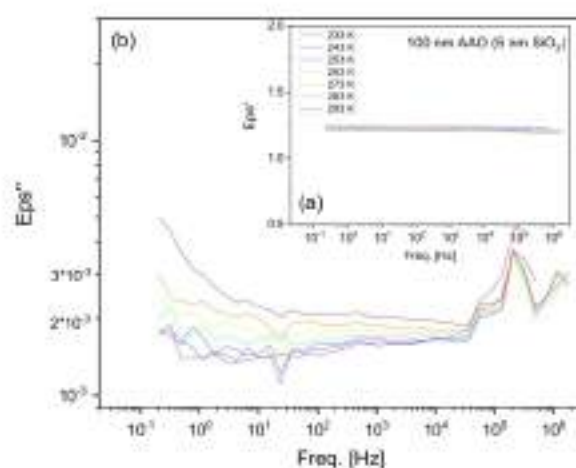


Figure S4. Real (a) and imaginary (b) parts of the complex dielectric permittivity for the empty (air-filled) AAO nanopores with ALD coating of SiO<sub>2</sub> (5 nm thickness) as measured within the temperature range from 293 K to 233 K with a step of 10 K.

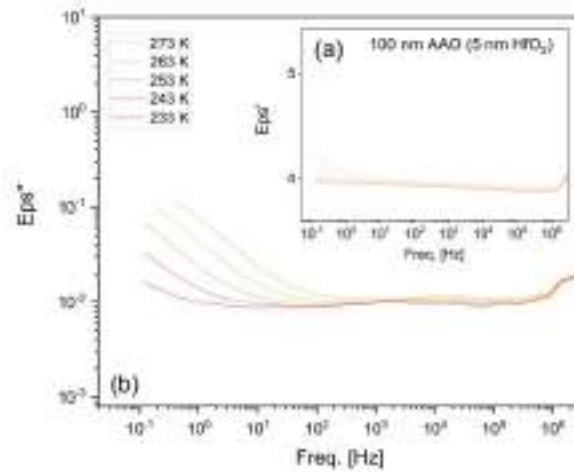


Figure S5. Real (a) and imaginary (b) parts of the complex dielectric permittivity for the empty (air-filled) AAO nanopores with ALD coating of  $\text{HfO}_2$  (5 nm thickness) as measured within the temperature range from 263 K to 233 K with a step of 10 K.

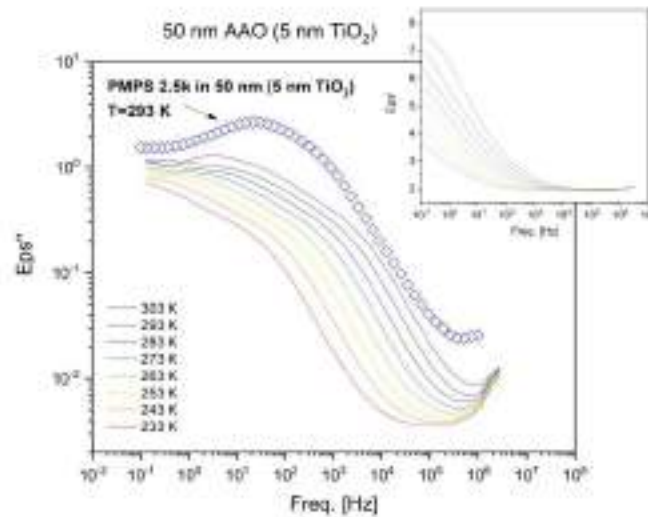


Figure S6. Real (a) and imaginary (b) parts of the complex dielectric permittivity for the empty (air-filled) AAO nanopores with ALD coating of  $\text{TiO}_2$  (5 nm thickness) as measured within the

temperature range 293 K to 233 K with a step of 10 K. Blue open diamonds reflect raw dielectric signal of PMPS 2.5k in 50 nm AAO nanopores with TiO<sub>2</sub> coating as measured at 293 K.

By looking at Eq. S2 it can be seen that the only correction needed is to divide the obtained dielectric loss ( $\epsilon''$ ) of the composite material by respective porosity value. Thus, the porosity correction involves a trivial shift of the relaxation spectrum up by a factor of  $1/\phi$  while the frequency dependence remains the same. However, such a scenario is valid only on the conditions that nanopores are filled with the tested material up to 100 %. This, in many cases, is not possible due to high viscosity. In such a case, additional correction is needed to cover the contribution coming from the incomplete pore filling (air gaps that act as an insulating layer). The analysis of the dielectric permittivity in nanopore-confined geometry with the assumption of incomplete pore filling can be performed according to the modeling established in a recent paper.<sup>S5</sup>

In line with the correction procedure, the dielectric permittivity of the bare polymer confined in nanopores  $\epsilon_{sum}$  can be calculated using the following formula

$$\frac{1}{\epsilon_{por}} = \frac{1-\kappa}{\epsilon_{sum}} + \frac{\kappa}{\epsilon_{air}} \quad (S3)$$

where  $\epsilon_{air} = 1$ ,  $\kappa$  captures the fraction of the nanopore channels incompletely filled with the polymer (air-gaps). Note that when  $\kappa = 0$ ,  $\epsilon_{por} = \epsilon_{sum}$ . The real and imaginary parts of the complex dielectric permittivity for the nanoconfined materials can be described in more general ways as

$$\begin{aligned} \epsilon'_{por} &= \frac{\epsilon'_{sum}(1-\kappa) + \kappa(\epsilon'^2_{sum} + \epsilon''^2_{sum})}{(1-\kappa + \kappa\epsilon'_{sum})^2 + (\kappa\epsilon''_{sum})^2}, \\ \epsilon''_{por} &= \frac{\epsilon''_{sum}(1-\kappa)}{(1-\kappa + \kappa\epsilon'_{sum})^2 + (\kappa\epsilon''_{sum})^2} \quad (S4) \end{aligned}$$

From that, the actual bare dielectric signal of the confined polymer sample can be extracted. In Figure S7, we demonstrate corrected data with the assumption that the air-gaps constitute 10% ( $\kappa = 0.1$ ) of the total dielectric signal of confined material while the membrane porosity is 20% ( $\phi = 0.20$ ). The value of  $\kappa$  is assumed based on the expected degree of filling. The permittivity of the matrix material  $\epsilon_{mat}$  was calculated based on Eq. S1 and experimentally measured permittivities of the empty (air-filled) membranes. In this way,

$$\epsilon_{mat} = (\epsilon_{empty} - \phi) / [(1 - \phi)\epsilon_{air}] \quad (S5)$$



where  $\epsilon_{empty}$  values were read from the dielectric data presented in Figures S4 and S5 (insets "c"). For AAO membranes with 5 nm thick HfO<sub>2</sub> coating, this yields to  $\epsilon'_{mat} = 3.8$  and  $\epsilon''_{mat} \approx 0$ . For the corresponding SiO<sub>2</sub> coatings we get,  $\epsilon'_{mat} \approx 1.3-1.5$ . The permittivity of each ALD coated matrix material should remain the same, regardless of the porosity. We have observed that the measured  $\epsilon_{empty}$  values can vary slightly, depending on the pore sizes (not more than +/- 1). Thus, such a small change does not significantly affect the following analysis.

In Figure S7, we present a representative dielectric loss spectrum for the tested polymer after applying the correction procedure. As can be seen, incomplete filling of nanoporous membranes does not affect the position of the segmental relaxation time. It also does not lead to any significant spectral broadening. These are the two most important features related to the analysis of the segmental relaxation dynamics of PMPS 2.5k in confined geometry. A similar conclusion also comes from the recent literature.<sup>S[6-8]</sup>

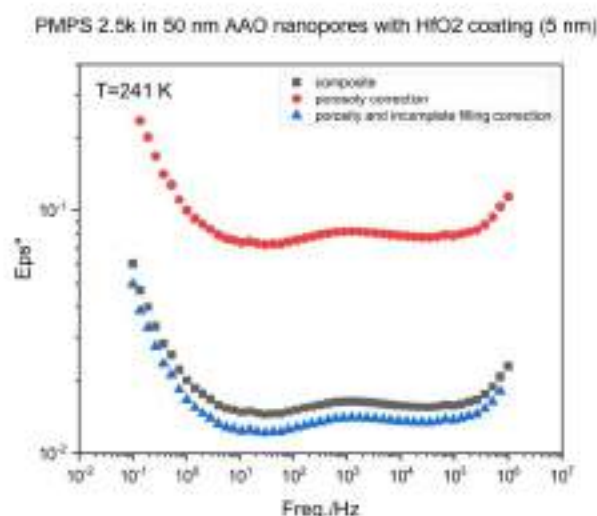


Figure S7. Raw dielectric loss spectrum for PMPS 2.5k confined in AAO nanopores with ALD coating of HfO<sub>2</sub> (5 nm thick) indicated as "composite". Data were recorded at 241 K on subsequent cooling from the room temperature. Red circles denote composite data corrected by the porosity contribution (labeled as "porosity correction"). Blue triangles were obtained by also including the correction for incomplete filling of the nanochannels with the polymer (up to 10%).

The estimate of the percentage of the sample inside the nanopores was performed based on the analysis of the polymer's mass infiltrated into the nanopores and the parameters of nanoporous alumina templates. This can be done with the use of the following relations

$$\%_{filling} = \frac{m_{polymer}}{d_{polymer}} \left( \frac{1}{2\pi D h \varphi} \right) \cdot 100\% \quad (S6)$$

where  $\varphi$  is the membrane porosity ( $24 \pm 3\%$  for 100 nm alumina membranes with 5 nm thick ALD layer,  $20 \pm 3\%$  for 50 nm alumina membranes with 5 nm thick ALD layer,  $23 \pm 3\%$  for 25 nm alumina membranes with 5 nm thick ALD layer),  $h$  is the membrane thickness ( $50 \pm 10 \mu\text{m}$ ),  $R$  is the membrane radius ( $5 \pm 1 \text{ mm}$ ),  $m_{polymer}$  is the mass of the polymer embedded inside the nanopores (the difference between the mass of the nanoporous membrane before and after infiltration),  $d_{polymer}$  is the density of the confined polymer. Here, we have assumed that at the infiltration temperature - which was 308K - the density of the confined polymer is approximately the same as for the bulk material. Please note that a similar approximation was reported in the literature to work well when estimating the filling degree for other systems, e.g.,<sup>809</sup> Typically, the polymer mass inside 50 nm AAO nanopores with various ALD coatings varies from 0.7 mg (for  $\text{HfO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  layers) to 1.1 mg (for  $\text{SiO}_2$  layers). With  $d_{polymer} = 0.925 \text{ cm}^3/\text{g}$  for PMPS 2.5k, this gives the filling degree of more than 90%.

Alternatively, the filling degree can be calculated by taking into account pore sizes and pore density via the following relation

$$\%_{filling} = \frac{m_{polymer}}{d_{polymer}} \left( \frac{1}{2\pi R h - 2\pi r N} \right) \cdot 100\% \quad (S7)$$

where  $r$  is pore radius,  $N$  is pore density (pores/ $\text{cm}^2$ ). The pore density for 100 nm alumina membranes with 5 nm thick ALD layer as declared by the producer is  $3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ , for 50 nm alumina membranes with 5 nm thick ALD layer  $1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  while for 25 nm alumina membranes with 5 nm thick ALD layer  $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Using the above relation, the estimated filling degrees also exceeds 90%.

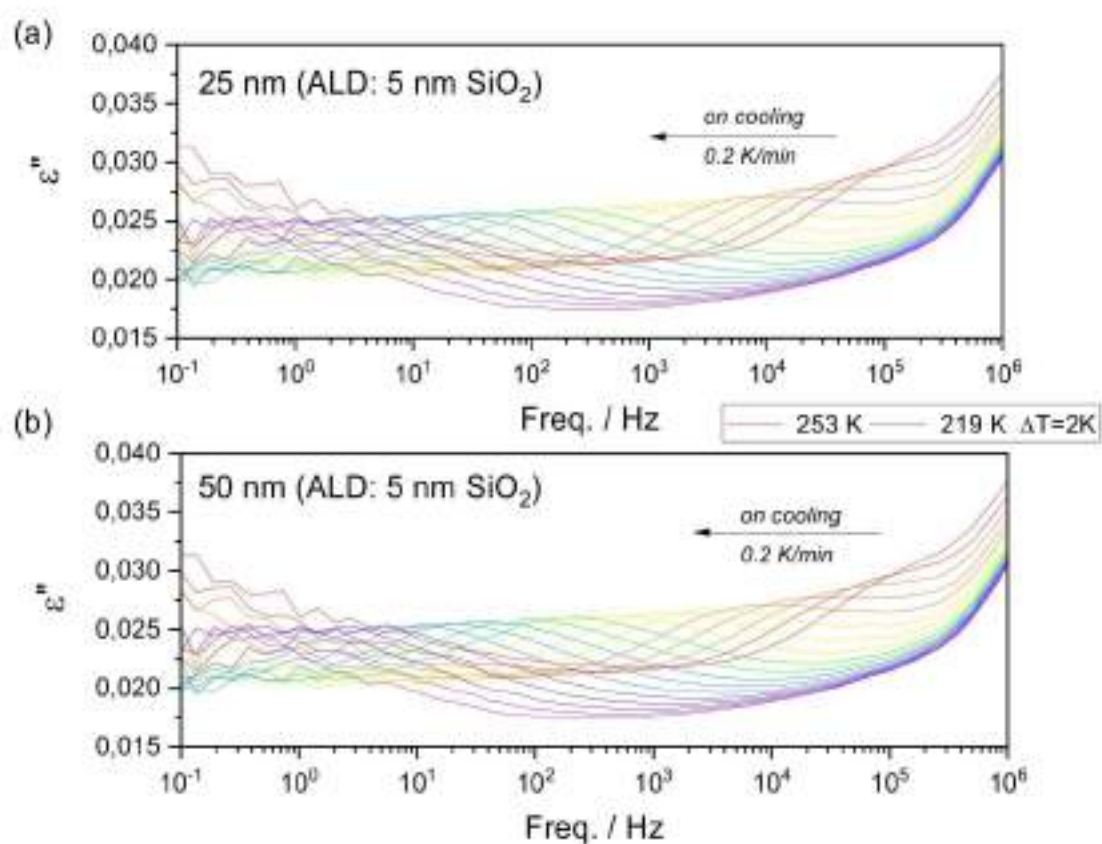


Figure S8. Dielectric loss spectra of PMPS 2.5k recorded in (a) 25 nm-size and (b) 50 nm size alumina nanopores with 5 nm SiO<sub>2</sub> coating. The spectra for the polymer-matrix composite materials were measured upon cooling with a rate of 0.2 K/min.

#### 4. Calculation of the interfacial energy between investigated polymer and ALD coated alumina

The solid surface energies of ALD coated alumina nanopores and the surface free energy of the investigated polymer - PMPS 2.5k - were calculated according to the Owens-Wendt method,<sup>S101</sup> The surface free energy for PMPS 2.5k was calculated in a previous paper,<sup>S103</sup> based on the contact angle measurements for water and glycerol. The solid surface free energies for ALD-coated alumina templates were calculated based on the contact angles values ( $\theta$ ) for five test liquids. The results of contact angle measurements are collected in Table S3. For calculations, various pairs of

the test liquids were considered. The contact angle values on polymer and ALD-coated substrates were measured using the sessile droplet method using ultrapure solvents at room temperature. The values provided for ALD-coated alumina refer to nanoporous templates. To be more exact, such measurements should be carried out on flat surfaces, not nanoporous material, because this might affect the calculated values of the solid surface energy. However, as will be demonstrated below, the solid surface energy values calculated for ALD coated membranes with the smallest pore sizes correspond very well with the literature results for the corresponding flat surfaces.

According to the procedure, the total surface free energy  $\gamma$  is a sum of dispersive and non-dispersive components,  $\gamma^d$  and  $\gamma^{nd}$ , where the latter one comes from non-dispersion intermolecular interactions such as hydrogen bonds or base-acid interactions

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^{nd} \quad (S8)$$

So, for the liquid (here polymer), the surface energy is given as

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^{nd} \quad (S9)$$

while for the solid substrate (here nanoporous alumina)

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^{nd} \quad (S10)$$

The general relationship between contact angle,  $\theta$ , solid surface energy,  $\gamma_S$ , the surface energy of the liquid,  $\gamma_L$ , and interfacial energy,  $\gamma_{LS}$ , is defined by Young's equation

$$\gamma_{LS} = \gamma_S - \gamma_L \cos\theta \quad (S11)$$

Knowing that the work of adhesion is

$$W_a = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_{LS} \quad (S12)$$

and

$$W_a = 2\left(\sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^{nd} \cdot \gamma_L^{nd}}\right) \quad (S13)$$

The dispersive and non-dispersive components of the solid surface free energy can be calculated according to the following equation

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2} + 2(\gamma_S^{nd} \cdot \gamma_L^{nd})^{1/2} \quad (S14)$$

which gives



$$\gamma_S^d = \left( \frac{\gamma_{Lw}(\cos \theta_f + 1) - \gamma_{Lw}(\cos \theta_w + 1) \sqrt{\frac{\gamma_{Lw}^d}{\gamma_{Lw}^{nd}}}}{2 \left( \sqrt{\gamma_{Lw}^d} - \sqrt{\frac{\gamma_{Lw}^d \gamma_{Lw}^{nd}}{\gamma_{Lw}^d}} \right)} \right)^2 \quad (S15)$$

$$\gamma_S^{nd} = \left( \frac{\gamma_{Lw}(\cos \theta_w + 1) - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_{Lw}^d}}{2\sqrt{\gamma_{Lw}^{nd}}} \right)^2 \quad (S16)$$

where  $\theta_f$  and  $\theta_w$  are formamide (or other considered here test liquid) and water contact angles,  $\gamma_{Lw}^d$ , and  $\gamma_{Lw}^{nd}$  are the dispersive and non-dispersive components of the water surface energy, while  $\gamma_{Lw}^d$  and  $\gamma_{Lw}^{nd}$  are the same components for formamide (or other considered here test liquid). The dispersive and non-dispersive components of the surface energy for test liquids were taken from the literature <sup>S11,12</sup> Based on dispersive and non-dispersive components of water and formamide, the total surface free energy of solid substrate (ALD-coated alumina) was determined. Following the same procedure,  $\gamma_L^{nd}$  and  $\gamma_L^d$  values were also determined. Then, using Eq. S9, the overall surface free energy of the polymer was estimated. The value of  $\gamma_L = 31,48 \frac{mN}{m}$  determined for PMPS 2.5k in our previous study matches with that reported by Alexandris et al. for PMPS of similar molecular weight  $M_w=2819$  g/mol (30,3 mN/m).<sup>S8</sup> For flat alumina surface (native), we reported  $\gamma_S = 36,85 \frac{mN}{m}$ ,<sup>S6</sup> which agree very well with the literature data (36,3  $\frac{mN}{m}$ ).<sup>S3</sup> The results of calculations and contact angles are summarized in Table S4. As can be seen, the contact angle values might depend significantly on the pore sizes of AAO membranes. This, in turn, might affect the calculated solid surface free energy values. Obtained values of  $\gamma_S$  varies depending on the choice of pair liquids. However, it should be noted that our results correspond quite well with the literature results. For example,  $\gamma_S$  reported for TiO<sub>2</sub> coated layers is 43,18  $\frac{mJ}{m^2}$  (with  $\gamma_s^d = 40,96 \frac{mJ}{m^2}$  and  $\gamma_s^{nd} = 2,22 \frac{mJ}{m^2}$ )<sup>S13</sup>, for SiO<sub>2</sub> layers 64,7  $\frac{mJ}{m^2}$  (with  $\gamma_s^d = 48,86 \frac{mJ}{m^2}$  and  $\gamma_s^{nd} = 15,84 \frac{mJ}{m^2}$ ),<sup>S13</sup> while for HfO<sub>2</sub> thin films 21,8  $\frac{mJ}{m^2}$  (with  $\gamma_s^d = 17,5 \frac{mJ}{m^2}$  and  $\gamma_s^{nd} = 4,3 \frac{mJ}{m^2}$ ).<sup>S14</sup> The interfacial energy for PMPS 2.5k/ALD coated alumina substrates was estimated from Young's contact angle (Eq. S11) using  $\gamma_L$  and  $\gamma_S$  values for PMPS 2.5k and AAO nanopores with ALD coatings, respectively. In previous work <sup>S6</sup> we found that the value of  $\gamma_{SL} = 7,4 \frac{mN}{m}$  determined for PMPS 2.5k and native



alumina at room temperature agree very well with that reported by Alexandris et al. ( $= 7,4 \frac{mN}{m}$ ).

<sup>S(8)</sup> The results are shown in Table S4 demonstrate that interfacial free energy between tested polymer and confining surfaces increases in the order  $HfO_2 < TiO_2 < native < SiO_2$ . This suggests that the confined polymer interacts more strongly with  $SiO_2$  coated surface, while the interfacial interactions with  $HfO_2$  layer seem to be negligibly small. This trend does not depend on the choice of the pair test liquids (although the absolute values are not exactly the same).

**Table S3.** Results of contact angle measurements for nanoporous AAO templates with various ALD coatings and investigated polymer (PMPS 2.5k).

Nanoporous AAO with 5 nm ALD coating	Contact angle (°)				
	Formamide	Water	Glycerol	DMSO	Ethylene Glycol
100 nm (5 nm $TiO_2$ )	62,43	72,08	54,93	25,23	56,86
50 nm (5 nm $TiO_2$ )	60,32	65,98	64,68	24,84	63,91
25 nm (5 nm $TiO_2$ )	60,39	91,23	56,24	26,34	71,11
100 nm (5 nm $SiO_2$ )	60,47	57,18	25,68	12,85	30,94
50 nm (5 nm $SiO_2$ )	34,08	52,78	23,78	19,25	18,14
25 nm (5 nm $SiO_2$ )	22,86	28,17	22,89	12,63	27,43
100 nm (5 nm $HfO_2$ )	59,99	91,29	91,88	30,97	30,16
50 nm (5 nm $HfO_2$ )	63,11	82,01	79,26	27,09	50,67
25 nm (5 nm $HfO_2$ )	70,09	88,75	85,51	29,13	56,99
Native alumina (flat)	-	65,0	62,2	-	-
PMPS 2.5k	69.03	79.43	66.98	-	-

**Table S4.** Surface and interface properties of PMPS 2.5k and AAO nanoporous membranes with various ALD coatings at room temperature

Nanoporous AAO with 5 nm ALD coating	Solid surface free energy (mN/m)			Polymer surface free energy (mN/m)			Interfacial free energy (mN/m)
	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^{nd}$	$\gamma_s$	$\gamma_L^d$	$\gamma_L^{nd}$	$\gamma_L$	$\gamma_{SL}$ (Eq.S11)

100 nm (5 nm TiO <sub>2</sub> )	10,1 <sup>(a)</sup>	21,0 <sup>(a)</sup>	31,1 <sup>(a)</sup>	-	-	-	7,2
50 nm (5 nm TiO <sub>2</sub> )	12,2 <sup>(b)</sup>	23,9 <sup>(b)</sup>	36,1 <sup>(b)</sup>	-	-	-	7,4
25 nm (5 nm TiO <sub>2</sub> )	40,4 <sup>(a)</sup> 44,2 <sup>(c)</sup>	0,7 <sup>(a)</sup> 0,4 <sup>(c)</sup>	41,1 <sup>(a)</sup> 44,6 <sup>(c)</sup>	-	-	-	5,1 6,6
100 nm (5 nm SiO <sub>2</sub> )	7,1 <sup>(a)</sup>	37,4 <sup>(a)</sup>	44,5 <sup>(a)</sup>	-	-	-	17,6
50 nm (5 nm SiO <sub>2</sub> )	7,3 <sup>(a)</sup>	54,5 <sup>(a)</sup>	62 <sup>(a)</sup>	-	-	-	27
25 nm (5 nm SiO <sub>2</sub> )	16,8 <sup>(a)</sup> 13,7 <sup>(b)</sup> 15,5 <sup>(c)</sup>	47,7 <sup>(a)</sup> 51,3 <sup>(b)</sup> 49,3 <sup>(c)</sup>	64,5 <sup>(a)</sup> 65 <sup>(b)</sup> 64,8 <sup>(c)</sup>	-	-	-	18,7 21,8 20
100 nm (5 nm HfO <sub>2</sub> )	19,1 <sup>(b)</sup>	4,3 <sup>(b)</sup>	23,4 <sup>(b)</sup>	-	-	-	0,8
50 nm (5 nm HfO <sub>2</sub> )	24,5 <sup>(a)</sup> 30,1 <sup>(b)</sup> 36,7 <sup>(c)</sup>	6,6 <sup>(a)</sup> 4,9 <sup>(b)</sup> 3,4 <sup>(c)</sup>	31,1 <sup>(a)</sup> 35 <sup>(b)</sup> 40,1 <sup>(c)</sup>	-	-	-	0,04 0,4 1,6
25 nm (5 nm HfO <sub>2</sub> )	22,7 <sup>(a)</sup> 32,1 <sup>(d)</sup>	4,4 <sup>(a)</sup> 2,3 <sup>(d)</sup>	27,1 <sup>(a)</sup> 34,4 <sup>(d)</sup>	-	-	-	0,5 1,7
PMPS 2.5k	-	-	-	23,2	8,3	31,5	-
Native alumina (flat)	11,5	25,4	36,8	-	-	-	7,4

<sup>(a)</sup>  $\gamma$ , determined based on water + formamide data

<sup>(b)</sup>  $\gamma$ , determined based on water + glycerol data

<sup>(c)</sup>  $\gamma$ , determined based on water + DMSO data

<sup>(d)</sup>  $\gamma$ , determined based on water + ethylene glycol data

<sup>(e)</sup>  $\gamma$ , determined based on glycerol + ethylene glycol data

## 5. Raman spectroscopy study on conformational and structural changes induced in nanopore confinement

We have performed a Raman spectroscopy study to get some new information about conformational and structural changes induced in nanopore confinement (also with different surface polarity conditions). For that WITec confocal Raman microscope CRM alpha 300R equipped with a He-Ne laser ( $\lambda = 633$  nm) and CCD camera was used. The excitation laser radiation was coupled into the microscope through a single-mode optical fiber with a 50  $\mu$ m diameter. An air Olympus MPLAN (100x/0.90NA) objective was used. Raman scattered light was focused on multi-mode optical fiber (50  $\mu$ m diameter). Measurements were carried out at 293 K for bulk PMPS 2.5k and confined within AAO nanopores with ALD-modified surface (5 nm

thickness). In all of the cases, we use templates with initial alumina pore sizes of 50 nm. The temperature was controlled using a THMS600 Linkam stage with a temperature stabilization of  $\pm 0.5$  °C. Spectra for bulk polymer and confined within the native (55 nm) and TiO<sub>2</sub>-coated alumina nanopores were accumulated by 20 scans with an integration time of 20 s. In turn, due to luminescence or the so-called Raman background effect, the exposition time was increased for PMPS confined within alumina nanopores with SiO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub> coatings. Here, spectra were accumulated by 20 scans with an integration time of 60 s (SiO<sub>2</sub>) and by 1020 scans with an integration time of 120 s (HfO<sub>2</sub>). In similar conditions, we have collected Raman spectra of unfilled AAO membranes with different oxide layer coatings (50 nm pores). All data were gathered in the 120 - 2600 cm<sup>-1</sup> range, 10 mW laser power, and due to application 600 line/mm grating monochromator with 3 cm<sup>-1</sup> spectral resolution. The spectrometer monochromator was calibrated using the emission lines of a Ne lamp, while the signal of a silicon plate (520.7 cm<sup>-1</sup>) was provided for checking the beam alignment. The background correction, including the auto-polynomial function of degree 3 to eliminate luminescence or the so-called Raman background effect and cosmic ray removal, were conducted using the WitecProjectFive Plus software. All spectra were normalized to the band with maximum intensity, and then the peak fitting analysis was performed using a Lorentz-Gauss function at the minimum number of the component in the GRAMS 9.2 software package. Finally, difference spectrum analysis through subtraction of the Raman spectrum of PMPS confined in variable kinds of membranes from bulk material was done in Origin 9.6 software package.

A strong TiO<sub>2</sub> signal considerably impedes the analysis of Raman spectra for PMPS 2.5k confined in TiO<sub>2</sub> coated membranes. Therefore, the Raman spectra of the unfilled TiO<sub>2</sub>-coated membrane were subtracted from that corresponding to the TiO<sub>2</sub>-coated membrane with the infiltrated polymer. Interestingly, some bands on the difference spectrum were observed, which did not vanish entirely even after the applied procedure. This effect might arise from the structural modification of the outer part of the titanium oxide layer, probably due to sample preparation or intermolecular interaction of PMPS groups with TiO<sub>2</sub>. In other membranes, the signals coming from SiO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub> were insignificant, that is, without a notable impact on the PMPS spectrum entrapped in membranes even after the subtraction procedure.

First, Raman spectra of unfilled ALD-coated AAO membranes were used to confirm the presence of individual oxide layers at the inner surface of the nanochannels (Figs. S9-S11). In all cases, characteristic bands assigned to certain oxides were observed in Raman spectra of



nanoporous AAO templates with ALD coatings. Raman spectra of AAO membranes with TiO<sub>2</sub> layer, shown in Figure S9, revealed band arrangements typically for the anatase with the prominent bands at 143, 195 (E<sub>g</sub>), 396 (B<sub>1g</sub>), 517 (A<sub>1g</sub>), 641 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>).<sup>S(15)</sup> The E<sub>g</sub> mode here corresponds to the symmetric stretching vibration of O-Ti-O and allows for the determination of the number and size of the titanium layer. In turn, the B<sub>1g</sub> mode is derived from the symmetric bending vibration of O-Ti-O, while the A<sub>1g</sub> mode is from the antisymmetric bending modes of O-Ti-O. Other bands result from structural defects or the internal stress within the Ti-O network.<sup>S(16)</sup> The position and linewidth of the E<sub>g</sub> mode indicates a long-range ordering within the titanium oxide structure and corresponds to 10 nanosheet titanium monolayers with a whole thickness in-between 3.8 - 5.1 nm.<sup>S(17)</sup> Notably, this value agrees very well with the thickness of the anatase nanosheets declared by the producer.

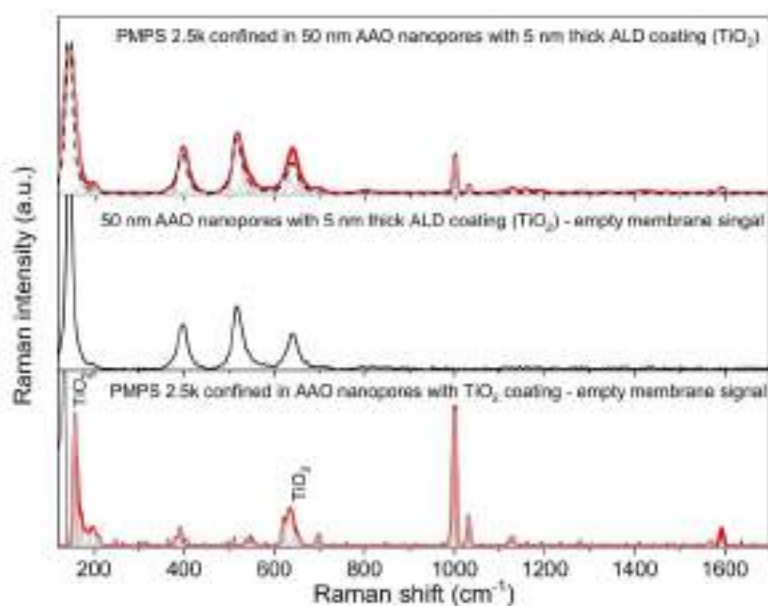
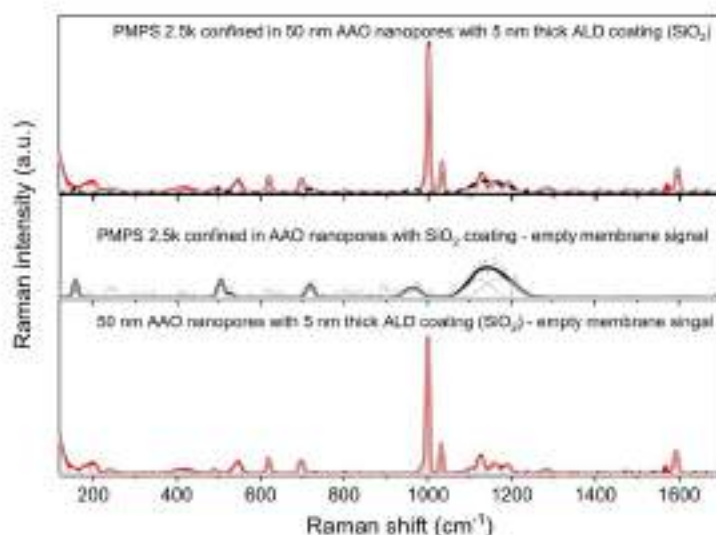


Figure S9. Raman spectra of PMPS 2.5k confined in AAO nanopores with 5 nm TiO<sub>2</sub> coating (upper panel), unfilled AAO membranes with TiO<sub>2</sub> coating (middle panel), and PMPS 2.5k entrapped in AAO nanopores with TiO<sub>2</sub> coating after subtraction of the signal from the empty membrane (lower panel).

An interpretation of Raman spectra for AAO membranes with SiO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub> coatings turned out to be much more difficult due to the low signal originating from both oxides. As a result, weak

bands around 152, 503, 718, 959, 1119, 1179  $\text{cm}^{-1}$  appear on a spectrum of unfilled AAO membranes with a 5 nm thick  $\text{SiO}_2$  layer. For  $\text{HfO}_2$  coatings, we distinguish bands at 237 ( $A_{1g}$ ), 416 ( $B_{1g}$ ), 509 ( $A_{1g}$ ), 629 ( $B_{1g}$ ), 709 ( $B_{1g}$ )  $\text{cm}^{-1}$  (Figs. S10 and S11). The  $B_{1g}$  mode is derived from the symmetric bending vibration of O-Hf-O, while the  $A_{1g}$  mode is assigned to the antisymmetric bending O-Hf-O modes. The Raman spectrum of nanoporous AAO with  $\text{SiO}_2$  coating at low frequencies is affected by the O-Si-O and Si-O-Si vibrations within the defected silica structure, e.g., n-membered silica rings.<sup>S[18-20]</sup> The bands at higher frequencies originate from the so-called  $Q^n$  species, with  $n = 0-4$  indicating a number of the bridging oxygen atoms.  $Q^n$  units are also a measure of the degree of silica network order. Here, intense Raman signal in the high-frequency region, especially considering bands of the 1100 - 1200  $\text{cm}^{-1}$  region, indicates a relatively low number of structural defects within the silica network.

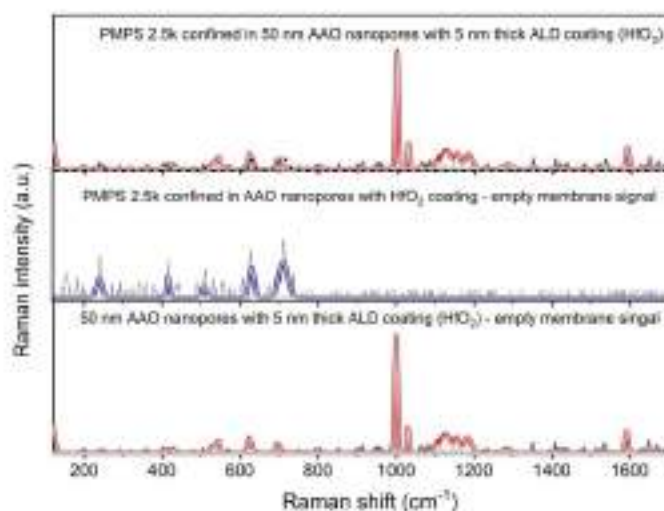


**Figure S10.** Raman spectra of PMPS 2.5k confined in AAO nanopores with 5 nm  $\text{SiO}_2$  coating (upper panel), unfilled AAO membranes with  $\text{SiO}_2$  coating (middle panel), and PMPS 2.5k entrapped in AAO nanopores with  $\text{SiO}_2$  coating after subtraction of the signal from the empty membrane (lower panel).

For AAO membranes with  $\text{HfO}_2$  the position of bands representing  $B_{1g}$  and  $A_{1g}$  modes turned out to be shifted towards higher frequency with increased FWHM.<sup>S[21,22]</sup> According to literature,

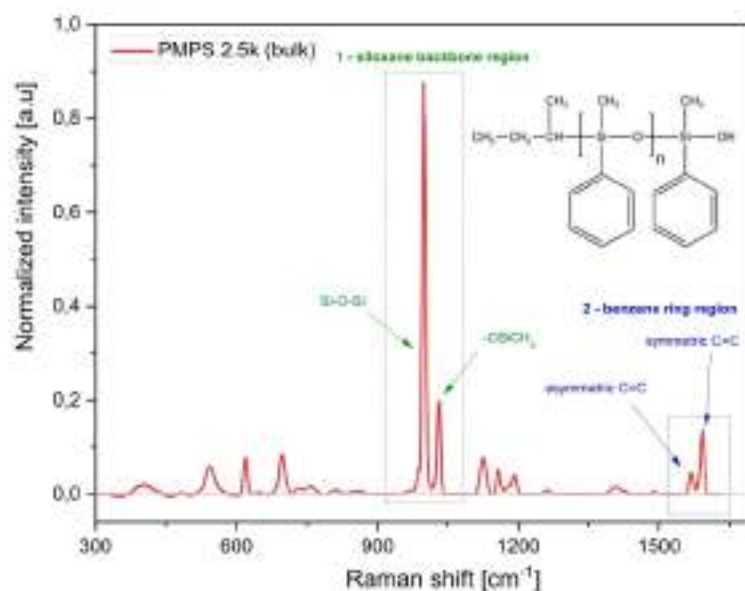


such an effect might result from the increased oxygen vacancy concentration, internal stress, strain, or confinement effects.<sup>5[22,23]</sup>



**Figure S11.** Raman spectra of PMPS 2.5k confined in AAO nanopores with 5 nm HfO<sub>2</sub> coating (upper panel), unfilled AAO membranes with HfO<sub>2</sub> coating (middle panel), and PMPS 2.5k entrapped in AAO nanopores with HfO<sub>2</sub> coating after subtraction of the signal from the empty membrane (lower panel).

The Raman spectrum of bulk poly(phenylmethylsiloxane) is characterized by numerous more or less intense bands. We can divide it into two spectral regions: 1) 2700 - 3300 cm<sup>-1</sup> and 2) 120 - 1700 cm<sup>-1</sup>. The first one with the strong intensity of the bands corresponds to the aromatic CH groups, asymmetric and symmetric stretching vibrations of CH<sub>x</sub> (x = 1,2,3) within methyl, methylene, methine. In turn, the second region is associated with skeletal fragments of the PMPS molecule. Hence, it is the main focus here. The Raman spectrum for the bulk polymer in the considered spectral region is presented in [Figure S12](#) (below).



**Figure S12.** Raman spectrum of the reference bulk PMPS 2.5k with two marked regions assigned to (1) siloxane and (2) aromatic C=C vibrations as recorded at 293 K.

Two marked bands around 1567 and 1595  $\text{cm}^{-1}$  originate from the asymmetric and symmetric stretching vibrations of carbon-carbon within the aromatic ring, while weaker bands originate from the bending modes of  $\text{CH}_x$  within the alkane chain, a methyl group vibration (1330 - 1470  $\text{cm}^{-1}$ ), and skeletal movements within the C-C chain (1000 - 1350  $\text{cm}^{-1}$ ). Very characteristic for PPMS also turns out to be a region between 800 - 1100  $\text{cm}^{-1}$  with strong bands at 1001 and 1032  $\text{cm}^{-1}$  assigned to the stretching modes of siloxane Si-O-Si and -OSiCH<sub>3</sub>. The region below 1000  $\text{cm}^{-1}$  is associated with deformational modes of silanol Si-OH that overlap with the aromatic out-of-plane CH (670 - 900  $\text{cm}^{-1}$ ), alkane C-C vibrations (500 - 600  $\text{cm}^{-1}$ ), and deformational  $\text{CH}_x$  modes (500 - 750  $\text{cm}^{-1}$ ). Finally, a vibration of the whole molecular fragments, including lattice modes, is characteristic of the region below 500  $\text{cm}^{-1}$ .

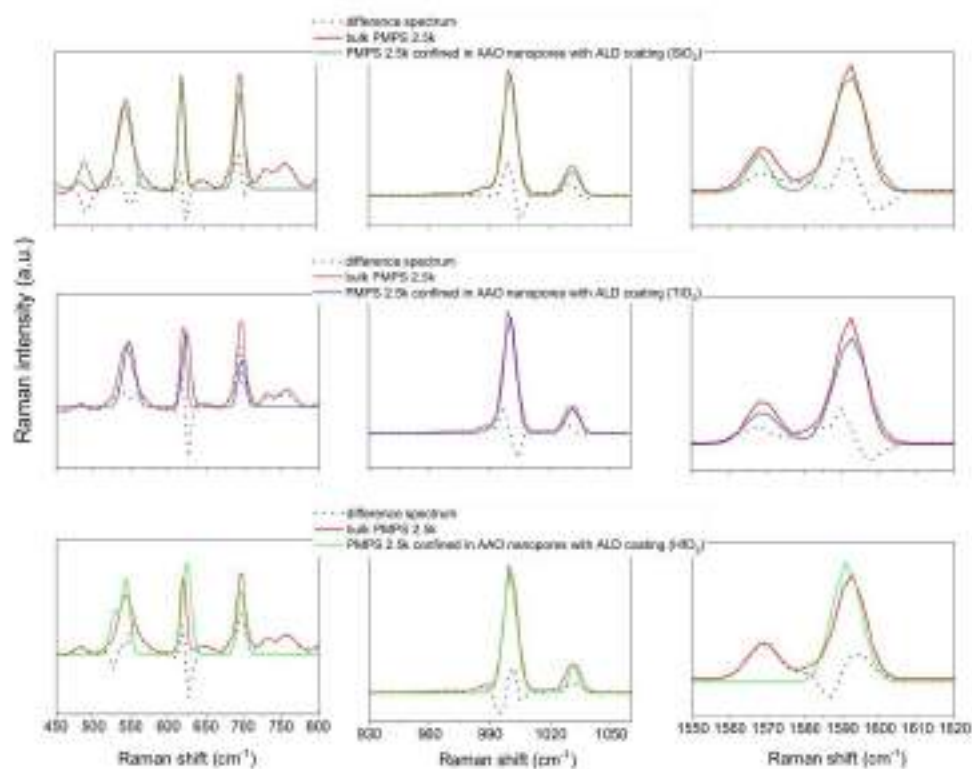
When comparing bulk and nanopore-confined polymer samples, two spectral regions were considered: 1550 - 1620  $\text{cm}^{-1}$  (benzene ring region) and 930 - 1060  $\text{cm}^{-1}$  (siloxane backbone). Notably, other regions (for example, 450 - 800  $\text{cm}^{-1}$  assigned to complex vibrational alkane modes)

are much less characteristic because of the combined character of the variable modes, including different groups within siloxane units. From that, the positions and full width at half maximum (FWHM) of the individual bands were analyzed to provide information on the impact of confinement and changes in the surface conditions on the structural alterations within PMPS molecular fragments.

At first glance, it is very difficult to see changes in the Raman spectra which were collected. Therefore, the difference analysis was performed. This is a standard procedure used in the field of IR and Raman spectroscopic studies to extract more subtle changes induced by various external perturbation factors (this could be temperature, pressure, or as in our case, geometrical confinement), eliminating undesired features from the spectrum (for example solvent vibrations), extracting overlapping bands, tracing the progress of various chemical reactions. In this way, removing the unaltered part of the spectrum makes it much easier to compare similar spectra because the bands with the same shape, frequency, and intensities are excluded. By doing so, the interpretation of IR and Raman results is simplified. <sup>5(24,25)</sup>

Further Raman analysis will be restricted only to three regions, including 1550 - 1620  $\text{cm}^{-1}$  (benzene ring region), 930 - 1060  $\text{cm}^{-1}$  (siloxane), and 450 - 800  $\text{cm}^{-1}$  (alkane). Here, the impact of oxides on the structural alterations within PMPS 2.5k molecular fragments incorporated into aluminum oxide membranes internally functionalized by  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  was monitored by checking the positions and full width at half maximum (FWHM) of individual bands on difference spectra (Fig. S13). Difference spectra were obtained through the mathematical operation: bulk PMPS 2.5k - (PMPS 2.5k confined within AAO nanopores with  $\text{XO}_2$  coating, where X= Si, Ti, Hf). According to the applied procedure, the Raman spectrum of PMPS 2.5k entrapped inside  $\text{SiO}_2$  coated AAO nanopores revealed two bands around 1567 and 1595  $\text{cm}^{-1}$  and additional components around 1570, 1598, and 1586  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. S13). An interesting observation was the variable number and intensity of extra components depending on the kind of oxides covering the AAO internal walls. Here, the spectrum of PMPS 2.5k entrapped in  $\text{TiO}_2$ -coated nanopores featured two bands around 1567 and 1595  $\text{cm}^{-1}$  with two extra components at 1583 and 1598  $\text{cm}^{-1}$ . Similar spectral images were observed for native AAO and aluminum oxides functionalized by propyl phosphonate units. In turn, only two bands around 1586 and 1594  $\text{cm}^{-1}$  revealed the spectrum of PMPS 2.5k in

HfO<sub>2</sub> coated AAO templates. Those observations indicate a rotation of the phenyl rings concerning the initial configuration observed for bulk polymer, probably due to their interaction with hydroxyl groups. Surprisingly, the relatively low concentration of the hydroxyl moieties as that for AAO membranes with HfO<sub>2</sub> layers point to higher structural modification manifested in a more parallel phenyl ring arrangement. The siloxane band analysis additionally supported such a hypothesis. Here, Raman spectra of PMPS 2.5k confined in the native, SiO<sub>2</sub>, and TiO<sub>2</sub> coated AAO membranes highlight three bands at 1000, 1006, and 1030 cm<sup>-1</sup>, while for HfO<sub>2</sub> coatings at 995, 1001, 1005, 1030 cm<sup>-1</sup> (Fig. S13).



**Figure S13.** Raman spectra recorded at room temperature for PMPS 2.5k confined within alumina nan pores with ALD coatings: SiO<sub>2</sub> (top panels), TiO<sub>2</sub> (middle panels), and HfO<sub>2</sub> (bottom panels) compared with respect to bulk polymer. Data presented in three regions: 450 - 800 cm<sup>-1</sup>, 930 - 1060 cm<sup>-1</sup>, 1550 - 1620 cm<sup>-1</sup>. The pore sizes are the same (50 nm AAO with 5 nm thick ALD coating). A difference spectrum was created as a mathematical operation given by the formula bulk PMPS 2.5k - (PMPS 2.5k confined in AAO nan pores with ALD coating XO<sub>2</sub>; X = Si, Ti, Hf).



Finally, we also show Raman data obtained for the investigated polymer confined in native AAO membranes and matrices functionalized by various propyl-phosphonate groups, studied in our recent paper.<sup>S16</sup> Figure S14 shows the Raman spectra for specific ranges 930-1060  $\text{cm}^{-1}$  and 1550-1620  $\text{cm}^{-1}$  for bulk and confined polymer samples. The difference spectrum analysis of the Raman spectra recorded at 293 K for bulk PMPS 2.5k and entrapped inside the native and functionalized AAO pores revealed some interesting observations considering the number of bands, their positions, or intensities. Here, the Raman spectrum of PMPS entrapped inside native AAO nanopores shows three siloxane-related bands at 999, 1004, and 1030  $\text{cm}^{-1}$  and three aromatic-related bands at 1568, 1591, and 1598  $\text{cm}^{-1}$ . The differences in the low-frequency spectral region corresponding to the siloxane backbone indicate that confined geometry induces slight changes in the bond length and interbond angles resulting in symmetry breaking. At the same time, changes in the benzene ring region signify a modification in the benzene rings alignment (e.g., rotation) with respect to the main chain or each other.

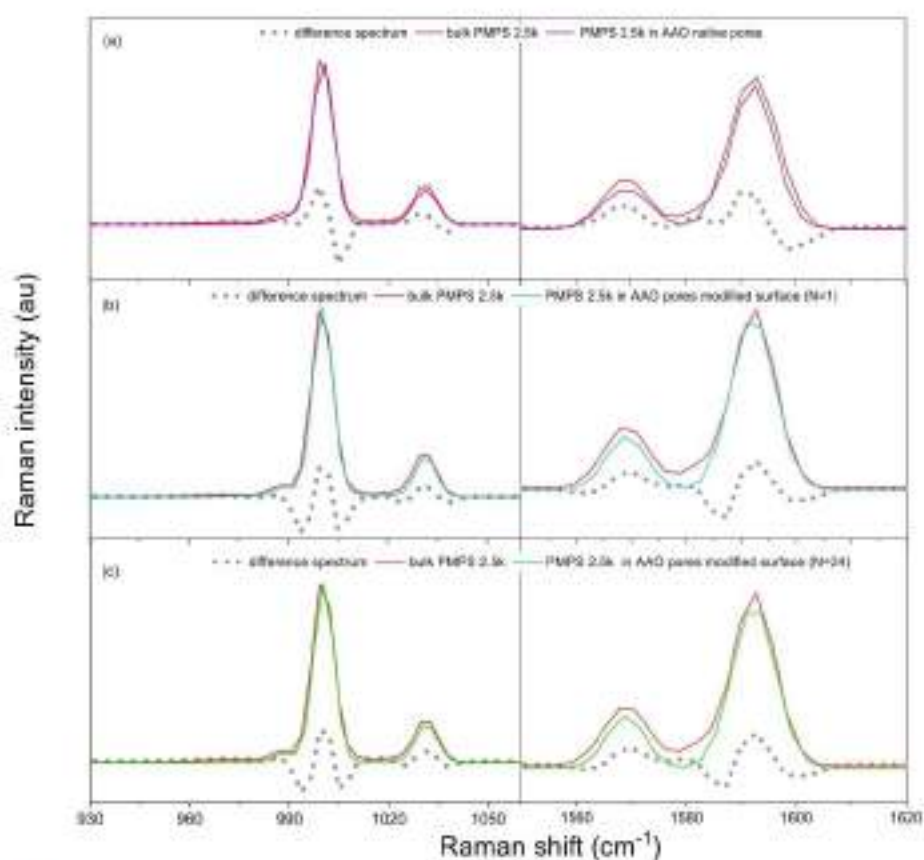
In turn, the difference Raman spectra of PMPS 2.5k inside modified AAO nanopores with one non-polar spacer per single polar phosphonic acid unit at the surface ( $N=1$ ) highlighted five aromatic bands with maxima at 1569, 1579, 1586, 1591, and 1599  $\text{cm}^{-1}$  and four siloxane-related features located at 994, 999, 1005, 1030  $\text{cm}^{-1}$ . Such differences in the band arrangement point out for more significant rotation of benzene rings and higher breaking of the Si-O-Si chain fragments compared to that confined in native AAO nanopores. The phenyl ring's rotation and breaking the siloxane's geometry were also confirmed by analyzing the bands at the low-frequency region. Unfortunately, the bands have a combinational character with vibrations originating from different functional groups.

Interestingly, there are no further noticeable differences in the band arrangement when comparing PMPS embedded within modified alumina nanopores irrespectively of the particular surface polarity conditions. The spectral images observed for PMPS in modified alumina templates with a variable number of non-polar spacer per single polar unit attached to the pore walls ( $N=1$  or either  $N=24$ ) are very similar. The analysis of the Raman spectra collected at 293 K suggests that observed structural modifications come primarily from the confinement effect or its combination



with intermolecular interaction between molecular fragments of siloxane and propyl phosphonate groups.

The low-temperature experiments at 213 K confirm an increase of the symmetry breaking within the Si-O-Si chain fragment, and higher rotation (more random arrangement) of the aromatic groups as that observed at room temperature. It is manifested by the shift toward a lower frequency and an increase of the full width at half maximum of the considered siloxane modes, which became more pronounced at lower temperatures (more significant bending of the Si-O-Si chain bonds). For PMPS confined in native and surface modified AAO templates, this trend looks very similar with the differences in the position and FWHM are within the spectral error. More significant changes were found analyzing the benzene ring region. Here, the FWHM of the aromatic band (benzene ring region) decreases for polymer confined within modified AAO templates with N=1 and N=24. However, this alteration turned out to be more significant in the case of PMPS entrapped within AAO with a greater number of non-polar spacers (N=24). The narrowing of the bands assigned to C=C vibration modes in the benzene ring suggests a significant role of silyl moieties at the surface on the ordering of the benzene rings.



**Figure S14.** Raman spectra recorded at room temperature for PMPS 2.5k confined within alumina nanopores with (a) native and modified surface polarity; (b) one non-polar spacer per single polar phosphonic acid unit, (c) twenty-four non-polar spacer per single polar phosphonic acid unit. The pore sizes are the same. Data were analyzed more carefully in two very characteristic for PMPS polymer spectral regions: 930 - 1060  $\text{cm}^{-1}$  (left) and 1550 - 1620  $\text{cm}^{-1}$  (right). A difference spectrum was created as mathematical operation given by the following formulas: bulk PMPS - (AAO + PMPS); bulk PMPS - (AAO@N-1 + PMPS); bulk PMPS - (AAO@N-24 + PMPS).

- [1] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure and Applied Chemistry*, 57 (1985) 603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>.
- [2] J. Rouquerol, G. v. Baron, R. Denoyel, H. Giesche, J. Groen, P. Klobes, P. Levitz, A. v. Neimark, S. Rigby, R. Skudas, K. Sing, M. Thommes, K. Unger, The characterization of

- macroporous solids: An overview of the methodology, *Microporous and Mesoporous Materials*. 154 (2012) 2–6. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.09.031>.
- [3] S. Fu, Q. Fang, A. Li, Z. Li, J. Han, X. Dang, W. Han, Accurate characterization of full pore size distribution of tight sandstones by low-temperature nitrogen gas adsorption and high-pressure mercury intrusion combination method, *Energy Science & Engineering*. 9 (2021) 80–100. <https://doi.org/10.1002/ese3.817>.
- [4] M. Thommes, K. Kaneko, A. v. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*. 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [5] W. Tu, R. Richert, K. Adrjanowicz, Dynamics of Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids under Confinement. I. Analysis of Dielectric Permittivity, *The Journal of Physical Chemistry C*. 124 (2020) 5389–5394. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00156>.
- [6] R. Winkler, W. Tu, M. Dulski, L. Laskowski, K. Adrjanowicz, The effect of the surface polarity, through the employ of the nonpolar spacer groups, on the glass-transition dynamics of poly(phenyl methyl siloxane) confined in alumina nanopores, *Macromolecules*. (2021). <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c02145>.
- [7] R. Winkler, W. Tu, L. Laskowski, K. Adrjanowicz, Effect of Surface Chemistry on the Glass-Transition Dynamics of Poly(phenyl methyl siloxane) Confined in Alumina Nanopores, *Langmuir*. 36 (2020) 7553–7565. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c01194>.
- [8] S. Alexandris, P. Papadopoulos, G. Sakellariou, M. Steinhart, H.-J.J. Butt, G. Floudas, Interfacial Energy and Glass Temperature of Polymers Confined to Nanoporous Alumina, *Macromolecules*. 49 (2016) 7400–7414. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01484>.
- [9] A.R. Brás, S. Frunza, L. Guerreiro, I.M. Fonseca, A. Corma, L. Frunza, M. Dionísio, A. Schönhal, Molecular mobility of nematic E7 confined to molecular sieves with a low filling degree, *Journal of Chemical Physics*. 132 (2010) 224508, <https://doi.org/10.1063/1.3432775>.
- [10] D.K. Owens, R.C. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers, *Journal of Applied Polymer Science*. 13 (1969). <https://doi.org/10.1002/app.1969.070130815>.
- [11] F.M. Fowkes, Attractive Forces at Interfaces, *Industrial and Engineering Chemistry* . 56 (1964) 40–52. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.
- [12] Schrader Malcolm E., Loeb George I., eds., *Modern Approaches to Wettability*, Springer US, 1992. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1176-6>.
- [13] A. Shivamurthy, P. S, P.G. R, R.N. M, S.R. J, Study of surface energy of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> on charge carrier mobility of rubrene organic field effect transistor, in: 2019. <https://doi.org/10.11159/tann19.135>.
- [14] S. Zenkin, A. Belosludtsev, Š. Kos, R. Čerstvý, S. Haviar, M. Netřvalová, Thickness dependent wetting properties and surface free energy of HfO<sub>2</sub> thin films, *Applied Physics Letters*. 108 (2016) 231602. <https://doi.org/10.1063/1.4953262>.

- [15] F. Tian, Y. Zhang, J. Zhang, C. Pan, Raman Spectroscopy: A New Approach to Measure the Percentage of Anatase TiO<sub>2</sub> Exposed (001) Facets, *The Journal of Physical Chemistry C*. 116 (2012) 7515–7519. <https://doi.org/10.1021/jp301256h>.
- [16] M.A.L. Nobre, S. Lanfredi, Phase transition in sodium lithium niobate polycrystal: an overview based on impedance spectroscopy, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 62 (2001) 1999–2006. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(01\)00042-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(01)00042-7).
- [17] Y. Zhang, W. Wu, K. Zhang, C. Liu, A. Yu, M. Peng, J. Zhai, Raman study of 2D anatase TiO<sub>2</sub> nanosheets, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 32178–32184. <https://doi.org/10.1039/C6CP05496J>.
- [18] Konstantin Mishchik, Ultrafast laser-induced modification of optical glasses: a spectroscopy insight into the microscopic mechanisms, 2012.
- [19] A.K. Yadav, P. Singh, A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy, *RSC Advances*. 5 (2015) 67583–67609. <https://doi.org/10.1039/C5RA13043C>.
- [20] S.K. Sharma, J.F. Mammone, M.F. Nicol, Raman investigation of ring configurations in vitreous silica, *Nature*. 292 (1981) 140–141. <https://doi.org/10.1038/292140a0>.
- [21] H. Alles, J. Aarik, J. Kozlova, A. Niilisk, R. Rammula, V. Sammelselg, Atomic Layer Deposition of High-k Oxides on Graphene, in: *Graphene - Synthesis, Characterization, Properties and Applications*, InTech, 2011. <https://doi.org/10.5772/20801>.
- [22] R. Singhal, M.K. Singh, A. Kumar, A. Omidwar, N. Kumar, P.K. LeMaire, R.S. Katiyar, Synthesis, structural, Raman scattering and magnetic properties of Fe -doped HfO<sub>2</sub> nanoparticles, *Materials Research Express*. 6 (2019) 096117. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab0927>.
- [23] Z.D. Dohčević-Mitrović, N. Paunović, B. Matović, P. Osiceanu, R. Scurtu, S. Aškrić, M. Radović, Structural dependent room-temperature ferromagnetism in yttrium doped HfO<sub>2</sub> nanoparticles, *Ceramics International*. 41 (2015) 6970–6977. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.002>.
- [24] J. Grdadolnik, Infrared difference spectroscopy, *Vibrational Spectroscopy*. 31 (2003) 279–288. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(03\)00018-3](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(03)00018-3).
- [25] M.G.S. and O.R.M. Diane B. Parry, Interpreting IR Difference Spectra, *Applied Spectroscopy*. 45 (1991) 999–1007.

## OŚWIADCZENIA WSPÓŁAUTORÓW

mgr inż. Roksana Winkler . . . . .	177
dr hab. Karolina Adrjanowicz . . . . .	179
dr Mateusz Dulski, prof. UŚ . . . . .	181
mgr Katarzyna Chat . . . . .	183
dr Aparna Beena Unni . . . . .	185
dr hab. inż. Łukasz Laskowski . . . . .	187
dr Wenkang Tu . . . . .	189
dr Magdalena Laskowska . . . . .	191





mgr inż. Roksana Winkler  
Instytut Fizyki  
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych  
Uniwersytet Śląski w Katowicach  
ul. 75 Pułku Piechoty 1A  
41-500 Chorzów

Chorzów, 01.04.2022 r.

### Oświadczenie

#### Oświadczam, że w pracach:

1. R. Winkler, W. Tu, L. Laskowski, K. Adrjanowicz, *Effect of Surface Chemistry on the Glass-Transition Dynamics of Poly(phenyl methyl siloxane) Confined in Alumina Nanopores*, Langmuir 2020, 36, 26, 7553–7565
2. R. Winkler, W. Tu, M. Dulski, L. Laskowski, K. Adrjanowicz, *Effect of the Surface Polarity, Through Employing Nonpolar Spacer Groups, on the Glass-Transition Dynamic of Poly(phenyl methylsiloxane) Confined in Alumina Nanopores*, Macromolecules 2021, 54, 23, 10951-10968
3. R. Winkler, K. Chat, AB. Unni, M. Dulski, M. Laskowska, L. Laskowski, K. Adrjanowicz, *Glass Transition Dynamics of Poly(phenylmethylsiloxane) Confined within Alumina Nanopores with Different Atomic Layer Deposition (ALD) Coatings*, Macromolecules 2022, DOI: 10.1021/acs.macromol.2c00311, (praca przyjęta do druku)

Mój wkład polegał na przeglądzie literaturowym, wykonaniu pomiarów dielektrycznych, analizie otrzymanych danych, przygotowaniu rysunków, dyskusji otrzymanych wyników oraz przygotowaniu manuskryptu.

Roksana Winkler



Dr hab. Karolina Adrjanowicz  
Instytut Fizyki  
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych  
Uniwersytet Śląski w Katowicach  
ul. 75 Pułku Piechoty 1A  
41-500 Chorzów

Chorzów, 01.04.2022 r.

### Oświadczenie

#### Oświadczam, że w pracach:

1. R. Winkler, W. Tu, L. Laskowski, K. Adrjanowicz, *Effect of Surface Chemistry on the Glass-Transition Dynamics of Poly(phenyl methyl siloxane) Confined in Alumina Nanopores*, *Langmuir* 2020, 36, 26, 7553–7565
2. R. Winkler, W. Tu, M. Dulski, L. Laskowski, K. Adrjanowicz, *Effect of the Surface Polarity, Through Employing Nonpolar Spacer Groups, on the Glass-Transition Dynamic of Poly(phenyl methylsiloxane) Confined in Alumina Nanopores*, *Macromolecules* 2021, 54, 23, 10951-10968
3. R. Winkler, K. Chut, AB. Unni, M. Dulski, M. Laskowska, L. Laskowski, K. Adrjanowicz, *Glass-Transition Dynamics of Poly(phenylmethylsiloxane) Confined within Alumina Nanopores with Different Atomic Layer Deposition (ALD) Coatings*, *Macromolecules* 2022, DOI: 10.1021/acs.macromol.2c00311, (praca przyjęta do druku)

Mój wkład polegał na nadzorowaniu przeprowadzonych analiz, dyskusji otrzymanych wyników, tworzeniu i korekcy manuskryptu oraz pomocy przy korespondencji z recenzentami.

*Karolina Adrjanowicz*





Dr Mateusz Duński, prof. UŚ  
Instytut Inżynierii Materiałowej  
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych  
Uniwersytet Śląski w Katowicach  
ul. 75 Pułku Piechoty 1A  
41-500 Chorzów

Chorzów, 01.04.2022 r.

### Oświadczenie

#### Oświadczam, że w pracach:

1. R. Winkler, W. Tu, M. Duński, L. Laskowski, K. Adrjanowicz, *Effect of the Surface Polarity, Through Employing Nonpolar Spacer Groups, on the Glass-Transition Dynamic of Poly(phenyl methylsiloxane) Confined in Alumina Nanopores*, *Macromolecules* 2021, 54, 23, 10951-10968
2. R. Winkler, K. Chat, AB. Umni, M. Duński, M. Laskowska, L. Laskowski, K. Adrjanowicz, *Glass Transition Dynamics of Poly(phenylmethylsiloxane) Confined within Alumina Nanopores with Different Atomic Layer Deposition (ALD) Coatings*, *Macromolecules* 2022, DOI: 10.1021/acs.macromol.2c00311, (praca przyjęta do druku)

Mój wkład polegał na wykonaniu pomiarów spektroskopii Ramana ich analizie oraz opisie.

Matczan  
Duński



mgr Katarzyna Chat  
Instytut Fizyki  
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych  
Uniwersytet Śląski w Katowicach  
ul. 75 Pułku Piechoty 1A  
41-500 Chorzów

Chorzów, 01.04.2022 r.

### Oświadczenie

**Oświadczam, że w pracy:**

1. R. Winkler, K. Chat, AB. Uani, M. Dulski, M. Laskowska, L. Laskowski, K. Adrjanowicz, *Glass-Transition Dynamics of Poly(phenyl methyl siloxane) Confined within Alumina Nanopores with Different Atomic Layer Deposition (ALD) coatings*, *Macromolecules* 2022, DOI: 10.1021/acs.macromol.2c00311, (praca przyjęta do druku)

**Mój wkład polegał na współudziale w wykonaniu pomiarów kąta zwilżania.**

Chat Katarzyna



Dr Aparna Beena Unni  
Instytut Fizyki  
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych  
Uniwersytet Śląski w Katowicach  
ul. 75 Pułku Piechoty 1A  
41-500 Chorzów

Chorzów, 01.04.2022 r.

### Oświadczenie

Oświadczam, że w pracy:

1. R. Winkler, K. Chał, AB Unni, M. Dulski, M. Laskowska, L. Laskowski, K. Adrjanowicz, *Glass-Transition Dynamics of Poly(phenylmethylsiloxane) Confined within Alumina Nanopores with Different Atomic Layer Deposition (ALD) Coatings*, *Macromolecules* 2022, DOI: 10.1021/acs.macromol.2c00311, (praca przyjęta do druku)

Mój wkład polegał na współudziale w wykonaniu pomiarów kąta zwilżania.



Aparna Beena Unni





Dr hab. inż. Łukasz Laskowski  
Instytut Fizyki Jądrowej  
im. Henryka Niewodniczańskiego  
Polskiej Akademii Nauk  
ul. Radzikowskiego 152  
31-342 Kraków

Chorzów, 01.04.2022 r.

### Oświadczenie

#### Oświadczam, że w pracach:

1. R. Winkler, W. Tu, L. Laskowski, K. Adrjanowicz, *Effect of Surface Chemistry on the Glass-Transition Dynamics of Poly(phenyl methyl siloxane) Confined in Alumina Nanopores*, *Langmuir* 2020, 36, 26, 7553–7565
2. R. Winkler, W. Tu, M. Dalski, L. Laskowski, K. Adrjanowicz, *Effect of the Surface Polarity, Through Employing Nonpolar Spacer Groups, on the Glass-Transition Dynamic of Poly(phenyl methylsiloxane) Confined in Alumina Nanopores*, *Macromolecules* 2021, 54, 23, 10951-10968
3. R. Winkler, K. Chat, AB. Unni, M. Dulski, M. Laskowska, L. Laskowski, K. Adrjanowicz, *Glass-Transition Dynamics of Poly(phenylmethylsiloxane) Confined within Alumina Nanopores with Different Atomic Layer Deposition (ALD) Coatings*, *Macromolecules* 2022, DOI: 10.1021/acs.macromol.2c00311, (praca przyjęta do druku)

Mój wkład polegał na chemicznym zmodyfikowaniu membran nanoporowatych oraz przeprowadzeniu pomiarów kąta zwilżania.





dr Wenkang Tu  
College of Mechatronics and Control Engineering  
Shenzhen University  
Shenzhen 518060  
China

Shenzhen, 17.01.2022

### Oświadczenie

#### Oświadczam, że w pracach:

1. R. Winkler, W. Tu, L. Laskowski, K. Adrjanowicz, *Effect of Surface Chemistry on the Glass-Transition Dynamics of Poly(phenyl methyl siloxane) Confined in Alumina Nanopores*, *Langmuir* 2020, 36, 26, 7553–7565,  
DOI: 10.1021/acs.langmuir.0c01194
2. R. Winkler, W. Tu, M. Dulski, L. Laskowski, K. Adrjanowicz, *Effect of the Surface Polarity, Through Employing Nonpolar Spacer Groups, on the Glass-Transition Dynamic of Poly(phenyl methyl siloxane) Confined in Alumina Nanopores*, *Macromolecules* 2021, 54, 23, 10951–10968,  
DOI: 10.1021/acs.macromol.1c02145

Mój udział polegał na wykonaniu pomiarów różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) badanych układów oraz ich przeanalizowania.

Wenkang Tu  
17-01-2022





Dr Magdalena Laskowska  
Instytut Fizyki Jądrowej  
im. Henryka Niewodniczańskiego  
Polskiej Akademii Nauk  
ul. Radzikowskiego 152  
31-342 Kraków

Chorzów, 01.04.2022 r.

### Oświadczenie

Oświadczam, że w pracy:

1. R. Winkler, K. Chat, AB. Unni, M. Dulski, M. Laskowska, L. Laskowski, K. Adrjanowicz, *Glass-Transition Dynamics of Poly(phenylmethylsiloxane) Confined within Alumina Nanopores with Different Atomic Layer Deposition (ALD) Coatings*, *Macromolecules* 2022, DOI: 10.1021/acs.macromol.2c00311, (praca przyjęta do druku)

Mój wkład polegał na wykonaniu pomiarów metodą adsorpcji-desorpcji azotu ich analizie oraz opisie, a także na wykonaniu pomiarów skaningowej mikroskopii elektronowej.

*Magdalena Laskowska*